Люминесценция и передача энергии в димерах пивалатов и других карбоксилатов европия с 1,10-фенантролином и его производными

© В.Д. Савченко, К.П. Журавлев, В.И. Царюк

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязино, Московская обл., Россия

e-mail: kpz225@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.
В окончательной редакции 15.06.2026 г.
Принята к публикации 30.06.2026 г.

С помощью экспериментальных и вычислительных методов исследована связь между спектроскопическими и структурными особенностями димеров пивалатов и других карбоксилатов европия с производными 1,10-фенантролина. Рассмотрены спектры люминесценции, времена жизни электронного состояния $^5D_0$ (Eu^{3+}) и кристаллические структуры соединений. В рамках программы LUMPAC рассчитаны параметры интенсивности Джадда–Офельта Ω_λ, скорости излучательных и безызлучательных процессов, определяющих опустошение состояния $^5D_0$, и другие характеристики. Обсуждается корреляция между значениями параметра Ω_2, искажениями ближайшего окружения иона Eu^{3+} и перекрыванием орбиталей „Eu-лиганд“. Вычисленные квантовая эффективность и квантовый выход люминесценции большинства карбоксилатов европия составляют 52–67 %. Исключением является пивалат европия с 5-амино-фенантролином, для которого при 295 K наблюдается двукратное уменьшение этих характеристик, обусловленное обратной передачей энергии возбуждения $^5D_{1,0}-T_1$. Показано, что вычисленные скорости безызлучательной передачи энергии $T_1-{}^5D_{1,0}$ имеют один и тот же порядок величины в исследуемых соединениях в отличие от скоростей обратной передачи $^5D_{1,0}-T_1$, согласующихся с энергией триплетного состояния T_1.

Ключевые слова: люминесценция, Eu^{3+}, карбоксилат, 1,10-фенантролин, параметры Джадда–Офельта, программа LUMPAC.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63935.28-26

Введение

Данное исследование является обобщением и развитием результатов, полученных нами при использовании программы LUMPAC [1–3] для изучения взаимосвязи между спектроскопическими особенностями димеров алифатических и ароматических карбоксилатов европия, тербия и гадолиния и их строением [4–6]. Работа направлена на оптимизацию дизайна соединений для совершенствования люминесцентных характеристик, необходимых для потенциальных применений карбоксилатов лантанидов в устройствах молекулярной электроники, различных сенсорах, маркерах для люминесцентного биоимиджинга и т. д. Для таких исследований перспективно формирование серии родственных соединений с одинаковым строением ближайшего окружения иона Ln^{3+}, но с различной степенью его искажений. Модификация лигандов и их фрагментов позволяет управлять искажениями кристаллического поля, регулировать процессы передачи энергии возбуждения к иону Ln^{3+} и соответственно влиять на спектроскопические характеристики.

Серия димерных пивалатов европия с 1,10-фенантролином и его производными, дополненная для углубления анализа другими родственными карбоксилатами с таким же координационным числом иона Eu, равным 9, исследована с использованием люминесцентной спектроскопии и вычислительных методов. Пивалаты лантанидов представляют интерес для изучения благодаря их исключительным свойствам. Они обладают высокой яркостью люминесценции и нетривиальными магнитными свойствами, хорошо растворяются в органических растворителях, легко кристаллизуются и способны возгоняться в вакууме [7]. Кроме того, склонность к образованию димерных и полимерных структур обеспечивает им высокую термо- и фотостабильность.

Для сформированной группы димеров соединений европия с помощью программы LUMPAC рассчитаны параметры интенсивности Джадда–Офельта Ω_λ, вычислены скорости излучательных A_{rad} и безызлучательных A_{nrad} процессов, определяющих опустошение состояния $^5D_0$ (Eu^{3+}), квантовая эффективность η и квантовый выход люминесценции Q. Проанализирована связь этих характеристик с искажениями координационного окружения иона Eu^{3+} и каналами дезактивации энергии возбуждения. Рассмотрение выявленной ранее зависимости параметра Ω_2 от „распределения“ перекрывания орбиталей „Eu-лиганд“ между девятью связями ближайшего окружения иона Eu^{3+} в карбоксилатах [5] охватывает в настоящей работе и семейство пивалатов. Исследована эффективность передачи энергии к иону Eu^{3+} в зависимости от положения триплетных состояний лигандов относительно уровней $^5D_1$ и $^5D_0$, характеризующая наиболее вероятные каналы внутримолекулярной передачи

Таблица 1. Исследуемые соединения, время жизни τ ($^5D_0$), отношение интенсивностей $I_{(5D0-7F2)}/I_{(5D0-7F1)}$, „экспериментальные“ скорости излучательных A_{rad} и безызлучательных A_{nrad} процессов, параметры интенсивности Ω_λ, квантовая эффективность люминесценции η соединений **1**–**8** при 77 K и **4** при 295 K (в скобках) и CSD-код

