

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Кожевникова Владислава Юрьевна

**Гетерометаллические соединения лантанидов для
люминесцентной термометрии**

02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Уточникова В. В.

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	4
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	5
1.1 АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ	5
1.2 ЦЕЛЬ РАБОТЫ.....	5
1.3 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	6
1.4 КОНКРЕТНЫЕ ЗАДАЧИ РАБОТЫ	6
1.5 НАУЧНАЯ НОВИЗНА	7
1.6 ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ	7
1.7 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ	8
1.8 ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА.....	8
1.9 АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.....	9
1.10 ПУБЛИКАЦИИ.....	9
1.11 ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ.....	9
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
2.1 ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФТОРИДОВ ЛАНТАНИДОВ.....	10
2.1.1 Фториды лантанидов.....	11
2.1.2 Координационные соединения РЗЭ.....	18
2.1.2.1 Ароматические карбоксилаты РЗЭ.....	20
2.2 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ.....	30
2.2.1 Особенности люминесценции монометаллических соединений.....	30
2.2.1.1 Люминесценция ионов лантанидов	31
2.2.1.2 Люминесценция координационных соединений лантанидов.....	34
2.2.1.3 Механизмы тушения люминесценции лантанидов	38
2.2.1.4 Соединения с люминесценцией в ИК диапазоне.....	43
2.2.2 Гетерометаллические соединения лантанидов.....	48
2.2.2.1 Получение гетерометаллических соединений как способ повысить интенсивность люминесценции...49	
2.2.2.2 Гетерометаллические соединения для люминесцентной термометрии.....	52
2.2.2.2.1 Люминесцентные термометры на основе органических соединений и красителей	55
2.2.2.2.2 Термометры на основе квантовых точек	57
2.2.2.2.3 Термометры с использованием комплексов переходных металлов.....	59
2.2.2.2.4 Соединения лантанидов	61
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	76
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	78
3.1 РЕАКТИВЫ.....	78
3.2 МЕТОДЫ АНАЛИЗА И АППАРАТУРА	78
3.3 МЕТОДИКИ СИНТЕЗА	82
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	86
4.1 ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ $L@Ln^1_xLn^2_yLn^3_{1-x-y}F_3$ С ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ	86
4.1.1 Получение наночастиц $L@Ln^1_xLn^2_{1-x}F_3$ с температурно-зависимой люминесценцией в видимом диапазоне.....	87
4.1.1.1 Синтез и характеристика наночастиц $L@Eu_xLn_{1-x}F_3$ ($Ln = La, Tb$).....	88
4.1.1.1.1 Синтез и данные РФА и РСМА.....	88
4.1.1.1.2 Морфология наночастиц.....	92
4.1.1.2 Поверхностное модифицирование наночастиц	98

4.1.1.3	Люминесцентные свойства $L@Eu_xLn_{1-x}F_3$ ($Ln = La, Tb$).....	102
4.1.1.3.1	Люминесцентные свойства $L@Eu_xLa_{1-x}F_3$	103
4.1.1.3.2	Люминесцентные свойства $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$	109
4.1.1.3.3	Температурная зависимость люминесценции $Tb_xEu_{1-x}F_3$ и $L@Tb_xEu_{1-x}F_3$	113
4.1.1.4	Люминесцентная биовизуализация: получение стабильной водной суспензии и изучение цитотоксичности.....	118
4.1.1.5	Получение наночастиц с температурно-зависимой люминесценцией в ИК диапазоне	124
4.1.1.6	Синтез и характеристика наночастиц $Ln_xLa_{1-x}F_3$ ($Ln = Dy, Yb$), $Sm_xGd_{1-x}F_3$ и $Sm_xDy_yGd_{1-x-y}F_3$	125
4.1.1.7	Поверхностное модифицирование наночастиц	129
4.1.1.8	Люминесцентные свойства $L@Ln_xLa_{1-x}F_3$ ($Ln = Dy, Yb$), $L@Sm_xGd_{1-x}F_3$ и $L@Sm_xDy_yGd_{1-x-y}F_3$	131
4.1.1.8.1	Люминесцентные свойства $L@Yb_xLa_{1-x}F_3$	131
4.1.1.8.2	Люминесцентные свойства $L@Dy_xLa_{1-x}F_3$ и $L@Sm_xGd_{1-x}F_3$	133
4.1.1.8.3	Температурная зависимость люминесценции $tph@Sm_xDy_yGd_{1-x-y}F_3$	137
4.2	ПОЛУЧЕНИЕ КС С ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ	142
4.2.1	<i>Получение КС с температурно-зависимой видимой люминесценцией</i>	142
4.2.1.1	Синтез и характеристика гетерометаллических гидроксibenзоатов тербия-европия.....	144
4.2.1.2	Люминесцентные свойства и температурная зависимость люминесценции гетерометаллических комплексов тербия-европия с гидроксibenзойными кислотами.....	147
4.2.2	<i>Получение КС с температурно-зависимой ИК люминесценцией</i>	154
4.2.2.1	Люминесцентные термометры на основе соединений самария-диспрозия	155
4.2.2.1.1	Синтез и характеристика моно, би- и триметаллических комплексов $M^1_2(tph)_3(H_2O)_4$, $(M^1_xM^2_{1-x})_2(tph)_3(H_2O)_4$, $(M^1_xM^2_yM^3_{1-x-y})_2(tph)_3(H_2O)_4$; $M^1, M^2, M^3 = Sm, Dy, Gd (Y)$	156
4.2.2.1.2	Люминесцентные свойства биметаллических КС $(Ln_xM_{1-x})_2(tph)_3(H_2O)_4$ ($Ln = Dy, Sm$; $M = Y, Gd$)	158
4.2.2.1.3	Получение КС самария и диспрозия с температурно-зависимой ИК люминесценцией	162
4.2.2.2	Получение КС неодима и иттербия с температурно-зависимой ИК люминесценцией	166
4.2.2.2.1	Синтез и характеристика КС $Ln_xGd_{1-x}(L)_3$ ($Ln = Nd, Yb$) и $Nd_xYb_yGd_{1-x-y}(L)_3$ ($L = ant^-, acr^-, pyr^-$)	168
4.2.2.2.2	Люминесцентные свойства $Ln_xGd_{1-x}(L)_3$ ($Ln = Nd, Yb$) и $Nd_xYb_yGd_{1-x-y}(L)_3$ ($L = ant^-, acr^-, pyr^-$).....	171
4.2.2.2.3	Температурная зависимость люминесценции $Yb_xNd_yGd_{1-x-y}(L)_3(H_2O)_k$ ($L = ant^-, acr^-, pyr^-$; $k = 0, 2$).	174
4.3	ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТЫ ТЕРБИЯ-ЕВРОПИЯ КАК СЕНСОРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ H_2O В D_2O	179
4.3.1	<i>Синтез и характеристика пентафторбензоатов тербия и европия</i>	180
4.3.2	<i>Люминесцентные и сенсорные свойства пентафторбензоатов тербия и европия</i>	182
4.3.3	<i>Теоретическая модель работы сенсоров для определения воды</i>	186
ВЫВОДЫ		190
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		192
ПРИЛОЖЕНИЕ		210

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Обозначение	Расшифровка
КС	Координационные соединения
КЧ	Координационное число
КСБД	Кембриджская структурная база данных
МОК	Металлорганические каркасы
S _n	Синглетный уровень
T _n	Триплетный уровень
IC	Внутренняя конверсия
PLQY	Квантовый выход фотолюминесценции
ТГА	Термогравиметрический анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ISC	Интеркомбинационная конверсия
ЭД	Электрический дипольный переход
МД	Магнитный дипольный переход
τ_{rad}	Излучательное время жизни (величина, обратная k_{rad})
τ, τ_{obs}	(Наблюдаемое) время жизни возбужденного состояния
k_{rad}	Константа скорости излучательной релаксации возбужденного состояния
k_{nr}	Константа скорости безызлучательной релаксации возбужденного состояния
η_{sens}	Эффективность сенсбилизации
БЭТ	Метод Брунауэра-Эммета-Тейлора математического описания физической адсорбции
NP	Наночастицы
<i>in cellulo</i>	В клетках
DMEM	Питательная среда Dulbecco's Modified Eagle Medium
ε	Коэффициент молярной экстинкции
ИК	Инфракрасный
ДМСО	Диметилсульфоксид
ДМФА	N, N-Диметилформамид
PVP	Поливинилпирролидон
GC	Гликоль хитозан
CP	Цетилпиридиний
ИСП-МС	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
РСМА	Рентгеноспектральный микроанализ
СПЭМ-РСМА	РСМА в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1.1 Актуальность темы

Люминесценция соединений РЗЭ, которая обусловлена $f-f$ переходами, демонстрирует уникальные фотофизические характеристики, среди которых постоянные узкие эмиссионные полосы, большой стоксов сдвиг и длительные времена жизни возбужденного состояния. Все это делает их незаменимыми кандидатами при создании материалов для различных аналитических применений. Так, гетерометаллические соединения лантанидов являются одним из наиболее важных классов соединений, которые могут быть использованы для создания сенсорных материалов. Их действие основано на изменении соотношения интенсивностей люминесценции двух ионов лантанидов с изменением условий (температура, примеси, давление и др.), что позволяет создавать ратиометрические сенсоры, не требующие калибровки.

В последнее время интерес к такого рода материалам для люминесцентных термометров заметно возрос. Такие термометры могут быть получены на основе соединений с люминесценцией в видимом диапазоне, где наблюдаются наибольшие значения квантовых выходов, и ИК диапазоне, где наблюдается наименьшее рассеивание живыми тканями, что позволяет использовать их для термометрии *in vivo* в физиологическом диапазоне температур (37-42 °C). Однако температурная чувствительность таких термометров в редких случаях превышает $1\%K^{-1}$ для материалов с видимой люминесценцией и $0.1\%K^{-1}$ в случае ИК люминесценции.

Несмотря на большой практический потенциал в данной области, гетерометаллические соединения лантанидов остаются малоизученными. Более того, до сих пор практически нет работ, в которых проводится последовательный анализ влияния состава и структуры соединения на температурную чувствительность. Таким образом, для повышения температурной чувствительности материалов требуется не просто поиск соединений с температурно-зависимыми люминесцентными свойствами, но и структурирование подхода к их изучению и дизайну.

1.2 Цель работы

Цель диссертационной работы – синтез гетерометаллических соединений лантанидов (координационных соединений (КС) и поверхностно модифицированных фторидов) и оценка их применимости для люминесцентной термометрии.

1.3 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны серии моно- и гетерометаллических ароматических карбоксилатов РЗЭ, а также наночастицы сложных фторидов РЗЭ, поверхностно-модифицированные ароматическими карбоксилат-анионами.

1.4 Конкретные задачи работы

1. Синтез наночастиц сложных фторидов ($\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ и $\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$), их поверхностное модифицирование органическими лигандами (2,6-нафтилдикарбоксилат-, терефталат-, бензоат-, феноксибензоат- и антраценат-анион) и изучение состава и строения полученных соединений.
2. Синтез моно- и гетерометаллических КС: i) тербия и европия с *о*-, *м*-, *п*-гидроксибензоат-анионами; ii) самария и диспрозия с терефталат-, бензоат-, феноксибензоат-анионами и iii) неодима и иттербия с антраценат-, акридинат- и пиренат-анионами.
3. Изучение люминесцентных свойств и особенностей процессов переноса энергии в гетерометаллических фторидах и КС европия-тербия, самария-диспрозия и неодима-иттербия.
4. Изучение влияния лиганда на поверхности наночастиц на люминесцентные свойства и процессы переноса энергии гетерометаллических фторидов лантанидов.
5. Изучение влияния оптически неактивного иона в составе сложных фторидов ($\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$) и КС ($\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n$) на люминесцентные свойства.
6. Изучение температурной зависимости люминесценции поверхностно-модифицированных сложных фторидов и КС в низкотемпературном (77-293 К) и высокотемпературном (298-590 К) диапазонах.
7. Анализ полученных данных и оценка возможности практического применения изученных классов соединений для создания люминесцентных термометров.
8. Тестирование гетерометаллических КС тербия-европия как сенсоров для определения примеси легкой воды (H_2O) в D_2O .

1.5 Научная новизна

1. Впервые получены и исследованы гетерометаллические КС и поверхностно-модифицированные сложные фториды самария-диспрозия, для которых показано наличие люминесценции обоих ионов, в том числе температурно-зависимой.
2. Для сложных фторидов $L@Ln_xLa_{1-x}F_3$ ($Ln=Eu, Dy$; L = нафтилдикарбоксилат- (nda^{2-}) и терефталат-анион (tph^{2-})) показано, что с помощью люминесцентной спектроскопии можно разделить вклад ионов с поверхности и из объема наночастиц в общую интенсивность люминесценции, причем вклад объема частицы возрастает с ростом доли люминесцирующего иона.
3. Впервые получено гетерометаллическое КС $Nd_{0.12}Yb_{0.02}Gd_{0.86}(ant)_3$ (ant – антраценат-анион), исследованы его люминесцентные свойства и показана возможность его применения для люминесцентной термометрии в диапазоне повышенных температур (293-473 K).
4. Показано, что морфология наночастиц EuF_3 является фактором, влияющим на температуру фазового перехода из гексагональной фазы данного фторида в ромбическую.
5. Обнаружен первый пример ориентированного сращивания наночастиц состава $Eu_{0.001}Tb_{0.999}F_3$.
6. Целенаправленный подбор лигандов с низким триплетным уровнем в совокупности с устранением концентрационного тушения позволил получить соединение иттербия ($Yb_{0.6}Gd_{0.4}(pyr)_3$, pyr – пиренат-анион) с рекордным значением квантового выхода в ИК диапазоне в порошке (4.5%).

1.6 Положения, выносимые на защиту

1. Разработан подход к получению новых соединений на основе КС тербия-европия и иттербия-неодима с высокой яркостью люминесценции и высокой температурной чувствительностью для люминесцентной термометрии в различных температурных диапазонах.
2. Установлено, что значительный рост квантового выхода люминесценции европия в синтезированных гетерометаллических соединениях тербия-европия связан с явлением мультифотонной релаксации.
3. Разработан способ повышения температурной чувствительности люминофора за счет дополнительного температурно-зависимого процесса тушения группами в составе лиганда или солубилизатором в суспензии наночастиц фторидов.

4. Показан пример повышения квантового выхода люминесценции европия за счет получения гетерометаллического КС тербия-европия благодаря увеличению эффективности его сенсibilизации.

1.7 Практическая значимость работы

Измеренные фотофизические характеристики могут быть использованы как справочные данные. Предложенное теоретическое описание сенсора на легкую воду в D_2O может быть использовано для создания новых материалов, в том числе для анализа примесей в других дейтерированных растворителях.

Полученные КС с интенсивной ИК люминесценцией, в том числе КС $Yb_{0.6}Gd_{0.4}(pyr)_3$ с рекордным квантовым выходом в порошке (4.5%), могут быть использованы для различных оптических применений.

Материалы диссертации положены в основу задачи спецпрактикума (2016-2020 гг.) и использованы при подготовке методической разработки к задаче спецпрактикума. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-33-20210), гранта Президента РФ (МК-2799.2019.3) и РНФ (грант 17-73-10072, 20-73-10053).

1.8 Личный вклад автора

В основу работы легли результаты научных исследований, которые проводились автором лично или при его непосредственном участии в 2014-2020 гг. во время обучения в очной аспирантуре на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоял в постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментов, а также обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертации и представлении докладов на научных конференциях. Выполнение некоторых пунктов диссертационной работы проводилось при участии студентов лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, работавшими под научным руководством автора. Рентгеноструктурные исследования выполнены асп. А.С. Головешкиным (ИНЭОС РАН). Измерения люминесцентных характеристик выполнены в соавторстве с д.ф.-м.н. Л.С. Лепневым (ФИАН РАН), Л. Марчиняком (Dr. hab., ИНТиБС, Вроцлав, Польша) и А.А. Авериным (ИФХЭ РАН). Микроскопические исследования выполнены в соавторстве с сотрудниками кафедры неорганической химии д.х.н. Кнотько

А.В., к.х.н. А.В. Гаршевым, к.х.н. В.А. Лебедевым, к.х.н. И.В. Росляковым, к.х.н. С.Е. Кушниром. Конфокальная микроскопия и исследование цитотоксичности было проведено в соавторстве с Аленой Калякиной (phD, KIT, Карлсруэ, Германия). Измерение удельной поверхности наночастиц методом БЭТ проводилось к.х.н. В.А. Лебедевым. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой проводилась асп. Берекчияном М.В. и к.х.н. Петуховым Д.И.. Солюбилизирование наночастиц фторидов и ИК-спектроскопия проводились в соавторстве с к.х.н. И.М. Ле-Дейген (кафедра химической энзимологии, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

1.9 Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на Международной Крутинской Летней Школе в 2018 году (Крутин, Польша), III–VI Всероссийских конференциях День Редких Земель (2017-2020 гг., Нижний Новгород), XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017 г.), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2017, 2018, 2019), Конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям» (2016-2019 гг.), MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop.

1.10 Публикации

Результаты работы представлены в 6 публикациях в реферируемых зарубежных журналах. На их основании получен 1 патент на изобретение. Сделано 17 докладов на российских и международных конференциях.

1.11 Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 208 страницах, не считая приложения, и содержит 123 рисунка, 11 таблиц и 346 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, а также приложения.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1 Особенности химии координационных соединений и фторидов лантанидов

В соответствие с выбором объектов исследования, обоснованным ниже, в первой части обзора литературы рассмотрены особенности химии фторидов лантанидов и координационных соединений – в первую очередь ароматических карбоксилатов.

Для ионов лантанидов характерны большие ионные радиусы, из-за чего наблюдаются и большие координационные числа (КЧ). Ионные радиусы находятся в сильной зависимости от КЧ: разница между координационными числами 6 и 12 составляет примерно 30 мкм, что позволяет ионам Ln^{3+} легко приспосабливаться ко многим координационным средам. Геометрия соединений зависит в основном от стерических свойств лигандов, поэтому геометрия молекул лигандов приводит к изменению координационных чисел. Фактически, в кристаллах встречаются координационные числа от 2 до 12: наименьшее наблюдалось с объемными лигандами, такими как бис(триметилсилил)амин, а наибольшее – с небольшими бидентатными, такими как нитрат-тон, или макроциклическими лигандами.

Характер связи в соединениях лантанидов преимущественно ионный, так как из-за экранирования f -орбитали не участвуют в образовании химических связей. Таким образом, координационное число определяется тем, сколько лигандов может быть упаковано вокруг центрального иона металла.

Поскольку ионы Ln^{3+} обладают акцепторными свойствами и относятся к жестким кислотам Льюиса, поэтому они имеют тенденцию образовывать соединения с жесткими основаниями Льюиса, такими как карбоксилаты, образующие прочные ионные связи. Кроме того, стабилизация комплексов обычно достигается при значительных благоприятных энтропийных эффектах, создаваемых полидентатными лигандами. В неводных средах преобладающим явлением остается сольватация, особенно в высокодонорных растворителях, таких как ДМСО и ДМФА, поэтому при растворении соединений лантанидов важно учитывать диссоциацию [1].

2.1.1 Фториды лантанидов

В зависимости от проявляемой степени окисления фториды лантанидов (Ln) классифицируются по составу на дифториды LnF_2 , трифториды LnF_3 и тетрафториды LnF_4 . Наибольший интерес представляют трифториды LnF_3 , характерные для всего ряда лантанидов и иттрия. В отличие от других галогенидов лантанидов, фториды обладают химической и термодинамической устойчивостью, почти не растворимы в воде (10^{-6} - 10^{-5} моль/л) и устойчивы на воздухе. Фториды практически не гигроскопичны, хотя, как и другие соединения лантанидов, осаждаются в виде гидратов.

В целом, существует два принципиально разных пути их получения – так называемые «мокрый» и «сухой» способы. Сухой способ представляет собой или обработку R_2O_3 в токе безводного фтороводорода HF, или взаимодействие оксидов с NH_4HF_2 и NH_4F ; для получения наночастиц он обычно не используется.

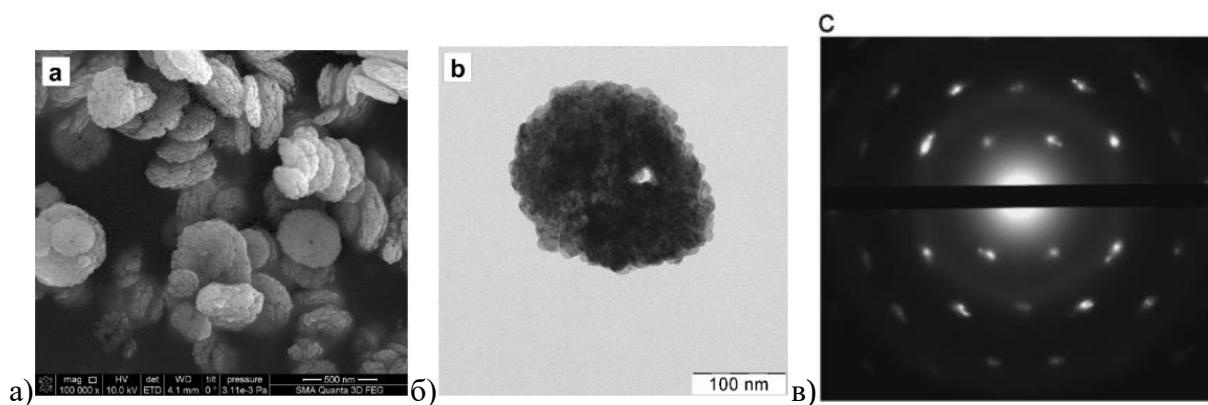


Рис. 1 а) Микрофотография СЭМ, на которой изображены агрегаты EuF_3 ; б) микрофотография ПЭМ одного торообразного агрегата EuF_3 [2]; в) картина электронной дифракции с одного торообразного агрегата EuF_3 [3].

Существует огромное количество разновидностей мокрых способов, которые по своей сути представляют собой получение фторидов путем взаимодействия растворимых солей лантанидов (например, нитратов) с фторидами щелочных металлов или 40% водным раствором HF, а также обработка суспензии гидроксидов или карбонатов лантанидов в воде фтороводородной кислотой.

Наночастицы LnF_3 получают с использованием таких способов как сольвотермальный, в первую очередь гидротермальный [4,5], микроволновой [6], ультразвуковой [7,8], микроэмульсионный [9], а также методы, основанные на обменных реакциях между солями лантанидов (чаще всего нитратов) и источником фторид-анионов (NaF , NH_4F , NaBF_4 и другие), проводимых в различных растворителях (например, вода или спирт) [3,10,11]. При

этом в ходе синтезов, как правило, получаются устойчивые агрегаты наночастиц, которые обладают определенной морфологией, с одной стороны, зависящей от метода синтеза, а с другой – повторяющейся для некоторых веществ даже при разных условиях синтеза [4]. Пожалуй, наиболее интересным в данном ключе является EuF_3 .

Многие авторы [3,7,12,13] отмечают его склонность к агрегированию в устойчивые торообразные агрегаты (Рис. 1а, б). В некоторых работах [7,14] утверждается, что образование таких агрегатов происходит по механизму Оствальдова созревания, однако необычная, неравновесная форма агрегатов свидетельствует о том, что агрегирование в системе идет по механизму ориентированного сращивания. Классическая теория роста кристаллов, подразумевающая, что кристалл, находящийся в равновесии с питающей средой (например, раствором), принимает форму многогранника с минимальной поверхностной энергией при фиксированном объеме, не объясняет факт образования кристаллов с нетипичным габитусом, и, более того, перестает работать для пересыщенных растворов. Механизм ориентированного сращивания заключается в снятии пересыщения за счет образования первичных наночастиц, которые затем объединяются, ориентируются (упорядочиваются) и сращиваются, образуя более крупные монокристалльные частицы, о чем свидетельствуют данные электронной дифракции (Рис. 1в).

Введение в реакционную смесь различных органических добавок может оказывать влияние на образование агрегатов. Так, введение полиэлектролитов в раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ с последующим добавлением NH_4F и нагреванием в течение различных промежутков времени приводит к образованию частиц с различной морфологией [14]. В течение часа образуется торообразный агрегат, а за 12 часов получается веретеновидный агрегат-поликристалл диаметром 100 нм и длиной 300-400 нм, который состоит из монокристаллических нанопалочек. Изучение механизма роста наноструктур EuF_3 во времени в данной системе показало, что через 30 минут появляются торообразные частицы, которые через 2 часа начинают разрушаться, образуя веретенца. Через 10 часов в системе торообразных агрегатов не остается, а через 24 часа веретена увеличиваются, становятся толще и растут за счет переконденсации. Фторид-анионы поглощаются поверхностью первоначально сформированных наночастиц EuF_3 на раннем этапе реакции, что приводит к различной скорости роста кристалла на различных кристаллических плоскостях. В данном случае отрицательно заряженные ионы полиэлектролита выступали в роли добавки для контроля роста кристаллов фторида европия. Например, отрицательно заряженный полиэлектролит может быть поглощен преимущественно положительно заряженными кристаллическими плоскостями, что приводит к различному темпу роста граней и различной морфологии. Также

для LaF_3 , синтезированного в гидротермальных условиях, наблюдается ориентированное сращивание нанодисков в цилиндры [12].

С повышением дисперсности повышается и способность фторидов к поглощению влаги из газов и воздуха, которая может составлять вплоть до 1 моль H_2O на 1 моль вещества [15,16]. При этом дегидратация путем температурной обработки затруднена из-за ряда факторов. С одной стороны, молекулы воды в трифторидах неравноценны, так как часть из них сорбирована и удаляется уже при 40-100 °С, а остальная часть представляет собой химически связанные молекулы, которые сохраняются при температурах выше 300 °С [17,18]. С другой стороны, последующее нагревание до высоких температур может приводить к образованию оксофторидов по реакции $\text{LnF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LnOF} + \text{HF}$.

Структура гидратированных трифторидов совпадает с таковой для обезвоженных, а содержание воды (3-4%) не влияет на объем элементарной ячейки гексагональных фторидов [15]. Однако снижение плотности гидратированных образцов указывает на возможный дефектный характер их структуры за счет образования дополнительных вакансий.

Характерной чертой LnF_3 является полиморфизм. Для LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) характерна структура тисонита (гексагональная сингония), а для фторидов более тяжелых элементов при комнатной температуре – структурный тип YF_3 (ромбическая сингония). Фактически рассмотрение структур фторидов лантанидов можно свести к изучению особенностей строения LaF_3 и YF_3 .

