

Б35. 5(045.8) 075.8)

А 62



КИЇВСЬКИЙ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**В. М. Амірханов**

**ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ  
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК  
ЛАНТАНОЇДІВ**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**В. М. Амірханов**

**ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ  
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК  
ЛАНТАНОЇДІВ**

Навчальний посібник



Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. Л. П. Олексенко,  
д-р хім. наук, проф. Г. В. Сокольський

*Рекомендовано до друку  
вченою радою хімічного факультету  
(протокол № 3 від 23.11.2016 р.)*

*Ухвалено науково-методичною радою  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
(протокол № 4–16/17 н. р. від 16 череня 2017 року)*

**Амірханов В. М.**

А35 Люмінесценція координаційних сполук лантаноїдів : навч. посіб. / В. М. Амірханов. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2017. – 79 с.

Викладено основи люмінесцентної спектроскопії координаційних сполук лантаноїдів. Обговорено особливості електронної будови вільних іонів лантаноїдів (III) і координаційних сполук на їхній основі. Представлено основні теоретичні положення, що дозволяють при інтерпретації спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції координаційних сполук лантаноїдів (III) одержувати інформацію про будову та симетрію найближчого оточення іона-комплексоутворювача, природу зв'язку метал – ліганд. Наведено короткий огляд щодо спектрів люмінесценції деяких координаційних сполук лантаноїдів (III), розглянуто приклади їхньої інтерпретації.

Для студентів, аспірантів, молодих дослідників хімічних факультетів.

УДК 535.37

# ЗМІСТ

Передмова .....	4
Вступ.....	5
1. Процеси люмінесценції.....	8
2. Особливості процесів фото збудження та релаксації молекул .....	10
3. Характеристики люмінесцентних сполук .....	13
4. Спектроскопічні терми .....	15
4.1. Вплив електрон-електронної взаємодії на енергію термів.....	17
4.2. Розщеплення термів під впливом спін-орбітальної взаємодії .....	21
5. Специфіка спектрів люмінесценції координаційних сполук лантанодів .....	26
6. Люмінесцентна спектроскопія координаційних сполук лантанодів із лігандами карбаціламідофосфатного (КАФ) і сульфоніламідофосфатного (САФ) типів.....	35
6.1. Дослідження комплексів лантанодів, що містять диметил- <i>N</i> -(трихлороацетил)амідофосфат .....	36
6.2. Люмінесценція координаційних сполук лантанодів на основі <i>N</i> -[біс(диетиламіно)фосфорил]-2,2,2- трихлороацетаміду .....	41
6.3. Люмінесцентні дослідження комплексів лантанодів із КАФ лігандами, створених на основі бензаміду .....	49
6.4. Інфрачервона люмінесценція координаційних сполук ітербію на основі диметил(фенилсульфоніл)амідофосфату .....	64
7. Можливі області застосування люмінесцентних координаційних сполук лантанодів .....	73
Контрольні запитання .....	76
Рекомендована література .....	78

# ПЕРЕДМОВА

Переважна більшість координаційних сполук лантаноїдів (III) проявляють люмінесцентні властивості. Люмінесцентні дослідження дозволяють насамперед встановити структуру найближчого оточення центрального іона комплексних сполук. Це надзвичайно важливо, наприклад, при дослідженні процесів комплексоутворення іонів рідкісноземельних елементів із полідентатними лігандами у розчинах. Саме тому метод люмінесцентної спектроскопії відіграє дуже важливу роль зокрема в хімії координаційних сполук лантаноїдів.

У навчальних програмах університетів для студентів-хіміків передбачено вивчення відповідних дисциплін, присвячених спектральним дослідженням. Проте студенти молодших курсів у межах годин, виділених для вивчення методу люмінесцентної спектроскопії, ще не готові до самостійної роботи з оригінальними монографіями за цією темою.

Цей посібник базується на частині курсу лекцій з електронної спектроскопії неорганічних і координаційних сполук, який автор протягом останніх кількох років викладає студентам третього курсу (6 семестр) кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка в межах програми підготовки бакалаврів. Посібник надає основи знань із люмінесцентної спектроскопії й готує студентів до подальшого глибшого самостійного вивчення цієї дисципліни або поглиблення знань у межах магістерських програм.

Автор висловлює подяку канд. хім. наук Н. С. Каряці та канд. хім. наук О. В. Мороз за допомогу при підготовці цього посібника.

Сподіваюся, що посібник буде корисним не лише студентам, але й аспірантам і молодим науковцям, які проводять дослідження в галузі координаційної хімії лантаноїдів. Автор буде вдячний усім, хто надішле свої зауваження та побажання за електронною адресою: [vmamirkhanov@gmail.com](mailto:vmamirkhanov@gmail.com).

# ВСТУП

Слово "люмінесценція" ввійшло в лексикон сучасної людини. У процесі вирішення людством зростаючих екологічних проблем увесь час з'являються повідомлення про створення економічних люмінесцентних джерел освітлення, що характеризуються високими значеннями коефіцієнтів корисної дії й надзвичайно довготривалим терміном служби. Дослідженням, спрямованим на пошук нових високоефективних люмінофорних матеріалів на теперішній час приділяється особлива увага.

У цьому русі координаційні сполуки лантаноїдів є надзвичайно привабливими об'єктами насамперед завдяки специфіці механізму люмінесценції, що обумовлена  $f-f$ -переходами. Саме ця особливість дозволяє отримувати монохроматичне випромінювання, яке не притаманне люмінофорам суто органічної природи. Люмінесценція тризарядних іонів лантаноїдів є предметом досліджень багатьох наукових галузей від лазерної фізики до молекулярної біології, що обумовлено інтересом не лише з фундаментального погляду, а й з погляду можливості практичного застосування в генераторах світла, сенсорах, оптичних підсилювачах, лазерах, плоских дисплеях, флуоресцентному освітленні, медичній діагностиці.

Проблема низької поглинаючої здатності при збудженні  $f-f$ -переходів лантаноїдів вирішується створенням координаційних сполук із спеціальними органічними лігандами, які здатні сенсibiliзувати емісію (випромінювання) лантаноїдів шляхом передачі енергії збудження органічного ліганду на центральний іон лантаноїду ("ефект антени"). Уже створено величезну галузь практичного застосування подібних сполук. Люмінесцентними моніторами обладнано ліву частку пристроїв електронної комунікації людини XXI ст. – так званих гаджетів – смартфонів, планшетів, ноутбуків та ін. Все частіше ми чуємо про застосування люмінесцентних міток у медичній діагностиці, біологічних дослідженнях тощо.

Що ж це за явище – люмінесценція? Чому дослідження цього фізичного феномена привертають увагу все більшої кількості наукових груп, які працюють у різноманітних наукових галузях?

Термін "люмінесценція" походить від латинського *luminis* – світло, та *escent* – суфікс, який означає слабку дію. Люмінесценція – це так зване "холодне" світіння атомів, молекул, іонів та інших

складніших угруповань, яке переважає звичайне теплове випромінювання та продовжується після припинення збудження протягом часу, що значно перевищує період світлової хвилі. При збудженні люмінесценції часточка поглинає енергію та переходить із основного у збуджений стан. Люмінесценція – процес обернений до збудження та спричинений електронними переходами у згаданих частинках при їхньому поверненні зі збудженого стану в основний.

До основних безвипромінювальних процесів належать насамперед інтеркомбінаційна та внутрішня конверсія. Зрозуміло, що взаємодія збудженої молекули з іншими часточками також може призвести до дезактивації (наприклад, процеси перенесення електрона, протона, перенесення енергії, утворення ексимерів та ексиплексів). Потрібно мати на увазі, що безвипромінювальні процеси можуть конкурувати з випромінювальними лише тоді, коли вони відбуваються у шкалі часу, яка є порівняльною з часом перебування молекули у збудженому стані. Фактично при поглинанні світла молекула будь-якої речовини завжди переходить у збуджений стан. Однак повернення до основного може відбуватися згідно з різноманітними процесами дезактивації збудженого стану:



Зрозуміло, що для збудження люмінесценції необхідною умовою є підвід енергії й це необов'язково має бути поглинання світла. Інколи явище люмінесценції класифікують відповідно до зовнішнього джерела енергії збудження (табл. 1).

## Класифікація видів люмінесценції залежно від способу збудження

Джерело енергії збудження	Вид люмінесценції
Електромагнітне випромінювання УФ і видимого спектрального діапазону	Фотолюмінесценція
Електричне поле	Електролюмінесценція
Потік електронів (катодні промені)	Катодолюмінесценція
Потік іонів лужноземельних металів у вакуумі	Іонолюмінесценція
Рентгенівське випромінювання	Рентгенолюмінесценція
Радіоактивне випромінювання	Радіолюмінесценція
Теплова енергія	Термолюмінесценція або кандолюмінесценція
Ультразвук	Сонолюмінесценція
Механічна дія	Триболюмінесценція
Енергія хімічних реакцій	Хемілюмінесценція
Розчинення кристалів	Ліолюмінесценція

На практиці в лабораторії найчастіше використовується фотолюмінесценція – збудження часточок завдяки зовнішньому опромінюванню.

Варто зазначити, що порівняно з молекулярною абсорбційною спектроскопією, люмінесцентна спектроскопія характеризується на один-два порядки вищою чутливістю, адже люмінесцентний метод належить до силових, для яких вихідний сигнал зростає зі зростанням інтенсивності джерела випромінювання.



# 1. ПРОЦЕСИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Якщо при люмінесценції частоти збуджуючого світла та люмінесцентного випромінювання збігаються, то ми спостерігаємо резонансну люмінесценцію.

При спонтанній люмінесценції збуджений атом (іон) передає частину своєї енергії сусіднім атомам (іонам) і переходить на проміжний, метастабільний енергетичний рівень, із якого вже відбувається випромінювальний перехід (рис. 1). У цьому випадку випромінювання фактично не залежить від зовнішньої дії на систему та переходи відбуваються самовільно.

Під дією зовнішнього електромагнітного поля певної частоти часом можливо ініціювати випромінювальні переходи, які відповідають частоті збуджуючого випромінювання. Таке стимульоване випромінювання є когерентним.

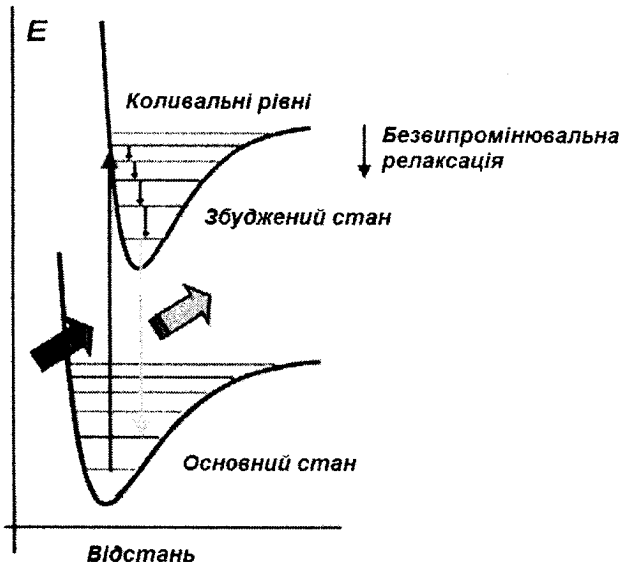


Рис. 1. Схема процесу спонтанної люмінесценції

Якщо випромінювальний рівень належить тій самій часточці (атома, іона, молекулі), що поглинула енергію збудження, то маємо випадок **внутрішньоцентрної люмінесценції**. При цьому оточення випромінювального центру відіграє пасивну роль.

**Рекомбінаційна люмінесценція** характерна для напівпровідникових кристалів. Випромінювання в цьому випадку пов'язане із переходом електрона із зони провідності у валентну зону (міжзонна рекомбінація). Часто визначальною є передача енергії у кристалах за допомогою електронів провідності, дірок, електронно-діркових пар і рекомбінації (наприклад, електронів і дірок).

## 2. ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ФОТОЗБУДЖЕННЯ Й РЕЛАКСАЦІЇ МОЛЕКУЛ

Електронне збудження молекули супроводжується переходом електрона з основного стану у збуджений із відповідним зростанням енергії. На кожен електронний рівень або енергетичний стан накладаються коливальні підрівні, що відповідають коливальним станам кожної конкретної електронної конфігурації (рис. 1).

Існують також обертальні підрівні, але їхній внесок у повну енергію, порівняно з коливальними, є суттєво меншим. Збуджені стани є короткотерміновими та швидко втрачають свою енергію, повертаючись у основний стан системи. Втрата енергії може відбуватися різними шляхами, наприклад, завдяки коливальній релаксації, перенесенню енергії (процеси гасіння), випромінювальні (флуоресценція, уповільнена флуоресценція, фосфоресценція), безвипромінювальні (внутрішня конверсія, інтеркомбінаційна конверсія).

Якщо збуджений стан виникає не внаслідок переходу між нижніми (нульовими) коливальними рівнями основного та збудженого стану ( $0-0$  переходи), то, містячись на верхніх коливальних рівнях будь-якого електронно-збудженого стану, молекула дуже швидко, за час менше  $10^{-12}$  с, втрачає надлишок коливальної енергії при співударянні з сусідніми молекулами. Цей процес називається **коливальною релаксацією**. Настільки ж швидким є і процес внутрішньої конверсії у вищих електрон-збуджених станах.

**Внутрішня конверсія** – безвипромінювальний перехід із нижнього коливального рівня верхнього (збудженого) електронного стану на коливальний рівень нижчого (теж збудженого) стану тієї ж мультиплетності з тією ж повною енергією (електронною плюс коливальною). Такі переходи відбуваються між ізоенергетичними (виродженими) електронно-коливальними станами. Повна енергія системи при таких переходах не змінюється, а отже вони є безвипромінювальними.

Перехід із нижчого коливального рівня першого збудженого стану в основний є досить повільним ( $10^{-6}$ – $10^{-9}$  с) і з ним може конкурувати випромінювальний перехід  $S_1 \rightarrow S_0$ , який, як і всі випромінювальні переходи між станами з однаковою мультиплетністю, називається **флуоресценцією**.

За кімнатної температури поглинання відбувається здебільшого з нижнього (нульового) коливального рівня основного стану, а випромінювання – із нижнього (нульового) коливального рівня першого збудженого стану. Тому лише один  $0 \rightarrow 0'$  перехід має однакову енергію у спектрах поглинання та випромінювання, а решта електронно-коливальних переходів у спектрі поглинання мають більшу енергію, ніж переходи у спектрі випромінювання. Отже, спектр випромінювання загалом і його максимум зокрема завжди зсунуті в бік більших довжин хвиль (менших частот) порівняно зі спектром поглинання та його максимумом (рис. 2) – закон Стокса – Ломмеля.

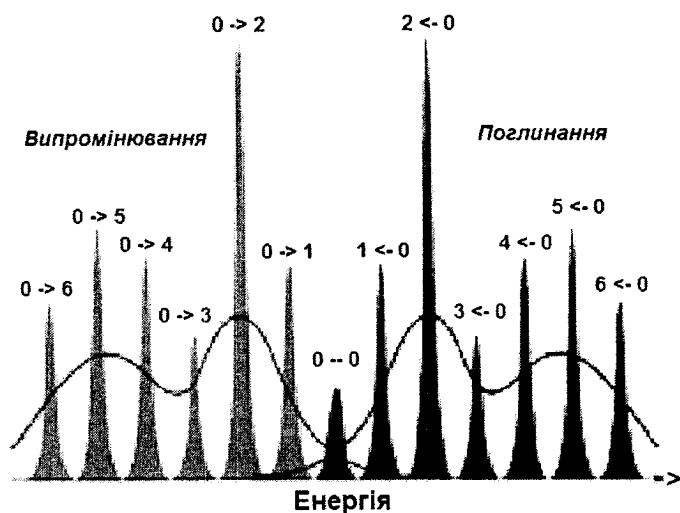


Рис. 2. Електронно-коливальні переходи у спектрах поглинання та випромінювання

При переході електрона на збуджений рівень можлива реалізація двох електронних станів:

1. Зберігається антипаралельна орієнтація електронів. Тоді сумарний спін  $S$  дорівнює нулю, а спінова мультиплетність  $(2S+1)=1$ . Такий стан називається синглетним ( $S_0, S_1$  та ін.).

2. Виникає стан із паралельною орієнтацією електронів. Для такого стану спінова мультиплетність  $(2S+1)=(2 \cdot 1+1)=3$ . Відповідно, такий стан називається триплетним ( $T_1$ ).

Триплетні стани, порівняно з відповідними синглетними, мають меншу енергію. Це пояснюється правилом Гунда, згідно з яким меншу енергію має електронна конфігурація з найбільшою кількістю паралельно спрямованих неспарених електронів (найбільшим сумарним спіном).

Оскільки перехід між станами з різною мультиплетністю є забороненим, то заселення триплетних станів через збуджені синглетні стани (**інтеркомбінаційна конверсія**) є ефективнішим ніж пряме заселення внаслідок переходу синглетний стан – триплетний стан ( $S_0 \rightarrow T_1$ ). Безвипромінювальна дезактивація  $T_1 \rightarrow S_0$  конкурує з випромінювальним переходом  $T_1 \rightarrow S_0$ , який належить до явища фосфоресценції. **Фосфоресценція** – це випромінювальний перехід між станами різної мультиплетності.

Випромінювальні переходи між станами різної мультиплетності теоретично є забороненими. Проте, унаслідок спін-орбітальної взаємодії, такі переходи стають можливими, хоча все ж залишаються менш імовірними ніж синглет – синглетні та триплет-триплетні переходи. Низька ймовірність синглет-триплетного переходу ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) призводить до того, що час життя процесу фосфоресценції є великим і має порядок  $10^{-4}$ –100 с. Оскільки спін-орбітальна взаємодія пов'язана з рухом ядер, то її величина різко зростає зі збільшенням маси ядра (**ефект важкого атома**). Тому ефективність фосфоресценції зростає при введенні в молекулу люмінофора атомів із великими атомними номерами, наприклад йоду або броду.

Очевидно, що **спектр** фосфоресценції лежить в області більших довжин хвиль (менших енергій), ніж спектр флуоресценції.

За участю триплетного стану  $T_1$  може відбуватися ще один процес – **уповільнена флуоресценція**. Вона виникає внаслідок термічної активації молекул із  $T_1$  у  $S_1$  стан, із подальшим випромінюванням із нього  $S_1 \rightarrow S_0$ . Спектр уповільненої флуоресценції збігається зі спектром швидкої флуоресценції, однак час життя уповільненої флуоресценції дорівнює часу життя фосфоресценції.

### 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ СПОЛУК

Принципова відмінність люмінесцентної спектроскопії від спектроскопії поглинання (абсорбційної спектроскопії) полягає в тому, що результуюча спектральна крива залежить від двох змінних – довжини хвилі збуджуючого опромінювання (як правило позначається  $\lambda_{ex}$ ) і довжини хвилі випромінювання збудженого досліджуваного зразка ( $\lambda_{em}$ ). Якщо в експерименті  $\lambda_{ex}$  має сталі значення, а величина  $\lambda_{em}$  сканується, то записується спектр люмінесценції. Якщо навпаки, сканується  $\lambda_{ex}$  при сталому значенні  $\lambda_{em}$ , то маємо спектр збудження люмінесценції.

**Спектр збудження люмінесценції** – це залежність інтенсивності люмінесценції (флуоресценції, фосфоресценції) при певній довжині хвилі від довжини хвилі збуджуючого опромінювання. **Спектр люмінесценції** – залежність інтенсивності люмінесценції (флуоресценції, фосфоресценції) від довжини хвилі випромінювання.

Оскільки затухання інтенсивності випромінювання відбувається за експоненціальним законом, то **час життя люмінесценції** – це час, за який інтенсивність випромінювання зменшується в  $e$  разів.

Важливою характеристикою люмінесцентних молекул є **квантовий вихід люмінесценції** ( $Q$ ), який можна визначити як відношення числа випромінених квантів до числа поглинутих:

$$Q = \frac{\text{число випромінених фотонів}}{\text{число поглинутих фотонів}} \quad (1)$$

Для експериментального визначення квантового виходу люмінесценції існує два підходи: порівняльний, що заснований на порівнянні властивостей досліджуваної сполуки зі стандартом, який має відоме значення квантового виходу, та абсолютний метод – із використанням інтеграційної сфери, яка реєструє поглинене та випромінене в усіх напрямках світло.

За порівняльним методом квантовий вихід емісії (випромінювання) для твердих зразків і для розчинів розраховують за формулами 2 і 3 відповідно:

$$Q_{Ln}^L = Q_{st} \cdot \frac{1 - R_{st}}{1 - R_x} \cdot \frac{I_x}{I_{st}} \quad (2)$$

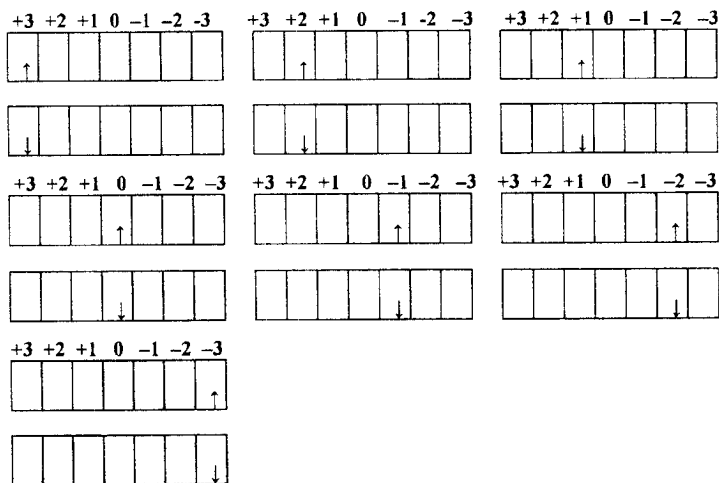
$$Q_{Ln}^L = Q_{st} \cdot \frac{E_{st}}{E_x} \cdot \frac{A_{st}}{A_x} \cdot \frac{I_x}{I_{st}} \cdot \frac{n_x^2}{n_{st}^2} \quad (3)$$

де індекси  $st$  і  $x$  відповідають значенням стандарту й досліджуваного зразка,  $R$  – показник відбиття,  $I$  – інтегральна інтенсивність скорегованих спектрів люмінесценції,  $E$  – інтенсивність спектра збудження емісії на довжині використовуваної хвилі збудження,  $A$  – оптична густина на довжині хвилі збудження,  $n$  – показник заломлення світла розчинників.

## 4. СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТЕРМИ

**Спектроскопічний терм** атома, молекули або іона – це певна електронна конфігурація – сума мікростанів з однаковою енергією, що визначає енергетичний рівень. Саме переходи між термами і визначають спектри випромінювання та поглинання електромагнітного випромінювання.