№	Соединение	τ, ms	$I_{(5D0-7F2)}/I_{(5D0-7F1)}$	A_{rad}, s^{-1}	A_{nrad}, s^{-1}	$\Omega_2 \times 10^{-20}$, cm^2	$\Omega_4 \times 10^{-20}$, cm^2	η, %	CSD-код
1	$[Eu_2(4\text{-MOBA})_6(Bpy)_2]$	1.19	6.07	488.6	351.7	10.6	8.3	58.2	MEBDUS
2	$[Eu_2(Piv)_6(DMPhen)_2]$	1.61	4.07	386.4	234.7	7.18	8.27	62.2	ANEYUR
3	$[Eu_2(Piv)_6(MPhen)_2]$	1.59	4.32	391.7	237.2	7.61	7.76	62.3	ANEYIF
4	$[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$	1.47	4.31	377.7	302.6	7.58	6.87	55.5	ANEXUQ
		(0.72)	(4.35)	(382.9)	(1006)	(7.66)	(7.03)	(27.6)	
5	$[Eu_2(Piv)_6(Phen)_2]$	1.6	4.07	373.7	251.3	7.16	7.45	59.8	VECMEX01
6	$[Eu_2(Capr)_6(Phen)_2$	1.79	3.67	372.2	186.5	6.5	8.7	66.6	ZASWUL
7	$[Eu_2(Ac)_6(Phen)_2]$	1.54	3.35	335.6	313.8	5.9	7.4	51.7	VUXZOE
8	$[Eu_2(Prop)_6(Phen)_2]$	1.67	3.58	351.4	247.4	6.3	7.6	58.7	ATIMAS

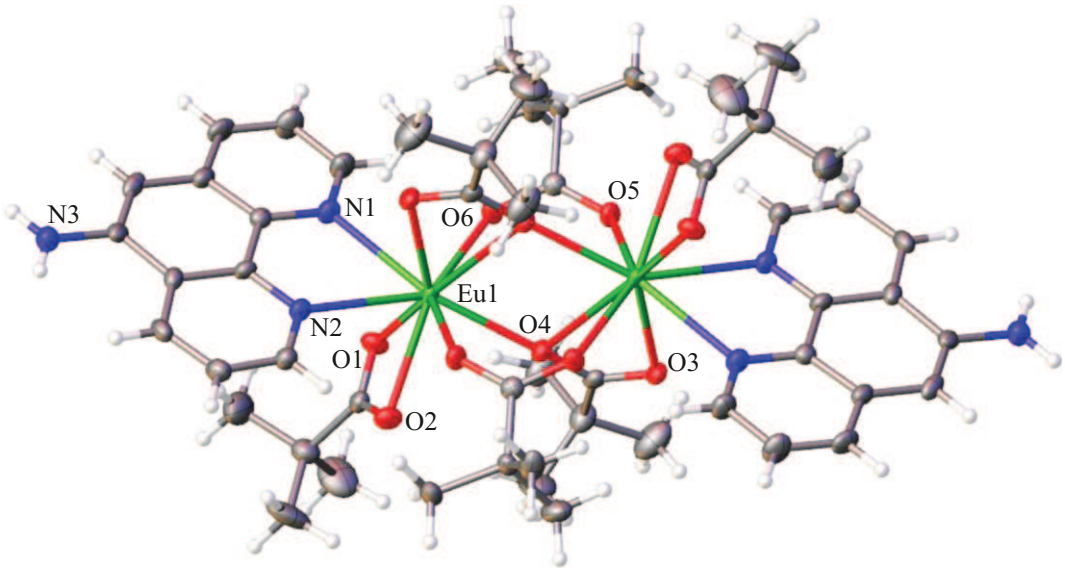


Рис. 1. Молекулярная структура димера пивалата $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**).

энергии с участием электронных состояний S_1, T_1, $^5D_1$, $^5D_0$ и $^7F_0$ [8,9].

Исследуемые соединения

Исследована серия димеров пивалатов европия $[Eu_2(Piv)_6L_2]$ (**2**–**5**) (где Piv = $(CH_3)_3C\text{-}COO^-$; L = 1,10-фенантролин (Phen) и его 4-метил- (MPhen), 4,7-диметил- (DMPhen) и 5-амино- (APhen) производные), представленная в табл. 1. Эти алифатические карбоксилаты с объёмной группой $(CH_3)_3C^-$ характеризуются искажениями ближайшего окружения Eu^{3+} средней величины, если судить по отношению интенсивности электродипольного перехода $^5D_0-^7F_2$ к интенсивности магнитнодипольного перехода $^5D_0-^7F_1$: $I_{(5D0-7F2)}/I_{(5D0-7F1)}$. Для полноты исследования серия расширена включением других димерных карбоксилатов европия. Это метоксибензоат европия $[Eu_2(4\text{-MOBA})_6(L)_2]$ (**1**) (где L = 2,2'-бипиридин (Bpy)) с сильно искажённым ближайшим окружением иона Eu^{3+} [10] и алифатические карбоксилаты со слабо искажённым окружением Eu^{3+}: ацетат $[Eu_2(Ac)_6(L)_2]$ (**7**), пропионат $[Eu_2(Prop)_6(L)_2]$ (**8**) и капронат $[Eu_2(Capr)_6(L)_2]$ (**6**) (где L = Phen) [11]. Сформированная серия соединений позволяет наглядно продемонстрировать связь между строением и спектроскопическими характеристиками.

Структуры рассматриваемых соединений [4,6,11] представлены в Кембриджской базе кристаллических структур [12] с кодами, приведёнными в табл. 1. Все они относятся к низкосимметричным пространственным группам симметрии: структуры метоксибензоата, пивалатов и ацетата — к триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, пропионата и капроната — к моноклинным $C2/c$ и $P2_1/n$ соответственно. Позиционная симметрия иона Eu^{3+} во всех соединениях C_1. На рис. 1 показана молекулярная структура $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ [6], являющаяся типичной для всех исследуемых соединений. В димерах два иона Eu^{3+} связаны двумя мостико-