Долгое время информация о структурах некоторых фторидов и возможности морфотропных переходов в литературе разнилась, что, скорее всего, связано с исследованием фактически разных веществ, так как из [19] известно, что температура фазового перехода понижается с увеличением содержания кислорода. В конечном итоге, к 1980-м годам знания о структурах и температурах морфотропных переходов были систематизированы в единую фазовую диаграмму, изображенную на Рис. 2, где приведены пять структурных типов и возможности морфотропного перехода для LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$).

Изученные в данных работах фториды LnF_3 не подвергались пирогидролиту, а содержание кислорода в образцах не превышало 0.003-0.40 мас.%. Благодаря такому тщательному изучению высокочистых образцов было показано, что для негидролизированных фторидов в ряду $\text{TbF}_3\text{--HoF}_3$ полиморфизм не наблюдается. Более того, в работе [20] было показано, что для LnF_3 с устойчивой структурой тисонита при нагревании наблюдается фазовый переход второго рода. При высоких температурах наблюдается структура с пространственной группой $\text{R}\bar{6}_3/\text{mmc}$, состоящая из ячеек с $Z=2$, а при понижении температуры происходит переход в высокоупорядоченную сверхструктуру с

пространственной группой $R\bar{3}c1$ с $Z=6$. Сходимость данных, полученных в ходе трех независимых исследований, свидетельствует о том, что небольшая примесь кислорода не влияет на температуры фазового перехода и плавления.

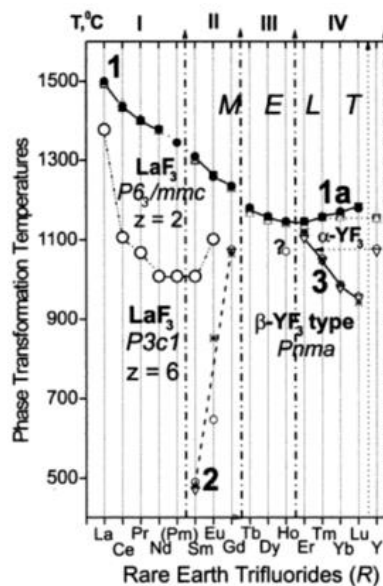


Рис. 2 Данные о фазовых переходах в ряду LnF_3 , составленная на основе работ [19–22].

Все фториды РЗЭ, в зависимости от морфотропных свойств, можно разделить на четыре группы [23]:

1. $\text{LaF}_3\text{--NdF}_3$ (PmF_3) кристаллизуются в гексагональной сингонии и не претерпевают фазовый переход первого рода во всем диапазоне температур. При высоких температурах происходит лишь фазовый переход типа «порядок – беспорядок».

2. $\text{SmF}_3\text{--GdF}_3$ кристаллизуются из расплава в структуре тисонита, а при понижении температуры происходит фазовый переход в ромбическую ($\beta\text{-YF}_3$) сингонию; для GdF_3 этот переход совпадает с плавлением [20].

3. TbF_3 , DyF_3 и HoF_3 кристаллизуются из расплава в ромбической сингонии ($\beta\text{-YF}_3$), которая сохраняется при понижении температуры.

4. Для $\text{ErF}_3\text{--LuF}_3$ и YF_3 снова наблюдается диморфизм. Из расплава они кристаллизуются в структурном типе $\alpha\text{-YF}_3$ ($\alpha\text{-UO}_3$), который при охлаждении меняется на $\beta\text{-YF}_3$.

Для понимания природы морфотропного перехода необходимо обратиться к кристаллохимическому анализу LaF_3 и $\beta\text{-YF}_3$ [24]. Координационный полиэдр лантана в LaF_3 , который кристаллизуется в гексагональной сингонии ($R\bar{3}c1$, $Z=6$), представляет собой искаженную тригональную призму с центрированными боковыми гранями и основаниями, а $\text{KЧ}(\text{La})=11$. Идеализированная структура LaF_3 представляет собой слои, построенные из

тригональных призм, заселенных La^{3+} и F^- . Призматические слои разделяются плотноупакованными слоями из октаэдров и тетраэдров (Рис. 3а). В реальности наблюдается искажение тригональной призмы за счет того, что квадратные грани разбиваются на треугольники, и симметрия понижается.

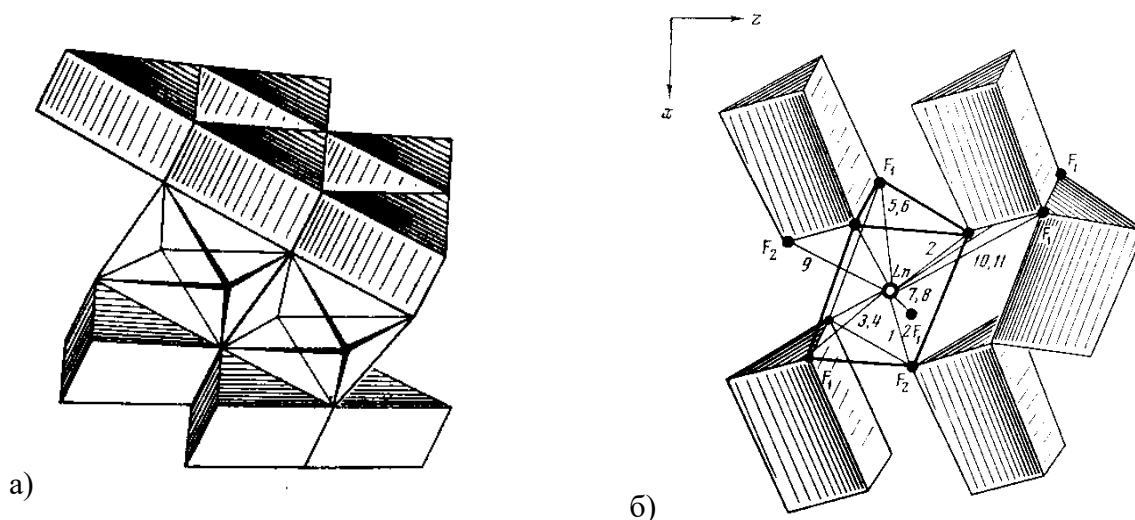


Рис. 3 а) Идеализированная структура LaF_3 и б) Цепочки из тригональных призм в структурах $\beta\text{-LnF}_3$ [24].

Ромбическая сингония с пространственной группой Pnma и $Z=4$ характерна для $\beta\text{-YF}_3$. Основным структурным блоком также является тригональные призмы – полиэдры редкоземельных катионов (Рис. 3б). Они сочленяются по ребрам и образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль грани $[100]$. Цепочки же объединены вершинами полиэдров так, что в проекции вдоль грани $[010]$ образуются четырехчленные кольца. К трем квадратным граням заселенной призмы примыкают пустые полуоктаэдры, переложенные таким же количеством пустых тетраэдров и октаэдров. Проведенный кристаллохимический анализ доказал, что ромбические трифториды от SmF_3 до LuF_3 , как и их прототип $\beta\text{-YF}_3$, изоструктурны цементиту (Fe_3C), а основное отличие от него заключается в том, что во фторидах острия пустых половинок октаэдров настолько приближены к квадратным граням призмы, что для катионов Ln^{3+} , например, для Sm^{3+} , координационное число становится равным 9 вместо 6 для углерода в цементите. Структурные особенности создают возможность изменения координационного числа катиона с уменьшением ионного радиуса, причем это процесс не влияет на структуру, так как происходит лишь за счет увеличения удаления пятой вершины полуоктаэдров, центрирующих тригональную призму.

Незначительные величины теплот морфотропных переходов, приведенные в [21,22], подтверждают близкое внутреннее строение двух структурных типов. Кристаллохимический анализ LaF_3 и $\beta\text{-YF}_3$ действительно показал их близость: идеализированная структура LaF_3

является прототипом как для гексагональных, так и для ромбических фторидов [25]. По проекциям LaF_3 , HoF_3 и идеализированной «исходной» структуры на плоскость xz в ромбической упаковке с соотношением осей $a/c=\sqrt{3}$ (Рис. 4), видно, что степень отклонения от «гексагональности» можно сопоставить с отклонением от отношения $a/c=\sqrt{3}$. В морфотропном ряду LnF_3 такое отклонение значительно и возрастает с уменьшением ионного радиуса. Переход от гипотетической структуры к $\beta\text{-YF}_3$ сопровождается искажением шестичленного кольца из катионов и приводит к исчезновению тройных осей, а, как следствие, и к понижению симметрии до ромбической.

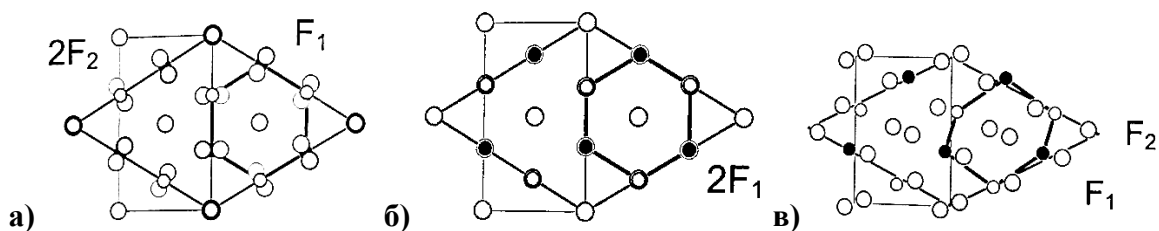


Рис. 4 Проекция LaF_3 (а), исходной идеализированной структуры (б) и HoF_3 (в) на плоскость xz [23].

Таким образом, полиморфный переход носит деформационный характер и не связан с перемещением катионов из одних полиэдров в другие. Однако такой переход не является постепенным и сопровождается скачкообразным изменением параметров решетки [24]. Более того, изменение структуры не сильно изменяет расстояние между ионами лантанидов во фторидах: от 2.6 Å у LaF_3 до 2.4 Å у YbF_3 .

Для наночастиц фторидов лантанидов также характерен полиморфизм, и в случае EuF_3 наблюдаются несколько нестандартное поведение. На модификацию и морфологию полученного продукта влияет множество факторов, таких, как концентрация реагентов [26], выбранные для синтеза прекурсоры [27], время синтеза [14] и некоторые другие. В ходе синтеза, как правило, получают наночастицы с нестабильной в стандартных условиях гексагональной сингонией, о чем свидетельствуют не только данные рентгенофазового анализа, но и данные электронной дифракции. Однако, например, увеличение времени синтеза, как в [14], приводит не только к изменению морфологии, но и переходу к ромбической сингонии. Такой легкий переход связан с исключительно деформационным механизмом, описанным выше, и приводит к получению термодинамически более устойчивой при низких температурах ромбической сингонии.

LaF_3 является удобной матрицей для введения других ионов РЗЭ, в том числе обладающих люминесцентными свойствами, так как замещение La^{3+} происходит изоморфно, а потребности в компенсации заряда нет. Более того, LaF_3 образует твердые растворы $\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}$.

$x\text{F}_3$ не только при допировании ионами Ln начала ряда, для фторидов которых характерна гексагональная модификация, но и с такими ионами, как Yb^{3+} и Dy^{3+} , фториды которых кристаллизуются в ромбической сингонии, хотя и в ограниченном диапазоне концентраций.

Наночастицы биметаллических фторидов с общей формулой $\text{M}_x^1\text{M}_{1-x}^2\text{F}_3$, где M^1 , M^2 – разные РЗЭ, получают теми же методами, что и монометаллические, а заданного соотношения металлов достигают на этапе растворения исходных прекурсоров солей РЗЭ в растворителе.

В литературе часто встречается такой подход, как поверхностное модифицирование фторидов лантанидов для изменения их фотофизических свойств, а также для получения устойчивых суспензий нерастворимых соединений, в том числе и LnF_3 [2,3,28].

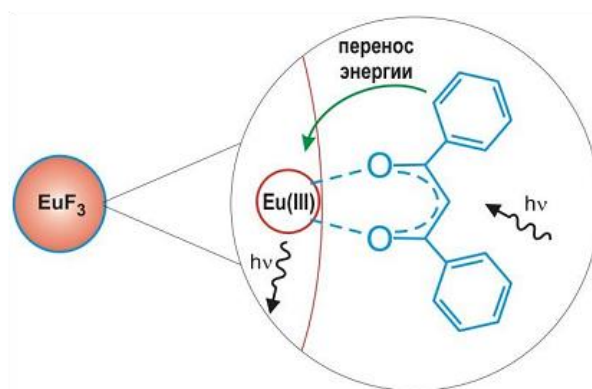


Рис. 5 Схема процесса люминесценции EuF_3 поверхностно-модифицированного дибензоилметанатом[29].

В качестве модификаторов активно исследуются различные органические веществ, таких как β -дикетонаты и карбоксилаты для увеличения интенсивности люминесценции; аминокислоты и некоторые водорастворимые полимеры для получения устойчивых суспензий наночастиц в воде [2,29–32]. Для проведения поверхностного модифицирования фторидов лантанидов применяются различные методы, в первую очередь длительное выдерживание порошков наночастиц фторидов лантанидов в растворе модификатора [3], механохимические методы [2], а также сорбция анионов модификатора из раствора [28]. В результате модифицирования происходит обменная реакция на поверхности частиц, которая приводит к образованию на поверхности частицы координационного соединения (Рис. 5). также возможно получать устойчивые суспензии нерастворимых соединений, в том числе и LnF_3 . При этом, по данным рентгенофазового анализа (РФА) структура исходного соединения не меняется, так как в результате поверхностного модифицирования появляется 1-2 монослоя лиганда на поверхности частиц [33].

Таким образом, несмотря на различные структуры фторидов в начале и конце ряда лантанидов, в целом, для их получения, в том числе и в виде наночастиц, могут быть использованы простые методики «мокрой химии». Для получения сложных фторидов, содержащих различные ионы лантанидов, могут быть использованы те же методы, что и для монометаллических, однако требуется оценить диапазон концентраций, в которых могут быть получены твердые растворы.

2.1.2 Координационные соединения РЗЭ

Согласно Кембриджской структурной базе данных (КСБД) [34], для ионов Ln^{3+} наиболее часто встречаются КЧ 8 и 9: так, более легкие ионы лантанидов (от La до Sm) предпочитают координировать 9 донорных атомов, в то время как более тяжелые (от Tb до Lu), как правило, имеют более низкое КЧ = 8, что согласуется с лантанидным сжатием [1,35–39]. Для иона Eu^{3+} характерны оба координационных числа: количество структур 8-координированных комплексов Eu^{3+} составляет 2961, а 9-координированных – 2817. Результаты недавнего анализа базы данных, посвященного определению наиболее предпочтительных КЧ для всего ряда лантанидов [40], показаны на Рис. 6, где с использованием скрипичного графика показано распределение координационных чисел лантанидов.

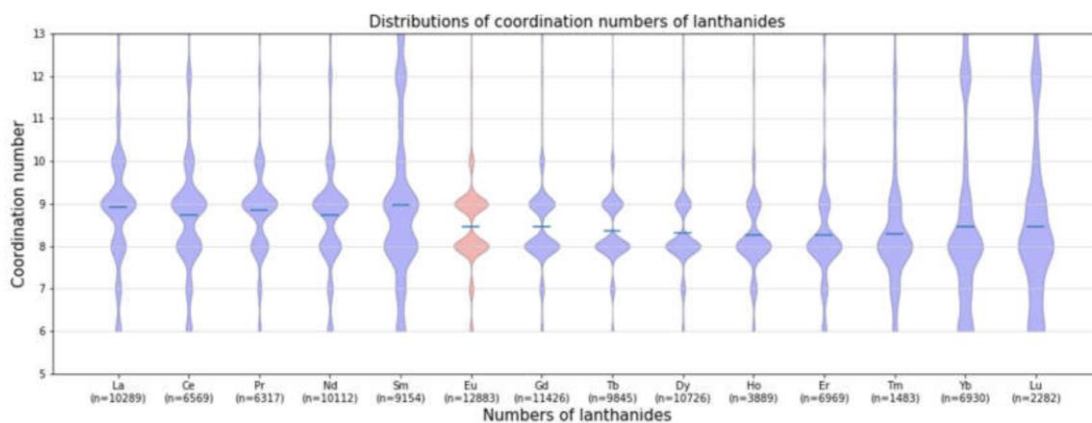


Рис. 6 Распределение координационных чисел лантанидов по данным анализа КСБД с использованием скрипичного графика. Горизонтальная линия указывает среднее значение.

Как было отмечено ранее, из-за уменьшения ионного радиуса с ростом атомного номера лантанида количество координированных лантанидом анионов уменьшается. Размер лиганда, безусловно, оказывает влияние на КЧ, и во многих соединениях наблюдается снижение КЧ с увеличением размера аниона. Например, замена иона фтора на хлор приводит

к уменьшению с КЧ=11 в LaF_3 до 9 в LaCl_3 , а в случае лютеция – КЧ=9 в LuF_3 , в то время как в трихлоридах уменьшается до 6. Подобные изменения координационных чисел обнаруживаются во многих комплексах, и наиболее известным примером является гидратированный ион $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$. Для более легких лантанидов ($\text{Ln} = \text{La-Sm/Eu}$) наблюдается образование ионов $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$ (КЧ=9), в то время как для конца ряда (Dy-Lu, Y) образуются ионы $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$ (КЧ=8); для середины ряда образуется смесь ионов с различными КЧ. Тем не менее, известны многочисленные примеры, когда КЧ не меняется для всего ряда, как в случае $\text{Ln}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$). В данном случае для всех лантанидов КЧ=10. Вовлечение бидентатных лигандов может приводить к серьезным изменениям КЧ при удалении одного из них.

Как кислоты Льюиса, лантаниды образуют соединения с жесткими донорами, такими как О- и F-донорные лиганды, а не с мягкими основаниями, такими как Р- и S-донорные лиганды. Кислород и лантаниды склонны к образованию связей Ln-O , а молекулы H_2O могут активно конкурировать с другими лигандами в координационной сфере иона, что часто приводит к образованию кристаллогидратов.

Хотя анализ структурных данных показывает, что 75% комплексов содержит как минимум одну связь Ln-O , не менее важны соединения со связью Ln-N , так как в 25% КС содержится по крайней мере одна такая связь [41]. Достаточно часто в качестве лигандов используются основания Шиффа, порфирины, лиганды на основе пиридина или бензимидазола, которые представляют собой перспективную базу для создания новых комплексов и материалов на их основе со специфическими оптическими или магнитными свойствами [37]. Соединения, где в качестве донорного атома выступает S, Se или Te, встречаются редко, хотя комплексы с политиофенами [42], а также с халькогенидными кластерами [43] демонстрируют интересные оптические и магнитные свойства.

Кроме того, важными классами лигандов для создания КС лантанидов являются макроциклические лиганды, β -дикетонаты, карбоксилаты и полиаминокарбоксилаты. Несмотря на невысокую стабильность в воде, β -дикетонаты активно используются при создании люминесцентных материалов для различных применений, а также в качестве реагентов в ЯМР спектроскопии и разделении РЗЭ методом газовой хроматографии [44]. Полидентатные лиганды, к которым относятся в том числе карбоксилаты, отличаются очень высокой стабильностью, в том числе и термической, что позволяет использовать их для множества применений [35].

2.1.2.1 Ароматические карбоксилаты РЗЭ

Поскольку объектами исследования в данной работе являются соединения, содержащие ароматические карбоксилат-анионы, особый акцент в обзоре литературы сделан на строение соединений этого класса. Нами рассмотрены как особенности координации, так и строение известных КС с лигандами, использованными в нашей работе.

Простота синтеза, возможность влиять на структуру и свойства КС за счет дизайна лигндов, а также высокая стабильность делают карбоксилаты лантанидов важными кандидатами для создания материалов для различных применений, в том числе люминесцентных.

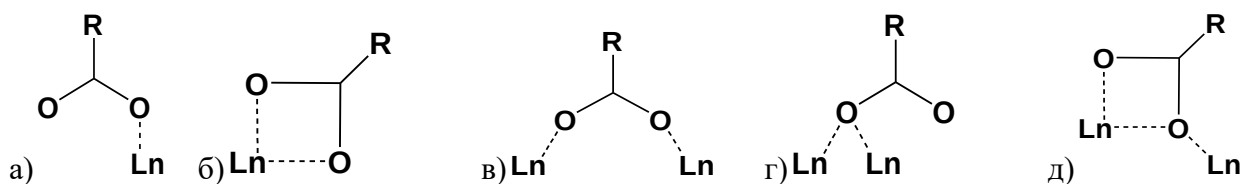


Рис. 7 Способы координации лиганда в координационных соединениях лантанидов а) κ^1 , (б) κ^2 , (в) $\mu_2:\kappa^1-\kappa^1$, (г) $\mu_2:\kappa^1-\kappa^1(\text{O},\text{O})$ и (д) $\mu_2:\kappa^2-\kappa^1$.

Многолетнее исследование карбоксилатов лантанидов позволило расшифровать около 10 000 кристаллических структур алифатических и ароматических карбоксилатов Y и Ln, которые депонированы в КСБД [45]. Анализ этих структурных данных – отдельная интересная задача, так как в случае лантанидов существует как минимум 5 способов координации (Рис. 7) [46]. В случае монокарбоновых кислот координация чаще всего происходит одним из способов (б), (в) или (д). Большие координационные числа, характерные для ионов лантанидов, и склонность карбоксилатов образовывать более одной связи способствуют образованию полимерной структуры, что характерно для более чем 90% карбоксилатов лантанидов. Образование мономерных карбоксилатов [47–49] чаще всего происходит в случае разнолигандных комплексов, например, с фенатролином, или для КС с объемными лигандами, в которых полимеризация затруднена из-за стерического фактора. Чаще всего карбоксилаты лантанидов склонны к образованию полимерных цепей [50]. Следует отметить, что в целом способ связывания аниона с катионами Ln^{3+} не зависит от химического строения карбоксилат-аниона. Наоборот, очень распространена ситуация, когда одни и те же лиганды демонстрируют разные способы координации.

Длина связи $\text{Ln}-\text{O}$ в карбоксилатах лантанидов определяется структурой и типом координации. Тип координации κ^1 (Рис. 7а), который был обнаружен в 2588 структурах, депонированных в КСБД, чаще всего характерен для карбоксилатов с донорным гетероатомом в структуре лиганда [51,52], например, для аминополикарбоксилатов. Анализ

распределения расстояний Ln-O с таким типом координации выявил, что среднее расстояние Ln- κ^1 (COO⁻) составляет около 2,4 Å [45]. Однако из 2588 соединений с фрагментом κ^1 (COO⁻) только 1496 структур (58%) содержат лиганды, координированные только карбоксильной группой. В этом случае распределение расстояний не имеет ярко выраженного максимума, так как такой нетипичный для КС лантанидов тип координации определяется стерическими факторами. С ростом расстояния Ln-O, примерно с 2.65 Å, качество структур в КСБД резко падает. Слишком большая длина связи Ln-O (более 2.8 Å), скорее всего, свидетельствует о неправильном уточнении структуры.

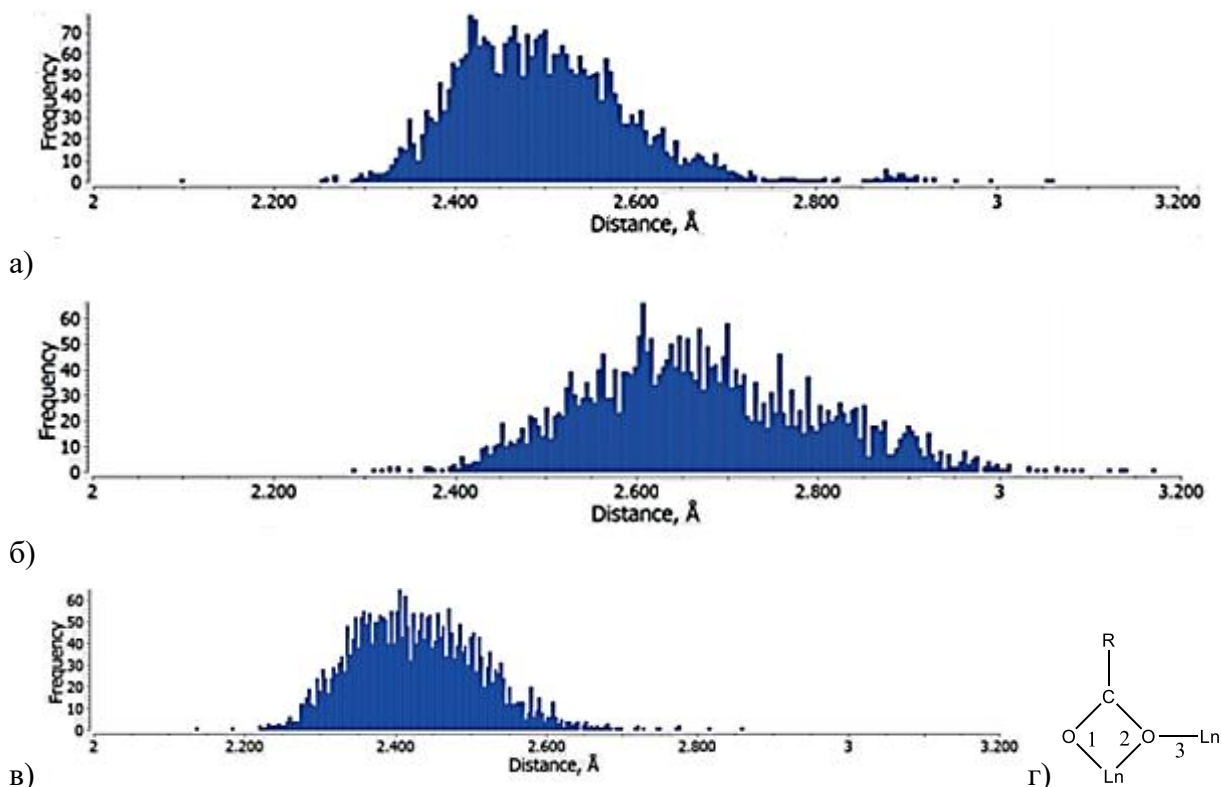


Рис. 8 Распределение длин связей Ln-O в карбоксилатах лантанидов с типом координации μ_2 : $\kappa^2 - \kappa^1$:
(а) Ln – O (1), (б) Ln – O (2), (в) Ln – O (3) и (г) нумерация атомов кислорода [45].