Оскільки основна увага в наступних розділах приділятиметься спектрам іонів лантанодів, розглянемо деякі електронні конфігурації атомів на прикладі  $f$ -елементів. При цьому найзручніше використовувати умовне графічне зображення орбіталей у вигляді квадратиків ("квантових комірок"). Електрон, що займає відповідну орбіталь, зображують у вигляді стрілки, спрямованої або вгору (якщо  $m_s = +1/2$ ), або вниз (для  $m_s = -1/2$ ). Крім того, над кожною квантовою коміркою надписують відповідне значення орбітального квантового числа  $m_l$ . Наприклад, у випадку  $f$ -підрівня  $m_l$  набуває таких значень: 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3. Таким чином, один  $f$ -електрон у межах  $f$ -підрівня (конфігурація  $f^1$ ) можна розташувати 14 різними способами, відображений у вигляді 14 мікростанів (значення  $m_l$  вказані над квантовими комірками):



Тобто, кожен із наведених способів розміщення електрона по орбіталах  $f$ -підрівня називають **мікростаном** конфігурації  $f^1$ . Оскільки за відсутності зовнішнього поля (магнітного або електричного) усі



мікростани характеризуються однаковою енергією, то кажуть, що вони утворюють чотирнадцятикратно вироджений енергетичний рівень, або чотирнадцятикратно вироджений терм. Оскільки атом чи іон, на  $f$ -підрівні якого знаходиться один електрон ( $f^1$ -конфігурація) характеризується лише одним термом, то в цьому випадку резонансного поглинання, що супроводжується збудженням  $f$ -електрона в межах  $f$ -підрівня, спостерігатися не може.

Якщо атом чи іон має два та більше електронів, то, за рахунок електрон-електронного відштовхування, різні мікростани можуть мати різну енергію, тобто, атом із конфігурацією  $f^n$  може характеризуватися вже певним набором термів. Терм, що має при цьому найнижчу енергію, називають термом основного стану.

Терм основного стану легко визначити із застосуванням правила Хунда та врахуванням принципу Паулі: електрони заповнюють енергетичні підрівні, починаючи з орбіталей, що мають максимальні значення орбітального квантового числа  $m_l$  і не спарюються, доки всі орбіталі не матимуть по одному електрону.

Для визначення повного орбітального кутового моменту  $L$  будь-якої електронної конфігурації необхідно підрахувати сумарне орбітальне квантове число  $M_L$  (алгебраїчним підсумовуванням значень  $m_l$  для всіх електронів підрівня). Значення  $L$  визначається максимальною величиною  $M_L$ :  $L = M_L$  (максимальне). Наприклад, для основного стану конфігурації  $f^2$  сумарне орбітальне квантове число  $M_L$  розраховується як:  $M_L = 3+2 = 5$ :

$$m_l = \begin{array}{ccccccc} 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\ \uparrow & \uparrow & & & & & \end{array}$$

Тобто,  $L = 5$ .  $M_L$  може набувати значення  $L, L-1, \dots, 0, \dots, -L$ :  $M_L = 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5$  (ці  $2L+1$  значень визначають "виродженість терму по  $L$ ".  $2L+1 = (2 \cdot 5 + 1) = 11$ . У цьому випадку – одинадцятикратно виродженість терму по  $L$ ).

Величина  $L$  використовується для позначення терму. За аналогією з літерними позначеннями орбіталей, застосовують і літерні позначення термів. Тобто, для термів із значеннями  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  використовують літери  $S, P, D, F, G, H, I, K$  відповідно. Для нашого прикладу  $L = 5$ , що відповідає терму  $H$ .

Аналогічно можна визначити і повний спіновий момент  $S$  основного терму.  $S$  представляє собою максимально можливу величину  $M_S$ , одержану алгебраїчним сумуванням значень  $m_s$  для всіх електронів. Для конфігурації  $f^2$  максимально можлива величина  $M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ .

Зауважимо, що заповнені підрівні (наприклад,  $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$ ,  $f^{14}$ ) не дають ніякого внеску у значення  $L$  і  $S$ , оскільки в цьому випадку суми значень  $m_l$  і  $m_s$  дорівнюють нулю.

У позначення терму входить величина  $(2S+1)$  – **спінова мультиплетність** терму (або просто **мультиплетність** терму). Вона визначає число можливих проєкцій вектора повного спінового моменту  $S$  на напрямок магнітного поля чи виродженість терму по  $S$ . Наприклад, при  $S = 1$  мультиплетність дорівнює  $2S+1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ , що відповідає можливим значенням  $M_S = 1, 0, -1$  (триплетний терм). Мультиплетність вказується у вигляді лівого верхнього індекса біля літерного позначення: у випадку, що розглядається, це терм  ${}^3H$ .

Повна виродженість терму визначається згідно із формулою  $(2L+1) \cdot (2S+1)$ ; для терму  ${}^3H$ :  $(2L+1) \cdot (2S+1) = (2 \cdot 5 + 1) \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 33$ . Таким чином, терм  ${}^3F$  вироджений 33 рази (якщо не враховувати спін-орбітальну взаємодію, про яку йтиметься нижче).

Як було показано, для конфігурації  $f^1$  максимальне значення  $M_L$  дорівнює 3, тобто  $L=3$  (терм  $F$ ).  $S = 1/2$ , тобто, мультиплетність терму  $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ . Остаточо, маємо позначення або символ терму  ${}^2F$  ("дублетний" терм). Загальна виродженість терму  $(2L+1) \cdot (2S+1) = (2 \cdot 3 + 1) \cdot (2 \cdot 1/2 + 1) = 14$ . Чотирнадцятикратна виродженість терму  ${}^2F$  фактично була нами продемонстрована вище. Конфігурація  $f^1$  характеризується лише одним термом – термом основного стану  ${}^2F$ .

## 4.1. Вплив електрон-електронної взаємодії на енергію термів

За наявності двох і більше електронів на одному електронному підрівні електрон-електронне відштовхування приводить до того, що різні мікростани можуть мати різну енергію. Тому конфігурацію  $f^n$  (де  $n \geq 2$ ), крім терму основного стану, будуть характеризувати й терми, що мають вищу енергію – терми збуджених станів.

Як приклад зручно розглянути  $f^2$  – конфігурацію (це можуть бути, наприклад, іони  $\text{Pr}^{3+}$ ). Ми вже визначили, що мінімальній енергії в цьому випадку відповідатиме 33-кратно вироджений терм  ${}^3H$ . Спробуємо скласти таблицю, у якій враховуватимуться всі можливі мікростани іона  $f^2$ , у тому числі ті, що характеризуються вищою енергією (збуджені стани).

У літературі для зручності викладення матеріалу стан окремого електрону з погляду величин орбітального та спінового моментів часто позначають у вигляді цифри зі знаком "+" чи "-" (як правий верхній індекс). Наприклад, запис  $3^+$  означає, що  $m_l=3$ ,  $m_s=+1/2$ , а запис  $-1^-$  означає, що для електрона, що розглядається,  $m_l=-1$  і  $m_s=-1/2$ . Скористуємося таким принципом для побудови таблиці всіх можливих мікростанів  $f^2$  – конфігурацій (табл. 2).

Перший рядок табл. 2 відповідає величині  $M_L=6$ . Таке значення можна одержати лише одним способом: обидва електрони містяться на орбіталі з  $m_l=3$ , причому, відповідно до принципу Паулі, їхні спіни спарені.

Таблиця 2

Можливі мікростани для іона  $f^2$

$M_S$ $M_L$	+1 ( $\uparrow\uparrow$ )	0 ( $\uparrow\downarrow$ )	-1 ( $\downarrow\downarrow$ )
6	немає варіанту	( $3^+, 3^-$ )	немає варіанту
5	$[3^+, 2^+]$	( $3^+, 2^-$ ); $[3^-, 2^+]$	$[3^-, 2^-]$
4	$[3^+, 1^+]$	$[3^+, 1^-]$ ; " $3^-, 1^{++}$ "; ( $2^+, 2^-$ )	$[3^-, 1^-]$
3	$[3^+, 0^+]$ ; { $2^+, 1^+$ }	( $3^+, 0^-$ ); $[3^-, 0^+]$ " $2^+, 1^{--}$ "; { $2^-, 1^+$ }	$[3^-, 0^-]$ ; { $2^-, 1^-$ }
2	$[3^+, -1^+]$ ; { $2^+, 0^+$ }	( $1^+, 1^-$ ); $[3^+, -1^-]$ ; " $3^-, -1^{++}$ "; { $2^+, 0^-$ }; / $2^-, 0^+$ /	$[3^-, -1^-]$ ; { $2^-, 0^-$ }
1	$[3^+, -2^+]$ ; { $2^+, -1^+$ }; " $1^+, 0^{++}$ "	$[3^+, -2^-]$ ; ( $3^-, -2^-$ ); " $2^+, -1^{--}$ "; " $2^-, -1^{++}$ "; { $1^+, 0^-$ }; / $1^-, 0^+$ /	$[3^-, -2^-]$ ; { $2^-, -1^-$ }; " $1^-, 0^{--}$ "
0	$[3^+, -3^+]$ ; { $2^+, -2^+$ }; " $1^+, -1^{++}$ "	$[3^+, -3^-]$ ; ( $3^-, -3^-$ ); " $2^+, -2^{--}$ "; { $2^-, -2^+$ }; " $1^+, -1^{--}$ "; / $1^-, -1^+$ ;/ $0^-, -0^+$	$[3^-, -2^-]$ ; { $2^-, -1^-$ }; " $1^-, -1^{--}$ "
-1	$[-3^+, 2^+]$ ; { $-2^+, 1^+$ }; " $-1^+, 0^{++}$ "	$[-3^+, 2^-]$ ; ( $-3^-, 2^+$ ); " $-2^+, 1^{--}$ "; " $-2^-, 1^{++}$ "; { $-1^+, 0^-$ }; / $-1^-, 0^+$ /	$[-3^-, 2^-]$ ; { $-2^-, 1^-$ }; " $-1^-, 0^{--}$ "
-2	$[-3^+, 1^+]$ ; { $-2^+, 0^+$ }	( $-1^+, -1^-$ ); $[-3^+, 1^-]$ ; " $-3^-, 1^{++}$ "; { $-2^+, 0^-$ }; / $-2^-, 0^+$ /	$[-3^-, 1^-]$ ; { $-2^-, 0^-$ }
-3	$[-3^+, 0^+]$ ; { $-2^+, -1^+$ }	( $-3^+, 0^-$ ); $[-3^-, 0^+]$ " $-2^+, -1^{--}$ "; { $-2^-, -1^+$ }	$[-3^-, 0^-]$ ; { $-2^-, -1^-$ }
-4	$[-3^+, -1^+]$	$[-3^+, -1^-]$ ; " $-3^-, -1^{++}$ "; ( $-2^+, -2^-$ )	$[-3^-, -1^-]$
-5	$[-3^+, -2^+]$	( $-3^+, -2^-$ ); $[-3^-, -2^-]$	$[-3^-, -2^-]$
-6	немає варіанту	( $-3^+, -3^-$ )	немає варіанту

Цей мікростан у табл. 2 позначено як  $(3^+, 3^-)$  і розміщено у стовпчику  $M_S = 0$  ( $\uparrow\downarrow$ ).

Для  $M_L=5$  (другий рядок табл. 2) можливі вже 4 мікростани:  $3^+, 2^+$  ( $M_S = +1$ )  $3^+, 2^-$ ;  $3^-, 2^+$  ( $M_S = 0$ ) і  $3^-, 2^-$  ( $M_S = -1$ ).

Продовжуючи таким чином заповнення табл. 2, для  $M_L=3$  ми одержимо вже 8 мікростанів, для  $M_L=2$  – 9 мікростанів, для  $M_L=1$  – 12 мікростанів і для  $M_L=0$  – 13 мікростанів.

Нижню частину табл. 2 із негативними значеннями  $M_L$  одержано множенням мікростанів, отриманих для позитивних значень  $M_L$ , на  $-1$ .

Підрахувавши загальну кількість одержаних таким чином мікростанів, остаточно приходимо до висновку, що можливі 91 варіант розташування двох електронів на семи  $f$ -орбіталах.

Із них 33 мікростан створює основний терм  $^3H$ . Ці мікростани в табл. 2 позначені у квадратних дужках [ ]. Мікростани обираються в цьому випадку довільно – по три (в клітинках із  $M_S = +1, 0, -1$ ) у кожній із 11 рядків ( $M_L = +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4, -5$ ), відповідно (всього:  $3 \cdot 11 = 33$ ).

Решта 58 (тобто 91–33) мікростанів утворюють терми збуджених станів. Спробуємо визначити які саме.

Найвищому значенню  $M_L=6$  відповідає терм  $^1I$  ( $L=6, S=0$ ). Вродженість цього терму  $(2 \cdot 6 + 1) \cdot (2 \cdot 0 + 1) = 13$ . Ці довільно обрані мікростани позначені в табл. 2 у круглих дужках ( ) – у стовпчику  $M_S = 0$  ( $\uparrow\downarrow$ ). Таким чином, залишилося класифікувати  $(58 - 13) = 45$  мікростанів.

Далі ми бачимо, що в рядку з  $M_L = +4$  на перетині із стовпчиком  $M_S = 0$  ( $\uparrow\downarrow$ ) є мікростан, який не віднесено до  $^3H$  чи  $^1I$  термів. Оскільки для згаданого мікростану  $L=4$  та  $S=0$ , то він належить до терму  $^1G$ . Цьому терму відповідає 9 мікростанів –  $(2 \cdot 4 + 1) \cdot (2 \cdot 0 + 1) = 9$ . У таблиці позначені як " ". Залишились невіднесеними  $(45 - 9) = 36$  мікростанів.

Серед них є мікростан з  $L = +3$  і  $S = +1$  (рядок із  $M_L = +3$ , стовпчик  $M_S = +1$ ), що належить терму  $^3F$  (його вродженість –  $(2 \cdot 3 + 1) \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 21$ ). Ці двадцять один мікростани позначені фігурними дужками { }. Залишились не віднесеними  $(36 - 21) = 15$  мікростанів.

У рядку з  $M_L=+2$  на перетині зі стовпчиком  $M_S = 0$  ( $\uparrow\downarrow$ ) є мікростан, який ще не віднесено. Для нього  $L = +1$  і  $S = +1$ , тобто він стосується терму  ${}^1D$  із виродженістю  $-(2 \cdot 2 + 1) \cdot (2 \cdot 0 + 1) = 5$ . Позначимо інші мікростани, що належать до цього терму як / / . Тепер не віднесено  $(15 - 5) = 10$  мікростанів.

Оскільки серед них є мікростан із  $L = +1$  і  $S = +1$  (рядок із  $M_L=+1$ , стовпчик  $M_S = +1$ ), що належать терму  ${}^3P$  (його виродженість  $-(2 \cdot 1 + 1) \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 9$ ). Дев'ять мікростанів терму  ${}^3P$  позначені як " ". І, нарешті, один мікростан у центрі таблиці, позначений як  $0^+, 0^-$  може належати лише терму  ${}^1S$ , для якого  $L = 0$  і  $S = 0$ .

Таким чином, ми прийшли до висновку, що 91 мікростан, які включають усі можливі варіанти розподілу двох електронів за семи  $f$ -орбіталами, можуть згрупуватися в сім термів (енергетичних рівнів): три триплетні:  ${}^3H(33)$ ,  ${}^3F(21)$ ,  ${}^3P(9)$  і чотири синглетні:  ${}^1I(13)$ ,  ${}^1G(9)$ ,  ${}^1D(5)$ ,  ${}^1S(1)$ . У дужках вказано виродженість (кількість мікростанів) кожного терму.

Із використанням запропонованого методу підрахунку мікростанів можна визначити терми для всіх іонів конфігурації  $f^n$  (у табл. 3 наведено кількість мікростанів, кількість термів та енергетичних рівнів).

Причому, конфігурацію  $f^n$  можна розглядати як еквівалентну конфігурації  $f^{14-n}$ . Наприклад, підрівень  $f^{13}$  можна собі уявити як підрівень  $f^4$  із позитроном, здатним анігілювати з будь-яким із 14 електронів.

У межах такого підходу ("дірковий формалізм") можна вважати еквівалентними такі конфігурації:  $f^1 \approx f^{13}$ ;  $f^2 \approx f^{12}$ ;  $f^3 \approx f^{11}$ ;  $f^4 \approx f^{10}$ ;  $f^5 \approx f^9$ ;  $f^6 \approx f^8$ .

Для визначення відносної енергії термів можна скористатися правилами Хунда.

**1. Для цієї електронної конфігурації нижчу енергію матиме терм із максимальною мультиплетністю.**

Адже, для нашого прикладу конфігурації  $f^2$  нижчу енергію повинен мати або терм  ${}^3H$ ,  ${}^3F$  або  ${}^3P$ .

Вибір між ними дозволяє зробити друге правило Хунда:

**2. Для термів з однаковою мультиплетністю нижчу енергію матиме терм із більшим значенням орбітального кутового моменту  $L$ .**

Таким чином, за згаданими правилами Хунда термом основного стану конфігурації  $f^2$  є  ${}^3H$  (для нього  $L = 5$ , що більше ніж  $L = 3$  для терму  ${}^3F$  і  $L = 1$  для терму  ${}^3P$ ).

Таблиця 3

Електронні властивості вільних іонів Ln(III) (конфігурації  $f^n$ )

$n$	Кількість мікростанів	Кількість термів	Кількість енергетичних рівнів	Терм основного стану (для $f^n$ і $f^{14-n}$ відповідно)
$f^0, f^{14}$	1	1	1	$^1S_0$
$f^1, f^{13}$	14	1	2	$^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$
$f^2, f^{12}$	91	7	13	$^3H_4, ^3H_6$
$f^3, f^{11}$	364	17	41	$^4I_{9/2}, ^4I_{15/2}$
$f^4, f^{10}$	1001	47	107	$^5I_4, ^5I_8$
$f^5, f^9$	2002	73	198	$^6H_{5/2}, ^6H_{15/2}$
$f^6, f^8$	3003	119	295	$^7F_0, ^7F_6$
$f^7$	3432	119	327	$^8S_{7/2}$

На жаль, друге правило Хунда правильно прогнозує лише терм основного стану.

Так, для  $f^2$ -конфігурації на підставі правил Хунда можна запропонувати такий порядок термів по енергії:

$$^3H < ^3F < ^3P < ^1I < ^1G < ^1D < ^1S$$

Однак, експериментально одержаний порядок термів (наприклад, для ізованого  $\text{Pr}^{3+}$  іона) має такий вигляд:

$$^3H < ^3F < ^1G < ^1D < ^3P < ^1I < ^1S$$

Потрібно зауважити, що пояснюється тим, що часом виграш в енергії при заселенні орбіталей із високим орбітальним кутовим моментом є більшим, ніж від реалізації максимальної мультиплетності.

## 4.2. Розщеплення термів під впливом спіно-орбітальної взаємодії

Взаємодія спінового й орбітального кутового моментів електрона, так звана спіно-орбітальна взаємодія може призвести до розщеплення термів.

При розгляді ефекту розщеплення термів в основному використовують дві схеми.

1. Схема  $j-j$ -взаємодії застосовується тоді, коли енергія спіно-орбітальної взаємодії за величиною більша за енергію електрон-електронного відштовхування. Згідно з цією схемою вектор спінового

магнітного моменту окремого електрона взаємодіє з його орбітальним моментом з утворенням сумарного вектора повної кількості руху електрона  $j$ . Вектори  $j$  усіх електронів підсумовуються й утворюють вектор  $J$  – вектор повного кутового моменту атома чи іона. Ця схема застосовується в основному для важких атомів. Вони характеризуються великими радіусами атомів; збільшення середньої відстані електрон-електрон, що призводить до суттєвого зменшення енергії електрон-електронного відштовхування. Тому найважливішими для цих елементів стають відносні орієнтації спінового й кутового орбітального моментів кожного електрона. Терми важких атомів класифікують на основі значень повного кутового моменту  $J$  кожного електрона.

2. Схема взаємодії Рассела – Саундерса, чи схема  $L \cdot S$  – взаємодії застосовується тоді, коли енергія електрон-електронного відштовхування вища, ніж енергія спін-орбітальної взаємодії. Ця схема може бути придатною для легких атомів і  $3d$ -елементів. Вона є частково придатною і для інтерпретації результатів спектральних досліджень сполук лантаноїдів.

Квантове число  $J$  може набувати послідовних цілочислових значень в інтервалі абсолютних величин від  $|L-S|$  до  $|L+S|$ :

$$J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, |L+S|-1, |L+S|$$

Якщо підоболонка заповнена менше, ніж наполовину, то терму основного стану відповідає мінімальне значення  $J$ . Якщо підоболонка заповнена більше, ніж наполовину, то терму основного стану відповідає максимальне значення  $J$ .

Якщо підоболонка заповнена рівно наполовину, то це означає, що  $L = 0$  та існує лише одне значення  $J = |S|$ . Значення  $J$  вказують як нижній правий індекс при символі терму. Наприклад, визначимо терм основного стану іона неодиму  $Nd^{3+}$ . У цьому випадку незавершеним є  $4f$ -підрівень: цифра над клітинкою

+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
↑	↑	↑				

Визначаємо сумарне орбітальне квантове число  $L = 1 \cdot (+3) + 1 \cdot (+2) + 1 \cdot (+1) = 6$ , що відповідає терму  $L$ . Три неспарених електрони визначають сумарний спін  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ . Мультиплетність терму:  $2S+1 = 2 \cdot (\frac{3}{2}) + 1 = 4$ .

Величина  $J$  змінюється в межах від  $|6-(\frac{3}{2})|$  до  $|6+(\frac{3}{2})|$ , чи  $J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$ . Підрівень заповнений менше, ніж наполовину, тому обираємо  $J = 9/2$ . Таким чином, терм основного стану іона  $Nd^{3+}$ :  ${}^4I_{9/2}$ .

Енергію спін-орбітальної взаємодії описують за допомогою двох параметрів:  $\xi$  і  $\lambda$ . Параметр  $\xi$  є мірою енергії взаємодії спінового й орбітального кутових моментів окремого електрона в цьому мікростані та характеризує цей мікростан, а не терм загалом.

$$\xi = \frac{Z_{\text{эф}} \cdot e^2}{2m^2 c^2} \langle r^{-3} \rangle \quad (4),$$

де  $r$  – середня величина радіусу,  $m$  – маса електрона,  $c$  – швидкість світла,

$Z_{\text{эф}}$  – ефективний заряд ядра.

Для описання спін-орбітальної взаємодії терму загалом використовується параметр  $\lambda$ . Він пов'язаний із параметром  $\xi$  таким співвідношенням:  $\lambda = \pm \xi / 2S$ .