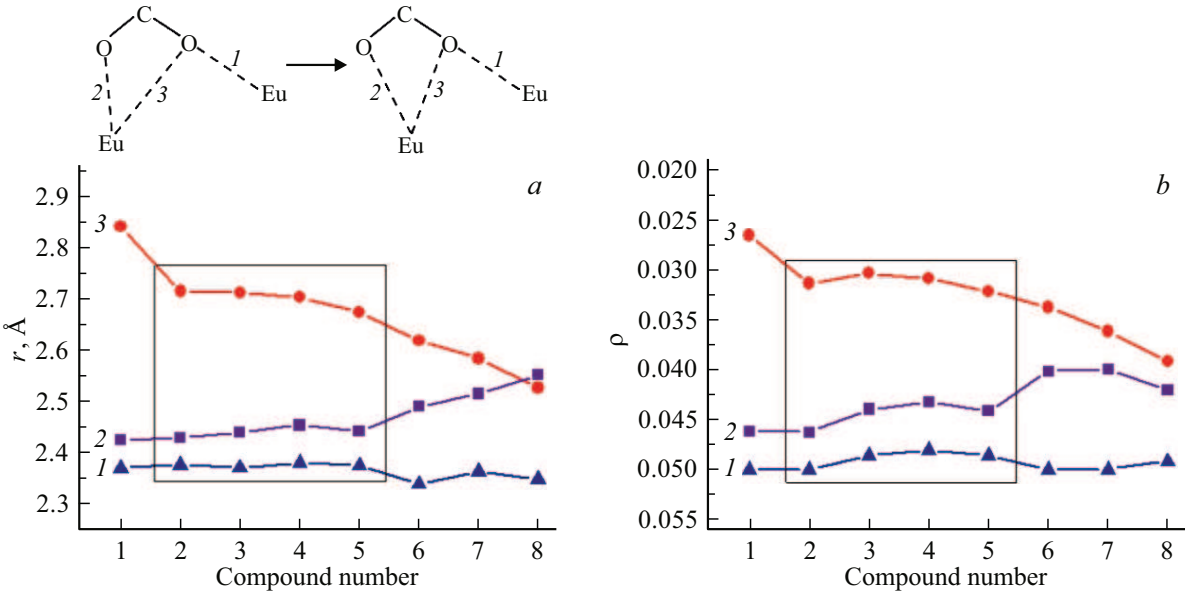


Рис. 2. Изменения длин трех связей (пронумерованы как *1, 2, 3*) Eu-O r (*a*) и Eu-O-перекрывания ρ (*b*), относящиеся к мостиково-циклической группе -COO^- в серии соединений **1**–**8**.

выми и двумя мостиково-циклическими карбоксильными группами. Каждый ион Eu^{3+} координирует также циклическую группу -COO^- и молекулу L. Полиэдр EuN_2O_7 представляет собой искажённую одношапочную квадратную антипризму, где атом O, относящийся к наиболее длинной связи Eu–O мостиково-циклической группы -COO^-, расположен над одним из оснований антипризмы [6]. Искажения ближайшего окружения Eu^{3+} в различных димерах могут существенно отличаться прежде всего за счёт различия длин связей Eu–O, относящихся к мостиково-циклической группе -COO^-. Это различие в карбоксилатах может составлять от 0.7 до 0.1 Å [4]. Разброс длин связей Eu–O, относящихся к группам -COO^- с двумя другими типами координации, и разброс длин связей Eu–N в серии димеров не превышает 0.1 Å. Изменения длин связей Eu–O для мостиково-циклической группы -COO^- в исследуемой серии соединений **1**–**8** показаны на рис. 2, *a*. Карбоксилаты **1**–**8** размещены в табл. 1 в соответствии с ослаблением искажений координационного окружения иона Eu^{3+} вследствие выравнивания связей. Это ослабление искажений в последовательности соединений **1**, **2**–**5** и **6**–**8** описывается отношением $I_{(5D0-7F2)}/I_{(5D0-7F1)}$, равным 6.07, 4.07–4.32 и 3.35–3.67.

Методы исследования

Спектры люминесценции соединений европия получали с помощью спектрометров ЛОМО ИСП-51 с регистрирующей фотоэлектронной кассетой ФЭК-2/3648 и SLM Aminco SPF 500 при 77 и 295 K. Спектры зарегистрированы с разрешением $\sim 8\,cm^{-1}$. Время жизни возбуждённого электронного состояния $^5D_0$ (Eu^{3+}) измеряли с помощью установки на основе монохроматора ЛОМО УМ-2 с высокочувствительным фотоумножителем Hamamatsu H6780-20. Источниками возбуждения люминесценции служили ртутная лампа высокого давления ДРШ-250 и светодиод Nichia High-Power LED NCSU033B. Люминесценцию возбуждали длиной волны 365 nm УФ-излучения. Для анализа процессов высвечивания состояния $^5D_0$ (Eu^{3+}) применяли моно- и биэкспоненциальную подгонку кинетики затухания с помощью программы Origin 8.0. В случае пивалатов экспериментальные времена жизни лучше соответствовали биэкспоненциальному закону затухания, чем моноэкспоненциальному. Используя эту же установку, получали спектры фосфоресценции соответствующих димеров карбоксилатов гадолиния для определения энергии наиболее низкого триплетного состояния T_1, относящегося в исследуемых соединениях к дополнительному лиганду L. Чтобы избавиться от наложения полосы короткоживущей флюоресценции, спектры фосфоресценции соединений гадолиния регистрировали при 77 K с задержкой по времени в 1–2 ms. Энергию триплетного состояния T_1 ($22500\,cm^{-1}$ для Bpy, $21700–20950\,cm^{-1}$ для Phen и $20800\,cm^{-1}$ для его метил-производных, $18650\,cm^{-1}$ для APhen) определяли по коротковолновому краю полосы фосфоресценции соединения гадолиния.

Расчеты параметров интенсивности Джадда–Офельта Ω_λ и других спектроскопических характеристик карбоксилатов европия выполнены с привлечением комплекса программ LUMPAC (версия 1.4.1) [1,2]. Теория интенсивности люминесценции и передачи энергии возбуждения в координационных соединениях европия, являющаяся основой для расчётов, представлена на сайте [13].