Для соединений с κ^2 -координацией в базе данных существует 2408 структур, что более чем в 1.5 раза больше, чем структур с κ^1 координацией, где лиганд координируется карбоксильной группой. Среднее расстояние Ln-O в случае такой координации составляет 2.48 Å. Статистический анализ структурных данных показал, что обе связи Ln-O статистически эквивалентны, и между ними нет существенной взаимосвязи, то есть укорочение одной из них статистически не означает укорочение или удлинение другой. Этот тип координации чаще встречается для катионов металлов с меньшим ионным радиусом – примерно в 40% кристаллических структур карбоксилатов тяжелых лантанидов (Tb...Lu)

встречается такой тип координации, в то время как для начала ряда (La...Gd) доля составляет около 30%. Доля ароматических карбоксилатов среди этих структур составляет 45%.

Самые короткие расстояния Ln–O (среднее расстояние составляет 2.37 Å, Рис. 8а) встречаются для $\mu_2:\kappa^1-\kappa^1$ координации (3428 структур). Наименьшие расстояния наблюдаются для разнолигандных комплексов с фенантролином.

Реже всего для карбоксилатов лантанидов встречается координация типа $\mu_2:\kappa^1-\kappa^1$ (O, O): для нее существует менее 100 структур в КСБД, при этом длины связей варьируются Ln–O от 2.3 Å. до 2.7 Å. Наиболее же распространенным типом координации в карбоксилатах лантанидов является тип $\mu_2:\kappa^2-\kappa^1$ (2228 структур), где связь Ln–O, обозначенная как (3) на Рис. 8г, самая короткая (Рис. 8в).

Наличие того или иного типа координации лигандов в карбоксилатах лантанидов зависит от многих факторов, в том числе, от кинетических и термодинамических особенностей получения, выбора растворителя [53] и собственно иона лантанида.

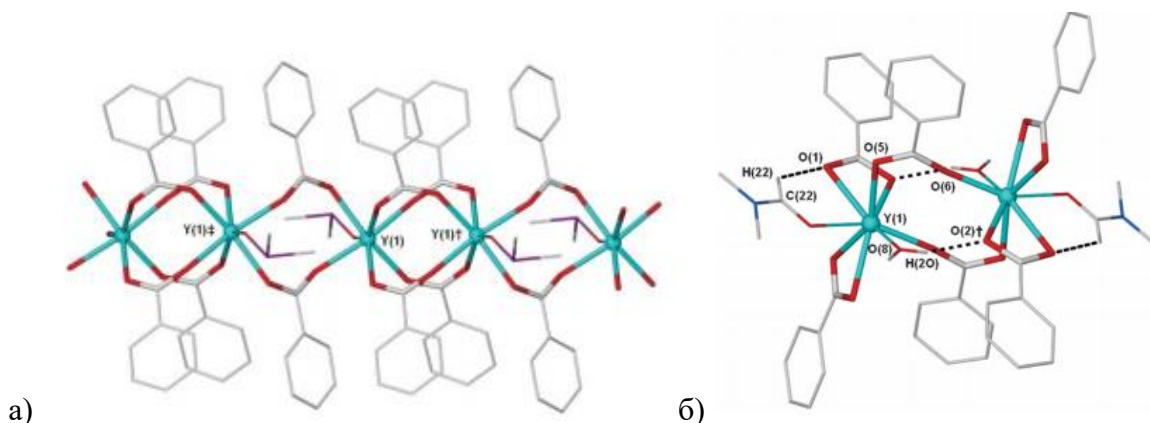


Рис. 9 а) Полимерная структура $[Y(BA)_3(DMSO)]$ с чередующимися мостиками $(\mu_2:\kappa^1-\kappa^1)_2$ и $(\mu_2:\kappa^1-\kappa^2)_4$.

Для ясности показано только одно положение разупорядоченного лиганда ДМСО. б) Димерный комплекс $[Y(BA)_3(DMF)(H_2O)]_2$, в структуре также отмечены водородные связи.

Для ароматических карбоксилатов в КСБД существует более 5500 кристаллических структур. Наиболее простой анион ароматической кислоты – бензоат – встречается в 245 структурах. Основные структурные типы, описанные выше, также встречаются и в случае бензоатов, которые существуют в форме димеров [54], полимеров [55–58] (в этих соединениях лиганды принимают мостиковую координацию), и кластеров [59–61]. На структуру бензоатов лантанидов значительное влияние оказывают наличие нейтрального лиганда и растворитель, в котором был получен комплекс. Так, в работе [62] было показано, что использование в качестве растворителя ДМСО приводит к образованию полимерных комплексов $[Ln(BA)_3(DMSO)]$ (Рис. 9а), содержащих координированный растворитель (ВА

– бензоат-анион, а $Ln=Y$, La, Tb). В то же время, использование ДМФ в качестве растворителя приводит к образованию димерного комплекса $[Y(BA)_3(DMF)(H_2O)]_2$ (Рис. 9б).

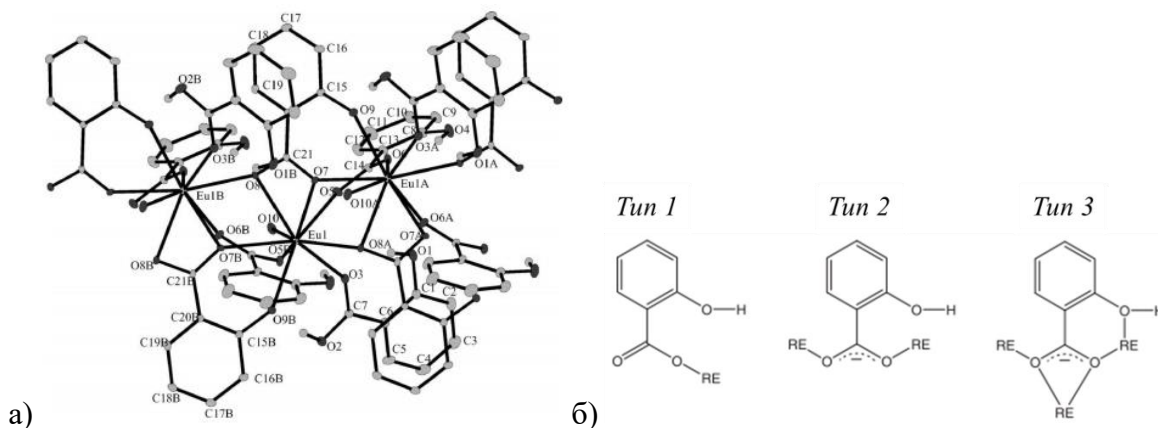


Рис. 10 а) Молекулярная структура комплекса $[Eu(H_2sal)(Hsal)(sal) \cdot H_2O]_n$; б) Способы координации салицилата в комплексе.

Согласно КСБД [25] однороднолигандные карбоксилаты лантанидов в порошке склонны образовывать полимерные структуры. Так, среди 721 структуры с различными заместителями в бензоат-анионах с одной карбокси-группой на долю полимеров приходится 247 структур (60.7%), димерное строение имеют 114 соединений (28%), мономерное – 37 комплексов (9.1%), а остальные 2.2% комплексов имеют три- и тетрамерное строение.

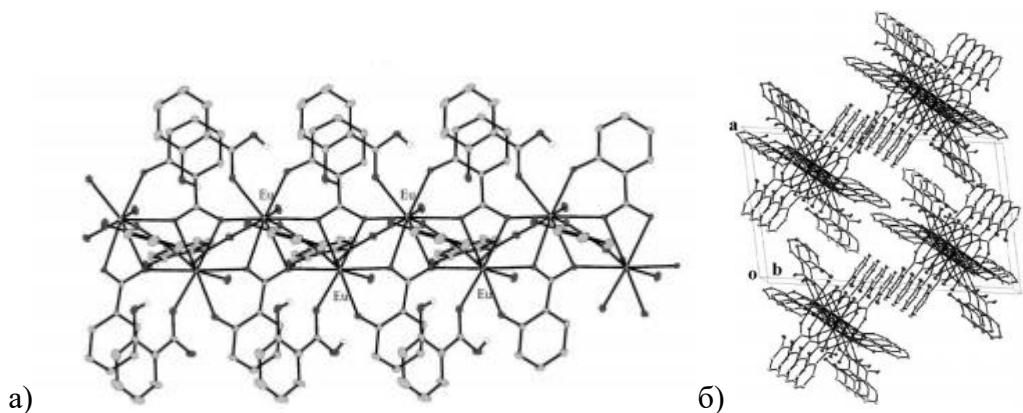


Рис. 11 а) Одномерная ленточная структура салицилата европия (направление вдоль оси *c*); б) упаковка ленточных молекул салицилата европия вдоль оси *b*.

При этом даже с одним и тем же заместителем могут существовать несколько структурных типов, ядерность которых может отличаться. Например, в салицилатах лантанидов существуют четыре структурных типа, образование которых зависит от центрального иона и условий синтеза [63].

Гидроксо-группа в орто-положении салицилат-аниона может выступать в качестве потенциального донора электронов и может создавать дополнительные способы

координации, что и приводит к структурному разнообразию. Первый структурный тип $[\text{Ln}(\text{salH})_3\text{H}_2\text{O}]$ (характерен для $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, обозначение салицилат-аниона salH используется в литературе из-за потенциальной возможности депротонирования ОН-группы в составе салицилат-аниона) имеет низкую симметрию, и для него может наблюдаться три способа координации: (а) монодентатная молекула салициловой кислоты координирована через карбонильный атом кислорода, (б) бидентатная мостиковая координация через два карбоксильных атома кислорода и (в) пентадентатная хелатно-мостиковая координация через атомы кислорода карбоксильной и гидроксильной групп (Рис. 10). Эти способы координации могут встречаться и в одном соединении. Например, в работе [64] было показано, что каждый атом европия в комплексе окружен девятью атомами кислорода, один из которых принадлежит координированной молекуле воды и восемь атомов кислорода принадлежат шести салицилат-анионам. При этом один атом кислорода относится к типу координации (а), два атома кислорода – к типу (б), а остальные пять атомов кислорода – к типу (в). Каждые два атома европия связаны между собой тремя салицилат-анионами, одна группа координирована по типу (б) и две по типу (в), а расстояние $d(\text{Eu}-\text{Eu}) = 4.2135 \text{ \AA}$, что приводит к образованию одномерной ленточной структуры (Рис. 11а). Режимы координации салицилатного лиганда в комплексе осуществляется через цепочки $[-\text{Eu}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Eu}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Eu}-]$ и $[-\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}-]$. Помимо внутримолекулярных водородных связей, образующихся между гидроксильной и карбоксильной группой, в структуре содержатся ароматические π - π взаимодействия между бензольными кольцами (атомы $\text{C}8-\text{C}13$; расстояние $\sim 3.62 \text{ \AA}$), которые соединяют соседние одномерные ленты в двухмерные слои, как показано на Рис. 11б.

Другой структурный тип встречается для $\{[\text{Ln}(\text{salH})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (характерен для $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$), который также имеет полимерное строение, а каждый ион Ln^{3+} координирован шестью атомами кислорода, принадлежащих карбоксилатным группам [63]. Четыре из них принадлежат четырем мостиковым бидентатным карбоксилатным группам. Два других атома кислорода принадлежат одному хелатирующему терминальному салицилату. Кроме того, в структуре присутствуют два атома кислорода от молекулы воды, что приводит к общему координационному числу 8 для каждого иона Ln^{3+} . В отличие от полимерных комплексов первого типа, фенольная связь $\text{O}-\text{Ln}$ в данных комплексах отсутствует. Четыре мостиковых бидентатных карбоксилатных группы соединяют атомы лантанида, что приводит к полимеризации.

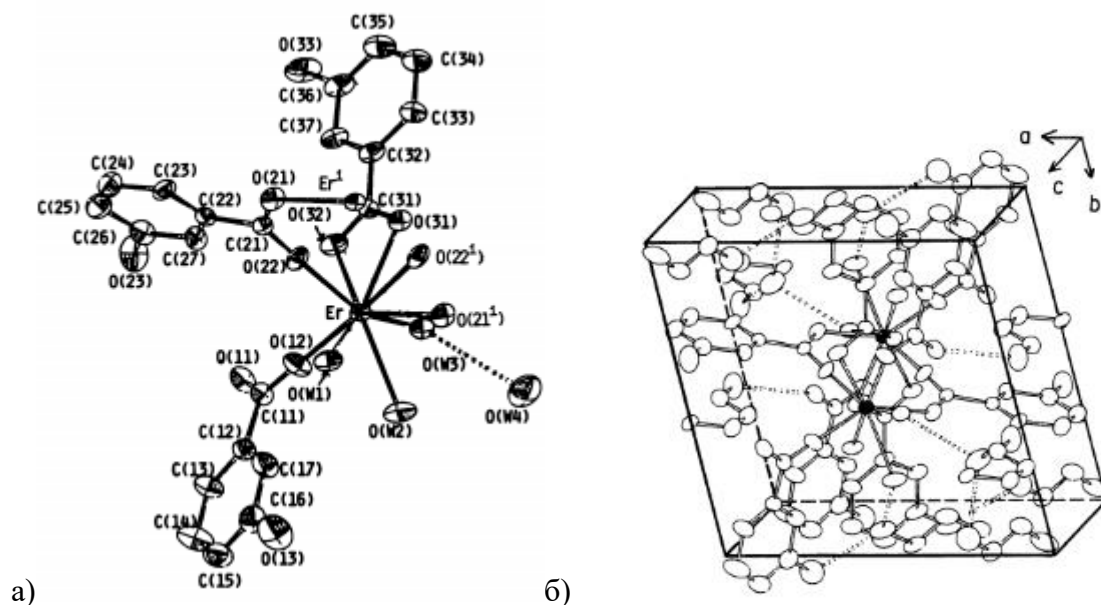


Рис. 12 а) Фрагмент структуры мета-гидроксibenзоата эрбия $[\text{Er}(\text{3-OH-Benz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) схема упаковки $[\text{Er}(\text{3-OH-Benz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В комплексах типа $\{[\text{Ln}(\text{salH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (характерны для $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$) каждый ион Ln^{3+} окружен тремя хелатирующими салицилатными лигандами и тремя атомами кислорода воды, а КЧ=9. В структуре присутствует сеть водородных связей, которая приводит к сборке мономерных единиц в супрамолекулярный полимер. Эти соединения, по предположению авторов, диссоциируют на мономерные частицы в растворе, особенно при низких концентрациях.

К четвертому типу $[\text{Ln}_2(\text{salH})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ [63], Er [65], Y [66]) относятся симметричные димеры с центром инверсии в середине вектора $\text{Ln} \dots \text{Ln}$. Каждый атом окружен пятью салицилатными лигандами, которые демонстрируют три различных типа координации (κ^2 , $\mu_2: \kappa^1 - \kappa^1$ и $\mu_2: \kappa^1 - \kappa^1(\text{O}, \text{O})$). Два лиганда координируются как мостиковые бидентатные ($\mu_2: \kappa^1 - \kappa^1$), два – как мостиковые тридентатные ($\mu_2: \kappa^1 - \kappa^1(\text{O}, \text{O})$) и один лиганд представляет собой терминальный хелатный (κ^2). Кроме того, в структуре присутствуют две цис-координированные молекулы воды, а КЧ=9. Все типы (2)–(4) получены из воды в одинаковых условиях. В структурах отсутствует фенольная координация O-Ln .

Мета-гидроксibenзоаты самария, европия, тербия и эрбия изоструктурны [67,68]. Они имеют триклинную сингонию и кристаллизуются в виде димеров состава $[\text{Ln}(\text{3-OH-Benz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 12). Мостик между атомами лантанидов, образуется за счет пары лигандов, а расстояние $\text{Ln} \dots \text{Ln}$ составляет $\sim 4.6 \text{ \AA}$. Три независимых аниона симметрично координированы через карбоксильные группы, а типы координации для них –

хелатная, бидентатно-мостиковая и терминальная. Помимо пяти атомов кислорода, принадлежащих карбоксильным группам, ион лантанида координирует также три молекулы воды. Таким образом, координационное число равно 8, и координационный полиэдр можно описать как квадратную антипризму. Также в молекуле присутствуют водородные связи между гидроксильными группами (связь с кислородом O(W4)).

Мета-гидроксibenзоаты начала ряда, например, лантана и неодима [68], образуют координационные полимеры и содержат молекулы кислоты в своей структуре, хотя имеют также триклинную сингонию и $KЧ=8$ для ионов лантанидов.

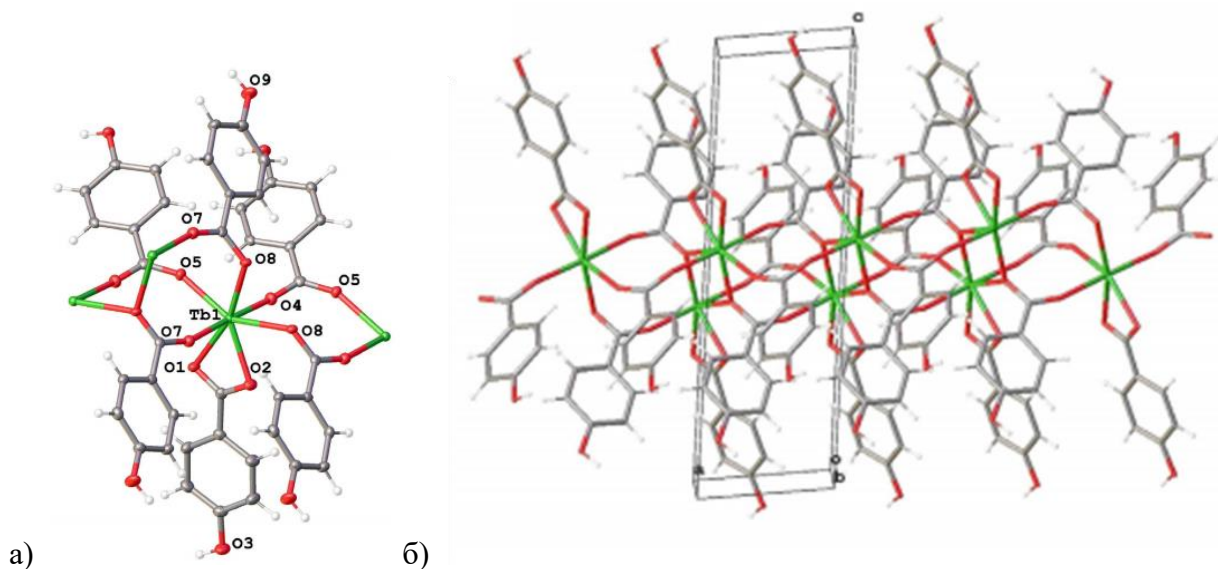


Рис. 13 а) Фрагмент структуры $[Tb(4-OH-Benz)_3]$; б) Фрагмент бесконечной цепочки структуры пара-гидроксibenзоата тербия.

Пара-гидроксibenзоат тербия (5) содержит один катион Tb^{3+} , три аниона лиганда и сольватную внешнесферную молекулу воды (Рис. 13а). Анионы координируются хелатным, бидентатно-мостиковым и μ_3 -мостиковым способом. Координационное число атома тербия – 7, а координационный полиэдр TbO_7 имеет геометрию пентагональной бипирамиды. Осевые позиции бипирамиды заняты атомами O(4) и O(7) бидентатно-мостикового аниона. Общая геометрия комплекса $[Tb(4-OH-Benz)_3]$ представляет собой цепочку, параллельную кристаллографической оси а (Рис. 13б). В структуре также присутствуют водородные связи между ОН-группами соседних цепочек и сольватными молекулами воды, а также π - π -стэкингом. Таким образом, только для орто-гидроксibenзоатов наблюдается участие карбоксильной группы в образовании координационных связей.

Введение еще одной или более карбокси-групп в бензоат-анион приводит к принципиальному изменению строения комплекса и чаще всего наблюдается образование

металлорганических каркасов (MOF или МОК). Металлорганические каркасы характеризуются не только повторяющимися блоками, но и наличием пустот внутри структуры. Такие соединения могут быть использованы для хранения газов, в гетерогенном катализе, а также для получения сенсорных материалов.

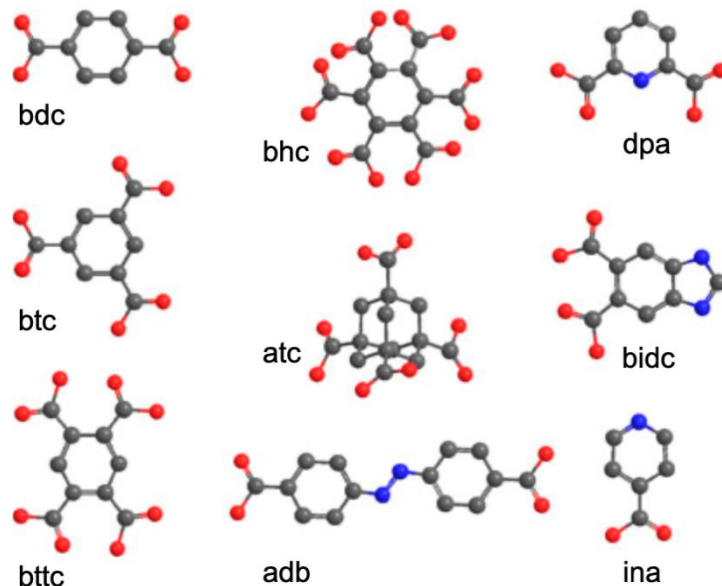


Рис. 14 Структурные формулы некоторых лигандов, используемых для получения МОК: bdc = терефталат-анион, btc = бензол-1,3,5-трикарбоксилат btcc = 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат, bhc = бензол-1,2,3,4,5,6-гексакарбоксилат, atc = адамант-1,3,5,7-тетракарбоксилат, adb = 1,4-азодибензоат, dpa = дипиколинат (2,6-пиридиндикарбоксилат), bidc = бензимидазол-5,6-дикарбоновая, ina = изоникотинат.

Благодаря различным способам получения, среди которых наиболее распространены сольвотермальный, микроэмульсионный, микроволновой, электрохимический и ряд других, для МОК характерно огромное структурное разнообразие, в том числе из-за различного числа молекул кристаллизационной воды. Среди лигандов в литературе чаще всего встречаются бензолполикарбоксилатные лиганды [69] (Рис. 14), которые являются химически и термически стабильными: в их структурах наблюдается образование π -стэкинга и водородных связей, а за счет различных типов координации карбоксилатных групп от них можно ожидать дополнительного структурного разнообразия. Координационным полимерам на основе терефталат-аниона было уделено большое внимание [25–30], поскольку терефталевая кислота нетоксична и обладает низкой стоимостью.

В работе [70] было изучено строение терефталата тербия $[Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4]$. Это соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой $R\bar{1}$. Координационные полимеры $[Ln_2(BDC)_3(H_2O)_4]_n$ ($Ln=Y$, La-Tm, кроме Pm) [71–74]

кристаллизуются в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$ и изоструктурны комплексу $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, описанному ранее в работе [70]. Несмотря на различные методики получения (гидротемальный синтез, осаждение из раствора) или использование полимеров для получения наночастиц (поливинилпирролидон [72] или бромид цетилметиламмония [75]), в результате получают идентичные структурные мотивы, немного лишь изменяются параметры ячейки для различных ионов, что связано с уменьшением радиуса ионов лантанидов при движении по ряду. Структура терефталатов состоит из трехмерных протяженных решеток (Рис. 15), в которых катионы Ln^{3+} являются центрами координационных полиэдров LnO_8 .

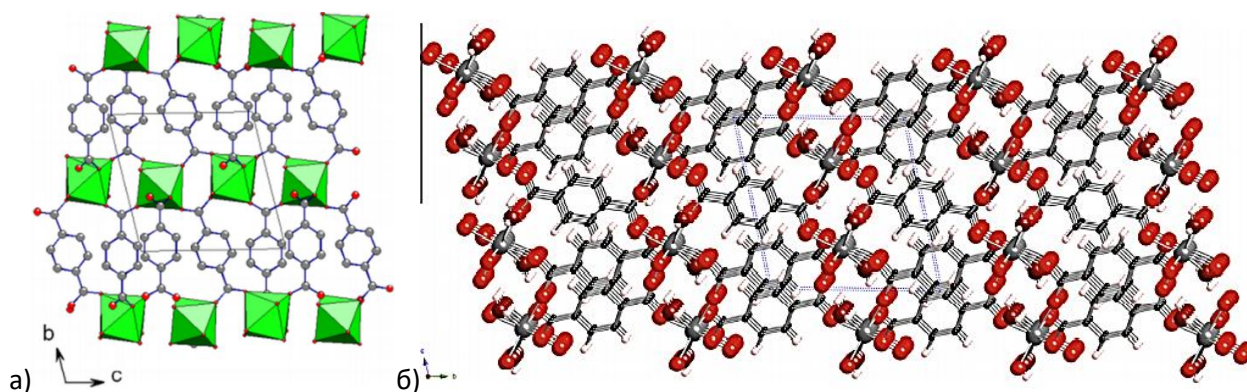


Рис. 15 Кристаллическая структура $[(\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, если смотреть вдоль оси *a* (*Tb/Eu*, зеленые полиэдры; *C* – серый; *O* – красный; атомы *H* для ясности опущены) б) Трехмерная структура $[\text{Nd}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, вид на плоскость «*bc*» (серый – *Nd*, красный – *O* (терефталат-анион), бордовый – *O* (от молекул H_2O), черный – *C*, белый – *H*). Карбоксилатные группы соединяют соседние центры (ион лантанида) вдоль осей «*c*» и «*a*», в то время как звенья терефталата связывают слои многогранников LnO_8 в направлении оси *b*.

Шесть атомов кислорода, которые принадлежат шести терефталат-анионам, которые координируются монодентатно (тип μ^1) с центральным атомом лантанида. Карбоксильные группы соединяют соседние катионы Ln^{3+} в кристаллографических направлениях осей *a* и *c*. В результате образуются 2D-цепи $\text{Ln}-\text{O}$ в плоскости *ac*, которые расширяются в общую трехмерную протяженную решетку через анионы терефталата, связывающие эти слои вместе вдоль оси *b*. Оставшиеся два атома кислорода координационных полиэдров LnO_8 принадлежат координированным молекулам воды.

В работах [74,76] были получены гетерометаллические терефталаты лантанидов $[\text{Ln}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, и с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{89}Y удалось подтвердить отсутствие локального упорядочения и статистическое распределение ионов лантанидов в структуре терефталатов $[\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ [74]. Кроме того, в работе [77] было показано,

что такие серии гетероядерных комплексов в составе МОК, например, с изофталевой кислотой ($[\text{Ln}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}'(\text{ip})_3(\text{H}_2\text{O})_9, 6\text{H}_2\text{O}]_n$) представляют собой серии твердых растворов, и схематично такую структуру можно представить на Рис. 16.

