

05;07

## Активация водой фотолюминесценции $\beta$ -дикетонатного комплекса европия (III) в пористом стекле

© А.А. Петушков, С.М. Шилов, М.В. Пузык, В.Н. Пак

Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, С.-Петербург  
E-mail: pakviacheslav@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 ноября 2005 г.

Капсулирование  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{rhen}$  (где DBM — дибензоилметан, а rhen — 1,10-фенантролин) в пористом стекле осуществлено путем его пропитки раствором комплекса в ацетоне. Заполнение порового пространства носителя водой вызывает значительное усиление фотолюминесценции интеркалята. Принципиальная роль координационного окружения  $\text{Eu}^{3+}$  в определении необычного поведения системы состоит в обеспечении экранировки иона от молекул воды и повышении эффективности непрямого возбуждения люминесценции за счет роста интенсивности лигандных  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов в присутствии конденсированной в порах воды.

PACS: 81.05.-t, 78.55.-m

Капсулирование комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) в твердых носителях открывает возможности получения новых оптически активных сред [1–5]. Использование в этих случаях хелатных комплексов перспективно для достижения высоких яркостных параметров, поскольку разрыхляющие  $\pi^*$ -уровни лигандов оказываются близкими по энергии к нижним возбужденным состояниям РЗЭ, что создает возможность сенсбилизации свечения. Кроме того, конфигурация лигандов и входящие в их состав гидрофобные группы могут препятствовать включению молекул воды в координационную сферу ионов РЗЭ, снижая вероятность тушения люминесценции в присутствии влаги. Наконец, именно в подобных системах не исключается проявление аномального активирующего влияния воды на люминесценцию [6,7].

С целью проверки совокупного действия перечисленных факторов в настоящей работе исследованы особенности фотолюминесценции введенного в пористое стекло (ПС) комплекса трехвалентного европия

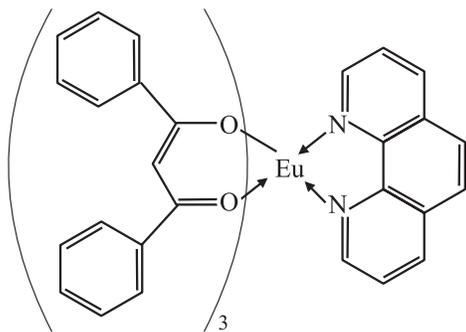
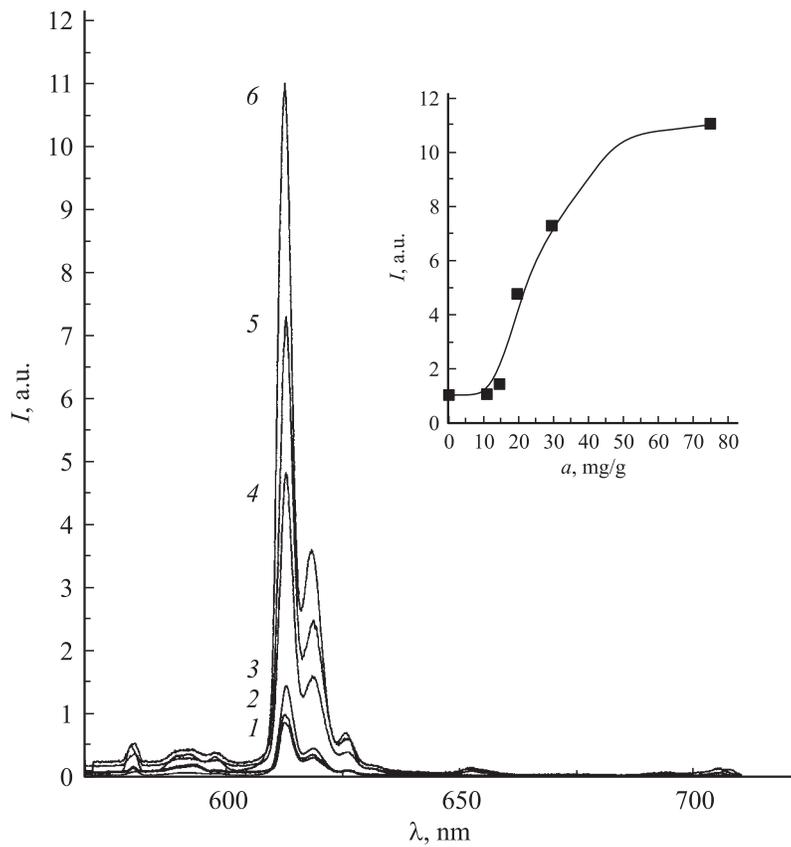


Рис. 1. Строение комплекса  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}$ .