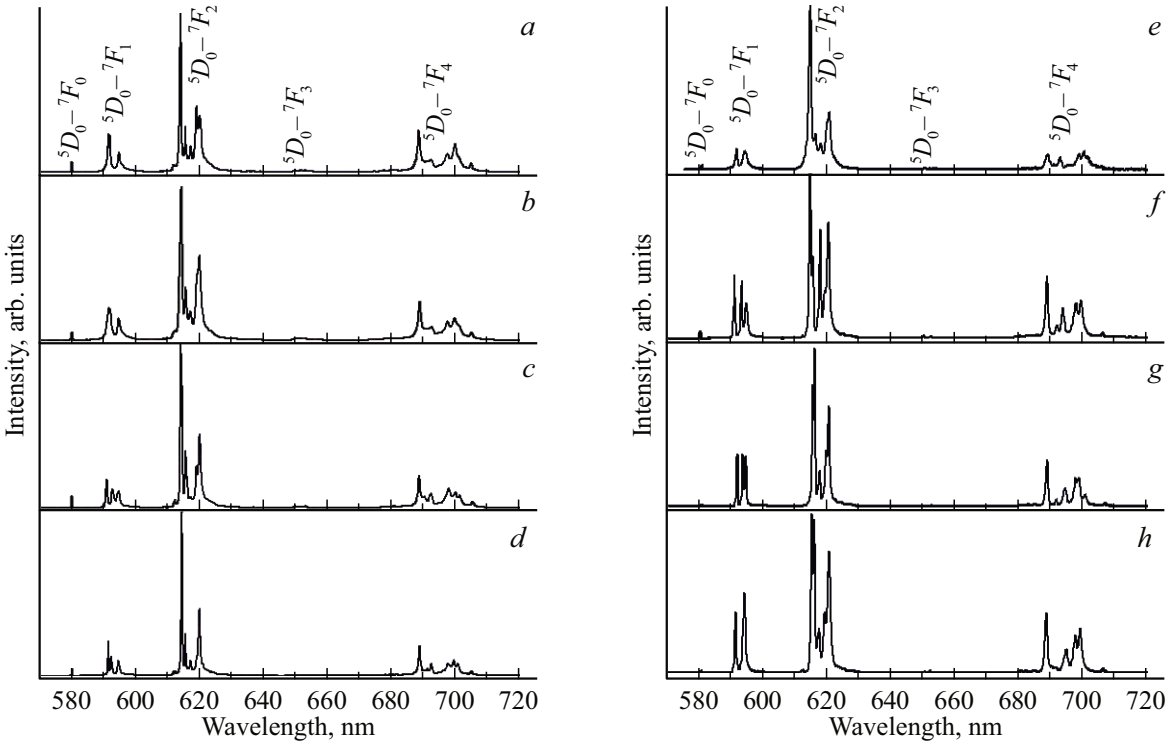


Рис. 3. Спектры люминесценции соединений $[Eu_2(Piv)_6(DMPhen)_2]$ (**2**) (*a*), $[Eu_2(Piv)_6(MPhen)_2]$ (**3**) (*b*), $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**) (*c*), $[Eu_2(Piv)_6(Phen)_2]$ (**5**) (*d*), $[Eu_2(4\text{-MOBA})_6(Bpy)_2]$ (**1**) (*e*), $[Eu_2(Capr)_6(Phen)_2]$ (**6**) (*f*), $[Eu_2(Ac)_6(Phen)_2]$ (**7**) (*g*), $[Eu_2(Prop)_6(Phen)_2]$ (**8**) (*h*) при 77 K.

Для вычисления параметров Ω_λ, скоростей излучательных A_{rad} и безызлучательных A_{nrad} процессов, квантовой эффективности η и квантового выхода Q люминесценции использовали спектры люминесценции, времена жизни $^5D_0$-состояния и CIF-файлы кристаллических структур. Вычислены скорости безызлучательной прямой W_{ET} и обратной W_{BT} передачи энергии между триплетом T_1 и уровнями $^5D_1$ и $^5D_0$ иона Eu^{3+}, характеризующие основной путь сенсибилизации люминесценции комплексов европия [9]. Энергию состояния T_1 получали для геометрически оптимизированных кристаллических структур, применяя полуэмпирический метод INDO/S-CIS вместе с программой ORCA 4.2.1 [14]. Вычисленные значения энергии T_1 хорошо согласуются с экспериментальными. Оптимизация геометрии проводилась с использованием модели RM1/Sparkle [15] и программы MOPAC2016 [16].

Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции и параметры интенсивности Джадда-Офельта

Спектры люминесценции пивалатов $[Eu_2(Piv)_6L_2]$ (**2**–**5**) и других карбоксилатов европия (**1**, **6**–**8**) представлены на рис. 3. Максимально возможное число штарковских компонент электронных переходов $^5D_0-^7F_J$ свидетельствует о низкой симметрии распределения зарядов в ближайшем окружении иона Eu^{3+}, что соответствует позиционной симметрии C_1 последнего. Для серии пивалатов $[Eu_2(Piv)_6L_2]$ прослеживается наибольшее сходство спектров в согласии с малым отличием искажений центра люминесценции Eu^{3+}, оцененных, в частности, величиной $I_{(5D0-7F2)}$, находящейся в узком диапазоне 4.07–4.32.