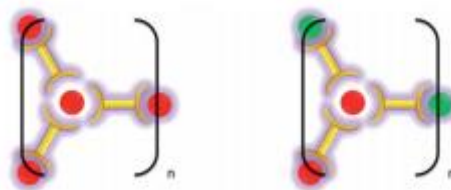


Рис. 16 Схема гомоядерного (слева) и гетероядерного (справа) комплекса лантанидов с дикарбоновой кислотой (красным и зеленым помечены разные ионы лантанидов)

В литературе известны структуры, содержащие 1-нафтилкарбоксилат и 2-нафтилкарбоксилат-аноины [78,79], однако только в составе разнолигандных комплексов. Структуры же 2,6-нафтилдикарбоксилатов настолько многочисленны, что описаны нескольких статьях, включая обзорные [80–82]; среди них известна и структура гидратированного комплекса, не содержащего вспомогательные лиганды.

Кроме того, существует 15 структур соединений лантанидов с 9-антраценат-анионом [83–85]. Следует отметить, что в случае объемных органических лигандов может наблюдаться усиленное отталкивание между лигандами, что приводит к удлинению связи Лп-О. Например, замена бензоат-аниона на 9-антраценат-анион приводит к удлинению связи Лп-О от 2.28 до 2.36 Å [62,86]. Интересно, что в некоторых случаях антраценаты лантанидов могут образовывать трехмерные кристаллические структуры, так называемые «твердые жидкие кристаллы», что может затруднять анализ их строения методом порошковой дифракции, хотя в этой же работе по порошковым данным была установлена структура $\text{Eu}(\text{ant})_3$, где ant – антраценат-анион. Антраценат европия образует полимерные цепи, которые между собой упаковываются за счет слабых водородных связей. Внутри каждой такой цепи карбоксилат-анионы принимают режим координации ($\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^2$), а геометрия комплекса может быть описана как трехшапочная тригональная призма (Рис. 17) Ион европия имеет координационное число (6 + 3), а расстояние между соседними атомами Eu составляет 3.71 Å. Такое небольшое расстояние между катионами авторы также связывают со стэкингом между лигандами. Образование «твердых жидких кристаллов» связано с образованием прочно связанных стержней, при этом в антраценате европия сила водородных связей оказалась максимальной, что дает некоторое упорядочение в структуре. С помощью полученной модели также можно описать структуры антраценатов иттербия и лютеция. Кроме того, в этой же работе было показано, что замещение иттербия оптически

неактивными ионами лютеция приводит к образованию серии твердых растворов во всем диапазоне концентраций.

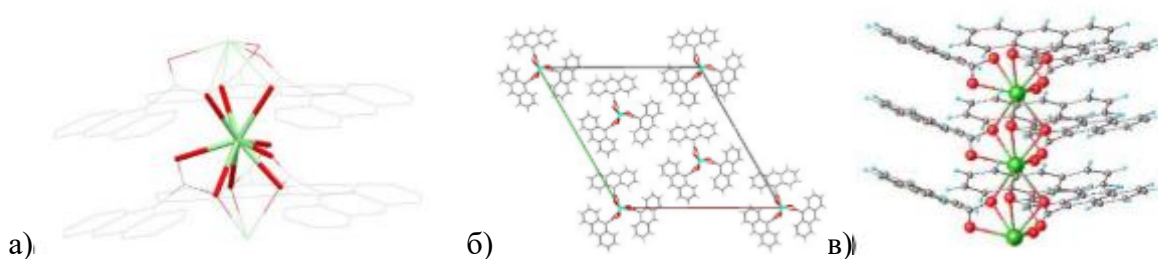


Рис. 17 Полимерные цепи и фрагмент упаковки в структуре $\text{Eu}(\text{ant})_3$.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что существует огромное структурное многообразие ароматических карбоксилатов лантанидов, которое определяется не только заместителем в бензольном кольце или их количеством, но и способом синтеза, растворителем, и центральным атомом. Изменение заместителя в бензольном кольце или наличие координированных молекул растворителя приведет к изменению структуры комплекса, а также к изменению расстояния металл-металл, что неминуемо окажет значительное влияние на люминесцентные свойства.

2.2 Люминесцентные свойства соединений лантанидов

В данном разделе будут рассмотрены особенности люминесценции моно- и гетерометаллических соединений лантанидов. На примере монометаллических соединений рассматриваются основные теоретические аспекты, описывающие процессы люминесценции соединений лантанидов, а также рассматриваются основные характеристики люминесцентных материалов. На примере гетерометаллических соединений рассматриваются способы улучшения люминесцентных характеристик материалов на основе соединений лантанидов, а также получение новых функциональных свойств, в том числе сенсорных.

2.2.1 Особенности люминесценции монометаллических соединений

2.2.1.1 Люминесценция ионов лантанидов

Трехвалентные ионы Ln^{3+} известны своими уникальными люминесцентными свойствами благодаря типичной электронной конфигурации $[\text{Xe}] 4f^n$, где $n = 0-14$ от La^{3+} до Lu^{3+} . Наличие на $4f$ -оболочке N электронов с разными значениями спинового квантового числа приводит к наличию $\frac{14!}{x!(14-x)!}$ состояний, переходы между которыми и приводят к собственному поглощению и люминесценции ионов. Таким образом, все ионы Ln^{3+} , за исключением La^{3+} и Lu^{3+} , могут демонстрировать люминесценцию, обусловленную внутриконфигурационными $f-f$ переходами, в видимом (например, Eu^{3+} или Tb^{3+}) и ближнем инфракрасном (например, Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , а также Pr^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+}) диапазоне. Ионы Sm^{3+} и Dy^{3+} имеют переходы как в видимом, так и в ИК диапазоне, а ион Gd^{3+} может демонстрировать люминесценцию в ультрафиолетовой области в отсутствие органических лигандов с низколежащим синглетным и триплетным уровнями. Длина волны люминесценции и поглощения иона лантанида зависит от значения энергии его уровней, между которыми происходят переходы. В то же время, люминесценция иона Ln^{3+} возможна только с определенных уровней, которые называются резонансными.

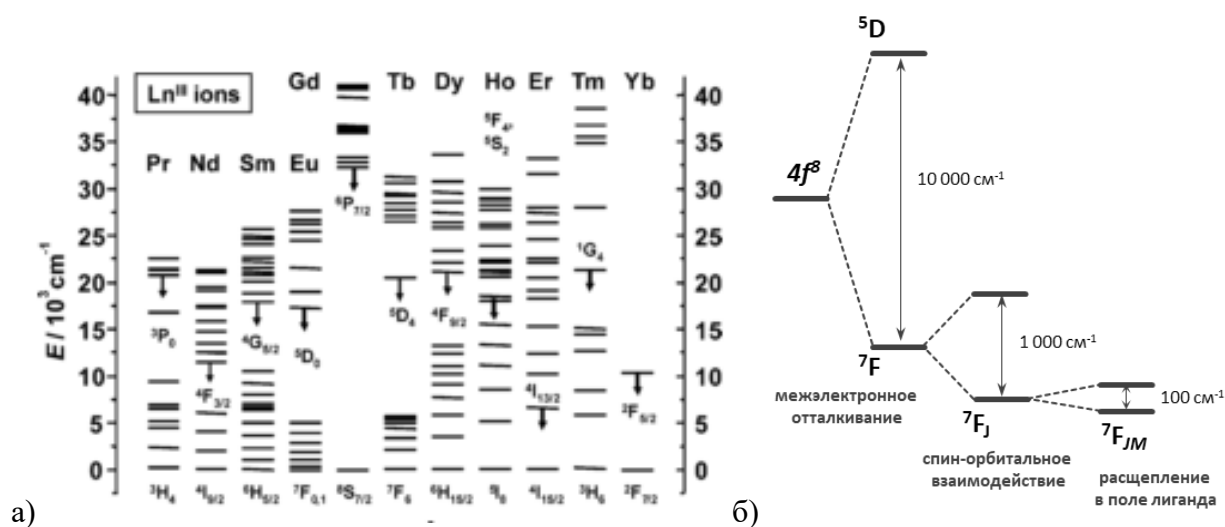


Рис. 18 а) Диаграмма Дике для Ln^{3+} и б) энергетическая структура иона Tb^{3+} с учетом межэлектронного отталкивания, спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля лигандов.

Информацию об основных и возбужденных состояниях ионов лантанидов и их энергии можно извлечь из диаграммы Дике (Рис. 18а). Каждый из этих уровней может быть разделен слабыми эффектами поля лигандов на так называемые Штарковские подуровни (Рис. 18б). Тем не менее, из-за экранирования частично заполненной $4f$ оболочки заполненными

оболочками $5s^2$ и $5p^6$, лиганды практически не влияют на электронную конфигурацию трехвалентных ионов лантанидов, и энергия такого разделения составляет порядка 10^2 см^{-1} .

Благодаря экранированию появляются и специфические свойства люминесценции лантанидов, в частности, узкие полосы люминесценции, положение которых практически постоянно. Так как $f-f$ переходы запрещены правилами отбора, релаксация с возбужденного состояния Ln^{3+} замедлена, что приводит к длительным временам жизни возбужденного состояния ($\sim 10^{-6} - 10^{-2}$ сек). Спектр соединений лантанидов имеет линейчатый вид, который соответствует переходам между состояниями с различными значениями суммарного углового момента J внутри f -оболочки.

Среди $f-f$ переходов можно выделить переходы, которые спровоцированы операторами, связанными с природой света: нечетный электрический дипольный (ЭД), четный магнитный дипольный (МД) и электрический квадрупольный операторы. Магнитные дипольные переходы разрешены правилами отбора, так как являются четным, но они обладают низкой интенсивностью в спектрах [87]. Квадрупольный переход также разрешен по четности, но такие переходы гораздо слабее магнитных дипольных переходов, и, как правило, не наблюдаются. Большинство переходов, наблюдаемых в спектре люминесценции ионов лантанидов, являются индуцированными электрическими дипольными переходами. ЭД переход является следствием взаимодействия иона лантанида с вектором электрического поля через электрический диполь. Интенсивность большинства индуцированных ЭД переходов ионов лантанидов не сильно зависит от локальной среды иона лантанида, и интенсивности изменяются не более чем в два-три раза. Однако некоторые индуцированные ЭД переходы очень чувствительны даже к минимальным изменениям в окружении Ln^{3+} . Эти переходы называются гиперчувствительными и обычно более интенсивны для иона лантанида в КС, чем для полностью гидратированного иона в воде: в некоторых случаях интенсивность может увеличиваться более чем в 100 раз. Например, интенсивность $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ перехода в спектре $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ примерно в 100 раз больше интенсивности этого перехода в спектре иона Eu^{3+} в воде [88]. Гиперчувствительные переходы подчиняются правилам отбора $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ и $|\Delta J| \leq 2$ [88]. Хотя эти правила отбора такие же, как и для чисто электрического квадрупольного перехода, расчеты показали, что интенсивности гиперчувствительных переходов на несколько порядков больше, чем предсказанные для квадрупольных переходов. Изучение полос спектра, которые относятся к гиперчувствительным переходам, может быть использовано для установления особенностей окружения Ln^{3+} .

Интенсивность поглощения и люминесценции лантанидов лучше всего описывает теория, предложенная независимо друг от друга Джаддом [89] и Офелтом [90] в 1962 году. В рамках концепции кристаллического поля она обеспечила упрощенную модель для теоретического расчета интенсивности $f-f$ переходов как в твердых телах, так и в растворах. Модель пренебрегает $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ переходами, принимая во внимание только $4f^n$ конфигурацию. Фактически, основой теории стало предположение о том, что волновые функции, соответствующие основному и возбужденному состоянию, перестают быть одной четности за счет подмешивания к ним волновых функций противоположной четности. Это позволяет частично снять запрет по симметрии и $f-f$ переход становится частично разрешенным.

Наибольший интерес данная теория представляет в случае спектров Eu^{3+} . Благодаря тому, что переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ имеет исключительно магнитную дипольную природу, и его интенсивность постоянна во всех соединениях, становится возможным теоретический расчет внутреннего квантового выхода $PLQY_{Ln}^{Ln}$ иона Ln^{3+} с использованием спектра эмиссии по формуле:

$$PLQY_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} = \tau_{obs} \cdot A_{MD} \cdot n^3 \cdot \frac{I_{tot}}{I_{MD}} \quad (1)$$

где τ_{obs} – наблюдаемое время жизни, τ_{rad} – излучательное время жизни, A_{MD} – коэффициент Эйнштейна (вероятность спонтанной эмиссии данного перехода), равная 14.65 сек^{-1} , n – показатель преломления вещества (для твердых тел обычно составляет 1.4-1.5), $\left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}}\right)$ – отношение интегральной интенсивности люминесценции Eu^{3+} к интегральной интенсивности перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

В случае остальных ионов лантанидов расчет излучательного времени жизни люминесценции невозможен, так как у переходов есть и магнитная дипольная, и электрическая дипольная составляющие. В случае, когда люминесценция происходит только в низшее возбужденное состояние. Значение τ_{rad} можно извлечь из спектра поглощения, исходя из равенства коэффициентов молярной экстинкции прямого (поглощения) и обратного (люминесценции) перехода, особенно важно это выражение для иона Yb^{3+} ($[\text{Xe}]4f^{13}$), поскольку для него существует всего два уровня – $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 2303 \times \frac{8\pi c n^2 \nu^2}{N_A} \frac{(2J+1)}{(2J'+1)} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (2)$$

где c – это скорость света в вакууме, ν – частота соответствующего перехода, N_A – число Авогадро, $\varepsilon(\nu)$ – зависимость поглощения от волнового числа, n – показатель преломления, J и J' – квантовые числа основного и возбужденного состояния [91]. Использование этой

формулы требует аккуратности из-за разной степени заселенности Штарковских подуровней, что может давать отклонение до 20% [92].

2.2.1.2 Люминесценция координационных соединений лантанидов

Запрет на $f-f$ переходы, кроме всего прочего, приводит к крайне низким коэффициентам молярной экстинкции (менее $12.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [93]) и, как следствие, к неэффективному прямому возбуждению иона лантанида. Для повышения интенсивности люминесценции ионов лантанидов был разработан альтернативный путь, который называется сенсбилизацией люминесценции или «эффектом антенны» [94]. Для этого люминесцирующий ион помещается в матрицу или органическую среду, которая способна эффективно поглощать свет, затем энергия переносится на ион, который в итоге испускает характеристическое излучение. Таким образом, получение координационных соединений лантанидов с различными органическими лигандами повышать интенсивность люминесценции, если добиться высокой эффективности сенсбилизации.

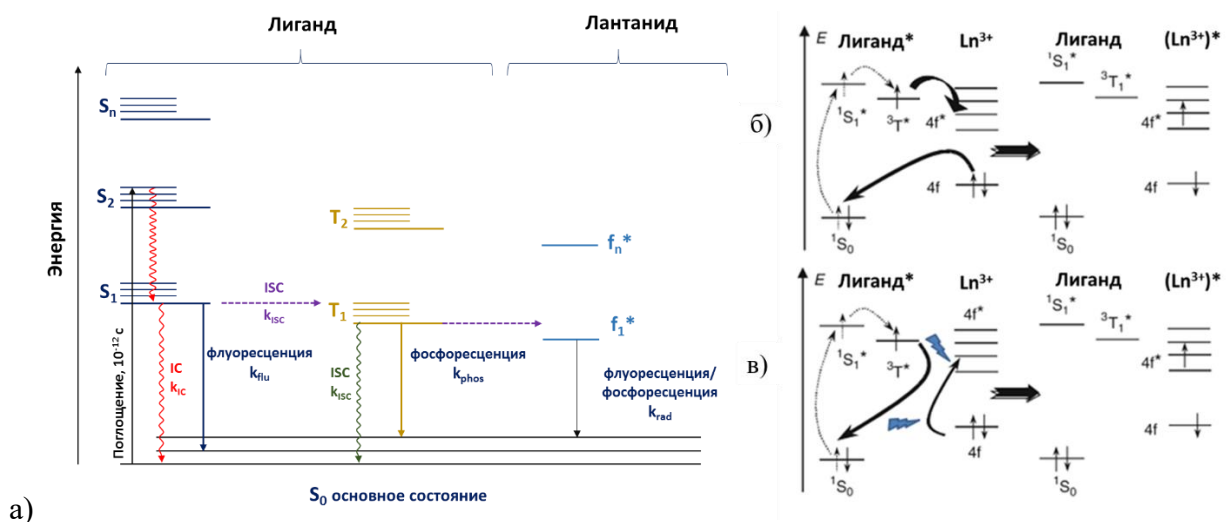


Рис. 19 а) Диаграмма Яблонского для координационных соединений лантанидов. Механизмы переноса энергии в КС лантанидов: б) по Декстеру, в) по Ферстеру.

В случае координационных соединений эффективное поглощение света в основном осуществляется ароматическими ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$) переходами ненасыщенных лигандов, имеющих большие сечения однофотонного поглощения. Из-за экранирования $4f$ -орбиталей связи лантанид-лиганд в основном электростатичны, и лишь небольшое подмешивание электронных волновых функций иона и лиганда способствует ковалентности. Поэтому представляется оправданным отдельное рассмотрение лиганд-центрированных и металлоцентрированных возбужденных состояний в комплексах лантанидов, и диаграмма

Яблонского является удобной моделью для представления путей миграции энергии (Рис. 19а).

Механизм сенсibilизации можно описать следующим образом. При облучении ультрафиолетовым светом происходит поглощение света органическим лигандом, который сопровождается переходом из основного в одно из возбужденных синглетных состояний ($S_0 \rightarrow S_n$). После этого происходит дезактивация, которая может происходить по трем путям: (1) безызлучательный переход в основное состояние (релаксация; IC), (2) излучательный переход в основное состояние – флуоресценция, (3) интеркомбинационная конверсия (ISC), которая происходит путем перехода между состояниями разной мультиплетности $S_n \rightarrow T_n$. Переход из синглетного в триплетное состояние запрещен правилом отбора по спину ($\Delta S \neq 0$), поэтому вероятность такого перехода мала [95,96]. Дезактивация триплетного состояния также может происходить безызлучательно и за счет фосфоресценции – излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$. Вероятность такого перехода также мала из-за запрета по спину, тем не менее, в КС лантанидов вероятность такого перехода может быть выше благодаря частичному снятию запрета за счет энергии спин-орбитального взаимодействия и магнитного момента, что делает переход с изменением спина частично разрешенными. Роль магнитного момента в этом процессе довольно высокая, поэтому для КС гадолиния с самым большим магнитным моментом среди лантанидов, например, с метилсалицилат-анионом константа скорости интеркомбинационной конверсии выше ($k_{isc} = 7.5 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$), чем для метилсалицилата лантана ($k_{isc} = 5.5 \cdot 10^7$) или лютеция ($7.9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$) [97].

Сенсibilизация иона лантанида преимущественно происходит с триплетного состояния из-за его более длительного времени жизни по сравнению с синглетным состоянием [97], хотя перенос энергии с синглетного состояния на лантанид также возможен, однако вклад такого процесса в сенсibilизацию ниже [98,99].

Величину зазора между основным и возбужденным синглетными состояниями можно варьировать за счет изменения протяженности сопряженной π -системы. Увеличение протяженности сопряжения приводит к сдвигу полос поглощения и люминесценции в сторону больших длин волн, что теоретически подтверждается решением задачи об электроны в потенциальной яме.

Перенос энергии с $T_1 \rightarrow Ln^{3+}$ может осуществляться по двум основным механизмам: за счет обменного (механизм Декстера, Рис. 19б) и кулоновского диполь-мультипольного взаимодействия (механизм Фёрстера, Рис. 19в) [100,101]. Чаще всего перенос происходит по механизму Фёрстера, в котором не подразумевается прямой физический перенос электрона между лигандом и Ln^{3+} , а происходит взаимодействие дипольного момента,

ассоциированного с трилетным уровнем лиганда, с дипольным моментом, связанным с $4f$ -орбиталями Ln^{3+} . Скорость передачи энергии пропорциональна r^{-6} , где r – расстояние между лигандом и лантанидом, а эффективность передачи определяется интегралом перекрывания между спектром эмиссии триплетного состояния лиганда и спектром адсорбции Ln^{3+} . Механизм Декстера представляет собой физический перенос двух электронов между донором и акцептором, для чего необходимо достаточно сильное перекрывание орбиталей лиганда и металла, а радиус действия механизма составляет 10-15 Å. Скорость передачи энергии в этом случае пропорциональна e^{-r} . Эффективность сенсibilизации определяется способностью лиганда к интеркомбинационной конверсии ISC и вероятностью переноса энергии $L \rightarrow \text{Ln}$.

В случае КС лантанидов полный квантовый выход QY_{Ln}^L будет определяться внутренним квантовым выходом люминесценции при возбуждении через лантанид QY_{Ln}^{Ln} и эффективностью переноса (сенсibilизации) $L \rightarrow \text{Ln}$ (η_{sens}):

$$QY_{\text{Ln}}^L = \eta_{\text{sens}} QY_{\text{Ln}}^{Ln} = \eta_{\text{sens}} \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (3)$$

Эффективность сенсibilизации – это эффективность передачи энергии с лиганда на лантанид, которая также зависит от эффективности интеркомбинационной конверсии. Внутренний квантовый выход QY_{Ln}^{Ln} учитывает эффективность излучательного f - f перехода переноса энергии и естественным образом зависит от величины энергетического зазора между низшим возбужденным состоянием и высшим J -подуровнем основного состояния.

Однако высокие значения квантовых выходов не равносильны высокой наблюдаемой интенсивности люминесценции [102]. Для практического применения важно оценивать не только квантовый выход, но и поглощение веществом света (в случае фотолюминесценции), которое, как правило, дает наибольший вклад в яркость люминесценции (в английской литературе – luminosity (B)) [103]:

$$B = \varepsilon \cdot PLQY \quad (4)$$

где ε – коэффициент молярной экстинкции люминофора, PLQY – квантовый выход фотолюминесценции.

К сожалению, теория Джада-Офелта не позволяет сформулировать правила дизайна комплексов на основе лантанидов с оптимальными фотофизическими параметрами (эффективностью люминесценции, временем жизни возбужденного состояния) из-за сложного математического аппарата и трудностей в расчете поляризуемости атомов надежными методами. По этой причине не прекращаются попытки спрогнозировать

фотофизические свойства КС лантанидов путем накопления и анализа экспериментальных данных для большого числа соединений. Так, М. Латва [15] обобщил данные о люминесценции тербия и европия в эмпирическое правило об оптимальном энергетическом зазоре между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона лантанида. По его правилу, из которого, впрочем, накапливается все больше исключений, оптимальный зазор составляет $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ для иона европия и $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для иона тербия. Тем не менее, подбор оптимального зазора между триплетным уровнем лиганда и соответствующим резонансным уровнем лантанида (влияние на эффективность сенсibilизации η_{sens}) – не единственный аспект, влияющий на фотофизические свойства. Крайне важно учитывать и тушение люминесценции, которое влияет на внутренний квантовый выход QY_{Ln}^{Ln} . В результате огромный массив данных, полученных после публикации Латва его эмпирического правила, существенно противоречит ему и не позволяет использовать его как надежный предсказательный инструмент [73,104].

Еще одним способом повысить поглощение без ущерба квантовому выходу является получение поверхностно-модифицированных органическими лигандами неорганические наночастицы: За счет использования неорганической матрицы можно дополнительно повысить интенсивность люминесценции за счет уменьшения энергии фононных колебаний, а органический лиганд на поверхности приведет к росту поглощения. Многие исследователи используют в качестве матрицы LaF_3 , поскольку кроме химической стабильности и высокой растворимости в нем фторидов других лантанидов (раздел 2.1.1) он демонстрирует низкую энергию колебаний ($\sim 350\text{ см}^{-1}$). Помимо фторида лантана часто используют Y_2O_3 [105], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [106,107], YVO_4 [108], LaPO_4 [10,109], CePO_4 [110] и Gd_2O_3 [111,112]. Интересно использование дополнительной капсуляции наночастиц $\text{LaF}_3:x\%\text{Tb}^{3+}$ в LaF_3 для дополнительного изучения механизма сенсibilизации органическим лигандом ионов тербия при поверхностном модифицировании наночастиц $\text{LaF}_3:x\%\text{Tb}^{3+}$ салицилат- и 5-сульфосалицилат-анионом [113]. Кроме того, в этой работе было показано, что максимальная интенсивность люминесценции приходится на долю в 8% тербия. Авторы обосновывают данное значение малым размером частиц, так как на примере $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ отмечалось смещение максимума интенсивности люминесценции с 6% до 14% при переходе от объемного материала к наночастицам [105]. Несмотря на это, в большинстве работ используется концентрация активатора 5% [109,114–118].

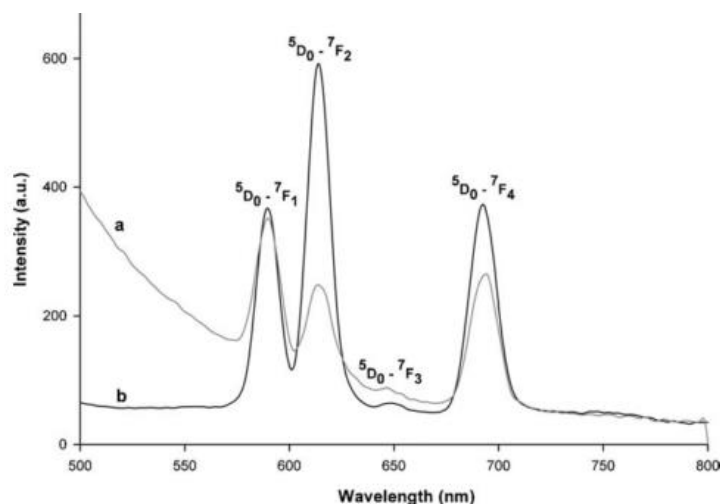


Рис. 20 Изменение соотношения полос переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ при модифицировании EuF_3 лимонной кислотой (а – до модифицирования, б – после модифицирования)[13].

Анализ состава поверхностно-модифицированных частиц является чрезвычайно сложной задачей, и люминесцентная спектроскопия может служить не только для характеристики люминесцентных свойств полученных соединений, но и для дополнительного анализа состава полученных соединений [119]. Подтверждением успешности поверхностного модифицирования в первую очередь служит сравнение интенсивности люминесценции соединений до модифицирования и после. С увеличением поглощения модифицированных частиц происходит и увеличение интенсивности люминесценции, которое в некоторых случаях может достигать 100 раз [3].