Параметр  $\lambda$  набуває позитивні значення, якщо підрівень заповнений менше, ніж наполовину, і негативні значення, коли підрівень заповнений більше, ніж наполовину (див. табл. 4).

**Таблиця 4**

**Значення параметру  $\lambda$  (см<sup>-1</sup>) для деяких Ln<sup>3+</sup> – іонів в основному стані**

Іон	Конфігурація	Основний терм	$\lambda$ (см <sup>-1</sup> )
Ce <sup>3+</sup>	$f^1$	$^2F_{5/2}$	625
Pr <sup>3+</sup>	$f^2$	$^3H_4$	370
Nd <sup>3+</sup>	$f^3$	$^4I_{9/2}$	295
Sm <sup>3+</sup>	$f^5$	$^6H_{5/2}$	231
Eu <sup>3+</sup>	$f^6$	$^7F_0$	221
Gd <sup>3+</sup>	$f^7$	$^8S_{7/2}$	0
Tb <sup>3+</sup>	$f^8$	$^7F_6$	-285
Dy <sup>3+</sup>	$f^9$	$^6H_{15/2}$	-386
Ho <sup>3+</sup>	$f^{10}$	$^5I_8$	-535
Er <sup>3+</sup>	$f^{11}$	$^4I_{15/2}$	-793
Tm <sup>3+</sup>	$f^{12}$	$^3H_6$	-1314
Yb <sup>3+</sup>	$f^{13}$	$^2F_{7/2}$	-2870

Внесок енергії спін-орбітальної взаємодії  $\Delta E_{\text{с-ор}}$  в енергію будь-якого терму в одиницях  $\lambda$  можна легко розрахувати за рівнянням:

$$E_{\text{с-ор}} = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (5)$$



А різницю енергій в одиницях  $\lambda$  двох сусідніх підрівнів одного терму (із значеннями  $J$  і  $J+1$ ), обумовлену спін-орбітальною взаємодією, можна порахувати за формулою:

$$\Delta E_{J,J+1} = \lambda (J+1) \quad (6)$$

Як приклад визначимо розщеплення терму  ${}^7F$  (терм основного стану  $\text{Eu}^{3+}$ -іона) під впливом спін-орбітальної взаємодії.

Оскільки для нашого випадку  $L=3$ , а  $S=3$ , то квантове число  $J$  може набувати значення від  $|3-3|$  до  $|3+3|$ , чи  $J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ . Підрівень заповнений менше, ніж наполовину, тому нижчу енергію матиме терм  ${}^7F_0$ . Визначимо внесок від спін-орбітальної взаємодії ( $E_{c-ор}$ ) в енергію терму  ${}^7F$  для підрівня  ${}^7F_0$ . Скористуємося формулою (5):

$$E_{c-ор}({}^7F_0) = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [0(0+1) - 3(3+1) - 3(3+1)] = -12\lambda$$

Аналогічно можна розрахувати  $E_{c-ор}$  і для інших значень  $J$ :

$$E_{c-ор}({}^7F_1) = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [1(1+1) - 3(3+1) - 3(3+1)] = -11\lambda$$

$$E_{c-ор}({}^7F_2) = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [2(2+1) - 3(3+1) - 3(3+1)] = -9\lambda$$

$$E_{c-ор}({}^7F_3) = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [3(3+1) - 3(3+1) - 3(3+1)] = -6\lambda$$

$$E_{c-ор}({}^7F_4) = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [4(4+1) - 3(3+1) - 3(3+1)] = -2\lambda$$

$$E_{c-ор}({}^7F_5) = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [5(5+1) - 3(3+1) - 3(3+1)] = +3\lambda$$

$$E_{c-ор}({}^7F_6) = \frac{1}{2} \cdot \lambda \cdot [6(6+1) - 3(3+1) - 3(3+1)] = +9\lambda$$

Внесок спін-орбітальної взаємодії в енергію термів  ${}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4, {}^7F_5$  і  ${}^7F_6$  можна було б розрахувати простіше – за формулою (6). Наприклад, різниця енергій в одиницях  $\lambda$  для  ${}^7F_0$  і  ${}^7F_1$  складає:  $\Delta E_{0,1} = \lambda \cdot (0+1) = \lambda$ .

Зараз ми знаємо, що внесок спін-орбітальної взаємодії в енергію терму  ${}^7F_0$  складає  $-12\lambda$  і відстань до наступного по енергії стану дорівнює  $\lambda$ . Таким чином одержуємо для  ${}^7F_1$ :  $-12\lambda + \lambda = -11\lambda$  (як і було розраховано раніше за "розгорненою" формулою).

$$\text{Для } {}^7F_2: \Delta E_{1,2} = \lambda (1+1) = 2\lambda; \quad {}^7F_2: -11\lambda + 2\lambda = -9\lambda$$

$$\text{Для } {}^7F_3: \Delta E_{2,3} = \lambda \cdot (2+1) = 3\lambda; \quad {}^7F_3: -9\lambda + 3\lambda = -6\lambda$$

$$\text{Для } {}^7F_4: \Delta E_{3,4} = \lambda (3+1) = 4\lambda; \quad {}^7F_4: -6\lambda + 4\lambda = -2\lambda$$

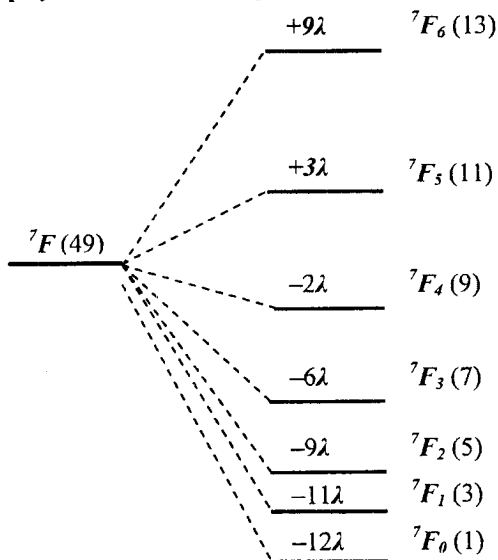
$$\text{Для } {}^7F_5: \Delta E_{4,5} = \lambda \cdot (4+1) = 5\lambda; \quad {}^7F_5: -2\lambda + 5\lambda = +3\lambda$$

$$\text{Для } {}^7F_6: \Delta E_{5,6} = \lambda \cdot (5+1) = 6\lambda; \quad {}^7F_6: +3\lambda + 6\lambda = +9\lambda$$

Виродженість кожного стану визначається цілочисельними значеннями  $M_J$ , які змінюються від  $-J$  до  $+J$ . Число вироджених станів можна визначити й за формулою  $(2 \cdot J + 1)$ . Наприклад, для терму  ${}^7F_2$ :  $M_J = -2, -1, 0, +1, +2$  (5 еквівалентних по енергії мікростанів), чи виродженість  $(2 \cdot J + 1) = (2 \cdot 2 + 1) = 5$ . Відповідно, для

${}^7F_3: (2 \cdot J+1) = (2 \cdot 3+1) = 7$  і т. п. (Загальне число мікростанів  $1+3+5+7+9+11+13=49$  відповідає виродженості терму  ${}^7F$  без урахування спин-орбітальної взаємодії:  $(2L+1) \cdot (2S+1) = (2 \cdot 3+1) \cdot (2 \cdot 3+1) = 49$ ). Потрібно зазначити, що розщеплення терму під дією спин-орбітальної взаємодії відбувається таким чином, що його енергетичний центр тяжіння не зміщується (тобто середня енергія при цьому не змінюється). Це легко показати на нашому прикладі. Для цього достатньо просумувати добутки виродженості кожного стану на його енергію:

$\Sigma E_{с-ор}({}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4, {}^7F_5, {}^7F_6) = (-12\lambda \cdot 1) + (-11\lambda \cdot 3) + (-9\lambda \cdot 5) + (-6\lambda \cdot 7) + (-2\lambda \cdot 9) + (+3\lambda \cdot 11) + (+9\lambda \cdot 13) = 0$ , тобто центр тяжіння терму не змістився. Ці розрахунки проілюстровано на рис. 1.



**Рис. 1.** Розщеплення терму  ${}^7F$  на сім підрівнів за рахунок спин-орбітальної взаємодії (в дужках наведено виродженість термів)

Без урахування електрон-електронних і спин-орбітальних взаємодій усі мікростани мають однакову енергію. Таку ситуацію можна змодельовати, якщо розташувати на  $f$ -підрівні лише один електрон.

## 5. СПЕЦИФІКА СПЕКТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ

Як уже згадувалось, пряме збудження іонів лантаноїдів є малоефективним через малі коефіцієнти поглинання для заборонених  $f-f$ -переходів. Тому для практичного застосування люмінесценції лантаноїдів використовують підхід непрямого збудження, так званої сенсibiliзації (підвищення чутливості до світла) або ж "ефекту антени". Цей ефект реалізується в координаційних сполуках, де ліганд виступає сенсibiliзатором люмінесценції іона лантаноїду. Крім того, такі ліганди часто стерично екранують іони  $\text{Ln}^{3+}$  від молекул води (чи інших молекул розчинників – гасників люмінесценції), зменшуючи ймовірність безвипромінювальної релаксації. Люмінесценція саме іона металу (так звана металоцентрована люмінесценція), а не органічного ліганду, є особливістю координаційних сполук лантаноїдів. У такому випадку характер спектра люмінесценції сполуки загалом визначається переважно структурою електронних рівнів іона лантаноїду, а деякі інші параметри залежать від природи лігандів. Основний стан іонів  $\text{Ln}^{3+}$ , який можна записати як  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n=0-14$ ) ( $[\text{Xe}]$  – електронна конфігурація інертного газу ксенону) за енергією суттєво відрізняється від конфігурації  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$  (різниця в енергіях  $\Delta E > 32000 \text{ cm}^{-1}$ ).  $4f$ -орбіталі ефективно екрановані "ксеноновим ядром" (54 електрони), зокрема  $5s^25p^6$  підрівнями, що фактично робить  $4f$ -орбіталі "внутрішніми".

Тризарядні іони лантаноїдів ( $\text{Ln}^{3+}$ ) можуть проявляти три типи переходів:

1. Дозволені правилами заборони переходи, пов'язані з перенесенням заряду або з ліганду на метал – **LMCT** (ligand-to-metal charge transfer), або з металу на ліганд – **MLCT** (metal-to-ligand charge transfer). Енергія цих переходів є досить високою (біля  $40000 \text{ cm}^{-1}$ ). Для деяких сполук лантаноїдів(III), які достатньо

легко відновлюються до ступеня окиснення +2 (Sm(III), Eu(III), Tm(III), Yb(III)), або окиснюються до +4 (Pr(III), Tb(III)) широкі смуги, що відповідають згаданим переходам, можуть спостерігатися і при  $30000\text{ см}^{-1}$ .

2.  $f-d$  переходи (теж дозволені), енергія яких дуже залежить від оточення іона лантаноїду, оскільки  $5d$  орбіталі є зовнішніми й безпосередньо взаємодіють з орбіталами ліганду. Енергія цих переходів теж зазвичай є високою ( $> 40000\text{ см}^{-1}$ ).

3. Заборонені  $f-f$ -переходи, які характеризуються малими молярними коефіцієнтами екстинкції (поглинання) ( $\epsilon < 10\text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) і високими значеннями часу життя, що мають порядок мілісекунд.  $f-f$ -переходи стають частково дозволеними як електрон-дипольні переходи завдяки змішуванню конфігурацій протилежної парності, таких як  $4f^{n-1} 5d^1$  конфігурація, і як магнітно-дипольні переходи. Оскільки  $4f$  орбіталі екрановані від зовнішнього впливу  $5p^6$  і  $6s^2$  орбіталами, для цих переходів характерні вузькі лінії у спектрах і слабка залежність енергії центру мас електронного переходу від оточення іона. Це забезпечує отримання "чистих" кольорів світла й робить легкою ідентифікацію  $f-f$ -переходів. Діаграму розташування енергетичних рівнів аква-іонів лантаноїдів, пов'язаних із випромінювальними переходами у спектрах люмінесценції, представлено на рис. 3.

Оскільки природа найближчого оточення іонів лантаноїдів слабо впливає на положення їхніх енергетичних рівнів, то фактично цю діаграму можна застосовувати для інтерпретації спектрів будь-яких сполук тризарядних іонів лантаноїдів. Завдяки тому, що в іона  $\text{La}^{3+}$  відсутні  $4f$ -електрони, а в  $\text{Lu}^{3+}$   $4f$ -оболонка повністю заповнена, ці іони не проявляють люмінесцентних властивостей. Більшість інших іонів лантаноїдів можуть проявляти люмінесцентні властивості, хоча одні є сильнішими емітерами (випромінювачами світла), інші – слабшими. Довжини хвиль випромінювання іонів лантаноїдів охоплюють практично весь спектральний діапазон від ультрафіолетового ( $\text{Gd}^{3+}$ ) до видимого ( $\text{Sm}^{3+}$  – оранжевий,  $\text{Eu}^{3+}$  – червоний,  $\text{Tb}^{3+}$  – зелений,  $\text{Dy}^{3+}$  – жовтий,  $\text{Tm}^{3+}$  – синій) і ближнього інфрачервоного ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  і  $\text{Yb}^{3+}$ ).

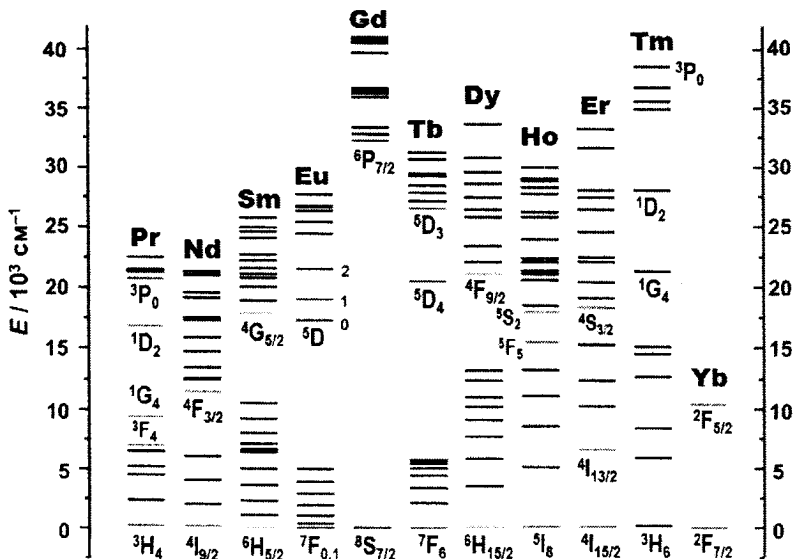


Рис. 3. Діаграма розташування енергетичних рівнів акваіонів лантаноїдів  $\text{Ln}^{3+}$

Середні значення основних люмінесцентних характеристик іонів  $\text{Ln}^{3+}$  наведено в табл. 5.

Процес люмінесценції координаційних сполук лантаноїдів можна розділити на **три основні стадії**: **1** – поглинання світла лігандом завдяки збудженню синглет – синглетних переходів типу  $^1\text{S}_0 - ^1\text{S}_1^*$ ,  $^1\text{S}_0 - ^1\text{S}_2^*$ , **2** – перенесення поглиненої енергії на іон лантаноїду, головним чином, через триплетний стан ліганду (ця стадія, як правило, включає інтеркомбінаційну конверсію  $^1\text{S}_1^* - ^3\text{T}^*$ ), **3** – випромінювання характеристичного світла іоном лантаноїду.

Основні люмінесцентні характеристики іонів Ln<sup>3+</sup>

Ln	Збуджений стан	Основний стан	Фінальний стан	$\lambda$ , нм <sup>a</sup>	Енергетичний зазор $\Delta E_{Ln}$ , см <sup>-1</sup>	$\tau_{рад}$ , мс <sup>a</sup>
Ce	<sup>5</sup> D	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>		300–450		
Pr	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> <sup>3</sup> P <sub>0</sub> <sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub> , <sup>1</sup> G <sub>4</sub> , <sup>3</sup> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> H <sub>5</sub> <sup>3</sup> H <sub>J</sub> (J = 4–6) <sup>3</sup> F <sub>J</sub> (J = 2–4)	1000, 1440, 600, 900 490, 545, 615 640, 700, 725	6940 3910	(0.05 <sup>b</sup> –0.35) (0.003 <sup>b</sup> –0.02)
Nd	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>J</sub> (J = 9/2–15/2)	900, 1060, 1350, 1850	5400	0.42(0.2–0.5)
Sm	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>J</sub> (J = 5/2–13/2) <sup>6</sup> F <sub>J</sub> (J = 1/2–9/2) <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	560, 595, 640, 700, 775 870, 887, 926, 1010, 1150 877	7400	6.26
Eu <sup>r</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>J</sub> (J = 0–6)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820	12300	9.7 (1–11)
Gd	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	315	32100	10.9
Tb	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<sup>7</sup> F <sub>J</sub> (J = 6–0)	490, 540, 580, 620	14800	9.0 (1–9)
Dy	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> <sup>4</sup> F <sub>15/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>J</sub> (J = 15/2–9/2) <sup>6</sup> H <sub>J</sub> (J = 15/2–9/2)	475, 570, 660, 750 455, 540, 615, 695	7850 1000	1.85(0.15– 1.9)3.22
Ho	<sup>3</sup> S <sub>2</sub> <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>5</sup> I <sub>J</sub> (J = 8, 7) <sup>5</sup> I <sub>J</sub> (J = 8, 7)	545, 750 650, 965	3000 2200	0.37 (0.51 <sup>b</sup> ) 0.8 <sup>b</sup>
Er <sup>r</sup>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>J</sub> (J = 15/2, 13/2) <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	545, 850 660 810 1540	3100 2850 2150 6500	0.7 <sup>b</sup> 0.6 <sup>b</sup> 4.5 <sup>b</sup> 0.66 (0.7–12)
Tm	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> <sup>1</sup> G <sub>4</sub> <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub> , <sup>3</sup> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> F <sub>3</sub> , <sup>3</sup> F <sub>2</sub> <sup>3</sup> H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> F <sub>4</sub> , <sup>3</sup> H <sub>5</sub> <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	450, 650, 740, 775 470, 650, 770 800	6650 6250 4300	0.09 1.29 3.6 <sup>b</sup>
Yb	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	980	10250	2.0 (0.5–2.0) <sup>b</sup>

а – значення для акваіонів; б – значення для лантаноїдів, допованих у  $Y_2O_3$  або  $YLiF_4$  (Ho), або  $YAl_3(BO_3)_4$  (Dy); в – значення для комплексів з органічними лігандами: 0.5–1.3 мс, а для твердотільних неорганічних сполук:  $\approx 2$  мс; у дужках наведено діапазони значень, виміряні для різних середовищ; г – може спостерігатися також люмінесценція з інших рівнів: із  $^5D_1$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_3$  – для  $Eu^{3+}$ , і з  $^4D_{5/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ ,  $^2H_{9/2}$  – для  $Er^{3+}$ .

Механізм фотолюмінесценції координаційних сполук лантаноїдів можна пояснити схемою, представленою на рис. 4.

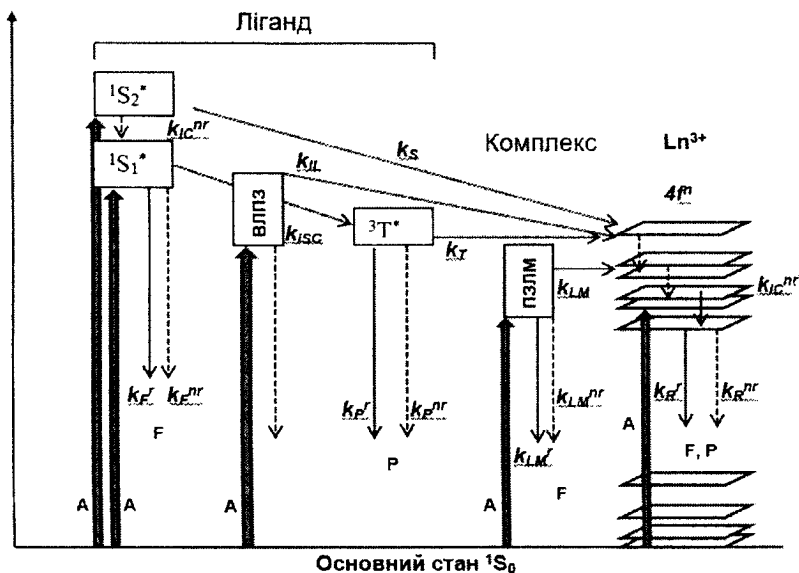


Рис. 4. Схема поглинання, міграції, випромінювання й розсіювання (штрихова лінія) енергії в комплексах лантаноїдів.

$^1S^*$  або  $S$  – синглетні стани,  $^3T^*$  або  $T$  – триплетні стани,

A – поглинання, F – флуоресценція, P – фосфоресценція,

$k$  – константа швидкості ( $r$  = випромінювальний,  $nr$  = безвипромінювальний переходи,  $IC$  – внутрішня конверсія,  $ISC$  – інтеркомбінаційна конверсія, ВЛПЗ (або  $IL$ ) – внутрішньо лігандне перенесення заряду, ПЗЛМ (або  $LM$ ) = перенесення заряду з ліганду на метал)

Перенесення енергії на іон лантаноїду можливе також із синглетного стану ліганду (див. рис. 4), проте цей процес є не ефективним через малий час життя цього стану. Крім зазначеного шляху передачі енергії можуть відбуватися й інші процеси. Наприклад, зі збудженого синглетного стану ліганду  ${}^1S_1^*$  можливий перехід в основний стан шляхом безвипромінювальної дезактивації внаслідок взаємодії лігандів із навколишніми молекулами. Є можливим і випромінювальний процес із переходом між синглетними станами ліганду типу  ${}^1S_1^* \rightarrow {}^1S_0$ , який можна розглядати як флуоресценцію ліганду. Із триплетного рівня ліганду збудження може переноситися на центральний іон лантаноїду, або ж молекула може повернутись в основний стан унаслідок забороненого по спіну переходу  ${}^3T^* \rightarrow {}^1S_0$  (фосфоресценція ліганду).

У принципі, можлива також сенсibilізація люмінесценції лантаноїдів через стани з перенесенням заряду (наприклад, для сполук  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ). При збудженні люмінесценції в інфрачервоній області сенсibilізаторами можуть виступати комплекси іонів інших перехідних металів (наприклад, у випадку біядерних  $3d-4f$  координаційних сполук, що містять крім іона  $3d$ -металу, іони  $Nd^{3+}$  або  $Yb^{3+}$ ).