В случае соединений европия три параметра Джадда–Офельта Ω_2, Ω_4 и Ω_6 описывают интенсивности трёх электродипольных переходов $^5D_0-^7F_{2,4,6}$ [17,18]. „Теоретические“ параметры Ω_2 и Ω_4, вычисленные с использованием данных для геометрически оптимизированных кристаллических структур, хорошо соответствуют „экспериментальным“ параметрам, собранным в табл. 1. Из-за низкой интенсивности перехода $^5D_0-^7F_6$ в спектрах люминесценции получены только „теоретические“ значения параметра Ω_6, которые для соединений **1**–**8** равны $(0.11-0.21)\cdot10^{-20}\,cm^2$. Значения параметров Ω_2 и Ω_4 для исследуемых карбоксилатов лежат в достаточно узком диапазоне, за исключением Ω_2 для соединения **1**. Этот диапазон значений Ω_2 и Ω_4 является характерным и для других димерных карбоксилатов европия, представленных в литературе [5]. Уменьшение Ω_2 с $10.6\cdot10^{-20}\,cm^2$ (метоксибензоат **1**) до $(7.16-7.61)\cdot10^{-20}\,cm^2$ (пивалаты **2**–**5**) и затем до $(5.9-6.5)\cdot10^{-20}\,cm^2$ (алифатические карбоксилаты **6**–**8**) согласуется с ослаблением искажений ближайшего окружения иона Eu^{3+} в серии соединений **1**–**8**.

На рис. 4 показана корреляция параметра Ω_2 с относительной интенсивностью электродипольного перехода $^5D_0-^7F_2$ и скоростью излучательных процессов A_{rad}. Поведение параметра Ω_2 в ряду карбоксилатов **1**–**8** соответствует также изменениям длин связей Eu–O для мостиково-циклической группы -COO^- на рис. 2, *a*, демонстрирующим выравнивание связей и ослабление искажений.

Важная закономерность наблюдается для параметра интенсивности Ω_2 и вычисленных значений перекрывания $4f$-орбиталей иона Eu^{3+} с валентными орбиталями координированных атомов лигандов (ρ). Параметр ρ описывает дополнение электростатической модели кристаллического поля учётом определенной степени ковалентности [13]. Значение ρ коррелирует с расстоянием „Eu-лиганд“ для каждой из девяти связей соединения: семи связей Eu–O и двух связей Eu–N. Наиболее короткие связи „Eu-лиганд“ характеризуются наибольшими значениями ρ. На рис. 2, *b* показаны последовательные изменения значений ρ для трех связей Eu–O, относящихся к мостиково-циклической группе -COO^- в ряду соединений **1**–**8**. Поведение перекрывания орбиталей Eu–O согласуется с поведением длин связей Eu–O, представленным на рис. 2, *a*, и в общих чертах соответствует поведению Ω_2 на рис. 4. Это позволяет предположить, что параметр Ω_2 коррелирует с величиной „искажений“, обусловленных „распределением“ перекрывания ρ между различными связями „Eu-лиганд“ соединения.

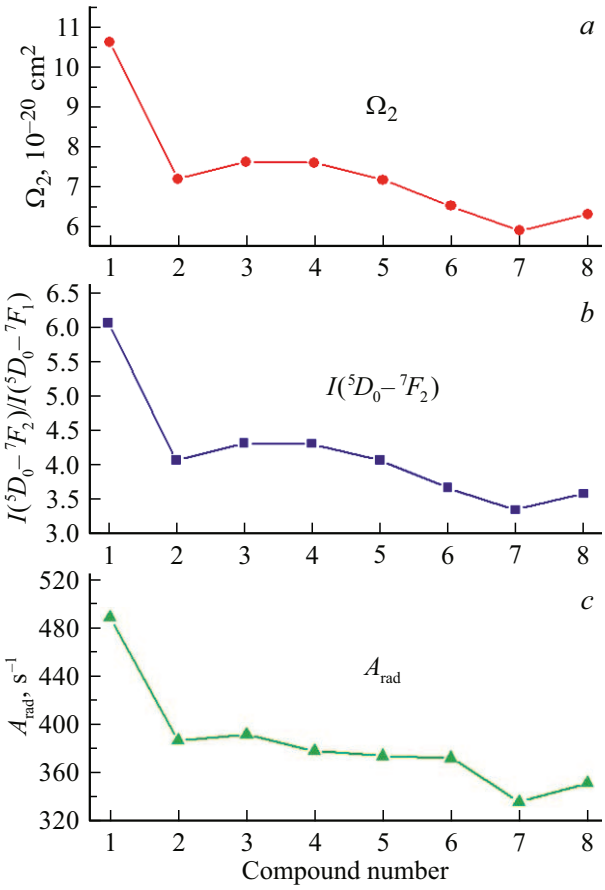


Рис. 4. Изменения параметра интенсивности Ω_2 (*a*), относительной интенсивности $I_{(5D0-7F2)}/I_{I(5D0-7F1)}$ (*b*) и скорости излучательных процессов A_{rad} (*c*) в серии соединений **1**–**8**.

Квантовая эффективность и квантовый выход люминесценции

Ряд спектроскопических характеристик, необходимых для анализа квантовой эффективности η и квантового выхода Q люминесценции карбоксилатов, представлен в табл. 1 и 2. Незначительные отличия значений η в двух таблицах связаны с использованием геометрически оптимизированных кристаллических структур для получения характеристик табл. 2. Время жизни τ электронного состояния $^5D_0$ (Eu^{3+}) и квантовая эффективность η определяются скоростями излучательных A_{rad} и безызлучательных A_{nrad} процессов: $\tau = 1/(A_{rad} + A_{nrad})$ и $\eta = A_{rad}/(A_{rad} + A_{nrad})$. Единственный вклад в безызлучательный процесс A_{nrad} в исследуемых соединениях обусловлен многофононной релаксацией, за исключением пивалата $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2$ (**4**), где активен также вклад и другого происхождения. Скорость A_{nrad}, равная 186–352 s^{-1} при 77 K, является невысокой во всех соединениях (если сравнивать, например, со скоростью A_{nrad}, достигающей 3535 s^{-1} в β-дикетонатах европия с N-донорными гетероциклическими лигандами [19]). В пивалатах, в частности, низкая скорость многофононной релаксации связана с удалённым расположением $-CH_3$-тушителей от иона Eu^{3+} [20]. Низкая скорость A_{nrad} обеспечивает достаточно высокую квантовую эффективность люминесценции η, составляющую 52–67 % при 77 K для рассматриваемой серии карбоксилатов (в отличие от упомянутых β-дикетонатов, где η может быть понижена до 13 %).