В случае Eu^{3+} по изменению интенсивности полосы гиперчувствительного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ можно судить о симметрии окружения иона. В модифицированных образцах изменение ее интенсивности свидетельствует о том, что комплекс находится именно на поверхности наночастицы (Рис. 20).

Таким образом, получение КС лантанидов с органическими лигандами, которые демонстрируют высокое поглощение и способны эффективно сенсibilизировать ион лантанида, а также поверхностно-модифицированных наночастиц неорганических солей лантанидов, позволяет преодолеть фундаментальный запрет на внутриконтинуальные $f-f$ переходы и значительно повысить яркость люминесценции.

2.2.1.3 Механизмы тушения люминесценции лантанидов

Испускание фотона конкурирует с процессами безызлучательной дезактивации, константа скорости которых (k_{nr}) оказывает существенное влияние на внутренний квантовый

выход ($QY_{Ln}^{Ln} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + \sum k_{nr}}$). Минимизация таких процессов позволяет достичь значений внутреннего квантового выхода вплоть до 100%. Примером таких соединений могут служить в твердом состоянии бензоат тербия с квантовым выходом 100% [120], $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (3%) с PLQY = 99% ($\lambda_{возб}=254$ нм) [121] и даже $LaF_3:Er^{3+}$ (5%) с PLQY = 100% [122]. Среди безызлучательных процессов релаксации возбужденного состояния, иначе говоря, тушения люминесценции, выделяют в первую очередь процессы колебательного тушения и концентрационное тушение.

Колебательное тушение

Люминесценция соединений лантанидов очень чувствительна к тушению высокоэнергетическими колебаниями, и это необходимо учитывать при выборе лигандов-сенситизаторов. Наиболее эффективным гасителем являются связи О-Н, обладающие высокой энергией колебаний (около 3600 см^{-1}) и повышающие вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния иона лантанида [123]. Кроме того, эффективными гасителями могут выступать N-H ($\sim 3300\text{ см}^{-1}$) и C-H колебания ($\sim 3000\text{ см}^{-1}$). Чтобы погасить излучательный переход с энергией E , необходимо $n = E/Ev$ фононов (Ev – энергия колебаний связи). Чем меньше n , тем выше вероятность того, что достаточное число ($\geq n$) фононов провзаимодействует с возбужденным атомом, и, следовательно, тем выше энергия возбужденного состояния, люминесценция с которого может быть погашена. Именно по этой причине для получения соединений с высоким квантовым выходом фотолюминесценции необходимо обратить внимание на присутствие молекул воды в качестве наиболее распространенного источника О-Н колебаний. Особенно чувствительны к колебательному тушению ионы лантанидов с ИК люминесценцией: чем меньше фотонов необходимо для преодоления зазора между возбужденным и основным состоянием, тем более вероятна дезактивация. За счет маленького зазора между возбужденным и основным состояниями (самый большой зазор наблюдается в случае Yb^{3+} и составляет 10200 см^{-1}) погасить их люминесценцию О-Н или C-H колебаниями с учетом переноса энергии по механизму Ферстера оказывается очень просто.

Удаление молекул воды из комплекса, например, заменой обычных растворителей на дейтрированные, позволяет в некоторых случаях существенно повысить квантовый выход люминесценции. Этот подход, который получил название закон энергетического зазора («energy gap law»), основан на том, что энергия О-D колебаний существенно меньше энергии О-Н колебаний ($\sim 2200\text{ см}^{-1}$ против $\sim 3600\text{ см}^{-1}$). Такая замена позволяет существенно увеличить время жизни возбужденного состояния, что было показано на примере некоторых

солей и комплексов Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) [124]. Она влияет и на интенсивность люминесценции, позволяя увеличить ее в восемь раз в случае пентафторбензоата европия [104]. Тем не менее, такой прием не является универсальным. Дополнительные исследования [125–128] показали, что замена водорода на более тяжелые атомы, такие как дейтерий, может иметь противоположный эффект и снижать квантовый выход люминесценции. В этих работах было показано, что важно учитывать не только число колебаний, способных безызлучательно гасить возбужденное состояние, но и близость энергии обертона к энергии переходов. Резкое снижение интенсивности люминесценции в некоторых дейтрированных комплексах объясняется близостью энергии перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ и шестого колебания связи O-D (Рис. 21).

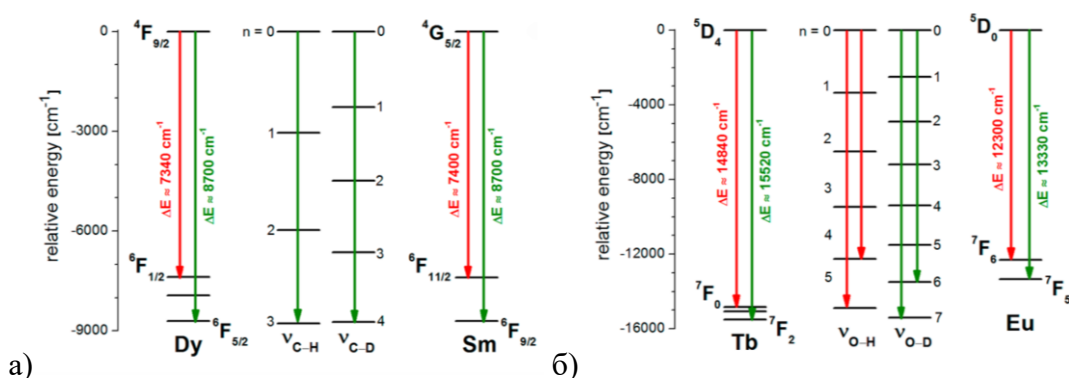


Рис. 21 Часть энергетической диаграммы а) для диспрозия (III) и самария (III), показывающая энергетические промежутки ΔE в соответствии с законом энергетического зазора (красный) и предложенные в работе [125], которые относятся к ароматическим C- (H/D) колебаниям (зеленый). б) Часть энергетической диаграммы для тербия (III) и европия (III), показывающая энергетические промежутки ΔE , относящиеся к O-H (красный) и O-D (зеленый) колебаниям в метанольных растворах [125].

Явление колебательного тушения за счет O-H связей может иногда быть полезным, поскольку позволяет определить количество внутрисферных молекул воды в составе КС. В основе предложенного подхода лежит предположение, что все другие пути безызлучательной дезактивации одинаковы в присутствии H_2O и D_2O . В результате количество внутрисферных молекул воды (q) определяют из данных о временах жизни возбужденного состояния комплексов в воде ($\tau_{\text{H}_2\text{O}}$) и в тяжелой воде ($\tau_{\text{D}_2\text{O}}$) [129,130]:

$$\text{Для комплексов европия: } q_{\text{H}_2\text{O}} = 1.05 \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (5)$$

$$\text{Для комплексов тербия: } q_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (6)$$

Такой подход сегодняшний день нашел широкое подтверждение как для растворов [131,132], так и недавно для порошков КС [119,133].

Концентрационное тушение

Феномен концентрационного тушения заключается в снижении интенсивности люминесценции с ростом числа излучательных центров и вызван передачей энергии возбужденного состояния между центрами люминесценции до тех пор, пока не будет достигнут дефект или не начнутся безызлучательные процессы [115,134,135]. В результате при малых долях люминесцирующего иона интенсивности люминесценции увеличивается пропорционально его доле, достигает максимума, а затем уменьшается (Рис. 22). Увеличение вклада процессов концентрационного тушения с ростом доли люминесцирующего иона, как и любых процессов безызлучательной релаксации возбужденного состояния, приводит к уменьшению времени жизни возбужденного состояния.

Большинство исследований было посвящено изучению концентрационного тушения в неорганических системах, где эта проблема обычно вызывает значительное снижение эффективности люминесценции при высокой концентрации Ln^{3+} . Ярким примером является иттрий-алюминиевый гранат, допированный ионами неодима Nd:YAG , для которого время жизни возбужденного состояния возрастает на 90% при понижении доли неодима до 8% [136]. Кроме того, разбавление люминесцирующего иона оптически неактивным позволяет повысить квантовый выход вплоть до 100%, как, например, в случае $\text{LaF}_3:\text{Er}$ [137].

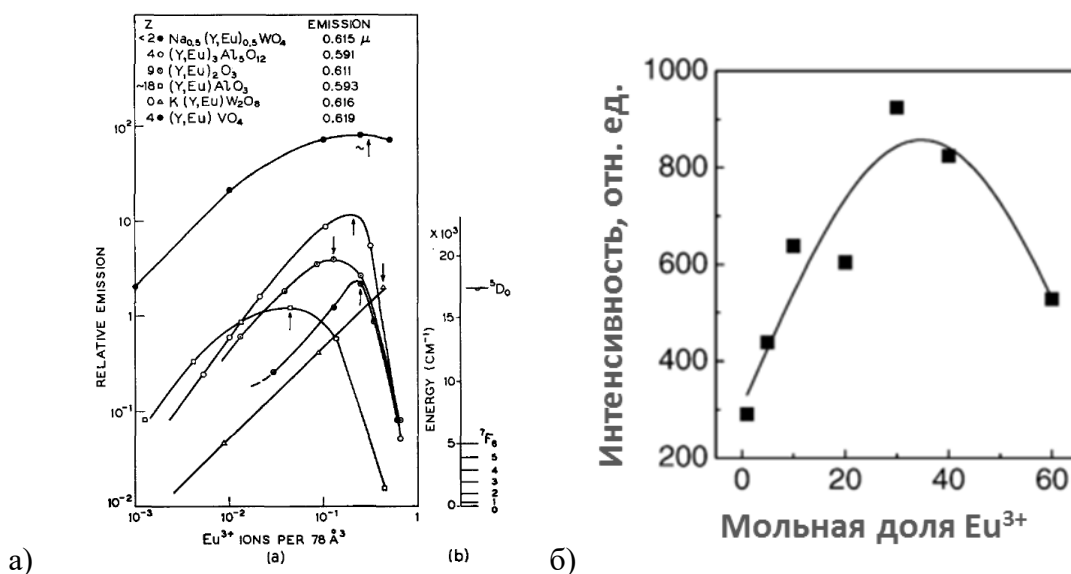


Рис. 22 Зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} от его концентрации в различных матрицах: а) см. подписи к рисунку [40]; б) матрица LaF_3 [115].

Выделяют четыре возможных механизма концентрационного тушения: самопоглощение, тушение на дефектах, кросс-релаксация и фононный механизм. Самопоглощение (Рис. 23а) может быть характерно для любого люминофора и заключается в поглощении испущенного при люминесценции фотона этим же веществом. Тушение на

дефектах (Рис. 23б) подразумевает безызлучательную передачу энергии внутри кристалла на существенные расстояния до дефектов-гасителей. Кросс-релаксация (Рис. 23в) наблюдается в случае ионов лантанидов с большим количеством энергетических уровней, когда происходит перераспределение энергии между ионами в возбужденном и основном состояниях. Энергия с возбужденного уровня одного Ln^{3+} заполняет промежуточные возбужденные состояния идентичного Ln^{3+} , выходом из которых является колебательная релаксация. Наконец, фононная релаксация (Рис. 23г) – это процесс, в котором энергия донора напрямую передается фононным модам акцептора.

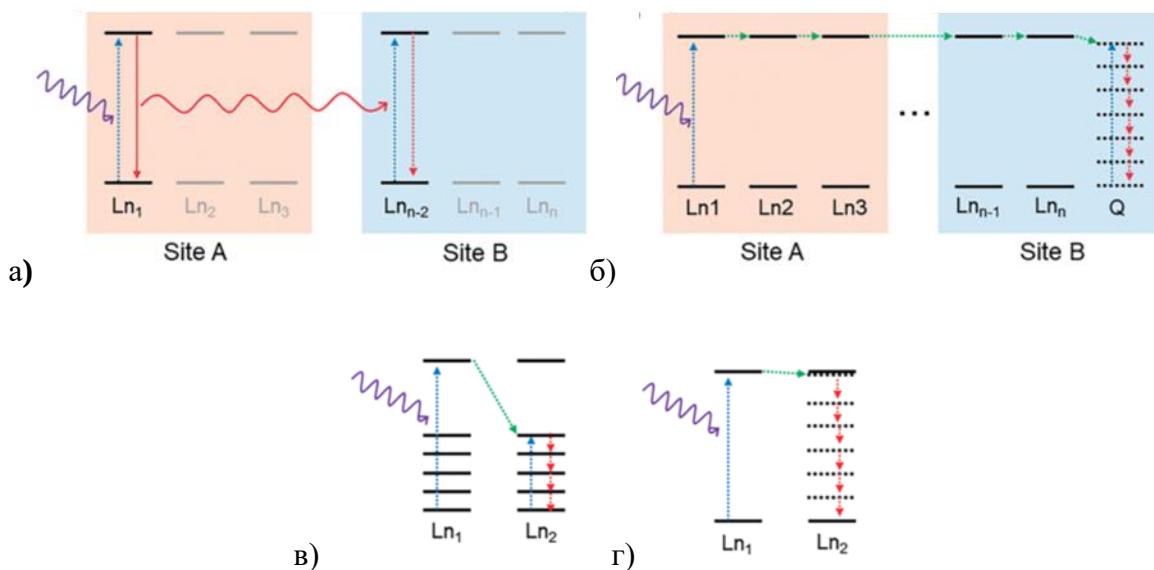


Рис. 23 Схемы механизмов концентрационного тушения: а) самопоглощение; б) тушение на дефектах; в) кросс-релаксация; г) фононная релаксация.

Возможность реализации механизмов концентрационного тушения происходит за счет увеличения силы взаимодействия между ионами активатора за счет уменьшения среднего расстояния между ними при увеличении концентрации ионов. Благодаря определенному расположению электронных уровней, соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} обычно не испытывают тушения по механизму кросс-релаксации, однако в работе [115] было показано, что тушение $^5\text{D}_1$ возбужденного уровня Eu^{3+} происходит именно по такому механизму. Кросс-релаксация особенно характерна для ионов с большим количеством электронных уровней, таких как Sm^{3+} или Dy^{3+} [138]. Из-за схожего электронного строения оптимальные концентрации, при которых наблюдаются максимальные значения интенсивности люминесценции, для диспрозия и самария имеют почти равные значения (4% и 5% для Sm^{3+} и Dy^{3+} в $\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ [11]). Так как остальные механизмы не связаны с электронным строением, они могут проявляться для любых ионов лантанидов.

Обычно считается, что проблема концентрационного тушения актуальна лишь в неорганических системах [139], хотя в последнее время стали появляться работы, которые доказывают наличие концентрационного тушения и в КС [76,140]. Кроме того, было показано [76], что эффективность концентрационного тушения зависит не от класса люминофора, а от времени жизни возбужденного состояния и объемной концентрацией люминесцирующих ионов. В КС из-за объемных лигандов концентрация люминесцирующих ионов меньше, чем в неорганических соединениях с маленькими заместителями, кроме того понижение симметрии окружения иона уменьшает время жизни возбужденного состояния. Таким образом, для большинства комплексов лантанидов действительно не наблюдается концентрационное тушение, так как перенос энергии металл-металл неэффективен. В целом, в литературе не так часто встречается анализ всего диапазона концентраций для установления максимума на концентрационной зависимости интенсивности люминесценции. Например, в неорганических соединениях часто используется концентрация люминесцирующего иона 5%, хотя очевидно, что она не может быть одинаковой в случае различных люминесцирующих ионов.

2.2.1.4 Соединения с люминесценцией в ИК диапазоне

В последнее время интерес к люминесцентным свойствам в ИК диапазоне соединений лантанидов возрос благодаря возможности их использования в оптических материалах и технологиях, телекоммуникациях, лазерах, преобразования солнечной энергии, а также в качестве биометок в медицинской диагностике [141–144].

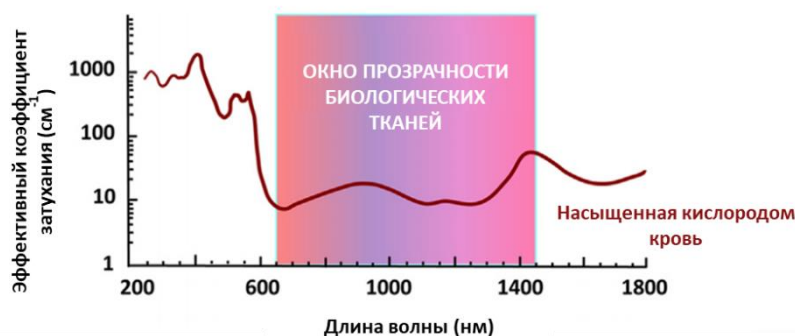


Рис. 24 Спектр поглощения насыщенной кислородом крови цельной крови и положение окна прозрачности биологических тканей в диапазоне 650–1450 нм.

Кроме узких постоянных полос люминесценции и длительного времени жизни возбужденного состояния (для лантанидов с ИК люминесценцией оно лежит в диапазоне 10^{-4} – 10^{-5} сек), ИК излучение ионов лантанидов попадает в так называемое «окно прозрачности»,

где поглощение биологических тканей минимально (Рис. 24), что обуславливает их преимущества перед другими материалами с ИК люминесценцией [141].

Классическим подходом к созданию материалов с ИК люминесценцией является использование ионов Yb^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} (Рис. 25). Ион Er^{3+} , переходы которого лежат при 980, 1540 и 1700 нм, используется для создания телекоммуникационных материалов, так как его сигналы попадают в «телекоммуникационное окно прозрачности». Ион Nd^{3+} , обладающий достаточно высоким поглощением (до $12.5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и основной полосой люминесценции при 1060 нм, хорошо известен благодаря использованию в лазерах. Кроме того, неодим, как и иттербий, привлекает огромное внимание для создания материалов для биоприменений и визуализации тканей маленьких животных [142]. Достаточно новым подходом является использование ионов Sm^{3+} и Dy^{3+} для получения материалов с ИК люминесценцией.

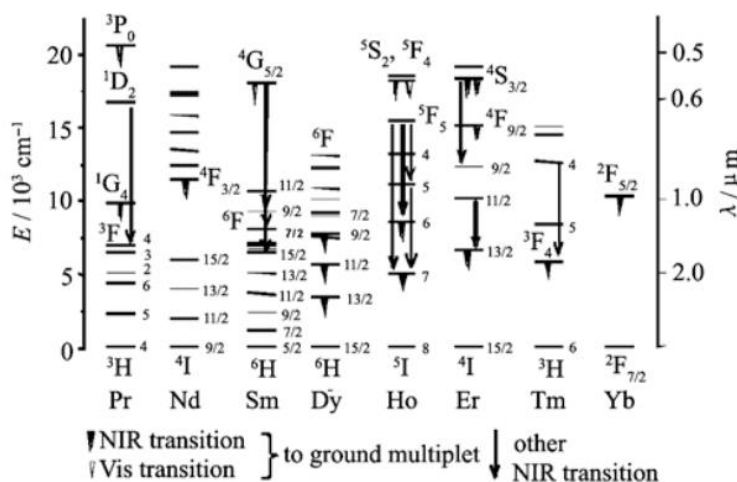


Рис. 25 Некоторые переходы наиболее важных ИК-излучающих ионов лантанидов [141].

Несмотря на перспективность соединений лантанидов с ИК люминесценцией, их применение для визуализации *in vivo* начало развиваться только в последние годы из-за очень низких квантовых выходов и низкой чувствительностью детекторов в ИК диапазоне. Невысокие значения квантовых выходов связаны с двумя проблемами: (i) низкое положение резонансного уровня, что существенно затрудняет подбор эффективного лиганда-сенситизатора, и (ii) маленький зазор между возбужденным и основным состоянием, который составляет около $10\,000 \text{ cm}^{-1}$, что приводит к доминированию процессов концентрационного и колебательного тушения над люминесценцией.

В случае неорганических соединений вторая проблема часто может быть решена за счет использования матрицы с маленькой энергией фононов, например, цеолитов, силиконов, силикатов или наночастиц некоторых неорганических солей, например,

фторидов или фосфатов [141,145]. Такой подход позволяет практически полностью исключить мультифононный механизм концентрационного тушения и достичь квантовых выходов около 100% (например, $\text{LaF}_3:\text{Er}$ [137] или $\text{LaF}_3:\text{Nd}$ [146]). Проблема низкого поглощения таких материалов может быть решена за счет поверхностного модифицирования органическим лигандом. Например, для YbF_3 , рассмотренного в работе [3], поверхностное модифицирование ароматическими карбоксилатами позволило детектировать яркую ИК люминесценцию, которой не наблюдалось для немодифицированных образцов. Также есть примеры, в которых получали наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ покрытые слоем трополоната [147] или покрытый полиэтиленгликолем $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ [148], прошедшие успешное тестирование в живом организме. Использование нетоксичных полимеров для поверхностного модифицирования позволяет не только повысить интенсивность люминесценции, но и обеспечить биосовместимость, нетоксичность и способность проникать в живые клетки.

Для КС лантанидов с ИК люминесценцией, за редким исключением [149–151], типичное значение квантовых выходов составляет околооколо 1% [152–158], что связано с большим количеством тушащих групп в составе лиганда и особенно с очень низкой эффективностью сенсibilизации. Как уже было упомянуто, энергий возбужденного состояния ионов лантанидов с ИК люминесценцией не превышает $10\,000\text{ см}^{-1}$, а значение энергии триплетного уровня большинства известных на сегодняшний день лигандов лежит около $20\,000\text{ см}^{-1}$. Тем не менее, некоторые лиганды, например, производные хинолина и порфирина, демонстрируют сравнительно низкие энергии триплетных уровней ($14000 - 15000\text{ см}^{-1}$), что позволяет достичь достаточно высоких квантовых выходов (около 1%) соединений иттербия в порошке [159,160].

Кроме триплетного уровня лиганда, для сенсibilизации ИК люминесценции также может быть использовано состояние с переносом заряда, например, LMCT. Наличие такого состояния в КС сложно доказывается экспериментальными методами [161], но его влияние на эффективность люминесценции Yb^{3+} находит подтверждение в ряде работ [162–166]. Например, в работе [167] показано, что состояние LMCT обеспечивает люминесценцию иттербия в в цинк-содержащем хромофоре или 2-меркаптобинзатиозалатах лантанидов [168].

В последнее время появилось много работ, в которых сенсibilизатором ИК люминесценции лантанидов выступает d-металл. Среди d-металлов наиболее перспективным для сенсibilизации ИК люминесценции считается ион Cr^{3+} , который обладает низкоэнергетическим уровнем ${}^2\text{E}$ (12240 см^{-1}) и может выступать в качестве сенсibilизатора люминесценции иона эрбия или неодима [169–171]. В разнолигандном

комплексе хрома-эрбия с полидентатным макроциклическим азот-донорным лигандом удалось добиться эффективности сенсibilизации Cr→Er в 50% [172]. Также есть примеры использования иридия для сенсibilизации иона иттербия, который за счет переноса энергии Ir→Yb демонстрирует квантовый выход 0.37%.

Удаление колебательного тушения за счет связей –ОН, –СН и –NH в некоторых случаях позволяет значительно повысить эффективность ИК люминесценции. Для этого чаще всего используется получение фторированных и дейтрированных КС. Например, можно использовать металлкрауны с уникальной топологией, которая, как принято считать, устраняет высокоэнергетические колебания Х-Н, тем самым увеличивая интенсивность люминесценции молекулярных комплексов лантанидов [173]. Например, недавно был получен каркас на основе лантанидов и двухвалентных ароматических гидроксиматных лигандов. Эти комплексы продемонстрировали очень высокие значения квантовых выходов в CD₃OD (Yb³⁺, PLQY = 2.88(2)%, Nd³⁺, PLQY = 1.35 (1)%, Er³⁺, PLQY = 3.60(6) 10⁻²%) [150]. Дальнейшее связывание центрального иона Yb³⁺ с Ga³⁺ позволяет получить квантовый выход около 5.88% в твердом состоянии [59]. Получение дейтерированных соединений позволяет значительно повысить интенсивность ИК люминесценции, что впервые было продемонстрировано на примере [Nd(hfa)₃(H₂O)₂] [115]. Для некоторых комплексов терфинилов квантовые выходы могут быть увеличены в 2–3 раза по сравнению с недейтерированными аналогами [174]. Хотя считается, что дезактивация связана с колебаниями С–(H/D), тушение колебаниями С–D также имеет значение, особенно для комплексов Er³⁺, имеющих небольшую энергетическую щель в резонансе с третьим орбиталем С–D (n = 2).

Галогенирование лигандов – альтернативный способ уменьшить высокоэнергетические колебания (особенно С–Н), которые тушат люминесценцию лантанидов в ближнем ИК диапазоне [175]. Все большее внимание привлекает использование перфторированных лигандов в качестве сенсibilизаторов для повышения эффективности люминесценции лантанидов в ближнем инфракрасном диапазоне. В начале 2000-х годов было показано, что замена связей С–Н в β-дикетонатах на связи С–F позволяет получить КС Nd³⁺ с квантовым выходом около 3% [176]. Также за счет модифицирования лиганда можно получать растворимые и биосовместимые комплексы, например, с β-фторированными порфиринами [153]. КС Yb³⁺ с этими лигандами демонстрируют высокую интенсивность люминесценции в ближнем ИК-диапазоне (PLQY = 23% в ДМСО и 13% в H₂O) и длительное время жизни (249 мкс), что позволяет эффективно различать аутофлуоресценцию клеток и достичь высокого соотношения сигнал/шум. Помимо использования фторированных лигандов для

подавления мультифононной безызлучательной дезактивации, также доступны хлорированные лиганды. Например, пентахлортрополонат Yb^{3+} обладает квантовым выходом 15% в растворе ДМСО [175].

В качестве альтернативы классическим ИК излучателям для решения проблемы большого зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида в некоторых работах предполагается получение материалов с ИК люминесценцией на основе ионов самария и диспрозия [177,178]. Ионы Sm^{3+} и Dy^{3+} имеют несколько возбужденных состояний, а переходы для них лежат как в видимом, так и в ИК диапазоне (Рис. 25). Для них проблема превалирования процессов тушения сохраняется из-за маленького зазора между возбужденным и основным состоянием и наличия большого количества промежуточных электронных уровней. При этом энергия их возбужденных состояний лежит намного выше, чем у классических ИК излучателей, и, более того, близко к энергиям резонансных уровней европия (для Sm^{3+}) и тербия (для Dy^{3+}), что существенно облегчает задачу подбора лиганда. Однако данных о ИК люминесценции ионов Sm^{3+} и Dy^{3+} крайне мало, и нет систематической информации об эффективных лигандах-сенситизаторах их люминесценции.