Таким чином, сенсibilізація іонів лантаноїдів у координаційних сполуках є достатньо складним процесом, що описується рядом констант швидкостей на кожній стадії процесу перенесення енергії (рис. 4). Зазвичай для координаційних сполук лантаноїдів розглядається спрощений шлях міграції енергії  $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow Ln^*$ . Така спрощена схема для координаційних сполук  $Eu^{3+}$  представлена на рис. 5.

У випадку сенсibilізації люмінесценції лантаноїду органічним лігандом – "антоною" загальний квантовий вихід  $Q^L_{Ln}$  можна представити як добуток внутрішнього квантового виходу  $Q^{Ln}_{Ln}$  і загальної ефективності сенсibilізації  $\eta_{sens}$ :

$$Q^L_{Ln} = \eta_{sens} \cdot Q^{Ln}_{Ln} \quad (7)$$

$Q^{Ln}_{Ln}$  – це вихід люмінесценції центрального іона лантаноїду при прямому збудженні  $4f$  орбіталей.



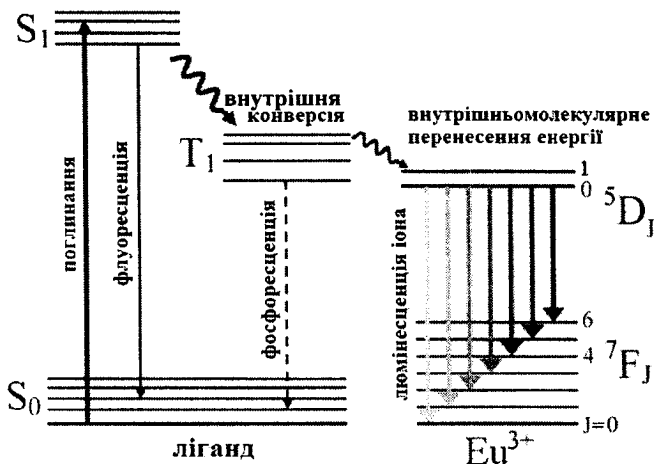


Рис. 5. Спрощена схема механізму люмінесценції координаційних сполук європію (III)

Параметр  $\eta_{sens}$  включає в себе ефективність заселення енергетичних рівнів ліганду й інших енергетичних рівнів, що беруть участь у сенсibiliзації під час збудження (наприклад, стани, обумовлені перенесенням заряду, утворення збудженого  $4f5d$  стану), а також ефективність передачі енергії з таких донорних станів на приймаючі енергетичні рівні іона лантаноїду. Загальна ефективність сенсibiliзації може визначатися з експериментальних значень загального та внутрішнього квантових виходів (рівняння 7), або з величин загального квантового виходу й часів життя люмінесценції (експериментально визначеного  $\tau_{exp}$  і, так званого, випромінювального  $\tau_{rad}$ ):

$$\eta_{sens} = Q^L_{Ln} / Q^{Ln}_{Ln} = Q^L_{Ln} \cdot \tau_{rad} / \tau_{exp} \quad (8)$$

Випромінювальний час життя люмінесценції ( $\tau_{rad}$ ) визначається розрахунками за умови відсутності безвипромінювальних дезактиваційних процесів у координаційній сполуці. Фактично, розрахунки проводять переважно для координаційних сполук європію, оскільки лише для цього іона лантаноїду вони є достатньо простими.

Для сполук європію  $\tau_{rad}$  визначають із їхніх спектрів люмінесценції за формулою:

$$\tau_{rad} = 1 / (A_{MD,0} \cdot n^3 \cdot (I_{tot} / I_{MD})) \quad (9)$$

де  $A_{MD,0}$  – імовірність магнітно-дипольного переходу – ця величина вважається константою ( $A_{MD,0} = 14.65 \text{ c}^{-1}$ ),  $n$  – показник заломлення кристалів (також можна визначити експериментально, але, як правило вважається  $n = 1.5$ ),  $(I_{tot}/I_{MD})$  – відношення загальної інтегрованої люмінесценції іона європію з метастабільного  ${}^5D_0$  терму ( ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ,  $J=0-6$ ) до інтегральної інтенсивності смуги випромінювання, що відповідає магнітно-дипольному переходу ( ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ).

Згідно з формулою (7), ефективність люмінесценції іонів  $\text{Ln}^{3+}$  у складі координаційних сполук залежить від двох складових: ефективності перенесення поглиненої енергії ( $\eta_{sens}$ ) і можливості мінімізації ймовірності безвипромінювальних переходів (збільшення внутрішнього квантового виходу  $Q^{Ln}_{Ln}$ ), які, у свою чергу, залежать від природи іона лантаноїду, типу ліганду, складу комплексу, кількості молекул розчинника, насамперед у внутрішній, а також у зовнішній координаційній сфері комплексу, від температури й ін.

Вплив першої складової ( $\eta_{sens}$ ) на практиці враховують підбором лігандів з оптимальним значенням енергії триплетного рівня  $E_T$ . Останній можна визначити з низькотемпературних спектрів фосфоресценції ізоморфних комплексів  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  чи  $\text{Lu}^{3+}$ . Вважається, що для отримання ефективної люмінесценції оптимальні значення енергетичного зазору між триплетним рівнем лігандів у комплексі й резонансним рівнем лантаноїду ( $\Delta E$ ) мають бути в межах  $2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ . При енергетичному зазорі, що лежить нижче  $1850 \text{ cm}^{-1}$ , зростає ймовірність зворотного трансферу енергії з іона металу на ліганд, що, зрозуміло, призводить до суттєвого зменшення загального виходу люмінесценції  $Q^{Ln}_{Ln}$ . При значенні  $\Delta E$  вищому за вказаний оптимальний діапазон, зростає ймовірність безвипромінювальної релаксації (безвипромінювального розсіювання енергії збудження). Правило відповідності значення  $\Delta E$  енергетичному зазору  $2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ , зазвичай враховується при створенні високоєфективних люмінофорів, проте, на практиці воно далеко не завжди виконується, зважаючи на дуже складний характер процесів міграції енергії в координаційних сполуках лантаноїдів. На кінцевий результат впливає участь у процесах люмінесценції станів із перенесенням заряду, другого та третього збуджених станів ліганду і збуджених станів іона лантаноїду у процесах міграції енергії, відстань між донором та акцептором та ін.

Щодо ймовірності безвипромінювальної дезактивації (або ймовірності гасіння люмінесценції), що є складовою внутрішнього квантового виходу  $Q^{Ln}_{Ln}$  і яка безпосередньо впливає за загальний квантовий вихід  $Q^{Ln}_{Ln}$ , слід зазначити, що найбільше гасіння люмінесцен-

ції спричиняє наявність поблизу центрального іона лантанойду (у внутрішній, або зовнішній координаційній сфері) OH, NH, CH груп, які характеризуються височастотними коливаннями. З огляду на це, одним зі способів мінімізації ймовірності процесу безвипромінювальної релаксації є, наприклад, заміна у складі перелічених груп атома гідрогену на дейтерій (рис. 6). Кількість фононів (квантів коливальної енергії), яку потрібно одночасно згенерувати для безвипромінювальної релаксації збуджених метастабільних термів ( $^5D_0$  у випадку європію та  $^5D_4$  для тербію) при заміні груп OH на OD суттєво зростає, що відповідає зменшенню ймовірності такої релаксації.

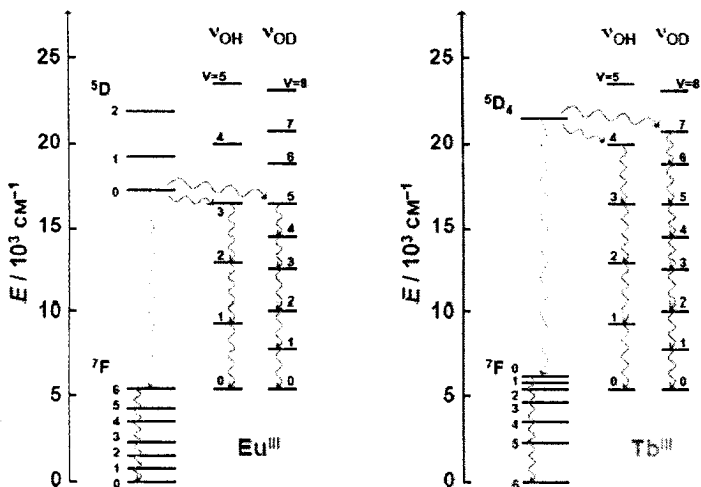


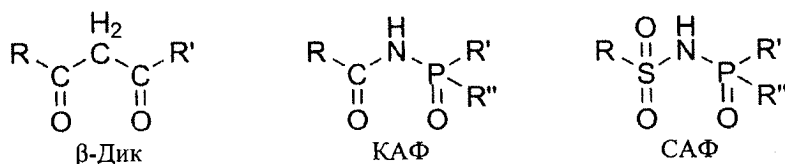
Рис. 6. Енергетична діаграма, що демонструє зменшення ймовірності безвипромінювальної дезактивації іонів Eu(III) і Tb(III) завдяки заміні O-H груп на O-D

А взагалі при синтезі ефективних люмінесцентних координаційних сполук лантанойдів дослідники намагаються зменшити кількість молекул розчинника в координаційній сфері іона металу або повністю їх вилучити.

Енергетичні зазори у структурі іонів  $\text{Eu}^{3+}$  і  $\text{Tb}^{3+}$  є оптимальними для потенційного використання емісії цих іонів при створенні люмінесцентних зондів та електролюмінесцентних матеріалів, чим і пояснюється активне вивчення сполук європію та тербію протягом останніх десятиліть.

## 6. ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ ІЗ ЛІГАНДАМИ КАРБА- ЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО (КАФ) І СУЛЬ- ФОНІЛАМІДОФОСФАТНОГО (САФ) ТИПІВ

Останні десятиріччя активно вивчаються координаційні сполуки на основі гетерозаміщених аналогів бетадикетонів ( $\beta$ -Дик), таких як карбациламідофосфати (КАФ) і сульфониламідофосфати (САФ) (рис. 7).



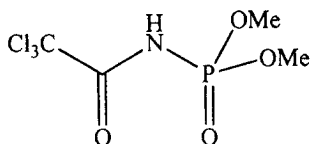
**Рис. 7.** Загальні структурні формули бідентатно-хелатуючих лігандів  $\beta$ -дикетонатного ( $\beta$ -Дик), карбациламідофосфатного (КАФ) і сульфониламідофосфатного (САФ) типів

Із погляду отримання люмінесцентних матеріалів, ліганди такого типу мають ряд переваг над  $\beta$ -дикетонами, зокрема  $C=O$  коливання ( $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ ), присутні в  $\beta$ -дикетонах, частково або повністю заміщені на менш енергетичні коливання  $P=O$  ( $\sim 1250\text{ см}^{-1}$ ) і  $S=O$  ( $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ ); заміщення атома карбону на нітроген у хелатуючому вузлі лігандів усувають високо енергетичні  $C-H$  коливання; а присутня у складі лігандів фосфорильна група дає можливість введення додаткової антени. На відміну від багатьох  $\beta$ -дикетонатів лантаноїдів, амідофосфати утворюють термодинамічно стабільні комплекси, які не руйнуються під дією УФ і навіть синхротронного опромінення.

Порівняно з  $\beta$ -дикетонатами, для комплексів із КАФ і САФ лігандами варто позначити помітно вищі значення часу життя емісії. Для більшості комплексів він є незалежним від температури, що вказує на відсутність залежних від температури безвипромінювальних процесів. Як і у випадку  $\beta$ -дикетонатів, для координаційних сполук на основі КАФ і САФ лігандів характерні різні значення квантових виходів.

## 6.1. Дослідження комплексів лантановідів, що містять диметил-N-(трихлороацетил)амідофосфат

Одним із представників КАФ лігандів, що входять до складу координаційної сфери лантановіду є диметил-N-(трихлороацетил)амідофосфат (*HWo*):



Комплекси на його основі є дуже стійкими сполуками, які можна зберігати на повітрі. Спорідненість цього ліганду до лантановідів є такою високою, що він легко витісняє молекули води з найближчого оточення центрального атома.

На рис. 8 представлено молекулярну будову комплексу  $\text{EuW}_3\text{Dip}_4$ . Координаційне число центрального атома європію дорівнює 8. Координаційний поліедр інтерпретовано як проміжний між додекаедром і двошарковою тригональною призмою. Виявилося, що комплекси європію та тербію мають ідентичну будову.

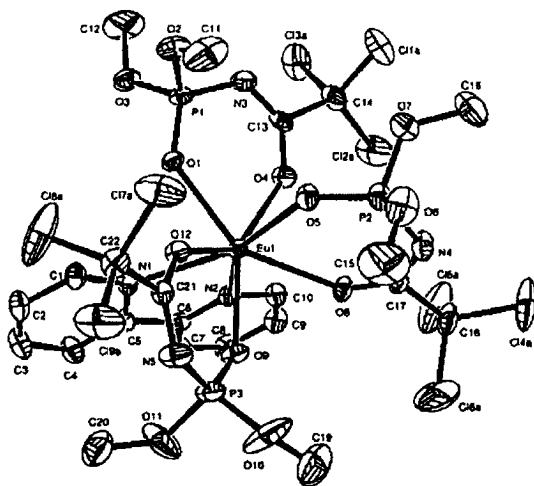


Рис. 8. Молекулярна будова комплексу  $\text{EuW}_3\text{Dip}_4$

Спектри люмінесценції комплексів  $\text{EuWO}_3\text{Dip}$ у і  $\text{TbWO}_3\text{Dip}$ у у твердому стані корелюють із їхніми спектрами поглинання у твердому стані – форма спектра та положення максимуму ( $317 \text{ nm} = 31545 \text{ cm}^{-1}$ ) є практично однаковими (рис. 9 і рис. 10).

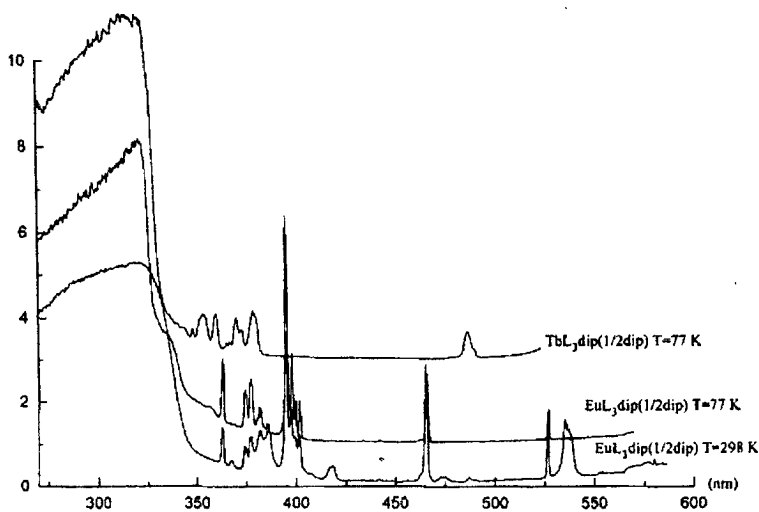


Рис. 9. Спектри збудження люмінесценції  $\text{EuWO}_3\text{Dip}$ у і  $\text{TbWO}_3\text{Dip}$ у при 298K і 77 K

Присутність інтенсивних широких смуг в УФ-області спектра збудження для обох іонів ( $\text{Eu}^{3+}$  і  $\text{Tb}^{3+}$ ), а також кореляція між спектрами поглинання й люмінесценції, вказує на наявність процесу перенесення енергії з ліганду на іон металу. Добре відомо, що кореляція між спектрами поглинання та люмінесценції не завжди спостерігається для зразків сполук, що містять ліганди з інтенсивними смугами поглинання.

Інколи одночасно зі збудженням відбувається поглинання, головним чином у поверхневому шарі, де люмінесценція, як правило, гаситься (поверхнєве гасіння). У такому випадку збудження проявлятиметься лише на краях смуг поглинання. У розглянутих сполуках цей ефект не спостерігався, незважаючи на велике значення коефіцієнту екстинкції  $\text{Dip}$ у.

Ефективність внутрішньомолекулярного перенесення енергії в комплексах лантанюїдів у твердому стані залежить також від процесів релаксації. Паралельним конкуруючим процесом може бути міграція енергії, і, унаслідок цього, зменшення інтенсивності люмінесценції.

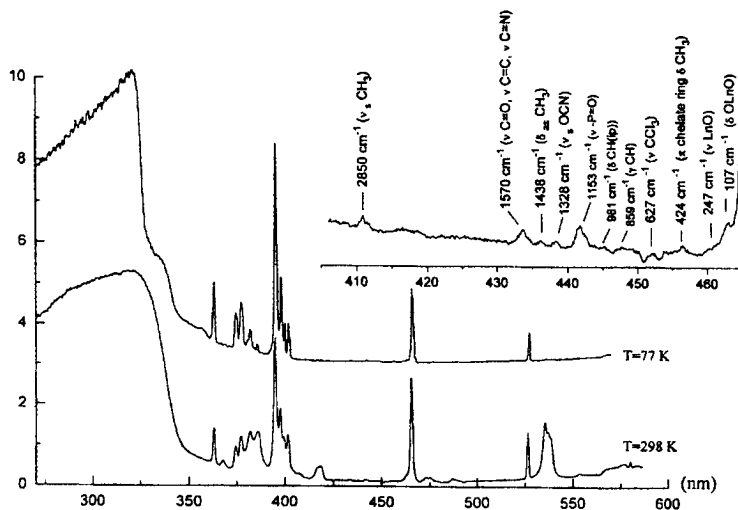


Рис. 10. Спектри збудження люмінесценції  $\text{EuWO}_3\text{Dipy}$  при 298K і 77K

Може виникати зворотне перенесення енергії з іона  $\text{Ln}^{3+}$  до ліганду у триплетному стані або міжмолекулярне перенесення енергії. Усі ці процеси часом дають значний внесок до безвипромінювальних втрат енергії.

В УФ-області спектра збудження при 77 K для сполуки  $\text{Eu(III)}$  спостерігається смуга перенесення заряду. Положення цієї смуги –  $29620 \text{ cm}^{-1}$  (між синглетним і триплетним станами ліганду Dipy) вказує на важливу роль, яку відіграє перехід із перенесенням заряду в загальних процесах перенесення енергії.

Усі інші більш-менш інтенсивні вузькі смуги у спектрах збудження було віднесено до  $f-f$ -переходів в іонах лантанюїдів (рис. 9, 10). У сполуках Європію спостерігаються також переходи з рівня  ${}^7F_1$ , оскільки відстань між основним рівнем  ${}^7F_0$  і першим збудженим рівнем  ${}^7F_1$  є малою. Зниження температури призводить до зменшення заселеності першого збудженого рівня Європію (III) ( ${}^7F_1$ ). Тому переходи з цього

енергетичного рівня зникають при 77 К. На вставці рис. 10 показано слабкі компоненти, які мають коливальну природу. Коливальні спостережені переходи було визначено на основі ІЧ спектрів.

На рис. 11 і 12 представлено спектри люмінесценції комплексів  $\text{EuWO}_3\text{Dipy}$  і  $\text{TbWO}_3\text{Dipy}$  при збудженні ліганду  $\lambda_{\text{ex}} = 317$  нм при 298 і 77 К.

Інтенсивна люмінесценція обох сполук вказує на ефективність перенесення енергії з молекул ліганду на випромінюючі рівні лантанодів. Спектр люмінесценції європію містить п'ять переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) із високою інтенсивністю сигналу за кімнатної температури й температури рідкого азоту. Чітко зареєстрований перехід  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  і висока інтенсивність переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  відносно такої для переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , дають змогу припустити низьку симетрію оточення європію (III) у комплексі.

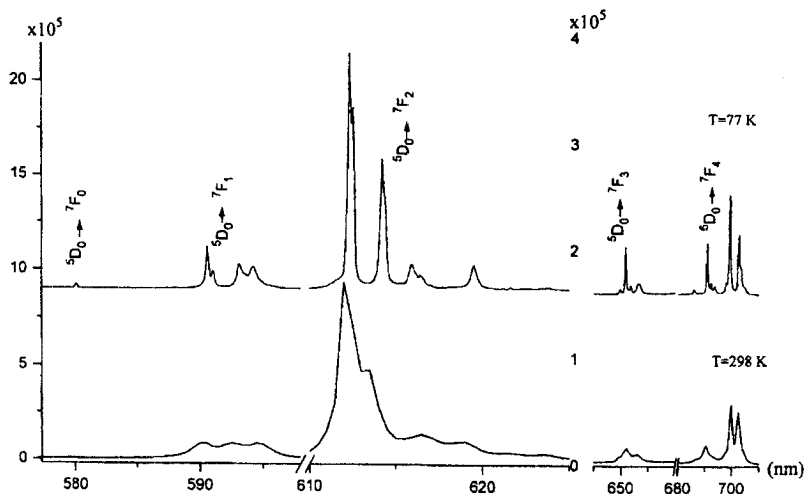


Рис. 11. Спектри люмінесценції комплексу  $\text{EuWO}_3\text{Dipy}$  при 298К і 77 К

Кількість переходів у кристалічному полі у спектрах є близькою до передбаченої правилами відбору для  $\text{Eu(III)}$  в оточенні з симетрією  $C_{2v}$ . У спектрах люмінесценції спостерігається ледве помітне розщеплення деяких компонентів у переходах  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  і  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Поява цих додаткових компонентів може обумовлюватися резонансом коливань, активних у ІЧ і КР-спектрах (рис. 11).



У сполуці тербію спостерігається сильна люмінесценція з довжиною хвилі зеленого світла після збудження в ультрафіолетовій області (317 нм). Усі  $f-f$ -переходи відбуваються з рівня  $^5D_4$  на  $^7F_J$  ( $J=6-0$ ) і спостерігаються за кімнатної температури. При 77 К смуги люмінесценції розщеплюються (рис. 12). Потрібно зазначити, що спектри люмінесценції є складнішими, ніж у випадку европію, оскільки вищі підрівні випромінюючого рівня  $^5D_4$  за температури дослідження можуть брати участь у люмінесценції.

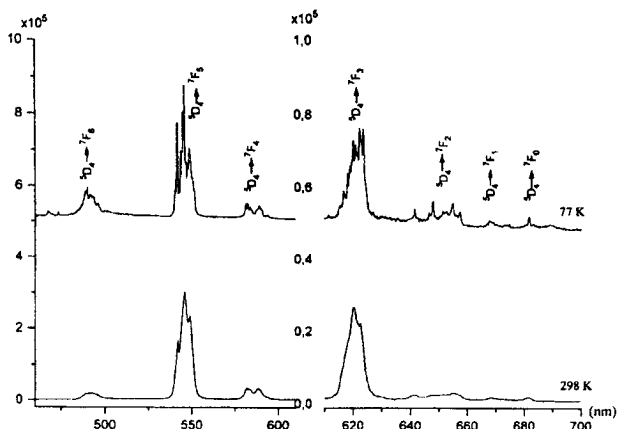


Рис. 12. Спектри люмінесценції комплексу  $TbWO_3D_2O_9$  при 298К і 77 К

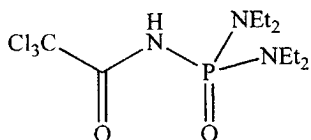
Таким чином, найефективніша люмінесценція спостерігалася при збудженні ліганду, унаслідок ефективного перенесення енергії з ліганду на іон металу. Кореляція спектрів поглинання та збудження обох комплексів також підтверджує наявність цього процесу.