Близко расположенные к Eu^{3+} тушители $-CH_3$ в ацетате **7** определяют наибольшую скорость A_{nrad} в группе алифатических карбоксилатов **2**–**8**, равную 313.8 s^{-1}, в то время как далеко расположенные $-CH_3$-группы в капронате **6** обусловливают понижение A_{nrad} до 186.5 s^{-1} (табл. 1). Сравнительно высокая скорость A_{nrad} в ацетате **7** вместе с относительно низкой скоростью A_{rad} (335.6 s^{-1}) отвечают за наиболее низкую квантовую эффективность η в исследуемом ряду соединений, равную $\sim$ 52 %. Низкая скорость A_{nrad} (186.5 s^{-1}) в капронате **6** при $A_{rad} = 372.2\ s^{-1}$ определяет наиболее высокое значение η, равное $\sim$ 67 %. При почти таком же значении A_{rad} в пивалате **5** повышенная скорость A_{nrad} (251.3 s^{-1}) приводит к понижению η до $\sim$ 60 %.

Скорость многофононной релаксации так же, как и скорость излучательных процессов A_{rad}, практически не зависит от температуры в интервале 77–295 K [8,21,22]. Поэтому время жизни τ и квантовая эффективность люминесценции η не должны существенно меняться при повышении температуры с 77 до 295 K для всех соеди-

Таблица 2. Вычисленные и экспериментальные (в скобках) значения энергий состояний T_1, скорости безызлучательной прямой (W_{ET}) и обратной (W_{BT}) передачи энергии $T_1 \leftrightarrow {}^5D_1$ и $T_1 \leftrightarrow {}^5D_0$, квантовая эффективность люминесценции η и квантовый выход Q соединений **1**–**8** при 77 K и **4** при 295 K (в скобках)

Соединение	T_1(L), cm^{-1}	W_{ET}, s^{-1}		W_{BT}, s^{-1}		η, %	Q, %
		$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$		
$[Eu_2(4\text{-MOBA})_6(Bpy)_2]$ (**1**)	22660 (22500)	$9.07 \cdot 10^7$	$6.24 \cdot 10^7$	2.38	$4.0 \cdot 10^{-4}$	58.7	58.1
$[Eu_2(Prop)_6(Phen)_2]$ (**8**)	21460 (21700)	$4.54 \cdot 10^8$	$4.11 \cdot 10^8$	$3.91 \cdot 10^3$	$8.67 \cdot 10^{-1}$	59	58.5
$[Eu_2(Piv)_6(Phen)_2]$ (**5**)	21350 (21280)	$3.32 \cdot 10^8$	$3.09 \cdot 10^8$	$4.92 \cdot 10^3$	1.12	59.6	59
$[Eu_2(Ac)_6(Phen)_2]$ (**7**)	21070 (21100)	$2.58 \cdot 10^9$	$2.55 \cdot 10^9$	$1.4 \cdot 10^5$	$3.39 \cdot 10$	52.1	51.6
$[Eu_2(Capr)_6(Phen)_2]$ (**6**)	20960 (20950)	$2.34 \cdot 10^9$	$2.37 \cdot 10^9$	$2.15 \cdot 10^5$	$2.34 \cdot 10$	67.4	66.7
$[Eu_2(Piv)_6(DMPhen)_2]$ (**2**)	20930 (20800)	$2.00 \cdot 10^8$	$2.05 \cdot 10^8$	$2.19 \cdot 10^4$	5.47	60.2	59.6
$[Eu_2(Piv)_6(MPhen)_2]$ (**3**)	20900 (20800)	$3.66 \cdot 10^8$	$3.76 \cdot 10^8$	$4.44 \cdot 10^4$	$1.11 \cdot 10$	62.9	62.3
$[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2$ (**4**)	18700 (18650)	$1.26 \cdot 10^8$	$2.16 \cdot 10^8$	$7.35 \cdot 10^8$	$3.08 \cdot 10^5$	55.7 (27.6)	45.6 (24.7)

нений, кроме пивалата $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**). В случае соединения **4** при 295 K, помимо многофононной релаксации, активна также обратная передача энергии из состояний ${}^5D_0$ и ${}^5D_1$ на низкоэнергетический триплет T_1 при 18650 cm^{-1} ($\Delta = E_{T1} - E_{5D0} = 1410\ cm^{-1}$, $\Delta = E_{T1} - E_{5D1} = -300\ cm^{-1}$). Термически активированный процесс приводит к увеличению скорости A_{nrad} более чем втрое, с 302.6 до 1006 s^{-1}, при повышении температуры с 77 до 295 K, и соответственно к сокращению вдвое времени жизни с 1.47 до 0.72 ms и квантовой эффективности с 55.5 до 27.6 %.

Влияние других безызлучательных процессов на дезактивацию состояния ${}^5D_0$, таких как процессы тушения с участием низкоэнергетических состояний переноса заряда „лиганд–металл" и процессы концентрационного тушения Eu–Eu, в димерных карбоксилатах европия отсутствует или пренебрежимо мало [4].