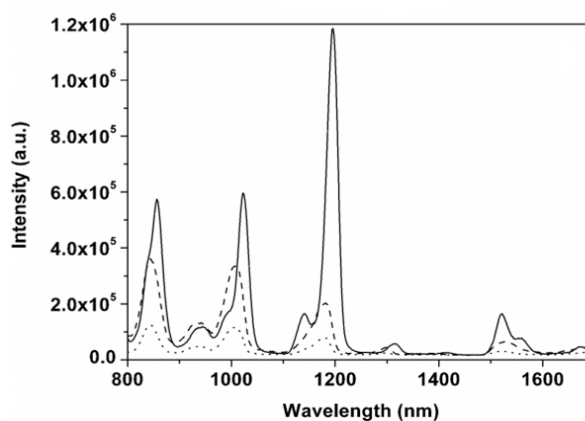


Рис. 26 Спектры люминесценции ксерогелей, допированных $\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{TPPO})_2$ (—), $\text{Dy}(\text{acac})_3\text{phen}$ (---) и $\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (····).

Как правило, в качестве лигандов-сенситизаторов используются те, что хорошо зарекомендовали себя в КС европия и тербия. Так, в работе [179] для исследования люминесцентных свойств соединений диспрозия использовались лиганд 3-фенил-4-пропаноил-5-изоксазолон, эффективно увеличивающий люминесценцию тербия. Показано, что интенсивности люминесценции диспрозия в видимом и ИК диапазоне различаются в 10 раз, что может помочь в дальнейшем предсказывать интенсивность люминесценции в ИК диапазоне по спектрам люминесценции в видимом диапазоне.

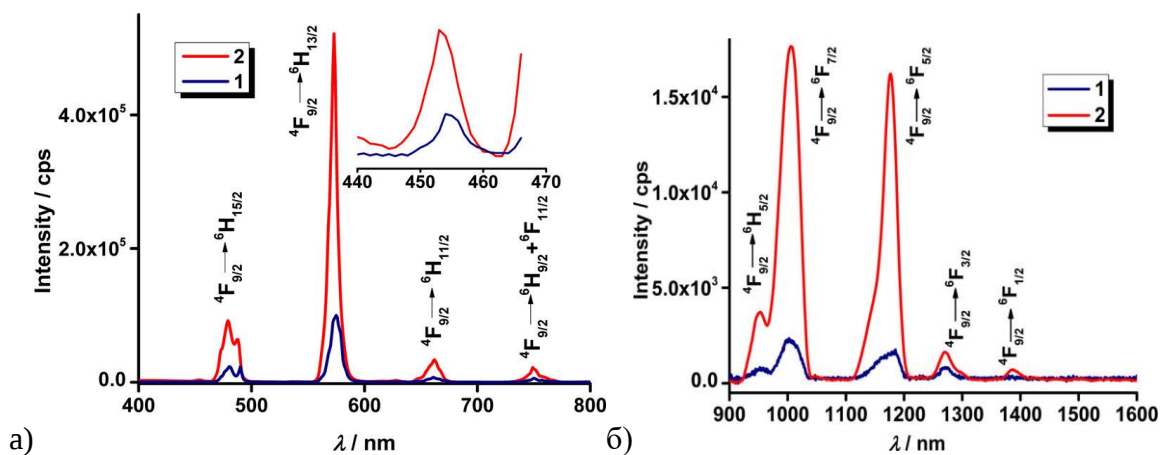


Рис. 27 Спектр видимой (а) и ИК люминесценции (б) диспрозия с различными лигандами (1 – $\text{Dy}(\text{PPI})_3(\text{EtOH})_2$; 2 – $\text{Dy}(\text{PPI})_3(\text{DPEPO})$).

В работе [177] исследуется люминесценция ксерогеля, допированного комплексами диспрозия с ацетилацетоном (асас), трифенилфосфиноксидом (ТРРО) и 1,10-фенантролином (phen) в ближней инфракрасной области. На Рис. 26 приведены спектры люминесценции ксерогелей, допированных $\text{Dy}(\text{асас})_3(\text{ТРРО})_2$, $\text{Dy}(\text{асас})_3\text{phen}$ и $\text{Dy}(\text{асас})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. При сравнении спектров на Рис. 27 видно, что интенсивности полос при 1006 нм и 1178 нм различаются, что связано с гиперчувствительностью перехода $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{F}_{5/2}$. Информации о квантовых выходах соединений диспрозия в ИК диапазоне в литературе не приводится, однако в видимой области авторам [177] удалось достигнуть значения 12%, что является очень высокой величиной по сравнению с иными комплексами диспрозия ($\text{PLQY} \leq 5\%$). Максимальное значение квантовых выходов КС самария еще ниже и не превышает 5-7% [180,181].

2.2.2 Гетерометаллические соединения лантанидов

В последнее время наряду с дизайном новых лигандов, которые способны не только эффективно сенсibilизировать ионную люминесценцию лантанидов, но и нести функциональные свойства, для направленного синтеза соединений – прекурсоров различных люминесцентных материалов – также исследуется и другой подход, а именно образование гетерометаллических соединений $\text{M}^1\text{M}^2\text{L}_3$ (M^1 и M^2 – различные ионы лантанидов). Кроме возможности направленного варьирования люминесцентных свойств, в том числе для повышения интенсивности люминесценции, такие соединения незаменимы для создания различных сенсорных материалов.

2.2.2.1 Получение гетерометаллических соединений как способ повысить интенсивность люминесценции

Наиболее распространенным способом использования получения гетерометаллических комплексов для повышения интенсивности люминесценции является исключение концентрационного тушения. Эта проблема напрямую связана с эффективностью переноса энергии металл-металл и может быть решена частичной заменой люминесцирующих ионов на нелюминесцирующие (например, Y^{3+} , La^{3+} или Lu^{3+}) [115,121,182–184], как было подробно рассмотрено в разделе 2.2.1.

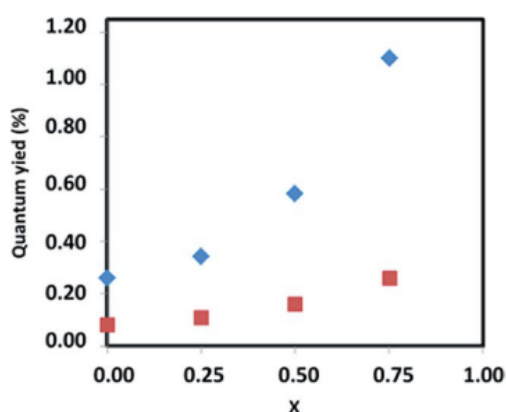


Рис. 28 Общие квантовые выходы лиганда PLQY_{Sm} и лиганда PLQY_{Dy} для $[Gd_{2x}Sm_{2-2x}(bdc)_3(H_2O)_4]$ (синий) и $[Gd_{2x}Dy_{2-2x}(bdc)_3(H_2O)_4]$ (красный) с $x = 0.00, 0.25, 0.50$ и 1.00

Снижение доли (концентрации) люминесцирующего иона в КС или поверхностно-модифицированных органическим лигандом наночастицах ниже некоего порогового значения приводит к появлению полосы люминесценции лиганда из-за недостаточной эффективности переноса энергии. Повысить эффективность этого процесса можно за счет использования парамагнитного иона гадолиния, который способствует увеличению эффективности интеркомбинационной конверсии (ISC) в органическом лиганде, как упоминалось в разделе 2.2.1.2. Более того, как отмечалось в работе [74], в сериях твердых растворов $Ln_{2x}Ln'_{2-x}(BDC)_3(H_2O)_4$ ($Ln = Sm, Eu, Tb$; $Ln' = Y, La, Gd$; BDC – терефталат-анион) использование иона гадолиния оказалось более предпочтительным, так как $Ln_{2x}Gd_{2-x}(BDC)_3(H_2O)_4$ демонстрировали более яркую люминесценцию. В этой работе также было показано, что для серий $[Gd_{2x}Dy_{2-2x}(BDC)_3(H_2O)_4]$ и $[Gd_{2x}Sm_{2-2x}(BDC)_3(H_2O)_4]$ разбавление оптически активного иона вызывает монотонное увеличение общих квантовых выходов (Рис. 28). Фактически, для $[Gd_{1.5}Sm_{0.5}(BDC)_3(H_2O)_4]$ общий квантовый выход составляет 0.26(3)% ($\tau_{obs} = 7.7$ (8) мкс), что в три раза больше, чем измеренное для

монометаллического $[\text{Sm}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. Для $[\text{Gd}_{1.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ общий квантовый выход составляет 1.10(10)% ($\tau_{\text{obs}} = 5.7$ (3) мкс), что более чем в четыре раза больше, чем измеренное для монометаллического $[\text{Dy}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Более того, сравнение этих результатов со значениями достигнутыми для серий $[\text{Gd}_{2x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $[\text{Gd}_{2x}\text{Tb}_{2-2x}(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ показало, что в КС самария и диспрозия эффект от разбавления гораздо более выражен, так как повышение квантовых выходов европия и тербия составляло несколько процентов. Тем не менее, существуют примеры, когда за счет эффективной передачи энергии по цепи лигандов не наблюдается снижения интенсивности люминесценции при уменьшении доли люминесцирующего иона вплоть до доли европия $x = 0.005$ в $(\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, что связано с эффектом мультифотонной релаксации [185]. Смысл этого явления заключается в многократной сенсбилизации одного и того же иона. В случае терефталат-аниона это достигается за счет эффективной передачи энергии по цепи терефталат-анионов и очень длительного времени жизни возбужденного состояния терефталат-аниона, который способен накапливать энергию и передавать ее иону европия, который за счет маленького времени жизни возбужденного состояния расселяется быстрее иона BDC^{2-} .

Помимо всего прочего, проблема концентрационного тушения очень остро стоит и в КС лантанидов с ИК люминесценцией. Например, в [186] было показано, что в координационных полимерах $[\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{hfa})_3\text{dpbp}]_n$ (hfa – гексафторацетилцетонат, dpbp – 4,4'-бис(дифенилфосфорил)бифенил) наблюдается концентрационное тушение, даже несмотря на большое расстояние $d(\text{Yb}-\text{Yb})=10.4$ Å. Кроме того, анализ изменения времен жизни возбужденного состояния с уменьшением доли иттербия показал, что в данном случае концентрационное тушение происходит с помощью фононной релаксации. В работе [86] был получен ряд твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Lu}_{1-x}(\text{ant})_3$ (ant – 9-антраценат-анион, $x=0.01\dots 1$), в котором максимальное значение квантового выхода достигалось при доле иттербия в 20%. Этот подход позволяет повысить квантовый выход с 1.5% для $\text{Yb}(\text{ant})_3$ до 2.5% $\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}(\text{ant})_3$, что является максимальным значением для карбоксилатов в порошке на сегодняшний день.

Тем не менее, увеличение расстояния металл-металл в ИК излучающих люминофорах не всегда может приводить к увеличению интенсивности люминесценции. Так, в работе [143] при создании МОК со стерически объемным карбоксилатом, трис(п-карбоновая кислота)тридурилбораном (H_3tctb), были также изучены гетерометаллические МОК иттербия-иттрия и эрбия-иттрия (соотношение 1:1 в обоих случаях), в которых расстояние между излучающими ионами увеличилось 14.5 Å, по

сравнению с 4.6 Å в монометаллических соединениях. Оказалось, что для МОК с эрбием-иттрием время жизни возбужденного состояния τ_{obs} немного увеличивается, но квантовый выход люминесценции падает почти в шесть раз с $3.74(7) \cdot 10^{-3} \%$ у монометаллического МОК до $6.6(3) \cdot 10^{-4} \%$ у гетерометаллического. Этот пример указывает на то, что процесс сенсibilизации здесь очень чувствителен даже к небольшому изменению окружения иона Er^{3+} , в то время как концентрационное тушение не оказывает столь существенного влияния. С другой стороны, для МОК Yb-Y наблюдается рост квантовых выходов с $7.2(2) \cdot 10^{-2} \%$ до $1.25(1) \cdot 10^{-1} \%$ с уменьшением доли иттербия, что свидетельствует о наличии концентрационного тушения.

Помимо увеличения расстояния между люминесцирующими ионами, увеличить интенсивность люминесценции путем образования гетерометаллических комплексов можно за счет эффективного переноса энергии между двумя оптически активными ионами $\text{Ln}^1 \rightarrow \text{Ln}^2$. Подобные переносы энергии хорошо изучены в неорганических системах [187], в то время как в комплексах лантанидов это явление малоизучено за исключением немногочисленных примеров сенсibilизации люминесценции иона европия за счет переноса энергии с иона тербия [188,189]. Несмотря на то, что перенос $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ хорошо известен, существует всего несколько работ, где такая стратегия позволила увеличить квантовый выход [104]: квантовый выход люминесценции европия возрастает с 15% до 28.5% при переходе от монометаллического пентафторбензоата к КС тербия-европия. Оценить эффективность переноса энергии с иона тербия на ион европия можно по формуле [190]

$$\eta(\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}) = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (7)$$

где τ – время жизни возбужденного состояния Tb^{3+} в биметаллическом комплексе, τ_0 – время жизни возбужденного состояния Tb^{3+} в монометаллическом комплексе.

Сенсibilизация ИК люминесценции ионами других лантанидов в гетерометаллических комплексах изучена в меньшей степени. Хотя перенос между различными ИК излучающими лантанидами хорошо известен и используется для получения апконверсионных материалов [191–194], он иногда используется для повышения интенсивности стоксовой люминесценции. К исключениям относится работа [141], где говорится о возможности переноса энергии на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} с уровня $^2\text{F}_{6/2}$ иона Yb^{3+} , и [195], где, наоборот, сенсibilизация люминесценции эрбия в гетерометаллических комплексах с производными бензотиазола в качестве лиганда происходит за счет переноса энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ [141,195].

2.2.2.2 Гетерометаллические соединения для люминесцентной термометрии

Люминесценция является свойством, чрезвычайно чувствительным к изменению внешних условий, таких как температура или присутствие других соединений (кислород, ацетон и др.). Вызванные изменения можно использовать в качестве базы при создании сенсорных материалов, работа которых будет определяться изменением различных параметров излучающего центра: интегральная интенсивность излучения отдельных переходов, спектральный сдвиг, форма или ширина полосы конкретного перехода, время жизни. Среди сенсорных материалов наибольший интерес представляют соединения, содержащие два оптически активных иона лантанида, для которых с изменением внешних параметров изменяется соотношение интенсивности люминесценции этих ионов. Особенно важно, что ионы лантанидов демонстрируют длительные времена жизни возбужденного состояния, узкие полосы люминесценции и большой стоксов сдвиг, что в целом значительно упрощает использование люминесцентных материалов на их основе. Кроме того, в отличие от материалов, для которых с изменением внешних параметров меняется интенсивность перехода или ширина полосы, такие радиометрические сенсоры являются самокалибрующимися. В качестве сигнала для них используется соотношение полос, которое в меньшей степени зависит от внешних условий проведения эксперимента.

В последнее время активно исследуется получение люминесцентных материалов с температурно-зависимой люминесценцией, которые можно использовать в качестве бесконтактных термометров [196–199]. В качестве основных областей применения люминесцентных термометров можно выделить высокотемпературная термометрию (например, для авиации) [200], биовизуализацию и медицину (например, гипертермия раковых опухолей) [199]. В связи с этим существуют некоторые специфические требования, определяющиеся назначением термометра. Так, для высокотемпературных термометров необходимы материалы, не меняющие свой состав, механические и оптические свойства при высоких температурах. Для применения в живых системах необходимы материалы, не обладающие токсичностью. Кроме того, предпочтительны люминофоры, у которых области испускания принадлежат ближнему ИК-диапазону, так как они попадают в окно пропускания живых тканей.

Количественное сравнение производительности любого температурного датчика имеет решающее значение для сравнения их между собой и выбора наиболее эффективного для дальнейшего использования. В литературе принято сравнивать люминесцентные

термометры на основании их относительной температурной чувствительности (S_r), температурной неточности или температурного разрешения (δT), повторяемости и воспроизводимости, а также пространственно-временного разрешения. В качестве сигнала для определения температуры используют *термометрический параметр LIR*, который является соотношением интегральных интенсивностей I_1 и I_2 :

$$LIR = \frac{I_1}{I_2} \quad (8)$$

Скорость изменения термометрического параметра в ответ на изменение температуры, или *температурная чувствительность*, определяется как логарифмическая производная сигнала:

$$S_r = \frac{1}{LIR} \left(\frac{dLIR}{dT} \right) \quad (9)$$

и выражается в процентах изменения сигнала при изменении температуры (% K^{-1} или % $^{\circ}C^{-1}$). В литературе также иногда используется *абсолютное значение чувствительности*, которое рассчитывается как производная сигнала:

$$S_a = \frac{dLIR}{dT} \quad (10)$$

Тем не менее, использование абсолютного значения чувствительности отчасти бессмысленно, так как количественно сравнивать температурную чувствительность среди термометров из различных материалов или работающих по разным физическим принципам (например, оптические, электрические или механические термометры) невозможно.

Температурное разрешение (δT) описывает наименьшую температуру, которую можно определить с помощью данного термометра, и определяется по формуле (11). Этот параметр характеризуется не только материалом, но и в большей степени самой установкой, на которой проводятся измерения. Среди основных факторов, влияющих на температурное разрешение, можно выделить чувствительность детектора, условия сбора данных и соотношение сигнал/шум.

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \left(\frac{\delta LIR}{LIR} \right) \quad (11)$$

Относительная неопределенность термометрического параметра $\left(\frac{\delta LIR}{LIR} \right)$ зависит от настройки сбора данных и оценивается по ошибкам при определении LIR. Изменить это значение можно, регулируя соотношение сигнал/шум, которое используется для вычисления каждого значения, за счет увеличения времени интегрирования и/или усреднения последовательных измерений. Фактически значение $\frac{\delta LIR}{LIR}$ будет определяться не только природой материала, но и устройством детектора [201]. Типичные портативные

фотодиодные детекторы позволяют получить разрешение не более 0.1%, то есть типичная чувствительность $1\text{--}10\%\text{K}^{-1}$ будет измерена с погрешностью 0.01–0.1 К, соответственно. Использование приборов с зарядовой связью позволяет достичь разрешения $\frac{\delta LIR}{LIR}=0.03\%$, а $\delta T < 0.003$ К. Такое температурное разрешение превосходит разрешение классических методов, таких как термопары или бесконтактные инфракрасные камеры (1.0 К) [201].

Пространственное разрешение люминесцентных нанотермометров не имеет фундаментальных ограничений, а зависит только от приборов, считывающих оптический отклик. Для люминесцирующих наночастиц, квантовых точек и органических красителей пространственное разрешение в настоящее время составляет порядка 1 мкм (ограничивается приборами, считывающими оптический отклик) [202–204], а конечное разрешение в принципе может быть связано с размером люминесцентной молекулы или наночастицы. Это также относится к нанотермометрам на основе наноалмазов, где пространственное разрешение в настоящее время составляет порядка 1 мкм (приборное ограничение конфокального микроскопа) [205], в то время как максимальное разрешение определяется размером одного наноалмаза (≥ 5 нм).

Пространственное (δx) и временное (δt) разрешение определяются как минимальное расстояние или временной интервал между измерениями, соответственно, представляющими разницу температур, превышающую δT .

Воспроизводимость термометра – это изменение одной и той же величины, выполненное в измененных условиях (например, при использовании другого оборудования, разных методов измерения, разных наблюдателей и т. д.). *Повторяемость* (R) описывает способность термометра неоднократно давать один и тот же результат в одинаковых условиях и определяется по формуле (18):

$$R = 1 - \frac{\max|LIR_c - LIR_i|}{LIR_c} \quad (12)$$

где LIR_c и LIR_i представляют, соответственно, среднее значение термометрического параметра и термометрический параметр, измеренный при конкретной температуре, соответственно.

Для создания люминесцентных термометров могут быть использованы различные классы соединений, механизм температурной зависимости люминесценции которых будет различным. Анализ литературы позволяет нам выделить три основных класса таких люминофоров:

- 1) с использованием органических молекул в качестве люминесцентного материала;
- 2) с использованием квантовых точек в качестве люминесцентного материала;

3) на основе комплексов различных металлов:

- а. комплексы переходных металлов;
- б. кластеры переходных металлов;
- с. соединения лантанидов.

2.2.2.2.1 *Люминесцентные термометры на основе органических соединений и красителей*

С тех пор как в 1941 году органические красители были запатентованы как «индикаторы температуры», в этой области было сделано немало открытий. Родамин Б, флуоресцеинизотиационат и различные цианиновые красители активно используются при люминесцентной визуализации и определении температуры [196]. Кроме того, существует большое количество коммерчески доступных соединений, а кроме того возможна настройка свойств, среди которых длина волны возбуждения/флуоресценции, растворимость и другие.

В качестве яркого примера можно привести гибридное соединение на основе 5,10,15,20-тетракис (пентафторфенил) порфирина платины (II) (PtTFPP, датчик кислорода) и дихлорид трис-(1,10-фенантролин) рутения (II) (Ruphen, датчик температуры), которые можно использовать при производстве красок, чувствительных к давлению, в качестве датчика температуры. Ruphen позволяет измерять температуру, которая используется для калибровки датчика давления PtTFPP. Также в этой системе был использован полиакрилонитрил в качестве среды-носителя, которая защищает Ruphen и PtTFPP от тушения кислородом. Ruphen демонстрирует максимальную относительную чувствительность к температуре $2.5\% \text{ K}^{-1}$ при 320 K [206].

Совершенно другой люминесцентный молекулярный термометр на основе красителя, способный отображать температурный градиент жидкости, недавно был разработан [207]. Он состоял из пиренсодержащей молекулы триарилбора, DPTB, которая демонстрирует температурно-зависимую люминесценцию от зеленого до синего с квантовым выходом более 64% в диапазоне температур 223–373 K, растворенной в 2-метоксиэтиловом эфире. Цвет люминесценции определяется заселенностью двух различных конформаций возбужденного состояния – локального возбужденного состояния (высокая температура) и твистованным внутримолекулярным переносом заряда (низкая температура). Максимальная относительная температурная чувствительность $0.1\% \text{ K}^{-1}$ при 373 K и пространственным разрешением ниже 40 нм.

В общем случае при переводе органических молекул в возбужденное состояние их геометрия сильно изменяется, что ускоряет процессы безызлучательной релаксации, и в

результате люминесценция не наблюдается. Однако существует немало органических молекул, которые почти не подвергаются структурным изменениям при возбуждении – наприме , различные ароматические соединения с жесткой структурой, – и потому могут использоваться для создания люмиренесцентных термометров. Так, в работе [208] исследовали температурную зависимость люминесценции тетрафенилпорфирина и его комплекса с цинком в физиологическом диапазоне температур 20–45°C в различных растворителях. В спектрах люминесценции данных соединений присутствуют две полосы люминесценции, обозначаемые Q(0,0) и Q(0,1) (Рис. 29), и их относительная интенсивность различна. В случае тетрафенилпорфирина более интенсивна полоса Q(0,0), а в случае комплекса – Q(0,1). За величину LIR принимали отношение интенсивностей этих полос, и она линейно уменьшается с уменьшением температуры для обоих соединений, что позволяет использовать и тетрафенилпорфирин, и его комплекс с переходным металлом в качестве люминесцентного материала для термометрии; относительная чувствительность комплекса ($0.25\%K^{-1}$) превышает относительную чувствительность тетрафенилпорфирина ($0.14\%K^{-1}$). Также была исследована зависимость чувствительности от растворителя: для тетрафенилпрфирина чувствительность оказалась независимой от растворителя, а для комплекса чувствительность при замене ацетона на бензол возросла почти в два раза.

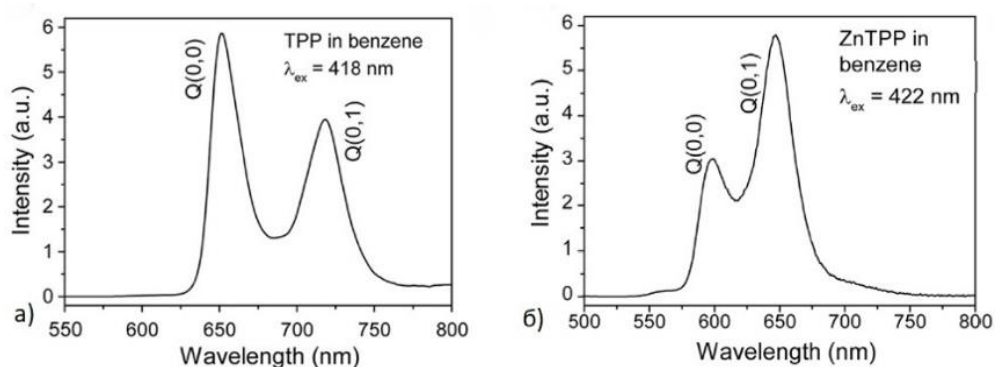


Рис. 29 Спектры люминесценции а) порфирина и б) комплекса порфирина с цинком

Чаще всего для определения температуры с использованием органических красителей используется изменение интенсивности люминесценции или времени жизни возбужденного состояния, а использование соотношения интенсивностей встречается очень редко. Максимальная чувствительность, достигнутая за счет изменения интенсивности люминесценции, достигнута для сополимера, поли(NIPAM-co-NC), состоящего из N-изопропилакриламида (NIPAM) и 4-(4-диметиламиностирил) пиридина (гемицианин, NC), и составляет 18. 9% при 308 K [209]. В то же время, за счет соотношения интенсивностей

люминесценции максимальная чувствительность составляет $6.7\%K^{-1}$ при 314 K и достигнута для материала на основе поли-N-изопропилакриламида (PNIPAM) [210].

Несмотря на высокие значения температурной чувствительности и легкость настройки других свойств, сильное фотообесцвечивание является основным ограничением термометров на основе красителей, препятствующим непрерывному долгосрочному измерению температуры, которое необходимо для отслеживания изменений температуры в различных временных масштабах.

2.2.2.2.2 *Термометры на основе квантовых точек*

Для термометрии были также предложены полупроводниковые квантовые точки, которые демонстрируют фотолюминесценцию, зависящую от температуры (изменения интенсивности или смещение максимумов полос люминесценции). Их регулируемые по размеру частоты поглощения и эмиссии, высокий квантовый выход и фотостабильность привели к активным исследованиям их для визуализации, маркировки и сенсорики. Помимо оптоэлектроники, биологию и медицину выделяют как наиболее привлекательные области, поскольку за счет биоконъюгации квантовых точек их можно будет использовать для таргетированной биовизуализации и терапии.