Розглянемо спектри люмінесценції та спектри збудження люмінесценції, записані при 293 і 77 К. З усіх тривалентних іонів лантанодів, як оптичний зонд для вивчення впливу збурень поля ліганду та кристалічного поля на  $4f$ -електронні енергетичні рівні та ймовірності випромінювального переходу, застосовується головним чином  $Eu^{3+}$ . Основний стан –  $^7F_0$  і головний випромінюючий стан  $^5D_0$  є невідродженими. Тому спектри поглинання  $^7F_0 \rightarrow ^5D_J$  і емісійні спектри  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  залишаються простими навіть при низькій симетрії оточення центрального іона. Хоча в деяких спектрах поглинання вищенаведені переходи спостерігаються нечітко, унаслідок накладання смуг поглинання переходу ліганд-метал (перенесення заряду).

Відносні інтенсивності переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  є особливим інтересом для характеристики механізму можливих  $4f-4f$  випромінювальних переходів. Серед таких переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  задовольняє магнітному-дипольному правилу відбору  $\Delta J=0, \pm 1$ . Випромінювання  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$  виявляє електричні й магнітні дипольні властивості, і їхні інтенсивності дуже слабкі та їх важко зареєструвати.

## 6.2. Люмінесценція координаційних сполук лантановідів на основі *N*-[біс(диетиламіно)фосфорил]-2,2,2-трихлороацетаміду

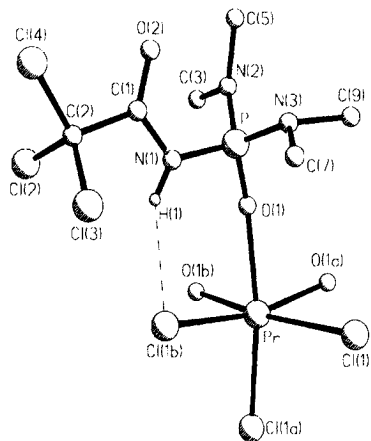
Будова хелатуючого ліганду *N*-[біс(диетиламіно)фосфорил]-2,2,2-трихлороацетаміду (HX) може відобразитися такою структурною формулою:



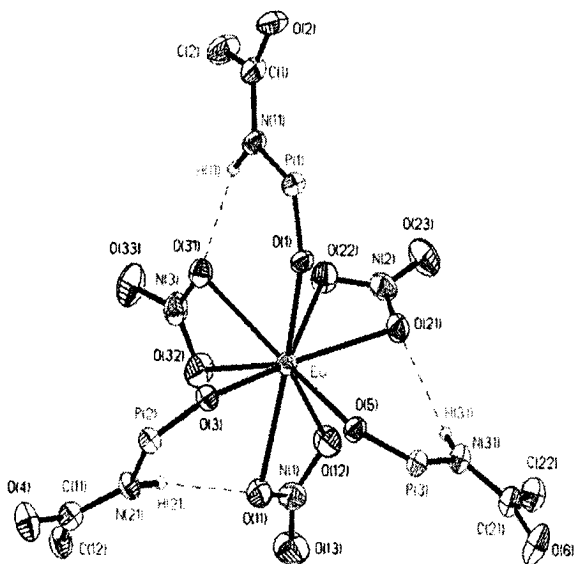
Кислотність NH протону цього ліганду є настільки малою, що він може входити до складу координаційної сфери лантановіду в нейтральній (молекулярній) формі. Фрагмент структури молекули  $\text{Pr}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$  представлено на рис. 13. Будова координаційної сфери празеодиму в молекулі  $\text{Pr}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$  має викривлено – октаедричну конфігурацію. Відштовхування трьох атомів хлору в координаційній сфері призводить до збільшення кутів Cl–Pr–Cl, і відповідно, до зменшення кутів O–Pr–O. При цьому КП має форму фасіального ізомеру. Аналіз компонент Штарка у спектрах люмінесценції й кореляція з кількістю електронних компонент у відповідному переході у спектрах збудження люмінесценції з таким самим значенням  $\Delta J$ , дозволяє приписати координаційному полієдру в аналогічному комплексі європію  $\text{Eu}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$  симетрію  $D_3$ .

На основі спектральних даних цей факт можна інтерпретувати як тригональне викривлення  $O_h$  симетрії. Аналогічна процедура, застосована до спектрів  $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$ , дає симетрію  $C_{2v}$  із сильною деформацією полієдра тришапкової тригональної призми.

Фрагмент молекули  $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$  наведено на рис. 14.



**Рис. 13.** Фрагмент структури  $\text{Pr}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$   
(метильні групи етиламідних замісників на рисунку не показані)



**Рис. 14.** Фрагмент молекули  $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$  (атоми хлору трихлорметильної групи, атоми вуглецю й азоту диметиламідних груп на рисунку не показані)

На рис. 15, 16 і рис. 17, 18 відповідно, наведено спектри люмінесценції та збудження люмінесценції для двох досліджуваних систем.

При порівнянні емісійних спектрів хлоридних і нітратних комплексів із КЧ 6 і КЧ 9 в області 0-0 переходів для кристалу хлоридного комплексу, спостерігається малоінтенсивна смуга. В області смуги 0-1 у спектрі  $\text{Eu}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$  спостерігаються дві компоненти з незначним розщепленням ( $17 \text{ см}^{-1}$ ).

У низькотемпературному спектрі (0-1)  $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$  спостерігаються три добре розділені компоненти (розщеплення  $72 \text{ см}^{-1}$ ). Їхні інтенсивності нижчі, ніж інтенсивності переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  у спектрах обох монокристалів.

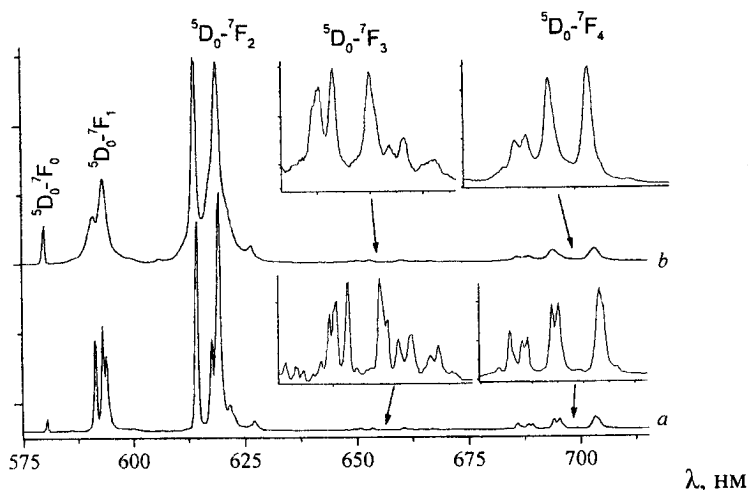


Рис. 15. Спектр люмінесценції сполуки  $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$  *a* – при  $77^\circ\text{K}$ , *b* – за кімнатною температурою

У спектрі хлоридного комплексу спостерігаються дві компоненти, відстань між якими  $219 \text{ см}^{-1}$ , а також відносно інтенсивні компоненти  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ . Було також зафіксовано перехід  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , який має навіть меншу інтенсивність, ніж смуга 0-3. У спектрі нітратного комплексу європію спостерігаємо 4 сильні та 1 слабкий компонент і обернене співвідношення інтенсивностей смуг 0-3 і 0-4.

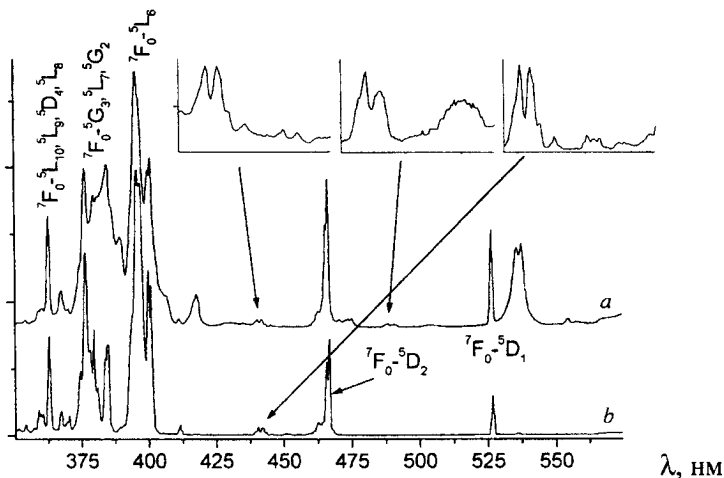


Рис. 16. Спектр збудження люмінесценції сполуки  $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$  (монокристалльний зразок): *a* – при 293°K, *b* – при 77°K

Комплексна структура смуг в області 0–2 переходів і додаткове невелике розщеплення компонентів Штарка  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ( $6 \text{ cm}^{-1}$ ) можуть викликатися ефектом резонансу, включаючи електронно-коливальні компоненти.

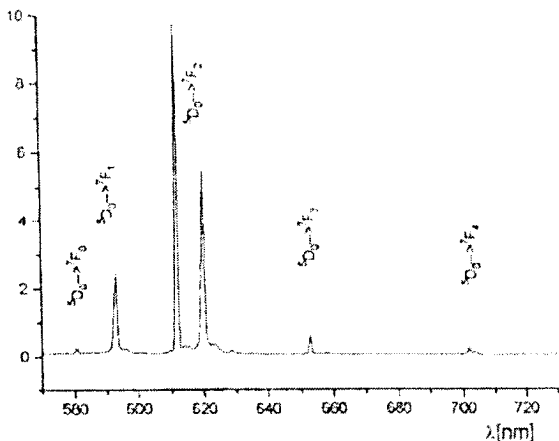


Рис. 17. Спектр люмінесценції сполуки  $\text{Eu}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$  при 77°K



Таблиця 6

Вібронні компоненти в спектрі люмінесценції сполуки  $\text{Eu}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$   
 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  і  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  рівні)

Перехід	Енергія, $\text{cm}^{-1}$	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (від 0-фононної смуги) (1 2 3)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	<u>17226</u> (1)	
	17079	147 $\delta\text{Cl}_{\text{LnCl}}$
	17074	152 $\delta\text{O}_{\text{LnO}}$
	17003	223 $\nu_{\text{Ln-Cl}}$
	16943	283 $\nu_{\text{Ln-O}}$
	16775	450 $\delta\text{OPN}$
	16758	468 $\delta\text{OPN}$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	<u>16883</u>	
	<u>16866</u>	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	<u>16350</u> (2)	897
	16252	974
	16226	
	16218	132 $\delta\text{Cl}_{\text{LnCl}}$
	16189	161 $\delta\text{O}_{\text{LnO}}$
	16149	1077
	<u>16131</u> (3)	
	16085	1141 $\nu_{\text{P=O}}$
	16051	1175 299 $\nu_{\text{Ln-O}}$
	16033	1193 317
	16003	1223 347 $\nu_{\text{LnOP}}$
	15972	159 $\delta\text{O}_{\text{LnO}}$
	15901	230 $\nu_{\text{Ln-Cl}}$
	15798	1428 333 $\nu_{\text{LnOP}}$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	<u>15320</u>	
	<u>15262</u>	
	<u>15204</u>	1146 $\nu_{\text{P=O}}$
	<u>15119</u>	
	14991	1140 $\nu_{\text{P=O}}$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	<u>14281</u>	
	<u>14251</u>	
	<u>14213</u>	
	<u>14190</u>	

Таблиця 7

Вібронні компоненти у спектрі люмінесценції  $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$ 

Перехід	Енергія, $\text{см}^{-1}$	$\Delta E$ ( $\text{см}^{-1}$ ) (від 0-фононної смуги) (1, 2, 3)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	<u>17232</u> (1)	
	17100	132 $\delta_{\text{InO}}$
	17056	176 $\delta_{\text{InO}}$
	17036	196 $\delta_{\text{InO}}$
	17007	226 $\nu_{\text{Ln-O}}(\text{NO}_3)$
	16949	283 $\nu_{\text{Ln-O}}(\text{HL})$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	<u>16899</u>	
	<u>16856</u>	
	<u>16827</u>	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	<u>16266</u> (2)	
	<u>16181</u>	
	<u>16142</u> (3)	
	<u>16071</u>	1161 $\nu_{\text{P=O}}$
	16051	215 $\nu_{\text{Ln-O}}(\text{NO}_3)$
	15982	283 $\nu_{\text{Ln-O}}(\text{HL})$
	15943	1289 $\nu_1(\text{NO}_3)$ 199 $\delta_{\text{InO}}$
	15926	215 $\nu_{\text{Ln-O}}(\text{NO}_3)$
	15634	508 $\delta_{\text{OPN}}$
	15625	517 $\delta_{\text{OPN}}$
	15576	566 $\rho_{\text{PNC}}$
	15564	702 $\nu(\text{NO}_3)$ 578 $\rho_{\text{PNC}}$
	15541	725 $\nu(\text{NO}_3)$
	15444	822 $\nu(\text{NO}_3)$ 698 $\nu(\text{NO}_3)$
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	<u>15376</u>
<u>15308</u>		
15194		1072 $\nu(\text{NO}_3)$
<u>15128</u>		
15102		1040 $\nu(\text{NO}_3)$
<u>15055</u>		1138 $\nu(\text{P=O})$
<u>14995</u>		1147 $\nu(\text{P=O})$
<u>14899</u>		
<u>14863</u>		



Таблиця 8

Вібронні компоненти у спектрі збудження люмінесценції  
 $\text{Eu}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$  ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  і  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ )

Перехід	Енергія, $\text{см}^{-1}$	$\Delta E$ ( $\text{см}^{-1}$ ) (від 0-фонон смуги) ( 1 2 3 )
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	17226 (1)	
	17346	120 $\delta_{\text{OlnO}}$
	17452	226 $\nu_{\text{Ln-Cl}}$
	17512	283 $\nu_{\text{Ln-O}}$
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21390 (2)	
	21505 (3)	
	21575	185 $\delta_{\text{OlnO}}$
	21621	231 $\nu_{\text{Ln-Cl}}$
	21739	349 $\nu_{\text{Ln-O=P}}$ 234 $\nu_{\text{Ln-Cl}}$
	22547	1157 $\nu_{\text{P=O}}$ 1145 $\nu_{\text{P=O}}$

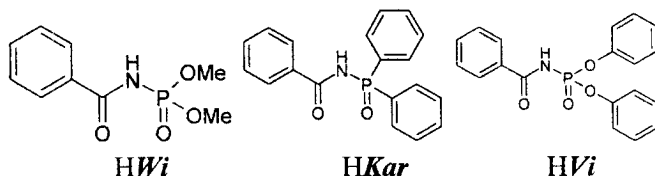
Таблиця 9

Вібронні компоненти в спектрі збудження люмінесценції  
 $\text{Eu}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$  ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  та  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  переходи)

Перехід	Енергія, $\text{см}^{-1}$	$\Delta E$ ( $\text{см}^{-1}$ ) (від 0-фононної смуги) ( 1 2 3 )
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	17226 (1)	
	17430	204 $\nu_{\text{Ln-O}}$
	17930	704 $\nu(\text{NO}_3)$
	18237	811 $\nu(\text{NO}_3)$
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21436 (2)	
	21482 (3)	
	21621	185 $\delta_{\text{OlnO}}$ 139 $\delta_{\text{OlnO}}$
	21715	279 $\nu_{\text{Ln-O}}$ 233 $\nu_{\text{Ln-O}}$
	21953	517 $\delta_{\text{OPN}}$ 471 $\delta_{\text{OPN}}$
	22142	706 $\nu(\text{NO}_3)$
	22178	742 $\nu(\text{NO}_3)$
	22224	742 $\nu(\text{NO}_3)$
	22471	1035 $\nu(\text{NO}_3)$
	22573	1137 $\nu(\text{P=O})$
	22624	1142 $\nu(\text{P=O})$
	22727	1291 $\nu(\text{NO}_3)$
	22962	1526 $\nu(\text{NO}_3)$ 1480 $\nu(\text{NO}_3)$

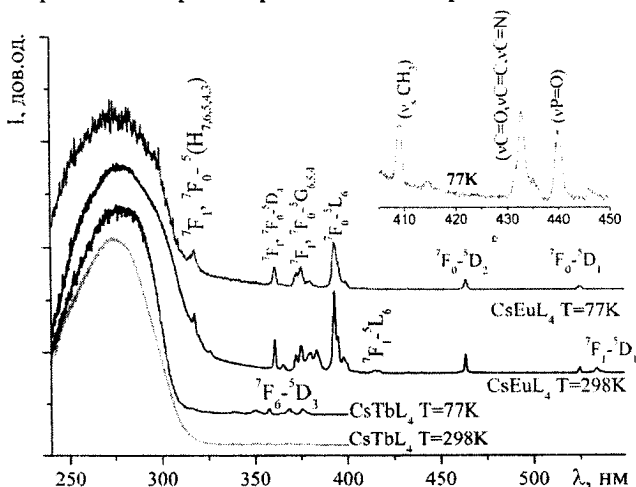
### 6.3. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ ІЗ КАФ ЛІГАНДАМИ, СТВОРЕНИХ НА ОСНОВІ БЕНЗАМІДУ

Будову КАФ лігандів *HWi*, *HKar*, *HVi* представлено на рис. 19.



**Рис.19.** Структурні формули диметил(фенілсульфоніл)-амідофосфату *HWi*, N-(дифенілфосфорил)-бензаміду *HKar*, дифеніл-N-бензоіламідфосфату *HVi*

Спектри збудження люмінесценції кристалічних зразків комплексів європію та тербію представлені на рис. 20.

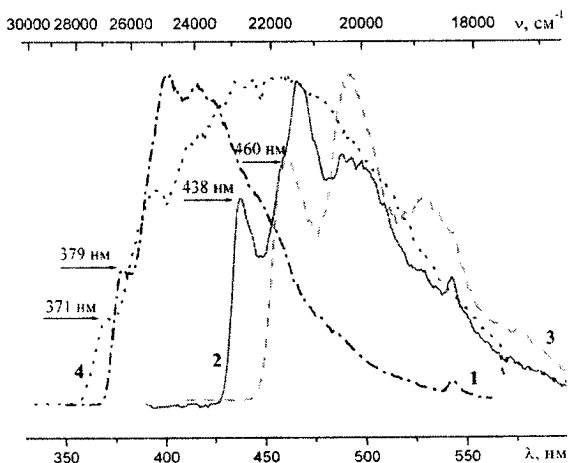


**Рис. 20.** Спектри збудження люмінесценції координаційних сполук  $\text{Cs}[\text{EuWi}_4]$  і  $\text{Cs}[\text{TbWi}_4]$  у кристалічному стані при 298 і 77 К

У всіх спектрах присутня інтенсивна широка смуга поглинання ультрафіолетового світла лігандами (діапазон 230–350 нм), яка свідчить про ефективну сенсibilізацію люмінесценції лантанодів лігандами. Крім смуги поглинання ліганду у спектрах збудження люмінесценції наявні менш інтенсивні дуже вузькі смуги  $f-f$  переходів іонів Eu(III) і Tb(III). Для ряду комплексів складу EuWi<sub>3</sub>Phen, EuWi<sub>3</sub>Dipy, Cs[EuWi<sub>4</sub>], EuVi<sub>3</sub>Phen, EuVi<sub>3</sub>Dipy при 77 К можна розрізнити також слабкі вібронні компоненти, віднесення яких проводили на основі ІЧ спектрів, беручи за нуль-фононну смугу перехід  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ .

Зрозуміло, що у спектрах проявляються насамперед коливання від груп атомів, які формують металоцикли в координаційних сполуках. Для комплексів європію через малу енергетичну різницю між основним ( ${}^7F_0$ ) і першим збудженим ( ${}^7F_1$ ) станами перехід з останнього також спостерігається. Зниження температури призводить до того, що перший збуджений стан стає не заселеним і, як наслідок, смуги, що відповідають цим переходам із  ${}^7F_1$  при 77 К зникають.

Фосфоресценція координаційних сполук гадолінію з наведеними лігандами вивчалась для встановлення енергії триплетних рівнів лігандів у комплексах. Положення триплетного рівня ліганду є одним із визначальних факторів, що впливають на ефективність люмінесценції іона лантаноду у складі координаційної сполуки. Для визначення положення триплетних рівнів лігандів у координаційних сполуках були записані спектри фосфоресценції заморожених при 77 К розчинів комплексів Gd(III) в ацетонітрилі або дихлорметані. Оскільки резонансний рівень іона Gd(III) розташований вище, ніж триплетні рівні всіх відомих лігандів (емісійний рівень іона Gd(III)  ${}^6P_{1/2}$  має енергію 32 224 см<sup>-1</sup>), то передача енергії з ліганду на метал є неможливою. Крім того, наявність важкого атома сприяє внутрішньолігандній інтеркомбінаційній конверсії  $S_1 \rightarrow T_1$  і збільшує ефективність випромінювання із триплетного рівня (ефективність фосфоресценції). Оскільки іон Gd(III) має розмір та електронну структуру, близьку до іонів Eu(III) і Tb(III), ми фактично можемо визначити енергію триплетного стану ліганду у складі аналогічних комплексів європію і тербію.



**Рис. 21.** Спектри фосфоресценції деяких комплексів гадолінію  $\text{NEt}_4[\text{GdVi}_4]$  (1),  $\text{GdVi}_3\text{Dipy}$  (2),  $\text{GdVi}_3\text{Phen}$  (3),  $\text{PPh}_4[\text{GdVi}_4]$  (4)

Енергією нижнього триплетного стану вважається енергія смуги найкоротшої довжини хвилі у спектрі фосфоресценції (рис. 21).

У табл. 10 наведено, визначені на основі спектрів фосфоресценції, положення триплетних рівнів лігандів у складі координаційних сполук, а також різниці енергій  $\Delta E$  між триплетним станом лігандів ( $T_1$ ) і збудженими станами іонів Tb(III) ( $^5D_4$ ) і Eu(III) ( $^5D_0$ ,  $^5D_1$ ). Значення розраховані відносно положення зазначених збуджених рівнів в акваіоні європію та тербію.