Вычисленный квантовый выход люминесценции Q, равный 52–67 %, практически совпадает со значениями квантовой эффективности люминесценции η для всех соединений, кроме $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**) (табл. 2). Высокая эффективность передачи энергии от лиганда L к иону Eu^{3+} через триплетное состояние T_1, для большинства соединений энергетически выгодно расположенное выше излучательного состояния ${}^5D_0$, характерна для всех соединений, за исключением пивалата **4**. Квантовый выход люминесценции пивалата **4** ниже квантовой эффективности на ~ 20 % при 77 K, и при 295 K уменьшается приблизительно вдвое, аналогично квантовой эффективности η и времени жизни τ. Такое понижение Q, как и понижение η и τ, обусловлено обратной передачей энергии на триплет T_1 лиганда APhen, расположенный между уровнями ${}^5D_1$ и ${}^5D_0$ иона Eu^{3+}. Как следует из табл. 2, эта обратная передача имеет высокие скорости W_{BT}. Полученные результаты качественно согласуются со значениями интенсивности люминесценции, измеренными нами с помощью фотодиода. Отметим также, что вычисленный квантовый выход люминесценции пивалата $[Eu_2(Piv)_6(Phen)_2]$ (**5**) и измеренный в работе [7] для этого соединения с помощью интегрирующей сферы совпадают и равны 59 %.

Передача энергии возбуждения

Теоретически показано, что основные пути возбуждения и сенсибилизации комплексов европия могут включать передачу энергии S_1–${}^5D_4$, T_1–${}^5D_1$ и T_1–${}^5D_0$ [8,9]. Однако передача с участием состояний S_1 и ${}^5D_4$ встречается редко [9,23,24] в отличие от передачи через триплет T_1 и уровни ${}^5D_1$, ${}^5D_0$. В частности, в случае соединения $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**), где положение синглета S_1 лиганда APhen (23000 cm^{-1} [6]) ниже, чем уровня ${}^5D_4$ (27400 cm^{-1}), канал S_1–${}^5D_4$ не может быть сколько-нибудь эффективным. В табл. 2 представлены результаты вычислений скоростей, относящихся к прямой и обратной передаче энергии с наиболее низкого возбуждённого триплетного состояния T_1 на состояния ${}^5D_1$ и ${}^5D_0$ иона Eu^{3+}. Чтобы проанализировать связь этих скоростей

с энергией T_1, соединения в табл. 2 расположены в соответствии с понижением энергии триплета. Важно, что вычисленные энергии триплетных состояний T_1 близки к их экспериментальным значениям, полученным из спектров фосфоресценции соединений гадолиния.

В то время как рассчитанные скорости W_{ET} безызлучательной передачи энергии $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ и $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ имеют один и тот же порядок величины $(10^8-10^9\,s^{-1})$ в исследуемых карбоксилатах, скорости W_{BT} обратной передачи ${}^5D_1 \rightarrow T_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow T_1$ зависят от энергии триплета. Наиболее высокие значения W_{BT} относятся к пивалату $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**) с триплетом APhen, расположенным на $\sim 300\,cm^{-1}$ ниже уровня ${}^5D_1$ иона Eu^{3+}. В этом соединении скорость обратной передачи $W_{BT}({}^5D_1 \rightarrow T_1)$, составляющая $7.35 \cdot 10^8\,s^{-1}$, несколько превышает скорость прямой передачи $W_{ET}(T_1 \rightarrow {}^5D_1)$, составляющую $1.26 \cdot 10^8\,s^{-1}$, в отличие от остальных соединений, где $W_{ET}(T_1 \rightarrow {}^5D_1)$ на несколько порядков величины превышает $W_{BT}({}^5D_1 \rightarrow T_1)$. Превышение $W_{ET}(T_1 \rightarrow {}^5D_0)$ над $W_{BT}({}^5D_0 \rightarrow T_1)$ наблюдается для всех соединений, и это превышение уменьшается в соответствии с понижением энергии триплета с $22660\,cm^{-1}$ в соединении **1** до $18700\,cm^{-1}$ в соединении **4**.

Рассмотренные соотношения скоростей W_{ET} и W_{BT} объясняют небольшое уменьшение квантового выхода люминесценции Q по сравнению с квантовой эффективностью η для всех карбоксилатов, кроме $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**), а также более существенное уменьшение Q по сравнению с η для карбоксилата **4**. Пониженный квантовый выход люминесценции пивалата $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$ (**4**) по сравнению с другими соединениями обусловлен более высокими скоростями W_{BT}, в то время как скорости W_{ET} близки для всех соединений, включая **4**.

Выводы

Исследована связь между спектроскопическими и структурными особенностями серии димеров карбоксилатов европия с производными 1,10-фенантролина, имеющими одинаковое строение, но последовательно изменяющиеся искажения ближайшего окружения иона Eu^{3+}. Изучены спектры люминесценции, времена жизни электронного состояния ${}^5D_0$ (Eu^{3+}) и кристаллические структуры соединений. Эти данные использованы в рамках программы LUMPAC для вычисления параметров интенсивности Джадда–Офельта Ω_λ, скоростей излучательных и безызлучательных процессов, определяющих дезактивацию состояния ${}^5D_0$ (Eu^{3+}), квантовой эффективности и квантового выхода люминесценции. Вычислены скорости прямой и обратной передачи энергии с наиболее низкого возбуждённого состояния T_1, относящегося к дополнительному лиганду, на уровни ${}^5D_{1,0}$ иона Eu^{3+}, регулирующие процесс сенсибилизации люминесценции.