В одной из первых таких работ для ZnS, покрытого квантовыми точками CdS (размер 5 нм), было продемонстрировано значительное изменение (в 5 раз) интенсивности фотолюминесценции в диапазоне температур от 100 до 315 K, сопровождаемое смещением на 20 нм в синюю область широкой полосы люминесценции с максимумом при 600 нм [211]. Эти свойства были продемонстрированы с квантовыми точками, диспергированными в различных матрицах (например, поли(лаурилметакрилат)), и были получены в широком диапазоне частот возбуждения. Линейное и обратимое изменение интегральной интенсивности излучения с максимальной температурной чувствительностью $2.2\% K^{-1}$ при 313 K было достигнуто как основная термометрическая характеристика композитов. Также есть работы [203,211], в которых используются квантовые точки в качестве внутриклеточных термометров.

Чтобы избежать хорошо известных проблем, связанных с нестабильностью источников экситонного возбуждения и возможного тушения их люминесценции или мерцания, активно исследуется использование материалов с двумя центрами эмиссии. Такие двойные процессы из двух возбужденных состояний в одной и той же квантовой точке обеспечивают самокалибровку системы и повышают устойчивость и надежность спектроскопической термометрии на основе интенсивности люминесценции, позволяя использовать

рациометрические методы. Об этом впервые сообщили в структурах «ядро-оболочка» $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se-ZnCdSe}$ [212]. Эти легированные марганцем наночастицы демонстрируют два процесса люминесценции: прямую экситонную эмиссию и эмиссию примеси ионов Mn^{2+} (Рис. 30). Температурная зависимость передачи энергии между легирующей примесью и экситонными состояниями, определяет динамику процессов между вовлеченными уровнями и, следовательно, отношение интенсивностей люминесценции. Максимальный относительный значения чувствительности, указанные при комнатной температуре для этих квантовых точек, составляют $1.3\% \text{ K}^{-1}$ при 318 K, а температурное разрешение составляет 0.2 K.

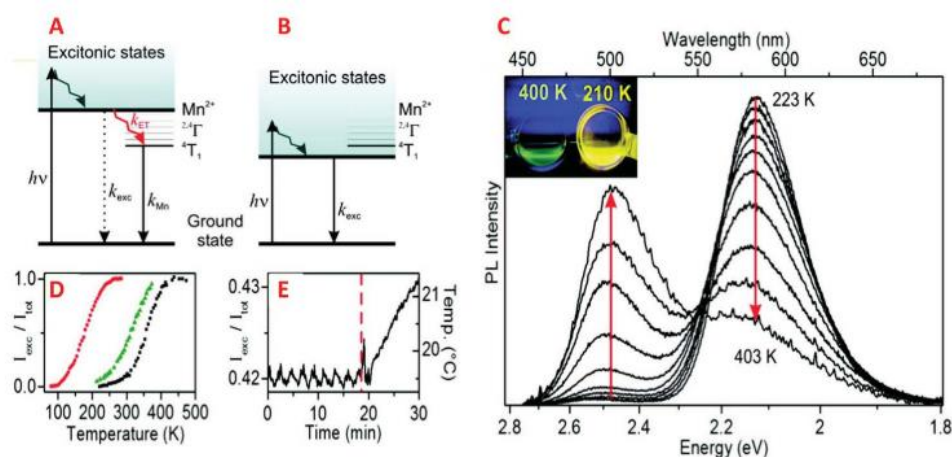


Рис. 30 Схематическое изображение электронных структур, связанных с фотолюминесценцией в коллоидных квантовых точках Mn^{2+} , показывающее частные случаи, когда состояния Mn^{2+} находятся внутри (A) и за пределами (B) полупроводниковой щели. Полученные спектры фотолюминесценции в зависимости от температуры при УФ-возбуждении представлены на (C). Возможность настройки температурного диапазона демонстрируется кривыми зависимости $I_{\text{exc}} / I_{\text{tot}}$ от температуры для трех различных образцов (D).

Некоторые факторы все еще препятствуют использованию коммерчески доступных квантовых точек в наноразмерной термометрии, в частности, обесцвечивание и мерцание при непрерывном освещении [213–215], а также распределение квантовых точек по размерам, которое приводит к неоднородному люминесцентному сигналу. Плохая растворимость, нестабильность в различных средах и токсичность для биологических систем также могут быть недостатками. Например, в кислых ($\text{pH} < 5$) или изотонических условиях квантовые точки легко агрегируют и теряют люминесценцию во внутриклеточной среде, а при разложении квантовых точек высвобождаются токсичные ионы тяжелых металлов, такие как кадмий [216]. Чтобы преодолеть эти недостатки, поверхность квантовых точек должна быть покрыта инертными материалами [215]. Кроме того, токсичность и клеточное поглощение

порождают проблемы, которые все еще требуют больших исследований для достижения воспроизводимых и безопасных методологий для клинических применений [217,218].

2.2.2.2.3 Термометры с использованием комплексов переходных металлов

В работах [219,220] изучена температурная зависимость параметров люминесценции комплексов металлов платиновой группы от температуры (Рис. 31). В статье [219] в качестве температурно-зависимого параметра исследуется время жизни возбужденного состояния комплексов $\text{Pd}(\text{thpy})$, $\text{Rh}(\text{thpy})_2(\text{bpy})'$, $\text{Rh}(\text{phpy})_2(\text{bpy})'$, $\text{Pt}(\text{thpy})$, $\text{Pd}(\text{thpy})_2$, $(\text{CHCl}_2)\text{Cl}$ наблюдается зависимость времени жизни от температуры (thpy и phpy – 2-(2-тиенил)пиридин и 2-фенилпиридин, bpy – 2,2'-бипиридин). Однако для комплекса зависимость не наблюдается, что можно связать с большой разницей энергетических уровней лиганда и металла.

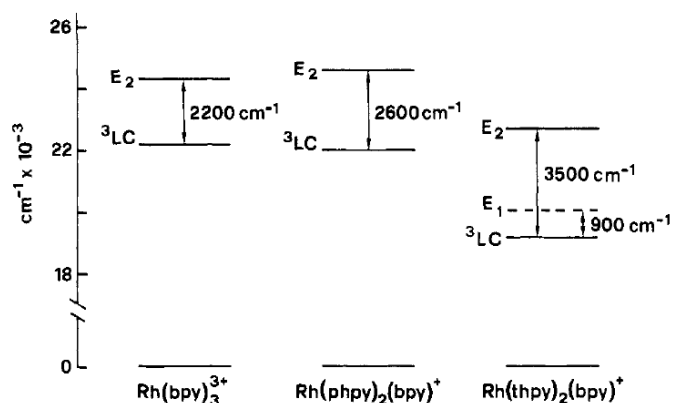


Рис. 31 Энергия возбужденных уровней различных соединений Rh

Соединения легких переходных металлов обычно не могут проявлять люминесценцию, так как $d-d$ переходы, также, как и $f-f$ переходы, запрещены. Кроме того, сильное изменение геометрии в возбужденном состоянии препятствует возникновению $d-d$ люминесценции за редким исключением, поэтому использование комплексов d -металлов сводится к повышению жесткости органических молекул за счет координации и, таким образом, повышению интенсивности их люминесценции. Однако стоит выделить соединения Cr^{3+} : особенности его возбужденного состояния, а именно образование триплетного состояния за счет изменения спина электрона, а не переноса электрона со связывающей на разрыхляющую d -орбиталь, приводит к малому изменению геометрии при возбуждении и возможности наблюдать $d-d$ люминесценцию, которая соответствует переходам ${}^4\text{T}_2 - {}^4\text{A}_2$ и ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$ иона хрома. Авторы работ [221–223] предлагают использовать

в качестве люминесцентного материала для ратиометрического термометра $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ и $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, соответственно. В спектрах всех соединений присутствуют близкие по длине волны люминесценции полосы, что указывает на то, что люминесценция является результатом переходов на ионе хрома. У всех соединений наблюдается линейная зависимость параметра LIR от температуры, что указывает на возможность применения данных соединений в термометрах. Относительная чувствительность данных соединений составила $1.7\%K^{-1}$, $0.7\%K^{-1}$ и $2.8\%K^{-1}$, соответственно.

Использование кластеров переходных металлов позволяет перейти к другим механизмам люминесценции, отличными от $d-d$ переходов. Так, возможно образование кластеров, состоящих из комплексов переходных металлов с органическими лигандами. Синтез таких кластеров позволяет получить необходимые для ратиометрического термометра характеристики за счет появления дополнительных термозависимых полос в спектре люминесценции. Помимо объединения комплексов в кластеры, возможно образование нанокластеров самих переходных металлов, и тогда механизм люминесценции больше будет приближен к люминесценции квантовых точек.

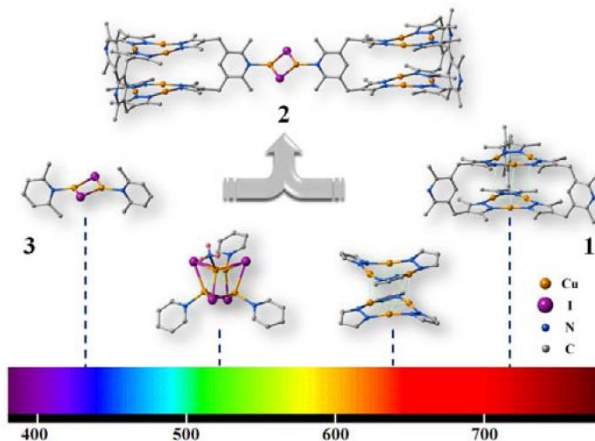


Рис. 32 Соответствие структуры и полос люминесценции кластеров $\text{Cu}_2 - \text{Cu}_6 - \text{Cu}_2$

В работе [224] получены кластер меди с 3,5-бис((3,5-диметил-пиразол-4-ил)метил)-2,6-диметилпиридином). Данный кластер состоит из двух частей: Cu_6Pz_6 и Cu_2I_2 – каждая из которых имеет свою полосу в спектре люминесценции (Рис. 32). Температурная зависимость LIR состоит из двух фрагментов: в диапазоне температур 120–260 К длина волны возбуждения люминесценции составляет 310 нм, а в диапазоне 240–450 К – 340 нм. Относительная чувствительность в первом случае составляет $0.208\text{--}0.285\%K^{-1}$, во втором – $0.283\text{--}0.88\%K^{-1}$. Изменение длины волны возбуждения необходимо для сохранения линейной зависимости интенсивности люминесценции от температуры. Для кластера Cu_6Pz_6

наблюдается скачок интенсивности люминесценции при повышении температуры, что связано с термической активацией люминесценции эксимера.

В работе [225] получены наночастицы золота-серебра с использованием бычьего сывороточного альбумина крови. Самая интенсивная полоса в спектрах люминесценции при возбуждении лазером с длиной волны 480 нм наблюдается при 570 нм. Авторами изучена температурная зависимость интенсивности люминесценции этой полосы в диапазоне температур от 10 до 50 °С. Авторы статьи показали, что при увеличении температуры интенсивность люминесценции падает линейно. При проведении циклических испытаний параметры люминесценции сохраняются. Квантовый выход люминесценции комплекса альбумина и нанокластеров Ag/Au в спиртовом растворе составляет 95%, в водном растворе – 3.4%, что делает эти соединения перспективными кандидатами в материалы люминесцентного термометра в физиологическом диапазоне температур (10-50 °С).

2.2.2.2.4 Соединения лантанидов

Проведенный нами анализ показал, что самокалибрующиеся радиометрические термометры на основе ионов лантанидов можно также разделить на несколько групп:

1) Система «органический краситель – ион лантанида», где интенсивность люминесценция красителя используется как сигнал сравнения, а люминесценция иона лантанида – как сенсорный сигнал. В качестве примера можно привести пару родамин Б/флуоресцеин (или NIR-797) и ап-конверсионные наночастицы NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ [226];

2) Система «ион лантанида – квантовые точки», где сигналом сравнения является Ион лантанида, а в качестве сенсора используются квантовые точки, например, наночастицы NaGdF₄: Nd³⁺ и PbS/CdS/ZnS, встроенные в поли(молочно-гликолевую кислоту) [227];

3) Два иона Ln³⁺, между которыми нет взаимодействия, используются в качестве источников эталонного или сенсорного сигнала (например, Y₂O₃: Tb³⁺/Tm³⁺);

4) Полимер или органо-неорганический гибрид, допированный двумя ионами Ln³⁺, в которых изменения LIR происходят из-за термически активированной передачи энергии ион-хозяин, например, комплексы Tb³⁺/Eu³⁺, включенные в гибридные хосты [228–231];

5) Два иона Ln³⁺, между которыми есть температурно-зависимый перенос энергии, который и регулирует изменения в соотношении интенсивностей. Примеры включают соединения со стоксовой люминесценцией(Tb³⁺/Eu³⁺ [232] и Yb³⁺/Nd³⁺ [233]) и с ап-конверсией (Tm³⁺, Yb³⁺ [234] или Er³⁺, Yb³⁺ [235,236])

Среди всех перечисленных классов соединений особое место занимает именно последняя группа соединений, так как измерение температуры основано на изменении

соотношения полос люминесценции, которое зависит от температуры, что позволяет использовать «эффект внутреннего стандарта» и не проводить дополнительную калибровку. В случае ап-конверсионных материалов, которые способны поглощать энергию в ближнем ИК-диапазоне с последующей эмиссией в видимой области спектра (Рис. 26а), измерение температуры основано на температурной чувствительности интенсивностей Штарковских полос (Рис. 26б). К сожалению, использование ап-конверсионных материалов не дает высокой точности из-за низкого разрешения детектируемых полос. Кроме того, яркость люминесценции и квантовые выходы для таких соединений обычно низкие, что дополнительно затрудняет их практическое применение.

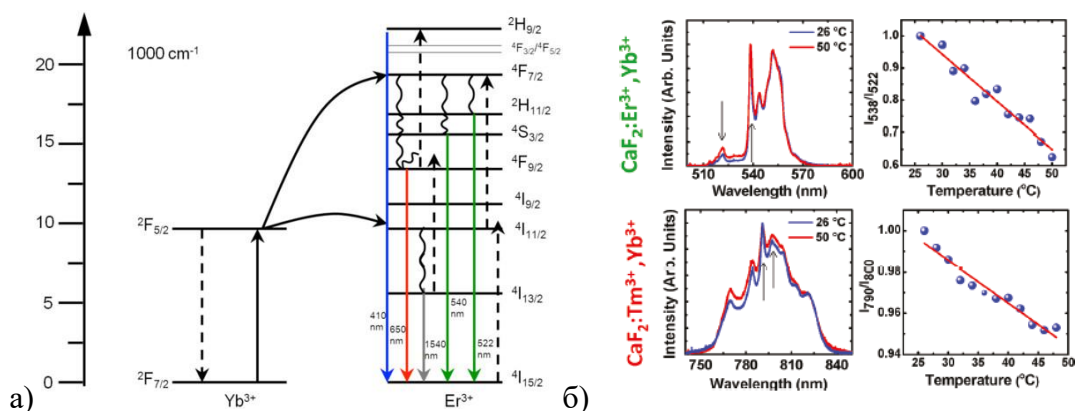


Рис. 33 а) Механизм ап-конверсии на примере системы Yb-Er; б) данные о температурной чувствительности для фторида кальция, допированного Yb^{3+} , $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [234].

Материалы со стоксовой люминесценцией особенно интересны, потому что, в отличие от ап-конверсионных материалов, их полосы люминесценции хорошо разрешены в видимом спектре, а квантовый выход для них несравнимо выше (до 100% в видимом диапазоне и несколько процентов в ИК диапазоне, подробнее это описано в разделе 2.2.1.4), чем у ап-конверсионных (около 1%).

Среди самокалибрующихся термометров на основе ионов Ln^{3+} наибольший интерес представляют соединения, для которых изменение соотношения полос люминесценции с температурой имеет ярко выраженный характер. Примеры включают соединения с люминесценцией в видимом ($\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) и ИК диапазоне ($\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$), особенности использования которых для термометрии далее будут рассмотрены отдельно.

Видимый диапазон

Среди классов соединений тербия-европия для создания термометров, как правило, используются координационные соединения и МОК [237,238]. Кроме яркой люминесценции,

МОК также характеризуются периодическим расположением люминесцирующих ионов за счет пористой структуры.

При использовании термометров на основе соединений Tb^{3+}/Eu^{3+} для расчета термометрического параметра LIR обычно используются наиболее интенсивные переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}). Механизм работы таких термометров основан на изменении скорости температурно-активируемого обратного переноса энергии с иона европия на ион тербия, зазор между резонансными уровнями которых составляет 3200 см^{-1} . Другим температурно-зависимым процессом может быть перенос энергии между лигандом и ионами металлов (Рис. 34а) [228]. Возникновение температурно-активированной обратной передачи энергии металл-лиганд зависит от зазора между энергетическими уровнями лиганда и резонансными уровнями ионов лантанидов.

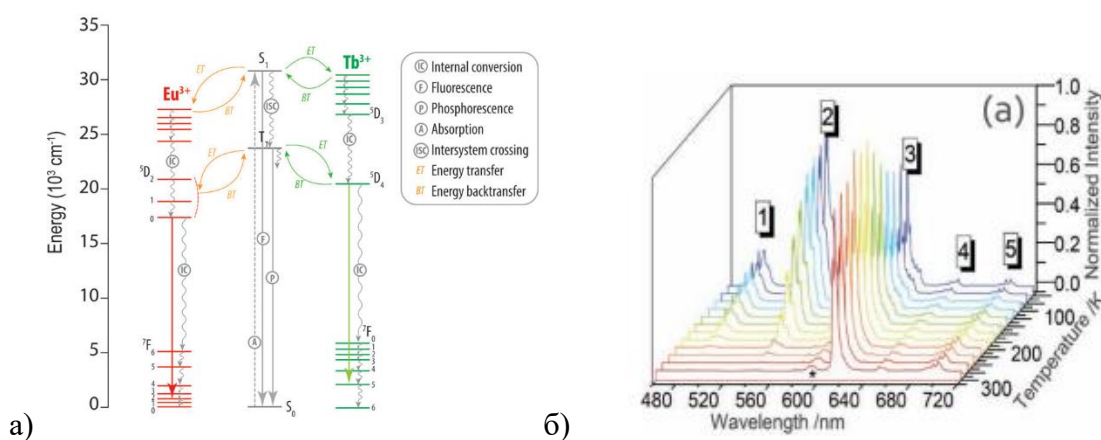


Рис. 34 а) Упрощенная диаграмма энергетических уровней ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , взаимодействующих с гипотетическим лигандом; б) пример температурной зависимости спектра люминесценции [228].

Несмотря на то, что в последнее время появилось несколько обобщающих работ [196,199,201,239,240], сравнивать производительность термометров на основе соединений лантанидов по-прежнему непростая задача, так как не всегда используются единые критерии для оценки их работы и не всегда рассчитывается их чувствительность. Так, в работе [240] для сравнения характеристик различных термометров на основе МОК, были изучены значения S_r , полученные в различных работах (Рис. 35). Кроме обзора различных соединений лантанидов для люминесцентной термометрии, авторы пересчитали значения чувствительностей для некоторых материалов с использованием опубликованных для них данных и формул, приведенных в разделе 2.2.2.2. Так, для рекордных значений чувствительности $S_r=47.98\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ [241] и $S_r=32\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ [242] в результате расчетов по опубликованным в этих статьях данным S_r составили 3.01 и $7.14\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$, соответственно [240]. Здесь важно отметить, что несмотря на активные поиски термометров для физиологического

диапазона, большинство опубликованных материалов имеют невысокую чувствительность для температур 298-320 К. Кроме того, авторы не всегда приводят механизм работы таких термометров, что дополнительно затрудняет систематизацию полученных данных.

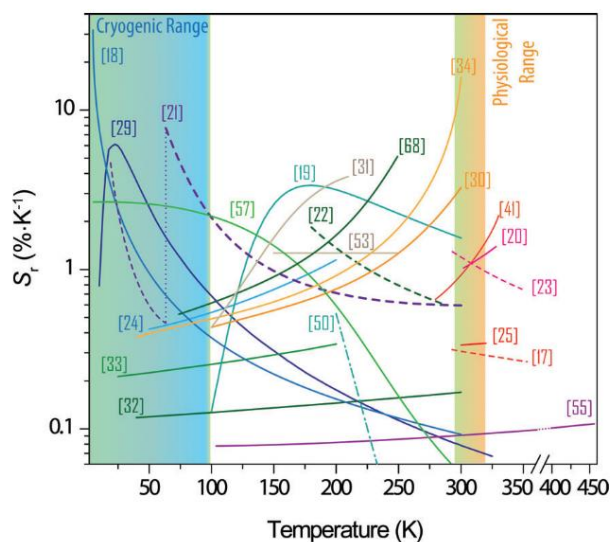


Рис. 35 Относительная чувствительность люминесцентных термометров на основе Ln^{3+} в зависимости от температуры. Сплошные линии: термометры, основанные на соотношении интенсивности двух ионов Ln^{3+} ; пунктирные линии: термометры, основанные на соотношении интенсивности Ln^{3+} и лиганда; линия точка с пунктиром: пример, в котором температура рассчитывается с использованием эффективности передачи энергии [240].

Производительность термометров может быть повышена благодаря дизайну соединений, например, с помощью выбора лигандов с различными энергиями триплетного состояния и изменение соотношения люминесцирующих ионов. Например, по данным [240,243] для создания термометров на основе гетерометаллических МОК европия и тербия необходимо выбирать органические лиганды с энергией триплетного возбужденного состояния в диапазоне 22000–27000 см^{-1} . Это необходимо для того, чтобы соответствовать энергии резонансных уровней Eu^{3+} и Tb^{3+} , таким образом, сенсibiliзируя оба иона одновременно и эффективно. В статье [244] были изучены термометры на основе 2,5-диметокси-1,4-бензиндикарбоксилатного лиганда (DMBDC), энергия триплетного возбужденного состояния которого составляет 23306 см^{-1} [228]. В следующем исследовании [245] та же группа сообщила о МОК с более высокой энергией триплетного состояния (26455 см^{-1}) лиганда 5-(пиридин-4-ил)изофталата, который, как утверждалось, демонстрирует гораздо более высокую чувствительность (до 16% K^{-1} в диапазоне 100–300 К [245]) по сравнению с соединением на основе DMBDC [228] (до 1.15% K^{-1} при 200 К). В последующем

исследовании этой группы [246] сообщается о МОК, в котором энергия триплетного состояния составляет 27027 см^{-1} . В этом случае термометр демонстрировал более широкий рабочий диапазон температур (40–300 К, 50–200 К для DMBDC), а не повышенную чувствительность, которую авторы приписали именно к более высокой энергии триплетного уровня. Кроме того, в работе [228] было показано, что соотношение ионов тербия и европия также влияет на чувствительность и функциональный диапазон такого термометра. Если рабочий диапазон $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}$ -DMBDC составляет 10–300К с максимальной чувствительностью $1.15 \text{ \%K}^{-1}$, то для $\text{Eu}_{0.0011}\text{Tb}_{0.9989}$ -DMBDC рабочий диапазон приходится на физиологический диапазон 308–318 К с чувствительностью $0.613 \text{ \%K}^{-1}$. Изоструктурный ему $\text{Eu}_{0.0046}\text{Tb}_{0.9954}$ -DMBDC имеет чувствительность $0.526 \text{ \%K}^{-1}$ при рабочей температуре до 200К. В свою очередь $\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{PIA}$ ($\text{PIA} = 5$ -(пиридин-4-ил)изофталевая кислота) демонстрирует чувствительность 3.27 K^{-1} при температуре до 300К. Таким образом, варьирование соотношения металлов и лиганда в гетерометаллических МОК позволяет регулировать свойства термометров, что открывает делает их потенциальными кандидатами в материалы для термометрии в различных областях. В целом следует отметить, что чувствительности данного класса термометров невысокие и обычно не превышают нескольких процентов (Табл. 1), хотя в некоторых работах встречаются высокие значения, например, для $\{[\text{Tb}_{0.9064}\text{Eu}_{0.0936}(\text{dcptp})(\text{NO}_3)](\text{H}_2\text{O})\}_2$ чувствительность составляет $21\% \text{ K}^{-1}$.

Долгое время систематизирующие эти данные статьи в большей степени носили описательный характер, в том числе, и из-за отсутствия понимания, какие факторы могут повлиять на температурную чувствительность. Тем не менее, в работе [270] было показано, что все известные координационные соединения тербия-европия с температурно-зависимой люминесценцией можно отнести к трех- или к четырех-уровневым системам. Это значит, что в температурно-зависимые процессы оказываются вовлечены три или четыре энергетических уровня: возбужденные состояния ионов тербия и европия и их основное состояние, а в качестве четвертого уровня авторы предлагают рассматривать триплетный уровень лиганда.

Табл. 1 Энергия триплетного уровня L- и относительная чувствительность КС $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{L}_3$.