Енергетичний зазор  $\Delta E$  є меншим граничного значення, що вважаються оптимальними для ефективного трансферу енергії з ліганду на метал лише для двох комплексів Tb $\text{Kar}_3\text{Phen}$  і Tb $\text{Vi}_3\text{Phen}$ , тому для цих комплексів існує ймовірність зворотного трансферу енергії. Для решти комплексів із додатковими лігандами 1,2-дипіридиллом і 1,10-фенантроліном значення  $\Delta E$  є оптимальним або є близьким до оптимальних значень. Для інших координаційних сполук  $\Delta E$  набуває значень вищих за оптимальний діапазон.

Спектри люмінесценції комплексів європію наведені на рис. 22, 23, 24, 25. Спектри мають вигляд, характерний для переважної більшості комплексів європію – вузькі смуги, що відповідають переходам  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) і  $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-2$ ).

Енергетичні зазори  $\Delta E$  між триплетним рівнем ліганду та збудженими рівнями в комплексах європію ( ${}^5D_{0,1}$ ) і тербію ( ${}^5D_4$ ) ( $\text{см}^{-1}$ )

Комплекс	$E(T_1)$	$\Delta E(T_1-{}^5D_0)$	$\Delta E(T_1-{}^5D_1)$	$\Delta E(T_1-{}^5D_4)$
$\text{Ln}_5\text{Wi}_{10}(\text{OH})_5$	26667	9367	7649	6167
$\text{Cs}[\text{Ln Wi}_4]$	27100	9800	8082	6600
$\text{LnWi}_3\text{Phen}$	22371	5071	3353	1871
$\text{LnWi}_3\text{Dipy}$	22883	5583	3865	2383
$\text{LnKar}_3$	26110	8810	7092	5610
$\text{Ln}(\text{HKar})_3(\text{NO}_3)_3$	26178	8878	7160	5678
$\text{LnKar}_3\text{Phen}$	21552	4252	2534	1052
$\text{LnKar}_3\text{Dipy}$	22883	5583	3865	2383
$\text{LnVi}_3$	26316	9016	7298	5816
$\text{NEt}_4[\text{LnVi}_4]$	26385	9085	7367	5885
$\text{PPh}_4[\text{LnVi}_4]$	26954	9654	7936	6454
$\text{LnVi}_3\text{Phen}$	21739	4439	2721	1239
$\text{LnVi}_3\text{Dipy}$	22831	5531	3813	2331

При цьому, у спектрах усіх комплексів відсутня смуга флуоресценції лігандів, що свідчить про ефективний перенесення енергії збудження ліганду на метал. Емісія з  ${}^5D_1$  рівня (див. вставки на рис. 22, 23, 24, 25) спостерігається для всіх комплексів, крім пентаядерного складу  $\text{Eu}_5\text{Wi}_{10}(\text{OH})_5$ , для якого процеси безвипромінювальної релаксації цього рівня переважають, що, безумовно, пов'язано з присутністю високо енергетичних коливань ОН-груп, наявних у координаційній сфері іонів європію.

Для всіх комплексів європію, крім  $\text{NEt}_4[\text{EuVi}_4]$  і  $\text{PPh}_4[\text{EuVi}_4]$ , смуга переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  при 77 К є симетричним синглетом, що підтверджує присутність у кожній сполуці єдиного оптичного центру йі може слугувати критерієм чистоти продукту. Для сполук  $\text{NEt}_4[\text{EuVi}_4]$  і  $\text{PPh}_4[\text{EuVi}_4]$  ця смуга є мало інтенсивною, що унеможливило її достовірний аналіз.

Перехід  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  може використовуватися також для оцінки нефелоуксетичного ефекту і зсув смуги цього переходу порівняно з іоном  $\text{Eu}(\text{III})$  у газовій фазі відображає або ступінь ковалентності зв'язку метал-ліганд у комплексі або зменшення ефективного заряду ядра металу при комплексоутворенні. Положення смуги переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  у спектрах люмінесценції розглянутих координаційних сполук європію наведено в табл. 11.

Енергія переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  у спектрах люмінесценції комплексів Європію

Комплекс	Енергія ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ переходу, нм	Комплекс	Енергія ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ переходу, нм
Cs[EuWi <sub>4</sub> ]	578,4	EuKar <sub>3</sub> Phen	578,7
Eu <sub>5</sub> Wi <sub>10</sub> (OH) <sub>5</sub>	578,6	EuKar <sub>3</sub> Dipy	578,4
EuWi <sub>3</sub> Phen	578,9	NEt <sub>4</sub> [EuVi <sub>4</sub> ]	578,3
EuWi <sub>3</sub> Dipy	578,9	PPh <sub>4</sub> [EuVi <sub>4</sub> ]	578,1
EuKar <sub>3</sub> i-PrOH	578,3	EuVi <sub>3</sub> Phen	578,8
EuKar <sub>3</sub>	578,1	EuVi <sub>3</sub> Dipy	579,1
EuVi <sub>3</sub>	577,7	Eu(HKar) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	577,7

На рис. 22 приведені спектри люмінесценції комплексів Європію з диметил-N-бензоїламідфосфатом. Висока інтенсивність ліній, зумовлених електродипольним переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , порівняно з відносно низькою інтенсивністю магнітно-дипольного переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  вказує на низьку симетрію й нецентросиметричність оточення іона Європію(III) у вказаних сполуках. Співвідношення інтенсивностей смуг переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  /  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (червоно/помаранчеве співвідношення) у спектрах, записаних за кімнатної температури для сполук Cs[EuWi<sub>4</sub>], Eu<sub>5</sub>Wi<sub>10</sub>(OH)<sub>5</sub>, EuWi<sub>3</sub>Phen, EuWi<sub>3</sub>Dipy становлять відповідно 2.9, 4.5, 4.6 і 4.4. Для спектра тетракіс-комплексу характерні мізерна інтенсивність забороненої смуги  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , дві компоненти смуги переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  і три – для переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Таке розщеплення характерне для  $D_{2d}$  симетрії. Крім того, значення червоно/помаранчевого співвідношення для цього комплексу при 77 К (2.5) вказує на додекаедричне оточення центрального іона.

Штарківське розщеплення у спектрах комплексів Eu<sub>5</sub>Wi<sub>10</sub>(OH)<sub>5</sub>, EuWi<sub>3</sub>Phen і EuWi<sub>3</sub>Dipy є характерним для ромбічної симетрії.

Варто відзначити досить високу інтенсивність смуг переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  для комплексів Cs[EuWi<sub>4</sub>], Eu<sub>5</sub>Wi<sub>10</sub>(OH)<sub>5</sub> порівняно з різнолігандними трис-комплексами EuWi<sub>3</sub>Phen і EuWi<sub>3</sub>Dipy. Цей факт можна пояснити викривленням EuO<sub>8</sub> координаційного поліедра до  $D_2$  симетрії, або високополяризованою локальною симетрією  $D_{4d}$ .

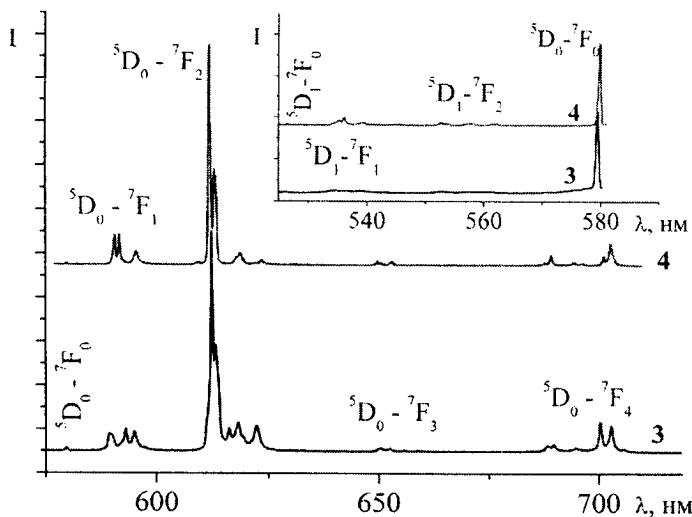
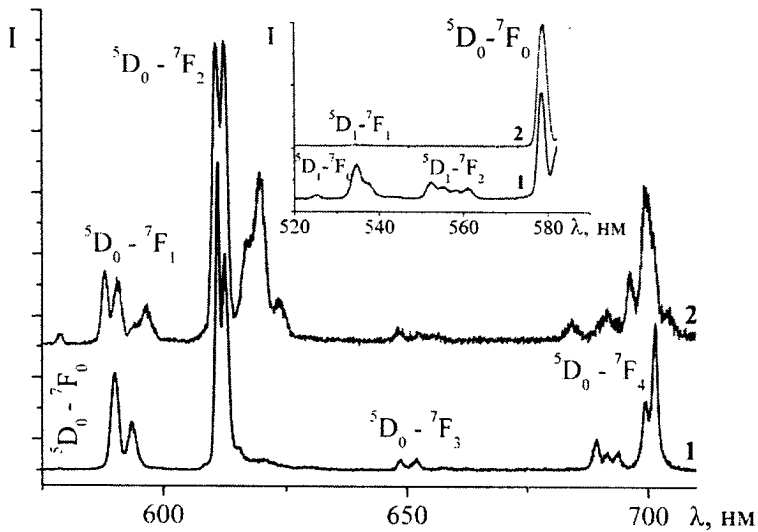


Рис. 22. Низькотемпературні (77 К) спектри люмінесценції кристалічних зразків комплексів європію з диметил-N-бензоїламідодифосфатом: 1 – Cs[EuWi<sub>4</sub>], 2 – Eu<sub>5</sub>Wi<sub>10</sub>(OH)<sub>5</sub>, 3 – EuWi<sub>3</sub>Phen, 4 – EuWi<sub>3</sub>Dipy

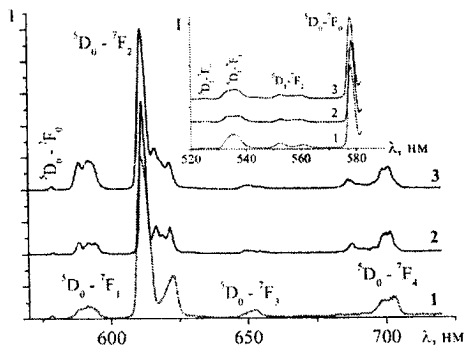


Рис. 23. Низькотемпературні (77 К) спектри емісії твердих зразків комплексів європію з N-(дифенілфосфорил)-бензамідом: 1 –  $\text{EuKar}_3\text{i-PrOH}$ , 2 –  $\text{EuKar}_3\text{Phen}$ , 3 –  $\text{EuKar}_3\text{Dipy}$

Комплекси з N-(дифенілфосфорил)-бензамідом демонструють яскраву металоцентровану люмінесценцію (рис. 23, 24). Спектри люмінесценції даних комплексів європію також характеризуються мало інтенсивною смугою переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , а інтегральна інтенсивність переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  є суттєво вищою за інтенсивність магнітно-дипольного переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  із відповідними значеннями червоно/помаранчевого співвідношення рівними 9.7 для  $\text{EuKar}_3\text{i-PrOH}$ , 5.7 для  $\text{EuKar}_3\text{Phen}$  і  $\text{EuKar}_3\text{Dipy}$ , 4.7 для  $\text{Eu}(\text{HKar})_3(\text{NO}_3)_3$  і 12.5 для  $\text{EuKar}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Для комплексів із N-(дифенілфосфорил)-бензамідом смуги переходів у спектрах є розширеними, а тому підрахунок штарківських компонентів є ускладненим.

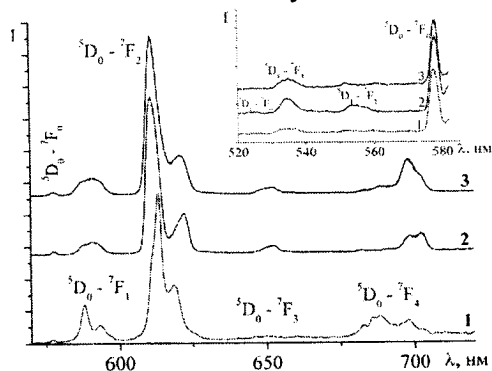


Рис. 24. Низькотемпературні (77К) спектри емісії твердих зразків комплексів європію: 1 –  $\text{Eu}(\text{HKar})_3(\text{NO}_3)_3$ , 2 –  $\text{EuKar}_3$ , 3 –  $\text{EuVi}_3$



Для комплексів Європію з дифеніл-N-бензоїламідфосфатом ( $\text{EuVi}_3$ ,  $\text{EuVi}_3\text{Phen}$ ,  $\text{EuVi}_3\text{Dipy}$ ,  $\text{NEt}_4[\text{EuVi}_4]$  і  $\text{PPh}_4[\text{EuVi}_4]$ ) у спектрах люмінесценції (рис. 24, 25) смуги переходів  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  також є домінуючими, значення червоно/помаранчевого співвідношення становлять відповідно 7.2, 6.2, 4.4, 3.9 і 8.2. Інтенсивність переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  у спектрах є дуже малою.

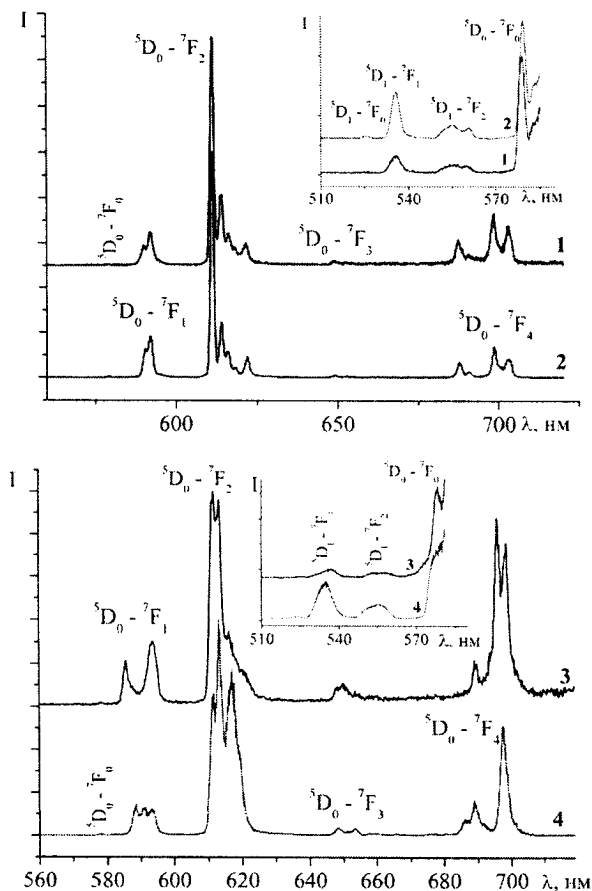


Рис. 25. Низькотемпературні (77К) спектри люмінесценції кристалічних зразків комплексів Європію з дифенілбензоїламідфосфатом:

1 –  $\text{EuVi}_3\text{Phen}$ , 2 –  $\text{EuVi}_3\text{Dipy}$ , 3 –  $\text{NEt}_4[\text{EuVi}_4]$ ,  
4 –  $\text{PPh}_4[\text{EuVi}_4]$

Для *тетракіс*-комплексів, подібно до *тетракіс*-комплексу з диметил-N-бензоїламідифосфатом ( $Cs[EuWi_4]$ ), спостерігається досить висока інтенсивність смуг переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ . Переходи  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  і  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  є недостатньо розділеними для аналізу штарківських компонент, але розщеплення смуг переходів на  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1$ ,  ${}^7F_2$  підрівні є характерним для тетрагональної симетрії для комплексів  $EuVi_3Phen$ ,  $EuVi_3Dipy$ ,  $NEt_4[EuVi_4]$  і ромбічної симетрії для тетракіс-комплексу з тетрафенілфосфоній катіоном  $PPh_4[EuVi_4]$ . Загалом варто зазначити, що симетрія оточення європію в комплексах з лігандами КАФ типу є вищою порівняно з  $\beta$ -дикетонатними комплексами європію, для яких значення червоно/помаранчевого співвідношення є помітно вищими (від 7 до 27). Показники ефективності люмінесценції комплексів європію, визначені за спектрами, знятими за кімнатної температури, наведені в табл. 12.

Залежність інтенсивності люмінесценції, що використовується для визначення часу життя люмінесценції для всіх розглянутих комплексів європію має моноекспоненціальний характер і є температуро незалежною. Цей факт підтверджує наявність одного оптичного центру у складі кожного комплексу та свідчить про відсутність температурозалежних безвипромінювальних переходів.

Найвище значення часу життя має комплекс  $Cs[EuWi_4]$ , найнижче – очікувано – комплекс  $Eu_5Wi_{10}(OH)_5$ , який містить у найближчому оточенні центрального іона OH групи, здатні ефективно гасити люмінесценцію. Для пентаядерного комплексу  $Eu_5Wi_{10}(OH)_5$ , зважаючи на невелику відстань між іонами  $Eu(III)$  (3.7–3.9 Å), може мати місце й концентраційне гасіння люмінесценції. Час життя емісії з  ${}^5D_0$  підрівня є залежним від довжини хвилі збудження, що характерно для багатьох комплексів  $Eu(III)$ . Цей феномен пояснюється тим, що час життя пов'язаний із процесом зміни в часі заселеності електронних рівнів лантанойду, а цей процес залежить від присутності або відсутності каналів передачі енергії в самому лантанойді та у його оточенні. Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів розглянутих координаційних сполук європію у кристалічному стані представлені в табл. 12. Параметри розраховувалися з використанням формул (5), (6).

Імовірність випромінювальних і безвипромінювальних переходів ( $A_r$  і  $A_{nr}$ ) розраховували за такими формулами:

$$A_r = 1/\tau_{\text{rad}}; \quad A_{\text{tot}} = 1/\tau_{\text{exp}}; \quad A_{\text{nr}} = A_{\text{tot}} - A_r, \quad (7)$$

де  $A_{\text{tot}}$  – сумарна ймовірність випромінювальних і безвипромінювальних переходів. Для всіх розглянутих комплексів, крім  $\text{Eu}_5\text{Wi}_{10}(\text{OH})_5$ , ймовірність випромінювальних переходів є вищою за ймовірність безвипромінювальних, і, відповідно, ці комплекси характеризуються високими значеннями внутрішніх квантових виходів люмінесценції. Порівняно високі значення внутрішнього квантового виходу для комплексів європію  $\text{EuKar}_3\text{i-PrOH}$  і  $\text{EuKar}_3$  корелюють із найвищими серед решти досліджених комплексів значеннями червоно/помаранчевого співвідношення, які вказують на найнижчу симетрію оточення ЦА в зазначених комплексах.

Одне з найвищих значень  $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$  демонструє також комплекс  $\text{Cs}[\text{EuWi}_4]$ , що, можливо, пов'язано з жорсткістю кристалічної будови комплексу. Щодо загального квантового виходу люмінесценції: найменші значення (20–30 %), порівняно з рештою комплексів, мають для пентаядерний гідроксокомплекс  $\text{Eu}_5\text{Wi}_{10}(\text{OH})_5$  і комплекси з дифенілфосфорилбензамідом, координованим у депротонаній формі; найвище (56 %) – тетракіс комплекс  $\text{PPh}_4[\text{EuVi}_4]$ . Ефективність сенсibiliзації емісії європію лігандами знаходиться в межах 31–68 %. Порівнюючи характеристики люмінесценції КАФ комплексів і комплексів на основі  $\beta$ -дикетонатів європію, варто зазначити, що КАФ комплекси характеризуються значно довшими величинами часу життя люмінесценції й порівняно високими значеннями внутрішнього квантового виходу та середніми значеннями загального квантового виходу й ефективності сенсibiliзації люмінесценції лігандами.

Спектри люмінесценції комплексів тербію приведені на рис. 26–28. При фотозбудженні на частоті смуги поглинання лігандів усі комплекси демонструють яскраву зелену емісію. У спектрах наявні вузькі смуги  $f-f$ -переходів Tb(III) і відсутня флуоресценція лігандів. Останній факт свідчить про ефективне перенесення енергії з ліганду на метал.

Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів європію при 25°C ( $\lambda_{exc}$ , нм)

Комплекс	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$\tau_{rad}$ , мс	$\tau_{exp}$ , мс	$A_{r1}$ , c <sup>-1</sup>	$A_{tot1}$ , c <sup>-1</sup>	$A_{nr}$ , c <sup>-1</sup>	$Q_{Ln}^{Ln}$ , %	$Q_{Ln}^L$ , %	$\eta_{sens}$	$\Delta E$ , см <sup>-1</sup>
Eu $Wi_{10}$ (OH) <sub>5</sub>	4.5	2.14	0.67	466	1493	1026	31	20	65	9580
Cs[Eu $Wi_4$ ]	2.9	3.5	3.2	288	313	25	92	37	40	9800
Eu $Wi_3$ Phen	4.6	2.47	1.81	405	552	147	73	40	55	5071
Eu $Wi_3$ Dipy	4.4	2.43	1.91	412	524	112	79	42	53	5583
Eu $Kar_3$ <i>i</i> -PrOH	9.7	1.50	1.31	646	763	117	85	29	34	8810
Eu $Kar_3$	12.5	1.39	1.39	730	730	–	100	31	31	
Eu $Kar_3$ Phen	5.7	2.03	1.54	494	649	155	76	32	42	4252
Eu $Kar_3$ Dipy	5.7	2.08	1.41	478	709	231	67	34	51	5583
Eu(H $Kar$ ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.7	2.12	1.66	471	602	131	78	44	56	8878
Eu $Vi_3$	7.2	2.16	1.37	463	730	267	63	32	51	9016
NEt <sub>4</sub> [Eu $Vi_4$ ]	3.9	2.73	1.80	367	556	189	66	37	56	9085
PPh <sub>4</sub> [Eu $Vi_4$ ]	8.2	1.74	1.42	576	704	128	82	56	68	9654
Eu $Vi_3$ Phen	6.2	2.65	1.86	377	537	160	70	42	60	4439
Eu $Vi_3$ Dipy	4.4	2.52	1.97	397	508	111	78	46	59	5531

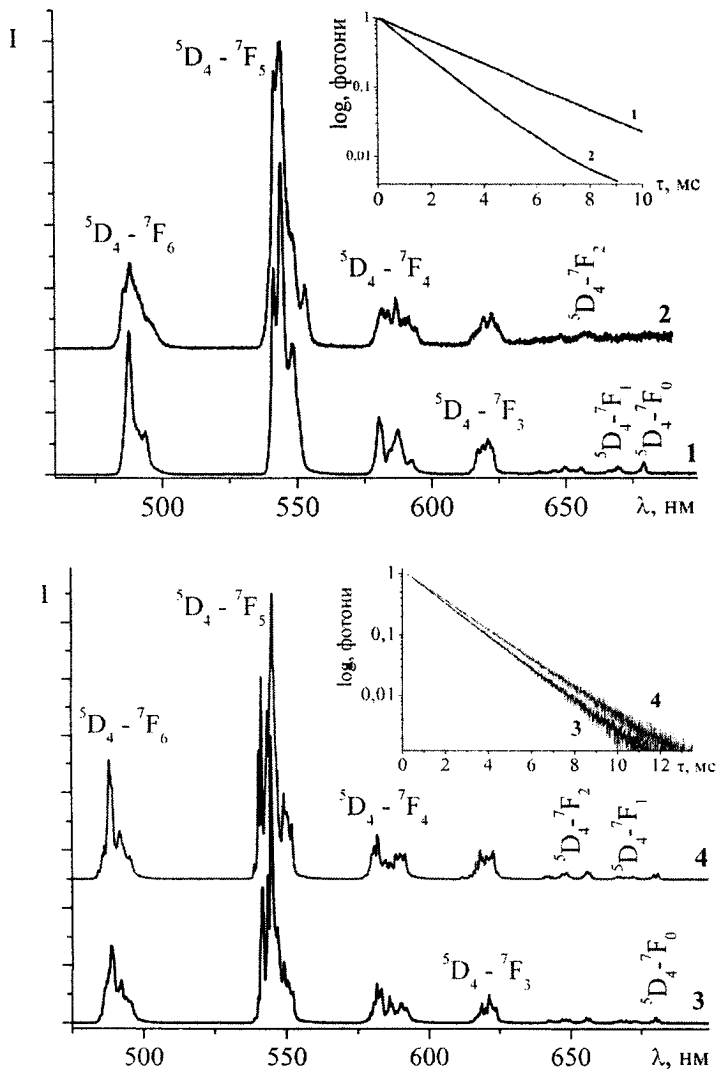
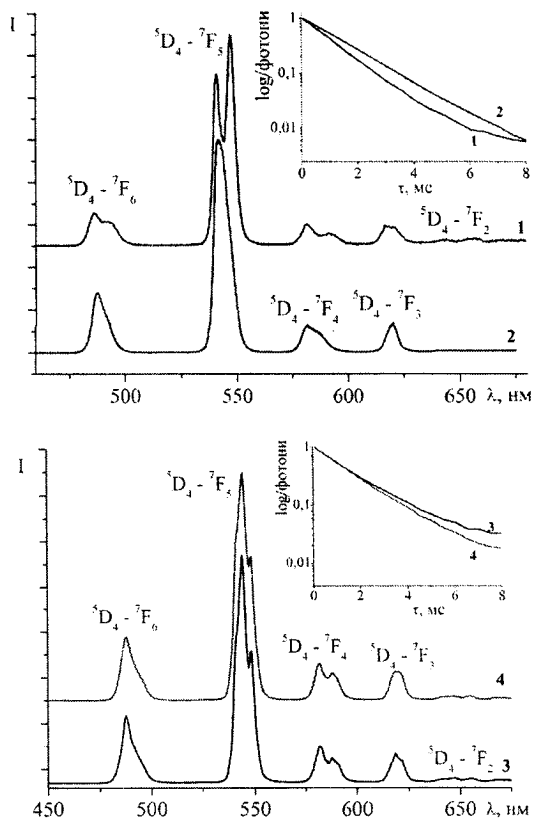


Рис. 26. Низькотемпературні (77 К) спектри люмінесценції кристалічних зразків комплексів європію з диметил-N-бензоїламідодифосфатом: 1 – Cs[TbW<sub>4</sub>], 2 – Tb<sub>3</sub>W<sub>10</sub>(OH)<sub>5</sub>, 3 – TbW<sub>3</sub>Phen, 4 – TbW<sub>3</sub>Dipy

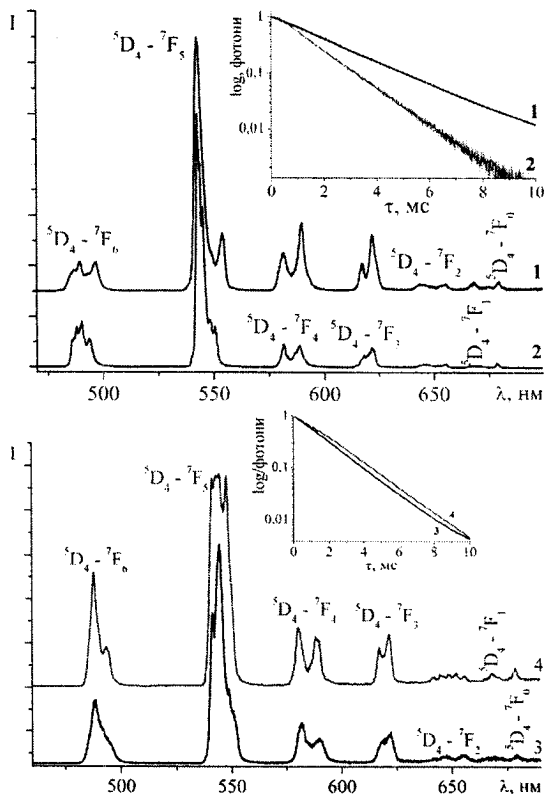


**Рис. 27.** Спектри люмінесценції кристалічних зразків комплексів тербію з N-(дифенілфосфорил)-бензамідом: 1 – TbKar<sub>3</sub>, 2 – Tb(HKar)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 – TbKar<sub>3</sub>Phen, 4 – TbKar<sub>3</sub>Dipy

Домінуючою за інтенсивністю в усіх спектрах є смуга переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . Для комплексів із N-(дифенілфосфорил)бензамідом HKar (рис. 27), а також для сполуки Tb<sub>5</sub>Kar<sub>10</sub>(OH)<sub>5</sub> (крива 2 на рис. 26) у спектрах люмінесценції не детектуються малоінтенсивні переходи  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$  і  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ . Відомо, що спектри люмінесценції тербію мають складнішу штарківську структуру, порівняно за спектрами європію, крім того, у випадку тербію навіть при 77 К штарківські підрівні терму  ${}^5D_4$  залишаються заселеними. Ці фактори ускладнюють можливість аналізу оточення іона тербію у сполуках за спектральними кри-

теріями, проте все ж, аналізуючи одержані для різних комплексів спектри, можна відмітити інакший характер розщеплення смуг у випадку комплексів Tb*Kar*<sub>3</sub> (КЧ 6) (крива 1 на рис. 27) і Tb(*HKar*)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (КЧ 9) (крива 2 на рис. 27) порівняно з рештою досліджених координаційних сполук, які мають координаційне число 8.

Спад інтенсивності люмінесценції комплексів тербію є моноекспоненціальним, вказуючи на присутність одного оптичного центру у складі кожної сполуки. Час життя емісії комплексів Tb(III) не залежить від використаної для збудження енергії (довжини хвилі) і від температури, що свідчить про відсутність температури залежних процесів міграції енергії.



**Рис. 28.** Низькотемпературні (77 К) спектри люмінесценції кристалічних зразків комплексів тербію з дифенілбензоїламідофосфатом:

1 – NEt<sub>4</sub>[Tb*Vi*<sub>4</sub>], 2 – PPh<sub>4</sub>[Tb*Vi*<sub>4</sub>], 3 – Tb*Vi*<sub>3</sub>Phen, 4 – Tb*Vi*<sub>3</sub>Dipyr

Найвищі значення часу життя емісії були зареєстровані для тетракіс комплексів  $Cs[TbWi_4]$  і  $NEt_4[TbVi_4]$ . Порівняно з ізоструктурним комплексом європію, комплекс  $Tb_5Wi_{10}(OH)_5$  демонструє помітно вищі значення часу життя емісії – у цьому випадку випромінювальні переходи краще конкурують із гасінням люмінесценції високоенергетичними коливаннями ОН груп, оскільки енергетичний зазор між основним і збудженим рівнями Tb(III) є більшою за відповідну для Eu(III). Найвищу інтенсивність емісії серед досліджених координаційних сполук тербію продемонстрував комплекс  $TbKar_3Dipy$ , найнижчу –  $Tb(HKar)_3(NO_3)_3$  (див. табл. 13). Варто зазначити, що, на відміну від комплексів європію, комплекси тербію з 1,10-фенантроліном показують меншу інтенсивність люмінесценції порівняно з відповідними комплексами з 1,2-дипіридиллом, що можна пояснити оптимальнішим розташуванням триплетного рівня 1,2-дипіридилу відносно  $^3D_4$  рівня тербію, порівняно з триплетним рівнем фенантроліну. Різні показники інтенсивності й часу життя люмінесценції тербію знайдені для *трис-*комплексів  $TbKar_3$ , отриманих за різних умов вказують на різницю у їхній будові, наприклад, на можливу димеризацію одного з комплексів за рахунок місткової координації фосфорильних груп лігандів.

Таблиця 13

**Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів тербію у вигляді кристалічних зразків за кімнатної температури**

Сполука	Інтенсив. емісії	Час життя емісії, мс		$\lambda_{lum}$ , нм	$\lambda_{fb}$ , нм
		298К	77К		
$Cs[TbWi_4]$	1.5	2.8	2.6	544.0	273
$Tb_5Wi_{10}(OH)_5$	2.1	1.4	1.4	544.0	273
$TbWi_3Phen$	2.0	1.6	1.6	544.8	345
$TbWi_3Dipy$	2.6	1.8	1.8	544.8	330
$TbKar_3(iPrOH)$	2.3	1.2	–	547.0	270
$TbKar_3(H_2O)$	3.1	1.7	–	547.0	270
$TbKar_3Phen$	1.7	1.6 1.8	1.7 1.9	544.5	346 280
$TbKar_3Dipy$	4.0	1.4 1.5	–	544.1	320 276
$Tb(HKar)_3(NO_3)_3$	1	1.7	–	542.0	270



Сполука	Інтенсив. емісії	Час життя емісії, мс		$\lambda_{\text{люм}}$ , нм	$\lambda_{\text{аб}}$ , нм
		298К	77К		
TbVI <sub>3</sub>	2.5	1.4	–	547	270
TbVI <sub>3</sub> Phen	1.9	1.6 1.6	1.6 1.7	544.6	343 273
TbVI <sub>3</sub> Dipy	3.0	1.9 2.0	1.9 2.0	544.6	323 273
NEt <sub>4</sub> [TbVI <sub>4</sub> ]	2.8	2.0	2.2	542.0	273
PPh <sub>4</sub> [TbVI <sub>4</sub> ]	2.8	1.3	1.3	542,2	300

## 6.4. Інфрачервона люмінесценція координаційних сполук ітербію на основі диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату

Як приклад координаційних сполук, що випромінюють у інфрачервоному діапазоні, розглянемо результати люмінесцентних досліджень комплексів ітербію на основі ліганду сульфамідного типу – **HSp** (рис. 29) складу {Na[Yb(*Sp*)<sub>4</sub>]}<sub>n</sub>, [Yb(*Sp*)<sub>3</sub>Phen] і [Yb(*Sp*)<sub>3</sub>Dipy]·H<sub>2</sub>O.

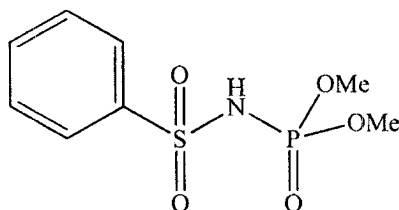


Рис. 29. Структурна формула диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату **HSp**

Усі розглянуті комплекси ітербію характеризуються насиченою координаційною сферою з координаційним числом центрального атома КЧ=8, що запобігає додатковій координації молекул розчинника. Актуальність дослідження ІЧ люмінесценції іонів Ln<sup>3+</sup> обумовлена перспективами її практичного викорис-

тання, насамперед у біомедицині, унаслідок відсутності у відповідному спектральному діапазоні фоновому сигналу біооб'єктів. Крім того, люмінесценція комплексів ітербію цікава з погляду можливості з'ясування механізму трансферу енергії від ліганду на іон металу (випромінююча здатність іона  $\text{Yb}^{3+}$  визначається за єдиним переходом у низькочастотній області спектра).

В електронному спектрі поглинання для ліганду  $\text{HSp}$  (розчин у метанолі) за кімнатної температури спостерігається чотири смуги з максимумами при 270, 263, 258 і 253 нм. При порівнянні спектрів поглинання нейтрального ліганду та *тетракіс-*комплексу  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$  спостерігається незначне зміщення  $\text{пл}^*$  смуги ліганду у високочастотну область (рис. 30).

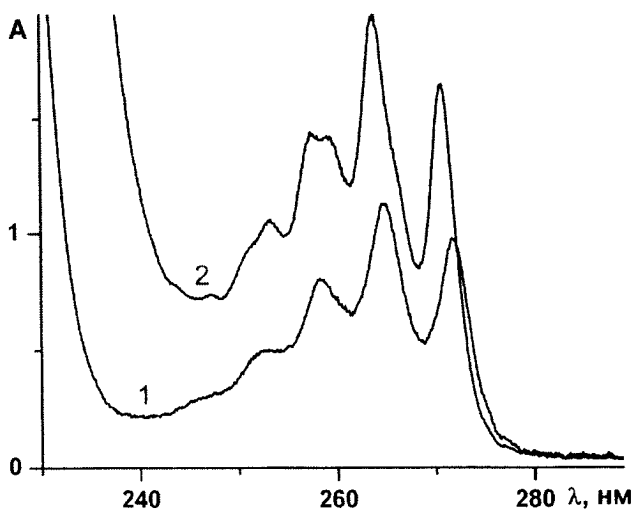


Рис. 30. Електронні спектри поглинання комплексу  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$  (1) і "вільного" ліганду  $\text{HSp}$  (2) (розчини у метанолі при 300 К)

На рис. 31 наведено спектри поглинання та люмінесценції в ІЧ області монокристалного зразка координаційної сполуки складу  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$  при 300 і 4 К.

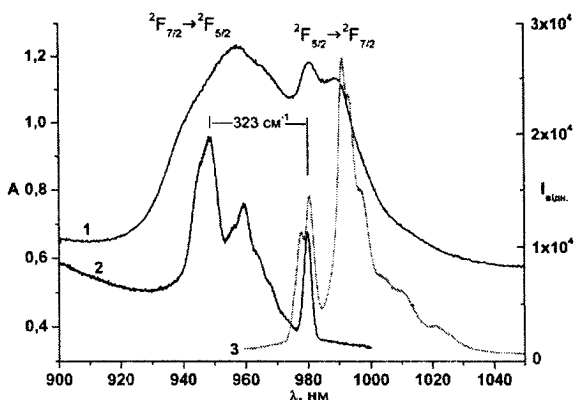


Рис. 31. Спектри поглинання при 300 (1) і 4 К (2) і спектр люмінесценції ( $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$ ) при 77 К (3) для КС  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$

У спектрі при 4 К присутні три основні компоненти, які можна віднести до переходів із основного стану ( ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0', 1', 2')$ ). Саме на основі аналізу спектра поглинання за низької температури (4 К) вдалося встановити положення підрівнів терму  ${}^2F_{5/2}$ , що виникають унаслідок його розщеплення полем лігандів (рис. 32) і величину розщеплення збудженого стану ( ${}^2F_{5/2}$ ), що складає  $323 \text{ см}^{-1}$  (рис. 31).

$\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]\}_n$	$[\text{Yb}(\text{L}^1)_3\text{phen}]$	$[\text{Yb}(\text{L}^1)_3\text{dipy}]\cdot\text{H}_2\text{O}$
	446 — 2'	458 — 2'
	257 — 1'	213 — 1'
323 — 2'	0+10227 — 0'	0+10229 — 0'
205 — 1'		
0+10217 — 0'		
	549 — 3	544 — 3
412 — 3	349 — 2	299 — 2
292 — 2	243 — 1	228 — 1
119 — 1		
0 — 0	0 — 0	0 — 0

Рис. 32. Структура енергетичних підрівнів основного та збудженого стану іона  $\text{Yb}^{3+}$  для комплексів  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]\}_n$ ,  $[\text{Yb}(\text{L}^1)_3\text{Phen}]$  і  $[\text{Yb}(\text{L}^1)_3\text{Dipy}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Наявність додаткової компоненти (спектр при 300 К) при довжині хвилі більше ніж 979.8 нм, можна пояснити переходами з верхніх штарківських рівнів основного стану іона  $\text{Yb}^{3+}$ , імовірність заселення яких за кімнатної температури є достатньо високою (у спектрі при 4 К ця компонента зникає).

При збудженні зразка на довжині хвилі 266 нм, що відповідає положенню максимуму у спектрі поглинання вільного ліганду, було одержано відносно інтенсивне випромінювання ітербієвих центрів люмінесценції у ближній ІЧ області спектра. Спектри люмінесценції, записані за різних температур, наведено на рис. 33. Як бачимо з рисунку (спектр при 300 К), приблизно при 990 нм спостерігається широка смуга, що належить до переходу зі збудженого на основний стан іону  $\text{Yb}^{3+}$ . Зі спектра люмінесценції при 4 К вдалося визначити положення підрівнів терму  ${}^2F_{7/2}$  (рис. 32) і величину розщеплення основного стану, що складає  $412 \text{ cm}^{-1}$  (чотири основні компоненти при 10194, 10074, 9901 і 9782  $\text{cm}^{-1}$  з'являються внаслідок штарківського  $M_J$  розщеплення терму  ${}^2F_{7/2}$ ).

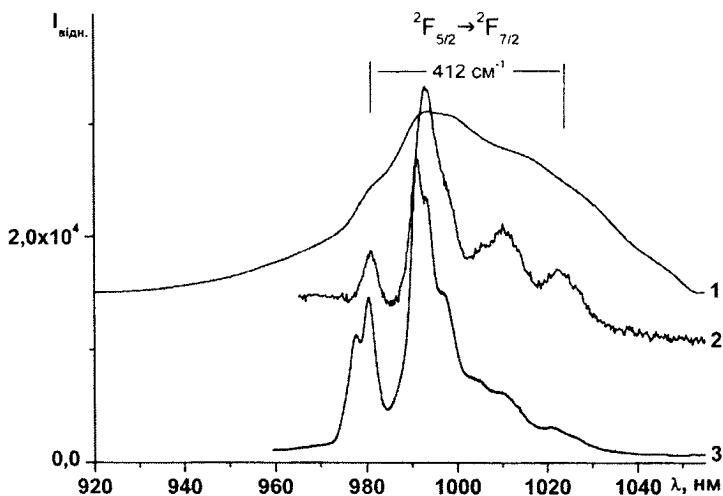


Рис. 33. Спектри люмінесценції  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$ : при 300 К,  $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$  (1); при 4 К,  $\lambda_{\text{exc}} = 949 \text{ нм}$  (ксенонова лампа) (2); при 77 К,  $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$  (YAG:Nd лазер) (3)

Електронні спектри поглинання при 300 і 4 К для кристалічного зразка  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$  наведено на рис. 34.

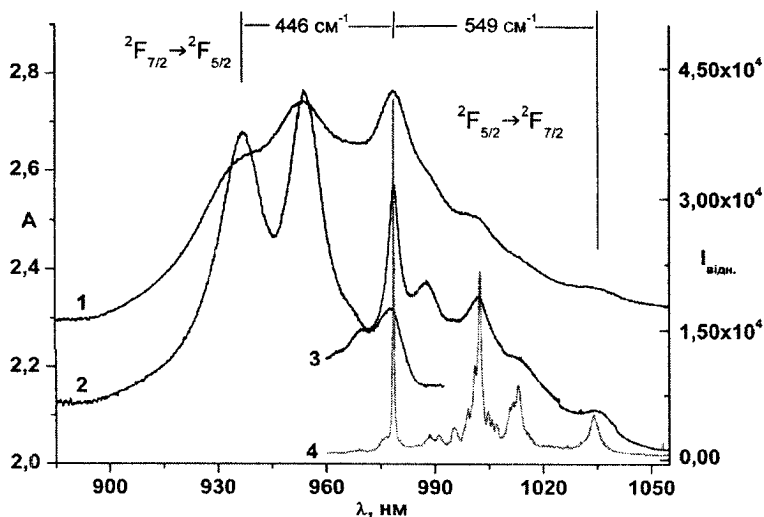


Рис. 34. Спектри поглинання при 300 (1) і 4 К (2) і спектри люмінесценції ( $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$ ) при 300 (3) і 77 К (4) для  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{phen}]$

У спектрі при 300 К присутні дві інтенсивні смуги приблизно при 953 і 978 нм і менш інтенсивна при 937 нм, що обумовлені переходами з основного на збуджений стан іона  $\text{Yb}^{3+}$ . Цей перехід ( ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ) також супроводжується чотирма малоінтенсивними широкими смугами в низькочастотній області ( $> 978.5 \text{ нм}$ ) спектра, що відображають переходи із заселених за кімнатної температури штарківських компонент основного стану  ${}^2F_{7/2}$ . Три "плеча" в низькочастотній області спектра перекриваються зі смугами переходу  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0, 1, 2, 3)$  у спектрі люмінесценції при 77 К (у спектрі поглинання при 4 К усі "широкі плечі" зникають). Завдяки низько розташованій компоненті рівня  ${}^2F_{5/2}$ , починаючи з 978.5 нм, спостерігається перекривання смуг поглинання та випромінювання. На рис. 34 для координаційної сполуці  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$  наведено значення розщеплення для основного та збудженого станів іона  $\text{Yb}^{3+}$ , що становлять 446 і 549  $\text{см}^{-1}$  відповідно. Зі спектрів люмінесценції та поглинання за низьких температур визначено положення підрівнів іона  $\text{Yb}^{3+}$  у комплексі  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$  (рис. 32).

У спектрі люмінесценції за кімнатної температури присутні чотири смуги, що розташовані в низькочастотній області спектра відносно смуги при 978.5 нм (найінтенсивніша). Широкі "плечі", розташовані у високочастотній частині спектра ( $< 978.5$  нм), характеризуються низькою інтенсивністю та відповідають переходам із заселених підрівнів стану  ${}^2F_{5/2}$ . Цими переходами також можна пояснити смугу, що лежить у межах 983.5 – 992.5 нм і відповідає переходам типу (2'-3) і (1'-2) (рис. 32). Найінтенсивнішим у спектрі люмінесценції ( $\lambda_{exc} = 266$  нм) є перехід  ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ , однак, при зміні збуджуючої довжини хвилі ( $\lambda_{exc} = 949$  нм) його інтенсивність зменшується. Таку залежність відносної інтенсивності електронних смуг від енергії збудження (так званий феномен перепоглинання або реабсорбції) було одержано лише для комплексу  $[Yb(Sp)_3Phen]$  (рис. 34). Для неорганічних матеріалів на основі  $Yb^{3+}$  цей феномен проявляється значно частіше, що можна пояснити більшим значенням довжини зв'язку Yb-Yb у комплексах з органічними лігандами.