Продемонстрирована корреляция между значениями параметра Ω_2 и степенью искажений ближайшего окружения иона Eu^{3+}. Обсуждается зависимость параметра Ω_2 от „распределения“ перекрывания орбиталей „металл–лиганд“ по всем девяти связям „Eu-лиганд“. Вычисленные квантовая эффективность и квантовый выход люминесценции для большинства карбоксилатов европия составляют 52–67 %. Исключением является пивалат $[Eu_2(Piv)_6(APhen)_2]$, для которого при 295 K наблюдается двукратное уменьшение этих характеристик. Проанализирована связь обеих характеристик с величиной искажений координационного окружения Eu^{3+} и с каналами дезактивации энергии возбуждения: многофононной релаксацией и обратной передачей ${}^5D_{1,0}-T_1$. Показано, что скорости безызлучательной передачи энергии $T_1-{}^5D_{1,0}$ имеют один и тот же порядок величины в исследуемых соединениях, в отличие от скоростей обратной передачи, которые согласуются с энергией триплетного состояния T_1.

Результаты работы расширяют возможности оптимизации строения координационных соединений лантанидов и прогнозирования необходимых характеристик при разработке новых люминесцентных материалов.

Благодарности

Авторы благодарны В.А. Кудряшовой за синтезы исследованных в работе соединений и А.В. Вологжаниной (ИНЭОС РАН) за определение кристаллических структур соединений.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire. J. Comput. Chem., **35**, 772 (2014). DOI: 10.1002/jcc.23542
[2] J.D.L. Dutra, N.B.D. Lima, R.O. Freire, A.M. Simas. Sci. Rep., **5**, 13695 (2015). DOI: 10.1038/srep13695
[3] J.D.L. Dutra, W.F. Oliveira, G.S. Silva, T.D. Bispo, R.O. Freire. J. Comput. Chem., **46**, e70143 (2025). DOI: 10.1002/jcc.70143
[4] V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, A.V. Vologzhanina, V.A. Kudryashova, V.F. Zolin. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **211**, 7 (2010). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.01.012
[5] V.D. Savchenko, K.P. Zhuravlev, V.I. Tsaryuk. J. Lumin., **276**, 120839 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120839 (and references therein).
[6] K.P. Zhuravlev, V.D. Savchenko, A.V. Vologzhanina, V.I. Tsaryuk. J. Lumin., **288**, 121565 (2025). DOI: 10.1016/j.jlumin.2025.121565

[7] I.G. Fomina, Zh.V. Dobrokhotova, V.O. Kazak, G.G. Aleksandrov, K.A. Lysenko, L.N. Puntus, V.I. Gerasimova, A.S. Bogomyakov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Eur. J. Inorg. Chem., 2012 (22), 3595 (2012). DOI: 10.1002/ejic.201200235
[8] G.F. de Sa, O.L. Malta, C. de Mello Donega', A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr. Coord. Chem. Rev., 196, 165 (2000). DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
[9] A.N. Carneiro Neto, E.E.S. Teotonio, G.F. de Sa, H.F. Brito, J. Legendziewicz, L.D. Carlos, M.C.F.C. Felinto, P. Gawryszewska, R.T. Moura Jr., R.L. Longo, W.M. Faustino, O.L. Malta. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Ed. by J.-C.G. Bunzli, V.K. Pecharsky (Elsevier, 2019). P. 55–162.
[10] K.P. Zhuravlev, V.I. Tsaryuk, I.S. Pekareva, J. Sokolnicki, Z.S. Klemenkova. J. Photochem. Photobiolog. A: Chem., **219**, 139 (2011). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.02.003
[11] V. Tsaryuk, I. Turowska-Tyrk, J. Legendziewicz, V. Zolin, R. Szostak, L. Puntus. J. Alloys Compd., **341**, 323 (2002). DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00031-2
[12] *Cambridge Structural Database System* [Электронный ресурс]. URL: http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/
[13] *LUMPAC: Lanthanide Luminescence Software Package* [Электронный ресурс]. URL: https://lumpac.pro.br/lumpac_theory/
[14] F. Neese. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci., **2**, 73 (2012). DOI: 10.1002/wcms.81
[15] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas. RSC Advances, **3**, 16747 (2013). DOI: 10.1039/C3RA41406J
[16] J.J.P. Stewart. *MOPAC2016: Molecular Orbital Package. Version: 22.234W.* [Электронный ресурс]. URL: HTTP://OpenMOPAC.net
[17] B.R. Judd. Phys. Rev., **127**, 750 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.127.750
[18] G.S. Ofelt. J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962). DOI: 10.1063/1.1701366
[19] D. Wang, Zh. Luo, Zh. Liu, D. Wang, L. Fan, G. Yin. Dyes Pigments, **132**, 398 (2016). DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.05.026
[20] В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова, Е.Н. Бодунов. УФН, **166** (3), 279 (1996). DOI: 10.3367/UFNr.0166.199603c.0279 [V.L. Ermolaev, E.B. Sveshnikova, E.N. Bodunov. Phys. Usp., 39, 261 (1996). DOI: 10.1070/PU1996v039n03ABEH000137]
[21] M.T. Berry, P.S. May, H. Xu. J. Phys. Chem., **100**, 9216 (1996). DOI: 10.1021/jp953702x
[22] Y. An, G.E. Schramm, M.T. Berry. J. Lumin., **97**, 7 (2002). DOI: 10.1016/S0022-2313(01)00416-1
[23] J.-C.G. Bünzli. Coord. Chem. Rev., **293–294**, 19 (2015). DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.013
[24] E. Kasprzycka, V.A. Trush, V.M. Amirkhanov, L. Jerzykiewicz, O.L. Malta, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska. Chem. Eur. J., **23**, 1318 (2017). DOI: 10.1002/chem.201603767