с дибензоилметаном (DBM) и 1,10-фенантролином (phen) в качестве лигандов. Схема строения комплекса  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}$ , синтезированного в соответствии с [8], представлена на рис. 1. В качестве носителя использовали ПС в виде порошка с размером частиц  $0.05 \div 0.07 \text{ nm}$ , преобладающим радиусом пор  $4.5 \text{ nm}$  и удельной поверхностью  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ . Предварительно высушенное при температуре  $120^\circ\text{C}$  стекло пропитывали в течение суток ацетоновым раствором комплекса с концентрацией  $0.01 \text{ mol/l}$ , отделяли от жидкой фазы на фильтре и выдерживали при температуре  $70^\circ\text{C}$  до полного удаления растворителя. Содержание интеркалята в ПС определяли путем его перевода в раствор кипячением в азотной кислоте с последующим фотоколориметрическим анализом  $\text{Eu}^{3+}$  в виде комплекса с арсеназо-1 0. Адсорбцию воды регистрировали в интервале относительного давления пара  $p/p_0 = 1 \div 95\%$ , задаваемого эксикаторным методом с использованием растворов серной кислоты. Для съемки спектров сухие или адсорбировавшие воду порошки помещали в герметизированные кварцевые трубочки диаметром  $5 \text{ mm}$ . Люминесценцию и спектры ее возбуждения регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрометра СДЛ-1 с ксеноновой лампой мощностью  $150 \text{ W}$ .

По результатам аналитического определения содержание комплекса  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}$  в носителе составило  $Q = 1.27 \mu\text{mol/g}$ . Известная величина удельной поверхности носителя  $S = 80 \text{ m}^2/\text{g}$  позволяет судить о характере распределения интеркалята по величине площадки, „приходящейся“ на одну формульную единицу  $\omega = S/QN_A$ , где  $N_A$  —



**Рис. 2.** Влияние относительной влажности (%): 0 (1), 10 (2), 20 (3), 50 (4), 80 (5), 95 (6) на спектры люминесценции системы  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}/\text{ПС}$ , — и зависимость интенсивности полосы сверхчувствительного перехода от адсорбции воды.

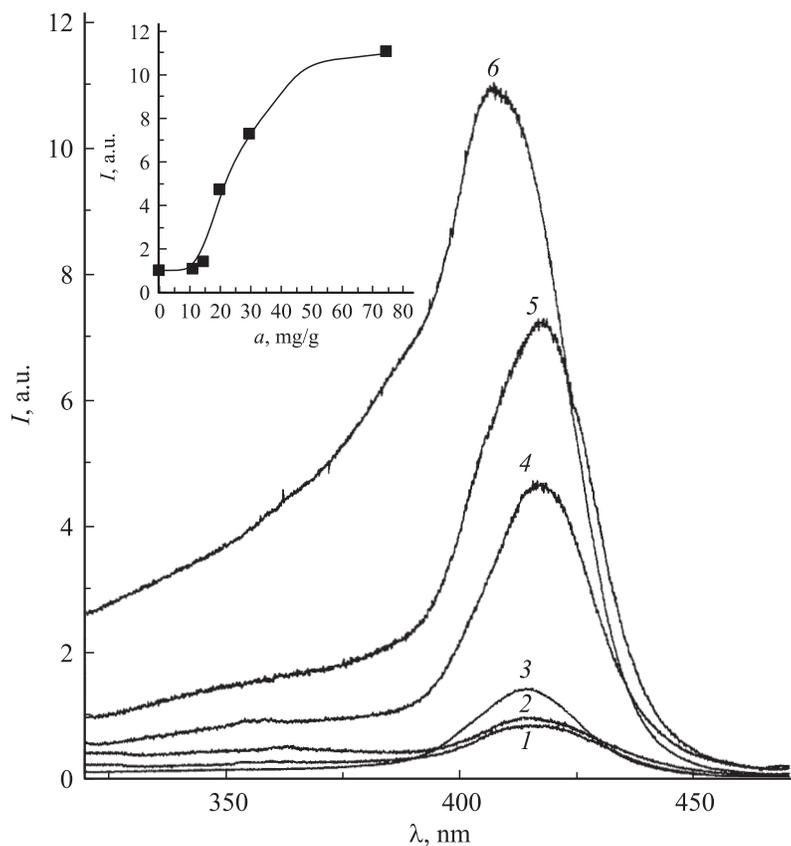
число Авогадро. Полученное значение  $\omega \sim 80 \text{ nm}^2$  отвечает сверхнизкой степени заполнения поверхности стекла, что, в свою очередь, дает основание предполагать крайне малую степень агрегации нанесенных частиц.

В спектрах люминесценции модифицированного стекла (рис. 2) присутствуют 5 полос, характерных для соединений европия(III) [1–7].

Наблюдаемые максимумы (nm) 580, (591, 597)–дублет, (611, 618)–дублет, 652 и 707 отвечают серии переходов с возбужденного  $^5D_0$  на основные уровни  $^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ); доминирующей является дублетная полоса перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , называемого сверхчувствительным. Максимум 631 nm следует приписать переходу  $^5D_1 \rightarrow ^7F_4$  [10,11], тогда как остальные излучательные переходы из возбужденного состояния  $^5D_1$  слишком слабы и не проявляются в спектрах.