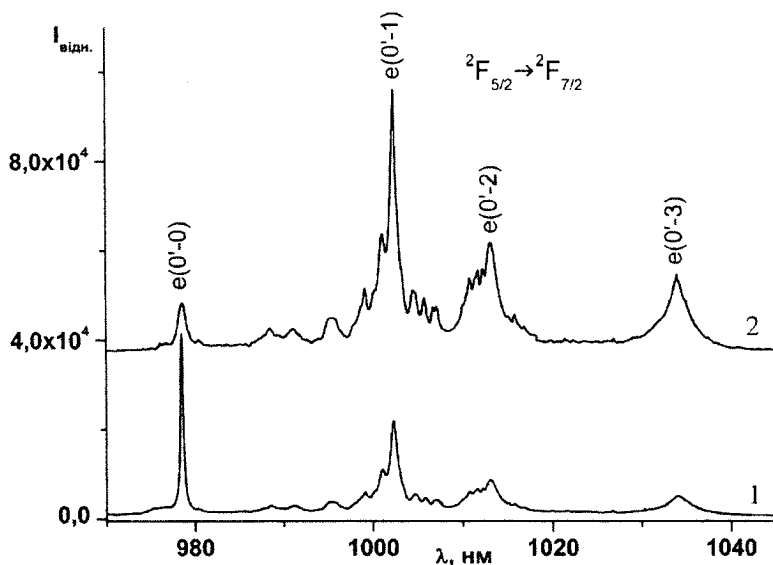


Рис. 35. Спектри люмінесценції комплексу  $[Yb(Sp)_3Phen]$ : при 77 К,  $\lambda_{exc} = 266$  нм (YAG:Nd лазер) (1),  $\lambda_{exc} = 949$  нм (ксенонова лампа) (2)

У спектрах люмінесценції смуги, що відповідають електронним компонентам переходів  $e(0'-0)$ ,  $e(0'-1)$ ,  $e(0'-2)$  і  $e(0'-3)$ , супроводжуються безліччю малоінтенсивних смуг, головним чином електронно-коливального походження (рис. 35), що, як відомо, обумовлено сильною електрон-фононною взаємодією електронних і коливальних переходів основного стану іона ітербію.

Подібна картина спостерігається при аналізі спектрів поглинання й люмінесценції кристалічного зразка  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  за різних температур (рис. 36).

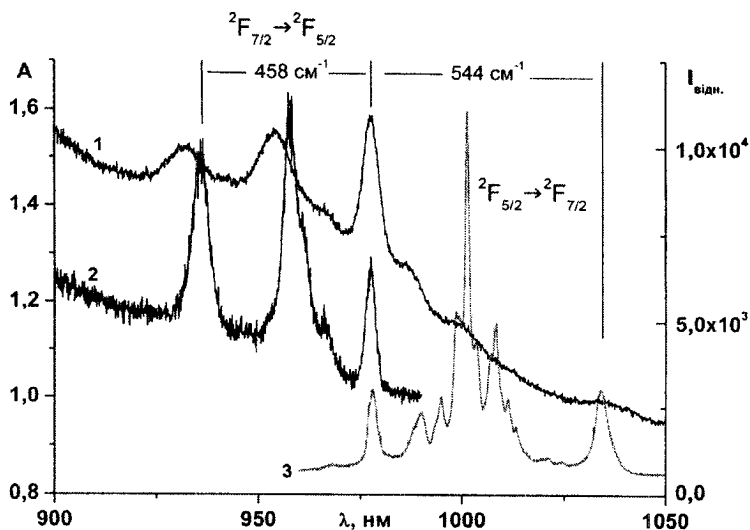


Рис. 36. Спектри поглинання при 300 (1) і 4 К (2) і спектр люмінесценції ( $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$ ) при 77 К (3) для  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Аналогічно комплексам  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$  і  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$  перехід  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  у спектрі при 300 К супроводжується широкими "плечима" у низькочастотній області спектра ( $> 978.5 \text{ нм}$ ), які належать до  ${}^2F_{7/2} (1, 2, 3) \rightarrow {}^2F_{5/2} (0', 1', 2')$  переходів із заселених у полі ліганду штарківських рівнів основного стану. У спектрі люмінесценції ( $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$ ) при 77 К електронні компоненти можна віднести до переходів  ${}^2F_{5/2} (0') \rightarrow {}^2F_{7/2} (0, 1, 2, 3)$  (рис. 36). Позиція переходу  $e(0'-0)$  для дослі-

джуваних комплексів ітербію з Phen і Dipy однакова та становить 978.5 нм. Однак, на відміну від координаційної сполуки  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$ , для  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  інтенсивність  $e(0^1-0)$  переходу не змінюється при зміні збуджуючої довжини хвилі. На рис. 36 наведені значення розщеплення для станів  ${}^2F_{5/2}$  ( $458 \text{ cm}^{-1}$ ) і  ${}^2F_{7/2}$  ( $544 \text{ cm}^{-1}$ ).

Як уже зазначалося вище на рис. 32 наведено розташування підрівнів іона  $\text{Yb}^{3+}$  у комплексі  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , що визначені зі спектрів люмінесценції та поглинання за низьких температур. Розщеплення електронних підрівнів у спектрах комплексів  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$  і  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  досить близькі, що можна пояснити подібністю кристалічної будови цих координаційних сполук і низькою точковою симетрією оточення центрального атома ітербію. Одержана величина розщеплення рівнів  ${}^2F_{7/2}$  і  ${}^2F_{5/2}$  у досліджуваних сполуках значно більша порівняно з відомими в літературі. Отже, величина розщеплення рівнів  ${}^2F_{7/2}$  і  ${}^2F_{5/2}$  менша для *tetrahedral*-комплексу ітербію внаслідок вищої точкової симетрії, на відміну від комплексів із додатковими лігандами phen і dipy.

Усі ітербієві комплекси, одержані на основі  $\text{HSp}$  проявляють, як при 300 так і при 77 К, сенсibiliзовану люмінесценцію високої інтенсивності (як для комплексів з органічними лігандами). Енергетичний зазор між триплетним рівнем збудженого стану ліганду та збудженим станом  ${}^2F_{5/2}$  іона  $\text{Yb}^{3+}$  у комплексі  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$  є досить великим і становить  $15335 \text{ cm}^{-1}$ , що виключає можливість реалізації обмінного або диполь-дипольного механізму передачі енергії. Однак, усе-таки вдається одержати ефективний трансфер енергії з ліганду на метал, незважаючи на досить великі енергетичні зазори, що також підтверджується відсутністю спектрів фосфоресценції ліганду (77 К) для досліджуваних КС. Механізм трансферу енергії для сполук із великим енергетичним зазором може пояснюватися перенесенням електрона (редокс процес  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ ). Найнижчу позицію триплетного стану ліганду  $\text{HSp}$ : 25920, 22222 і 23310  $\text{cm}^{-1}$  було визначено зі спектрів фосфоресценції кристалічних зразків  $\{\text{Na}[\text{Gd}(\text{Sp})_4]\}_n$ ,  $[\text{Lu}(\text{Sp})_3\text{phen}]$  ( $\Delta E = E_{\text{trip}} - E_{2F5/2} = 11550 \text{ cm}^{-1}$ ) і  $[\text{Lu}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E = E_{\text{trip}} - E_{2F5/2} = 12620 \text{ cm}^{-1}$ ) при 77 К (рис. 37). Збуджений синглетний і триплетний стани додаткових лігандів, phen і dipy, розташовані при нижчих енергіях порівняно з лігандом  $\text{HSp}$ , що повинно було б сприяти ефективності трансферу



енергії з ліганду на іон  $\text{Yb}^{3+}$ . Однак, виявляється, що введення цих лігандів до складу комплексу не призводить до збільшення інтенсивності випромінювання іона  $\text{Yb}^{3+}$ . Збудження на нижче розташованих смугах  $\pi\pi^*$  лігандів Phен чи Dipy виявилось значно менш ефективним ніж збудження на вище розташованій  $\pi\pi^*$  смузі сульфамідного ліганду ( $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$ ). Причина такої поведінки комплексів ітербію досі незрозуміла, проте може пов'язуватися з механізмом трансферу енергії, де збудження іона  $\text{Yb}^{3+}$  відбувається завдяки подвійному електронному переходу на додачу до стандартного механізму передачі за участю фононів.

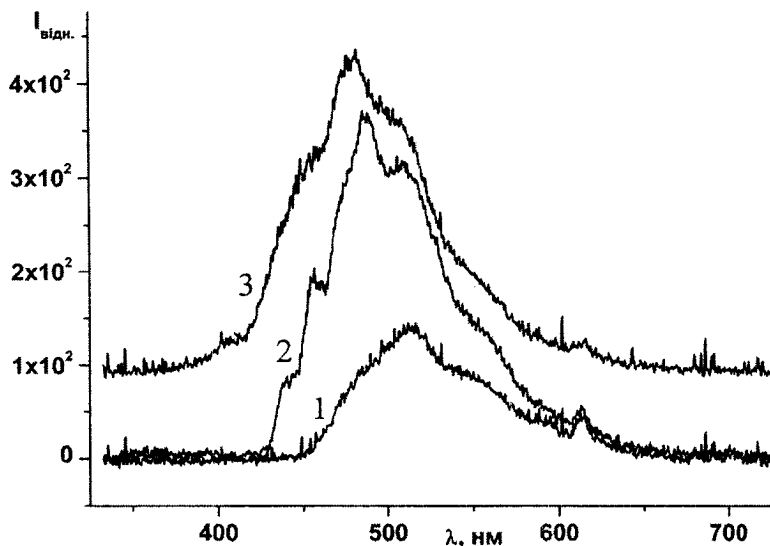


Рис. 37. Спектри фосфоресценції ( $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ нм}$ ) комплексів  $[\text{Lu}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$  (1),  $[\text{Lu}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) і  $\{\text{Na}[\text{Gd}(\text{Sp})_4]\}_n$  (3) при 77 К

При переході від *тетракіс*-комплексу  $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{Sp})_4]\}_n$  до координаційних сполук  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Phen}]$  і  $[\text{Yb}(\text{Sp})_3\text{Dipy}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  спостерігається також зменшення часу життя збудженого стану ( $\tau$ ), виміряного за кімнатної температури, для кристалічних зразків відповідно із 35 до 20 і 15.5 мкс.

## 7. МОЖЛИВІ ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ

Відповідно до енергетичних зазорів  $\Delta E_{Ln}$  (різниці енергії між основними та збудженими рівнями) іони  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  потенційно є найкращими люмінофорами. Однак, люмінесценція гадолінію не представляє інтересу для її використання в біоаналізі та зондуванні, оскільки перекривається з поглинанням та/чи випромінюванням органічних молекул. Із другого боку іон гадолінію може ефективно передавати енергію на іон європію з подальшим випромінюванням останнім двох фотонів, які за енергією лежать у червоній області спектра (таке явище перетворення випромінювання зі зниженням частоти має назву "down conversion"), що робить гадоліній перспективним люмінофором для створення безртутних флуоресцентних ламп. Енергетичні зазори  $\Delta E_{Ln}$  для іонів  $Eu^{3+}$  і  $Tb^{3+}$  є оптимальними для потенційного використання цих іонів при створенні люмінесцентних зондів. Певною мірою це стосується також іонів  $Sm^{3+}$  і  $Dy^{3+}$ . Для решти ж лантаноїдів характерні дуже низькі квантові виходи, що суттєво обмежує їхнє використання в біоаналізі. Існує цікава можливість використання твердотільних оптичних матеріалів, що містять  $Pr^{3+}$ , здатний перетворювати випромінювання з підвищенням частоти (явище "up conversion"). Аналогічна здатність до "up conversion" спостерігалась також для іонів  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ . ІЧ люмінесценція  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  і  $Yb^{3+}$  представляє інтерес для створення лазерів та телекомунікаційних пристроїв. Останнім часом ці елементи набули популярності через появу технічних розробок, які полегшують виявлення слабкого ІЧ випромінювання, а також завдяки використанню сенсibiliзуючих молекул. Через хорошу проникність ІЧ променів (діапазону 0.9–1.5 мм) через біологічні тканини, лантаноїдовмісні зонди на основі даних іонів на тепер широко використовуються для роздільної в часі візуалізації тканин; для діагностики раку зокрема. Завдяки люмінесцентним властивостям, ла-

лантанойди широко використовуються як спектральні зонди в хімії й біології. Зручні для дослідження спектральні діапазони, вузькі лінії у спектрах, порівняно великі значення часу життя люмінесценції лантанойдів, а також можливість отримувати інформацію про симетрію найближчого оточення іона  $\text{Ln}^{3+}$  із характеру розщеплення смуг  $f-f$  переходів, роблять останніх ідеальними кандидатами для створення люмінесцентних міток. Так званий рідкісноземельний зонд може дати інформацію про параметри зв'язків метал-ліганд у координаційних сполуках, про природу координованих до металу груп, про спосіб розташування цих груп навколо іона лантанойду.

Одним із найважливіших комерційних застосувань люмінесцентних комплексів лантанойдів є медична діагностика, де вони використовуються для виявлення присутності малих кількостей біомолекул, що дозволяє робити висновки про фізіологічний стан пацієнта. DELFIA (Dissociation Enhanced Lanthanide Fluorescence Immunoassay) – відома схема медичної діагностики багатьох захворювань, що є основою великої кількості клінічних випробувань. Наприклад, можна назвати тестування новонароджених (на кістковий фіброз, гіпотиреоз і вроджену надниркову гіперплазію), виявлення коров'ячого сказу й ін. Ці біологічні тести базуються на процесах біомолекулярного розпізнавання, таких як взаємодії антитіло-антиген, які переводять концентрацію біомаркерів (біомолекулярні види, пов'язані з діагностованою патологією) у концентрацію іонів лантанойдів. У DELFIA люмінесценція лантанойдів реєструється після додавання реагентів, які її оптимізують (або активізують). Таким чином, інтенсивність люмінесценції пов'язана з концентрацією біомаркерів, присутніх у зразку. Перевага застосування комплексів лантанойдів полягає в тому, що вони забезпечують дуже високу чутливість визначення з дуже низьким фоновим сигналом. Вони успішно замінюють радіоактивні мітки, що використовувались раніше. Альтернативним методом біомолекулярного визначення, що базується на лантанойдах є флуоресцентна спектроскопія з розділенням у часі (homogeneous time-resolved fluorescence (HTRF)). Принцип методу HTRF (рис. 38) базується на використанні довготривалої, порівняно з флуоресценцією органічних молекул, люмінесценції іонів лантанойдів і полягає у відсіканні флуоресценції затримкою в часі й подальшому дослідженні метал-центрованої люмінесценції.

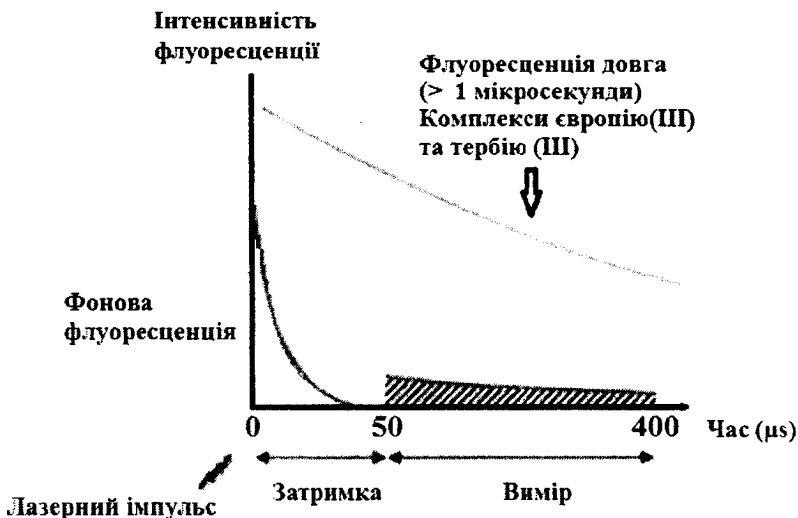


Рис. 38. Принцип методу флуоресцентної спектроскопії з розділенням у часі

Для використання комплексів як люмінесцентних маркерів для біологічного аналізу сполук повинні відповідати деяким вимогам: розчинність і стабільність у біологічному середовищі, наявність хромофору для сенсibilізації люмінесценції лантаноїду, насичення координаційної сфери іонів  $\text{Ln}^{3+}$  із метою обмежити безвипромінювальну деактивацію, що може спричинятися координуваними до металу ОН-групами й молекулами води.

Пошук нових лігандів – ефективних сенсibilізаторів люмінесценції лантаноїдів, синтез координаційних сполук на їхній основі та люмінесцентні дослідження є актуальним завданням сучасної координаційної хімії.

# КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чим відрізняється люмінесценція від інших видів випромінювання тілом електромагнітних хвиль?
2. Як можна класифікувати процеси люмінесценції залежно від способу збудження випромінюючих часточок?
3. Що таке спонтанна люмінесценція?
4. Дайте визначення внутрішньоцентрової (металоцентрової) люмінесценції.
5. Між якими електронними станами відбувається інтеркомбінаційна конверсія?
6. Дайте визначення поняття "спектроскопічний терм". Яку інформацію несе позначення терму?
7. Яким чином спін-орбітальна взаємодія знімає виродженість термів?
8. Із використанням правил Хунда наведіть терм основного стану та всі терми збуджених станів конфігурації  $f^2$  у порядку збільшення їхньої енергії. Чому теоретично побудована послідовність відрізняється від експериментальної?
9. Які електронні переходи називають спін-дозволеними?
10. Сформулюйте основні правила відбору для електронних переходів.
11. За якою характеристикою відрізняються процеси флуоресценції та фосфоресценції? Як це пов'язано з мультиплетністю термів?
12. Яка принципова відмінність між спектрами люмінесценції та спектрами збудження люмінесценції?
13. Що таке квантовий вихід люмінесценції? Яким чином його можна експериментально визначати?
14. Чим обумовлені люмінесцентні властивості координаційних сполук лантаноїдів?
15. Які типи електронних переходів можуть проявляти тризарядні іони лантаноїдів  $Ln^{3+}$ ?
16. Які ліганди можуть виступати сенсibilізаторами люмінесценції іонів лантаноїдів?
17. Які терми збудженого стану іонів лантаноїдів можуть бути випромінюючими (метастабільними)?

18. Намалюйте спрощену схему, що відображує механізм люмінесценції координаційних сполук європію (III).

19. Як можна визначити ефективність сенсibilізації люмінесценції для певної координаційної сполуки європію (III)?

20. Яким чином експериментально визначають положення триплетного рівня ліганда-сенсibilізатора люмінесценції іонів лантанодів?

21. Молекули яких сполук найчастіше спричиняють процеси гасіння люмінесценції центрального іона лантаноду в координаційних сполуках?

22. Яким чином можна мінімізувати процеси безвипромінювальної релаксації збуджених станів центрів люмінесценції?

23. Які переваги використання P, S-гетероаналогів  $\beta$ -дикетонів при створенні люмінесцентних матеріалів?

24. Яким чином аналіз електронно-коливальної структури спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції дозволяє зробити висновок про спосіб координації лігандів?

25. Як на основі аналізу штарківської структури спектрів люмінесценції координаційних сполук європію можна запропонувати симетрію найближчого оточення центрального атома?

26. Положення якої смуги у спектрах люмінесценції координаційних сполук європію найчастіше використовують для оцінки нефелоауксетичного зсуву?

27. Завдяки чому інтерпретація спектрів люмінесценції координаційних сполук тербію є доволі складним завданням?

28. Як визначають час життя збудженого стану люмінесценції? Від чого він залежить?

29. Чому саме координаційні сполуки ітербію є найпривабливішими об'єктами для створення люмінофорних матеріалів, що випромінюють в інфрачервоній області спектра? Які галузі їхнього застосування?

# РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Bünzli J-C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding and Applications // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2016.

2. Bünzli J-C. G., S. V. Eliseeva Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds // 2013. – Elsevier Ltd.

3. Bünzli J-C. G. Basics of Lanthanide Photophysics / J-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva // Springer Series on Fluorescence. – 2011. – V. 7. – P. 1–45.

4. Bünzli J-C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging / J-C. G. Bünzli // Chemical Reviews. – 2010. – V. 110. – № 5. – P. 2729–2755.

5. Peijzel P. S. A complete  $4f^n$  energy level diagram for all trivalent lanthanide ions / P. S. Peijzel, A. Meijerink, R. T. Wegh et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – № 178. – P. 448–453.

6. Золин В. Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева. – М. : Наука, 1980.

7. Carnall W. T. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$  / W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak // Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49. – P. 4424–4442.

8. Carnall W. T. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. II.  $\text{Gd}^{3+}$  / W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak // Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49. – P. 4443–4446.

9. Carnall W. T. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III.  $\text{Tb}^{3+}$  / W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak // Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49. – P. 4447–4449.

10. Carnall W. T. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$  / W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana // Journal of Chemical Physics. – 1989. – V. 90. – P. 3443–3457.

11. Драго Р. Физические методы в неорганической химии / Р. Драго. – М. : Мир. 1981.

12. Faulkner S. Lanthanide complexes for luminescence imaging application / S. Faulkner, S. J. A. Pope and P. B-P. Benjamin // Applied Spectroscopy Reviews. – 2005. – V. 40. – P. 1–31.

13. Weissman S. I. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium / S. I. Weissman // *Journal of Chemical Physics*. – 1942. – V. 10. – P. 214–217.

14. Crosby G. A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G. A. Crosby, R. E. Whan, I. I. Freeman // *Journal of Physical Chemistry*. – 1962. – V. 66. – P. 2493–2499.

15. Werts M. H. V. The emission spectrum and the radiative lifetime of  $\text{Eu}^{3+}$  in luminescent lanthanide complexes / M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes and J. W. Verhoeven // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – V. 4. – P. 1542–1548.

16. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala [et al.]. // *Journal of Luminescence*. – 1997. – V. 75. – P. 149–169.



Навчальне видання

**АМІРХАНОВ** Володимир Михайлович

# **ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК ЛАНТАНОЇДІВ**

Навчальний посібник

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"



Формат 60x84<sup>1/8</sup>. Ум. друк. арк. 4,65. Наклад 100. Зам. № 217-8250.  
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № X3.  
Підписано до друку 11.07.17

Видавець і виготовлювач  
ВПЦ "Київський університет"  
б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43, Київ, 01601  
☎ (044) 239 32 22; (044) 239 31 72; тел./факс (044) 239 31 28  
e-mail: [vpc\\_div.chief@univ.net.ua](mailto:vpc_div.chief@univ.net.ua)  
<http://vpc.univ.kiev.ua>

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02