Хорошо известно, что присутствие воды сопровождается сильным тушением люминесценции соединений РЗЭ, вызываемым безызлучательной деградацией энергии возбужденного состояния в результате его взаимодействия с высокочастотными валентными колебаниями  $\nu_{OH}$ . В случае же интеркалированного в ПС комплекса  $Eu(DBM)_3 \cdot phen$  адсорбция воды приводит к уверенно регистрируемому усилению люминесценции (рис. 2); ярко-красное свечение увлажненных образцов в свете ксеноновой лампы наблюдается визуально, несмотря на низкую концентрацию комплекса в носителе. Активирующее действие воды слабо проявляется в области умеренной адсорбции, однако в ходе капиллярной конденсации оно обеспечивает мощное усиление интенсивности сверхчувствительного перехода (рис. 2).

Необычное поведение системы  $Eu(DBM)_3 \cdot phen/ПС$  определяется действием нескольких факторов. Отсутствие тушения люминесценции очевидно связано с завершенностью координационного окружения центрального иона  $Eu^{3+}$  крупными лигандами, экранирующими его от молекул воды. Причина же активации свечения заключается в повышении эффективности его возбуждения в присутствии влаги, что подтверждается близким сходством характера изменения спектров люминесценции (рис. 2) и ее возбуждения (рис. 3) в ходе адсорбции воды. Поглощение в области  $350 \div 450$  nm (рис. 3) относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам в сопряженной электронной системе лигандов, связанное состояние которых в комплексе определяет значительное длинноволновое смещение полос относительно их положения в случае свободных дибензоилметана ( $\lambda_{max} = 344$  nm) и фенантролина ( $\lambda_{max} = 280$  nm). Что касается внутрикационных  $f-f$  переходов  $Eu^{3+}$ , то они характеризуются низкими коэффициентами экстинкции и не проявляются на фоне сильного поглощения лигандов. Отчетливое преобладание  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов в спектрах является ожидаемым и соответствует представлениям о механизме непрямого возбуждения  $Eu^{3+}$  в  $\beta$ -дикетонатных комплексах [1–7,9–11]. Показательным, в связи с этим, является и присутствие в спектрах люминесценции излучательных переходов не



**Рис. 3.** Спектры возбуждения люминесценции  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}/\text{PC}$  при относительной влажности (%): 0 (1), 10 (2), 20 (3), 50 (4), 80 (5), 95 (6), — и зависимость интенсивности в максимуме полос от величины адсорбции воды.

только с  $^5\text{D}_0$ , но и с  $^5\text{D}_1$  уровня, что характерно для комплексных соединений, в которых разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали лигандов близки по энергии к возбужденным состояниям  $\text{Eu}^{3+}$  [10,11]. Таким образом, наблюдаемое в присутствии влаги усиление люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  определяется повышением эффективности действия основного канала ее возбуждения. В свою очередь, значительный рост интенсивности

полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов лигандов с наибольшей вероятностью вызван резким увеличением диэлектрической проницаемости среды в результате конденсации воды в порах носителя.

Заслуживает внимания сохранение величины радиационного времени жизни  $^5D_0$  состояния  $\text{Eu}^{3+}$  в интеркаляте на уровне  $\tau^* = 500 \mu\text{s}$  независимо от величины адсорбции. Обнаруженное постоянство  $\tau^*$  позволяет считать, что основной причиной усиления люминесценции в результате конденсации воды в ПС является увеличение числа электронов в возбужденном состоянии, что служит дополнительным свидетельством принципиальной роли лигандов в определении особенностей поведения комплекса  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}$  в пористом стекле.

## Список литературы

- [1] Molina C., Dahmouche K., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. et al. // J. Lumin. 2003. V. 4. N 1–2. P. 93–101.
- [2] Parra D.F., Brito H.F., Matos J.D.R., Dias L.C. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. N 12. P. 2716–2726.
- [3] Nassar E.J., Serra O.A., Calefi P.S., Manso C.M., Neri C.R. // Materials Res. 2001. V. 4. N 1. P. 18–22.
- [4] Lochhead M.J., Bray K.L. // Chem. Mater. 1995. V. 7. N 3. P. 572–577.
- [5] Blasse G., Dirksen G.J., Van der Voort D., Sabbatini N. et al. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 146. N 3–4. P. 347–351.
- [6] Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. // J. Lumin. 2001. V. 93. N 2. P. 115–118.
- [7] Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. // J. Photochem. Photobiol. A. 2000. V. 134. N 1–2. P. 111–117.
- [8] Ahmed M.O., Liao J.-L., Chen X., An Chen S., Kaldis J.H. // Acta Crystall. Sect. E. 2003. V. 59. P. 29–32.
- [9] Fritz J.S., Richard M.J., Lane W.J. // Anal. Chem. 1958. V. 30. N 11. P. 1776–1779.
- [10] Sato S. Masanobu W. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1970. V. 43. N 7. P. 1955–1970.
- [11] Watson W.M., Zerger R.P., Yardley J.T., Stucky G.D. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. N 11. P. 2675–2680.