№	$\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{L}$	$E(\text{T}_1), \text{см}^{-1}$	$S_r, \%K^{-1}$	T, K	Ссылка
1	$\text{Tb}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}(\text{bpda})$	25 269	1.39	328	[247]
2	$\text{Tb}_{0.9931}\text{Eu}_{0.0069}(\text{dmbdc})$		1.15		
3	$\text{Tb}_{0.9954}\text{Eu}_{0.0046}(\text{dmbdc})$	23 306	0.61	200	[248]
4	$\text{Tb}_{0.9989}\text{Eu}_{0.0011}(\text{dmbdc})$		0.52		
5	$\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{pia})$		3.27	300	
6	$\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{pia})$	26 455	2.75	300	[249]
7	$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{pia})$		2.48	250	
8	$\text{Tb}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{pia})$		2.02	275	
9	$\text{Tb}_{0.957}\text{Eu}_{0.043}(\text{cpda})$	27 027	16.0	300	[250]
10	$[\text{Tb}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{oa})_{0.5}(\text{dstp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24 570 (oa) 19 050 (dstp)	2.4	275	
11	$[\text{Tb}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{bdc})_{0.5}(\text{dstp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26 211	2.8	225	[251]
12	$[\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{bdc})_{0.5}(\text{dstp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(H_2bdc) 19 050 (dstp)	3.9	200	
13	$\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$	26 211	0.31	318	[75]
14	$[\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{hfa})_3(\text{dpbp})]_2$	22 000 (hfa)	0.52	200	[252]
15	$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{HY}$	26 600	31	4	[253]
16	$\text{d-U}(600)\text{-Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{btfa})_3(\text{bpeta})$	21 793	3.0	300	[254]
17	cycEu-phTb	20 501	0.85	298	[255]
18	cycTb-phEu		1.86	200	
19	$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{btb})$	23 426	2.85	14	[256]
20	$\text{pdms-eddpo}(1\%)\text{-}[\text{Tb}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{bzac})_3](0.25\%)$		11.05	203	
21	$\text{pdms-eddpo}(1\%)\text{-}[\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{bzac})_3](0.25\%)$	23 058	9.22	188	[257]
22	$\text{pdms-eddpo}(1\%)\text{-}[\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{bzac})_3](0.25\%)$		7.87	203	
23	$\text{pdms-eddpo}(1\%)\text{-}[\text{Tb}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}(\text{bzac})_3](0.25\%)$		7.72	203	
24	$\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})$	22 212	4.00	225	[258]
25	$\{[\text{Tb}_{0.9064}\text{Eu}_{0.0936}(\text{dcptp})(\text{NO}_3)] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_2$	25 445 (25 217) ¹	21.5	300	[259]
26	$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{pdc})$	23 809	1.37	333	[260]
27	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Eu}_{0.036}\text{Tb}_{0.964}\text{bptc}$	29 070	9.42	310	[261]
28	$\text{Tb}_{0.897}\text{Eu}_{0.103}(\text{tcptpy})$	22 321	8.41	340	[243]
29	$[\text{Eu}_{0.41}\text{Tb}_{0.59}(\text{tfac})_8]_2 \cdot \text{Na}_2^+$	22 800	1.33	315	[262]
30	$[\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{tfac})_8]_2 \cdot \text{Na}_2^+$		2.70	353	
31	$\text{Eu}_{0.088}\text{Tb}_{0.912}(\text{ad})_{0.5}(\text{phth})(\text{H}_2\text{O})_2$	20 833	0.42	303	
32	$\text{Ln}(\text{ad})_{0.5}(\text{phth})(\text{H}_2\text{O})_2; \text{Ln} = 3\text{Eu}^{\text{III}}; 10\text{Tb}^{\text{III}}$	(phth)	0.59	303	[263]
33	$\text{Ln}(\text{ad})_{0.5}(\text{phth})(\text{H}_2\text{O})_2; \text{Ln} = 5\text{Eu}^{\text{III}}; 10\text{Tb}^{\text{III}}$		1.21	303	

№	Eu _x Tb _{1-x} L	E(T ₁), см ⁻¹	S _r , %K ⁻¹	T, K	Ссылка
34	[Eu _{0.37} Tb _{0.63} (btc)H ₂ O](H ₂ O)(DMF)	23 200	0.68	313	[264]
35	Eu _{0.01} Tb _{0.99} (btc)		0.42	300	[245]
36	Eu _{0.05} Tb _{0.95} (btc)		1.46		
37	Eu _{0.10} Tb _{0.90} (btc)		0.35		
38	Eu _{0.01} Tb _{0.99} (bdc-F ₄)	27 465	0.75	50	[246]
39	Eu _{0.088} Tb _{0.2287} (phen)(btc)(dmf)·dmf	22 075(phen)	2.37	393	[265]
40	Eu _{0.174} Tb _{0.2188} (phen)(btc)(dmf)·dmf	23 200 (btc)	2.71		
41	Eu _{0.5} Tb _{0.5} (L) ₁ @PMMA	22 420	0.46	77	[266]
42	[Tb ₂ (bpydc) ₃ (H ₂ O) ₃](dmf) ₂ @3%Eu(tfac) ₃ ·2H ₂ O	21 505	2.59	225	[267]
43	[Tb ₂ (bpydc) ₃ (H ₂ O) ₃](dmf) ₂ @7.3%Eu(tfac) ₃ ·2H ₂ O	(bpydc) 22 800 (tfac)	1.33	325	
44	Tb _{0.995} Eu _{0.005} @In(OH)(bpydc)	21 505	4.47	333	[268][
45	Tb _{0.995} Eu _{0.005} @Al(OH)(bpydc)		3.00		
46	Tb _{0.995} Eu _{0.005} @Ga(OH)(bpydc)		1.68		
47	Tb _{0.005} Eu _{0.995} @UiO-67-bpydc		3.01	180	[269]

Теоретическое описание трехуровневых систем приводилось в другой работе [271] на примере системы комплексов европия с основаниями Шиффа Eu(HL¹)₂Cl, Eu(L¹)(HL¹) и Eu(L²)(HL²) с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразонами (для L¹ арилоил = 2-гидроксibenзоил и для L² арилоил = изоникотиноил), где в качестве сигнала брали отношение интенсивностей люминесценции иона европия к интенсивности люминесценции лиганда $LIR = I_{Eu(612)}/I_{Lig}$. В такой системе в качестве уровней рассматриваются триплетный уровень лиганда, возбужденное и основное состояния европия, а температурная зависимость появляется за счет температурно-активированного процесса обратного переноса энергии с возбужденного состояния иона европия ⁵D₀ на триплетный уровень лиганда T₁. Константа температурно-активированного переноса энергии ⁵D₀→T₁ может быть записана как $k_{BT}e^{-E_a/kT}$, где k_{BT} – константа обратного переноса энергии ⁵D₀→T₁ при T→0, E_a – энергия активации этого процесса, которая должна соответствовать энергетической разнице между триплетным уровнем лиганда и уровнем ⁵D₀ европия. Так как интенсивность люминесценции лиганда (I_{Lig}) изменялась в меньшей степени, по сравнению с интенсивностью люминесценции иона европия, то её можно считать примерно постоянной, что позволило авторам преобразовать формулу для LIR (8) следующим образом:

$$LIR = \frac{I_{Eu}}{I_{Lig}} = \frac{I_0}{I_{Lig}} \frac{1}{1 + A \cdot \exp(-\frac{E_a}{kT})}, \quad (13)$$

учитывая, что зависимость интенсивности люминесценции от температуры в такой системе можно описать хорошо известной формулой Мотта-Зейтца [272,273]:

$$I = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (14)$$

где I_0 – интенсивность люминесценции при $T \rightarrow 0$, E_a – энергия активации, A – соотношение между константой обратного переноса и суммой излучательной и безызлучательной констант, k – константа Больцмана. Если подставить уравнение (14) в уравнение для определения температурной чувствительности (12), то

$$S_r = \frac{AE_a}{kT^2} \cdot \frac{1}{A + \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)} (\% \text{ K}^{-1}) \quad (15)$$

В случае, если (i) константа обратного переноса энергии k_{BT} больше, чем излучательная константа скорости европия, то константа $A \gg e^{E_a/kT}$, или (ii) при высоких температурах, когда значение $e^{E_a/kT}$ мало, выражение для расчета температурной чувствительности может быть упрощено до

$$S_r = \frac{E_a}{kT^2} (\% \text{ K}^{-1}) \quad (16)$$

Формула (16) может быть применена и в случае гетерометаллических соединений, содержащих ионы тербия и европия. Если предположить, что в КС тербия-европия триплетный уровень лиганда не участвует в температурно-зависимых процессах, то с учетом $E_a = 4604 \text{ K}$ (разница между энергиями резонансных уровней тербия и европия) в физиологическом диапазоне (313 K) чувствительность таких термометров ограничена $5\% \text{ K}^{-1}$.

Чтобы превысить это значение, можно создать четырехуровневую систему, в которой лиганд будет принимать участие в температурно-зависимых процессах. В работе [270] авторы подробно рассмотрели подобную систему, обозначив основное состояние групповым (G), а возбужденные – (E_{x1} , E_{x2} , E_{x3}), то есть $^5D_4 \text{ Tb}^{3+}$, $^5D_0 \text{ Eu}^{3+}$ и T_1 лиганда. (Рис. 36).

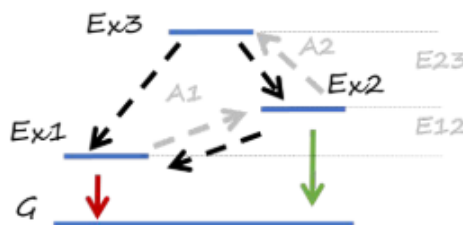


Рис. 36 Схема передачи энергии в четырехуровневой системе [270].

В такой системе будут два температурно-зависимых процесса обратной передачи энергии ($E_{X1} \rightarrow E_{X2}$ и $E_{X2} \rightarrow E_{X3}$). Если учесть, что излучательными являются состояния 5D_0 (Eu^{3+}) и 5D_4 (Tb^{3+}), то есть E_{X1} и E_{X2} , интенсивности люминесценции будут зависеть от температуры как

$$I_1 = I_{1,0} \frac{1}{1 + A_1 \exp(-E_{12}/T)} \quad (17)$$

$$I_2 = I_{2,0} \frac{1}{1 + A_2 \exp(-E_{23}/T)} \quad (18)$$

где $I_{1,0}$ и $I_{2,0}$ – интенсивности люминесценции при 0К, A_1 и A_2 – скорости обратного переноса энергии при 0К, E_{12} (в К) – энергетический зазор ($E_{X2} - E_{X1}$), а E_{23} (в К) – энергетический зазор ($E_{X3} - E_{X2}$) (Рис. 36). Таким образом, значение LIR может быть преобразовано как

$$LIR = \frac{I_2}{I_1} = \frac{I_{2,0}}{I_{1,0}} \frac{1 + A_1 \exp(-E_{12}/T)}{1 + A_2 \exp(-E_{23}/T)} \quad (19)$$

Тогда значение S_r равно

$$S_r = -\frac{1}{LIR} \frac{dLIR}{dT} = -\frac{A_2 E_{23} (\exp(-E_{12}/T) + A_1) - A_1 E_{12} (\exp(-E_{23}/T) + A_2)}{(A_2 + \exp(E_{23}/T))(A_1 + \exp(E_{12}/T))T^2} \quad (20)$$

Это сложное уравнение может быть упрощено в зависимости от соотношения между A_1 и A_2 и E_{12} и E_{23} . Возможные случаи включают все комбинации, где $A_1 \ll \exp(-E_{12}/T)$, $A_1 \sim \exp(-E_{12}/T)$, $\exp(-E_{12}/T) \ll A_1 \ll \exp(E_{12}/T)$, $A_1 \sim \exp(E_{12}/T)$, и $A_1 \gg \exp(E_{12}/T)$ и соответствующих значений для A_2 . Авторы разобрали 25 возможных случаев, и это позволило определить критерии, которые позволят достичь максимального значения S_r при заданной температуре:

$$\left\{ A_1 \gg \exp(E_{12}/T) \right. \quad (21a)$$

$$\left\{ A_2 \gg \exp(E_{23}/T) \right. \quad (21b)$$

Поскольку E_{12} зависит от выбранных металлов, на условие (21a) можно повлиять, повысив температуру, а при заданной температуре - увеличив скорость передачи энергии от металла к металлу. Так, для пары Tb-Eu ($E_{12} = 4604$ К) при 300К A_1 должно значительно превышать $5 \cdot 10^6$. Условие (21b) также учитывает температуру, а значит, при высокой температуре чувствительность четырехуровневого термометра можно описать простой формулой (22). Выполнению этого условия также будет способствовать увеличение передачи энергии от металла к лиганду или уменьшение E_{23} .

$$S_r = \frac{(E_{23} - E_{12})}{T^2} \quad (22)$$

Для увеличения чувствительности при заданной температуре необходимо увеличить абсолютное значение $(E_{12} - E_{23})$, то есть а) $E_{23} = 0$ или б) $E_{23} > 2E_{12}$. Первый случай, который также благоприятствует условию (21б), соответствует использованию лигандов с энергией триплетного уровня, совпадающей с наивысшим возбужденным состоянием металла. Тогда значение S_r соответствует тому, которое можно получить в отсутствие вовлечения триплетного состояния лиганда. Однако если $E_{23} > 2E_{12}$, вовлечение четвертого уровня может только снизить чувствительность термометра. Чтобы увеличить значение S_r выше возможного для трехуровневых систем значения E_{12}/T^2 , должно выполняться условие $E_{23} > 2E_{12}$. Учитывая довольно высокое значение E_{23} в этом случае, здесь также отдельно потребуется высокая скорость A_2 для выполнения условия (26б) $A_2 \gg \exp(E_{23}/T)$. Для термометров на основе тербия-европия Tb-Eu это означает, что триплетное состояние лиганда должно превышать $T_1 > 26800 \text{ см}^{-1}$, а $A_2 \gg 10^{13}$ в физиологическом диапазоне. В случае термометров с люминесценцией в ИК диапазоне, где зазор E_{12} между возбужденными состояниями излучающих ионов может быть еще меньше, а сами возбужденные состояния обладают значительно меньшими энергиями, эти условия можно выполнить проще.

Эта теория была апробирована для различных опубликованных систем, в том числе и для тех, что приведены в Табл. 1. Например, соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Eu}_{0.036}\text{Tb}_{0.964}\text{bptc}[268]$ (bptc – анион [1,1'-бифенил]-3,3',5,5'-тетракарбоновой кислоты) демонстрирует одно из самых высоких значений чувствительности в физиологическом диапазоне, полученных на сегодняшний день, $S_r = 9.42\%/K$. Энергия триплетного состояния использованного в этом соединении лиганда составляет $T_1 = 29070 \text{ см}^{-1}$, то есть в этом случае условие $E_{23} > 2E_{12}$ выполняется вместе с $A_2 \gg 10^{13}$ ($\sim 10^{17}$), что позволяет получить S_r вдвое больше, чем фундаментальное ограничение для трехуровневой системы.

Ковалентные органические каркасы (COF), новый интересный класс кристаллических пористых материалов, которые используются в качестве базы для включения ионов лантанидов, также использованы в составе гибридных материалов для создания люминесцентных термометров. Например, TrVru COF , полученный из 1,3,5-триформилфтороглюцинола (Tr) и 2,2'-бипиридин-5,5'-диамина (Vru) с привитыми ацетилацетонатами Eu/Tb, успешно использован в качестве люминесцентного термометра в диапазонах 10–360 K и 280–440 K, соответственно, где он демонстрирует чувствительность до $1.403\% \text{ K}^{-1}$ при температуре 160 K (погрешность температуры $\delta T < 1 \text{ K}$ выше 110 K) [274]. Кроме того, в этой системе не наблюдается термическое тушение люминесценции Tb^{3+} в

результате отсутствия обратной передачи энергии ион-лиганд, что связано с высокой энергией триплетного состояния ($25\,000\text{ см}^{-1}$). Также сообщается, что изучение времен жизни возбужденного состояния ионов тербия и европия с изменением температуры показало, что между этими ионами нет переноса энергии. Соответственно, предложенные термометры работают за счет уменьшения интенсивности люминесценции Eu^{3+} с ростом температуры, а предложенный механизм уменьшения интенсивности Eu^{3+} включает термически активируемую дезактивацию эмиссии $^5\text{D}_0$ через триплетный уровень лиганда с меньшей энергией. Поскольку энергия этого триплетного уровня будет зависеть от взаимодействия между ионом европия и двумя лигандами, образующими структуру COF (2,2'-бипиридин-5,5'-диамин и ацетилацетон), производительность термометра определяется именно этим взаимодействием.

ИК диапазон

Люминофоры, излучающие в ИК-диапазоне, имеют преимущества по сравнению с излучающими в видимой области для применения в живых системах из-за попадания их излучения в окно прозрачности тканей, меньшего рассеивания ИК-излучения по сравнению с видимым излучением, а также отсутствия поглощения излучения многими видами препятствий, которые могут присутствовать на пути от люминофора к датчику. В ИК диапазоне для создания термометров чаще всего используется пара ионов Nd/Yb , обладающих наиболее интенсивной люминесценцией, которые кроме всего прочего можно возбуждать лазером с длиной волны 808 нм. Хорошо известно, что такие факторы, как подходящая энергия триплетного уровня лиганда, расстояние металл-металл и уменьшение колебательного тушения должны учитываться при создании термометров с ИК люминесценцией (см. подробнее в разделе 2.2.1.4). В отличие от видимого диапазона, для создания термометров с люминесценцией в ИК диапазоне, как правило, используются неорганические соединения, хотя есть несколько исключений, в которых были получены МОК с ИК люминесценцией.

Так, авторы статьи [275] исследовали температурную зависимость люминесценции соединения $\text{Nd}_{0.676}\text{Yb}_{0.324}\text{BTC}$ ($\text{BTC} = 1,3,5\text{-бензолтрикарбоксилат-анион}$) в диапазоне 288–323 К (Рис. 37). В спектре люминесценции присутствуют четыре линии: при 890 нм, 1060 нм и 1350 нм, соответствующие переходам неодиима $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{13/2}$, и при 980 нм, соответствующая переходу $^4\text{F}_{5/2} - ^4\text{F}_{7/2}$ иона иттербия. Авторы сообщают, что в соединении наблюдается внутрисистемный перенос с $^4\text{F}_{3/2}$ уровня Nd^{3+} на $^4\text{F}_{5/2}$ уровень Yb^{3+} . Для расчета термометрического параметра LIR предлагается использовать отношение

интенсивность линий люминесценции при 1060 нм и 980 нм. Параметр LIR линейно зависит от температуры, относительная чувствительность достигла $1.187\%K^{-1}$. Проведение циклических испытаний подтвердило термическую стабильность данного соединений.

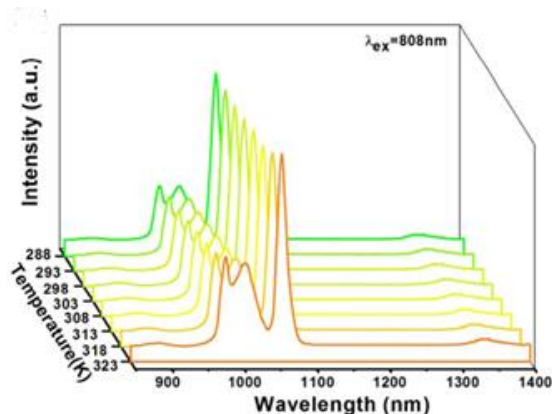


Рис. 37 Спектры люминесценции $Nd_{0.676}Yb_{0.324}BTC$, зарегистрированные при различных температурах [275].

В работе [276] авторы получали гетерометаллическое соединение неодима-иттербия с тетрафтортерефталатом $(BDC-F_4)-Nd_{0.577}Yb_{0.423}(BDC-F_4)$, температурная чувствительность которого составила $0.816\% K^{-1}$ при 313 K. В следующей работе этой группы [277] отмечалось, что такая небольшая температурная чувствительность связана с неоднородным распределением металлов (расстояния между разноименными излучающими центрами 3.8, 5.0 и 11.7 Å) в структуре МОК, что приводит к низкой эффективности передачи энергии между ионами неодима и иттербия. Для того, чтобы устранить эту проблему, авторы использовали в качестве лиганда бензол-1,3,5-трикарбоксилат. Этот лиганд позволяет создать каркас с треугольными элементами, который не только минимизирует колебательное тушение, но и обеспечивает равномерное распределение ионов неодима и иттербия в структуре, а расстояние металл-металл 4.2 Å может способствовать передаче энергии от Nd^{3+} к Yb^{3+} . Тем не менее, при использовании в качестве источника возбуждения лазера с длиной волны 808 нм, лиганд не участвует в сенсibilизации люминесценции ионов лантанидов. Ион неодима способен поглощать при этой длине волны, после чего за счет передачи энергии по механизму Фёрстера сенсibilизирует ион иттербия. Для расчета температурно-зависимого параметра использовались полосы 1060 нм (Nd^{3+} , переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) и 980 нм (Yb^{3+} , переход $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$), а максимальная чувствительность такого термометра составила $4.755\% K^{-1}$.

Наиболее интересным примером неорганических материалов с температурно-зависимой ИК люминесценцией являются $LiLa_{0.9-x}Nd_{0.1}Yb_xP_4O_{12}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$),

которые не только демонстрируют температурную зависимость люминесценции в широком диапазоне температур 100-700 °С, но и обладают поглощением при 808 нм, могут быть интересными кандидатами для использования в качестве термометров, в том числе и в биологических объектах [233]. Для них было показано, что соотношение полос люминесценции Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) и Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), а также чувствительность термометра, сильно зависят от концентрации Yb^{3+} . Наблюдаемые зависимости были проанализированы с точки зрения баланса между несколькими процессами передачи энергии, зависящими от температуры и состава, такими как $\text{Nd} \rightarrow \text{Yb}$, обратного переноса $\text{Yb} \rightarrow \text{Nd}$ и диффузии энергии $\text{Yb} \rightarrow \text{Yb}$. С увеличением концентрации Yb^{3+} рост LIR для более высоких температур был не столь заметным и постепенно снижался, что связано с конкуренцией между обратным переносом энергии от Yb^{3+} к Nd^{3+} и диффузией энергии между ионами Yb^{3+} . С увеличением концентрации иттербия процессы диффузии между ионами иттербия начинают доминировать из-за уменьшения расстояния между ними. Кроме того, было обнаружено, что температурная чувствительность зависит от концентрации, и наилучшая температурная чувствительность была получена для наночастиц $\text{LiLa}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ и составила $0.4\% \text{ K}^{-1}$ при 330 К. Существуют также и другие примеры неорганических матриц допированных ионами неодима и иттербия, однако чувствительности таких систем не превышают $0.5\% \text{ K}^{-1}$ [278,279].

Материалы, содержащие диспрозий или самарий, также могут быть использованы как основа для термометров с ИК люминесценцией. При этом как люминофоры, излучающие и в ИК, и в видимом диапазонах, они удобнее в изучении, так как данных о люминесценции в видимом спектре часто бывает достаточно для предсказания интенсивностей люминесценции в ИК-диапазоне. Эти соединения также имеют такое преимущество, как менее заметное тушение люминесценции при повышении температуры. В связи с этим основной сферой применения материалов, содержащих Sm^{3+} и Dy^{3+} , является высокотемпературная термометрия.

Существует множество термометров на основе оксидных систем, допированных Dy^{3+} либо Sm^{3+} , предложенных для высокотемпературной термометрии, хотя термометры, содержащие оба эти металла, прежде не были описаны. Так, например, оксид гадолиния, содержащий 1% Dy^{3+} , имеет чувствительность $0.25\% \text{ K}^{-1}$ при функциональной температуре выше 773 К, а оксид гадолиния, содержащий 1% Sm^{3+} , – $0.17\% \text{ K}^{-1}$ при той же функциональной температуре [280].

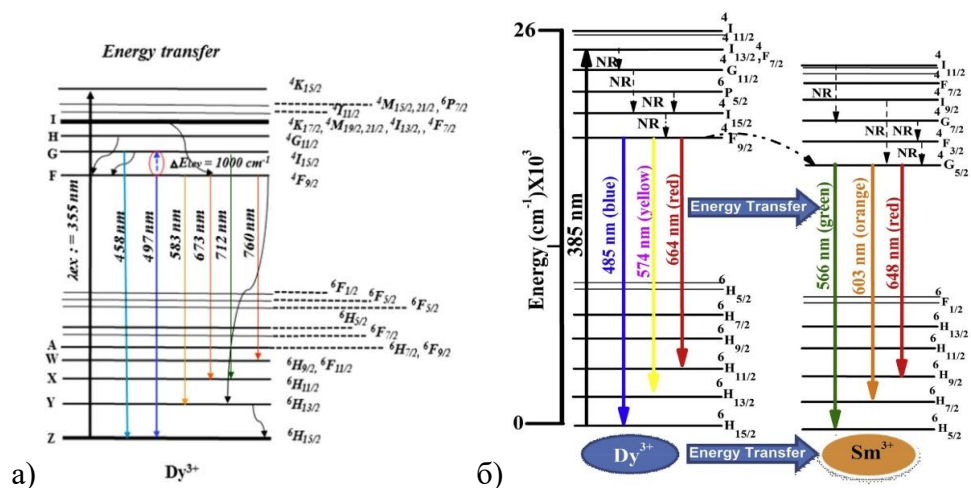


Рис. 38 а) Диаграмма энергетических уровней Dy^{3+} в YAG и схема возможных процессов релаксации [281]; б) Схема энергетического переноса с Dy^{3+} на Sm^{3+} в $Li_2O-LiF-B_2O_3-ZnO$ [282].

Чаще всего используются оксидные системы $Y_2O_3-Al_2O_3$, такие как YAG (yttrium aluminum garnet – $Y_3Al_5O_{12}$) и YAP (yttrium aluminum perovskite – $YAlO_3$), допированные Dy^{3+} , так как они обладают хорошими механическими, термическими и оптическими свойствами, а YAG:Dy – еще и функциональной температурой до 1293K [281]. Для определения температуры при помощи таких материалов обычно измеряется отношение интенсивностей люминесценции на 458 нм ($^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) и 497 нм ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$). При низких температурах интенсивность первой полосы невелика из-за безызлучательной релаксации на уровень $^4F_{9/2}$, так как энергетический зазор между этими уровнями составляет 1000 cm^{-1} , что меньше двух оптически активных фонона в решётке материала-хозяина (Рис. 38а). При повышении температуры интенсивность полосы при 458 нм растёт по сравнению с полосой при 497 нм, что обусловлено тепловой заселенностью уровня $^4I_{15/2}$ в соответствии с распределением Больцмана.

Существует ряд работ, показывающих возможность энергетического переноса $Dy^{3+}-Sm^{3+}$ [282]. Механизм переноса (Рис. 38б) для допированного ионами Sm^{3+} и Dy^{3+} стекла состава $Li_2O-LiF-B_2O_3-ZnO$ можно описать следующим образом. Вначале происходит возбуждение иона диспрозия и переход в состояние $^4I_{13/2}$. Затем в ходе безызлучательной релаксации ион переходит в состояние $^4F_{9/2}$, откуда происходит перенос энергии на $^4G_{5/2}$ уровень самария. Существование данного энергетического переноса открывает перспективы создания термометров на основе $Sm^{3+}-Dy^{3+}$, использующих механизм, аналогичный реализующемуся в тербий-европиевых системах.

Создание люминесцентных термометров на основе соединений лантанидов – в первую очередь, содержащих два излучающих иона, – интересная и активно развивающаяся область. Однако несмотря на огромный массив данных, накопленных за последнее десятилетие, до сих пор есть очень мало работ, посвященных тому, каким образом можно эффективно влиять на температурную чувствительность люминесценции, типичные значения которой находятся в пределах нескольких процентов в видимом диапазоне и менее процента в ИК диапазоне.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Создание меток для оптической биовизуализации и люминесцентной нанотермометрии привлекает к себе большое внимание в последние несколько лет из-за бурной разработки методов диагностики и терапии рака, включая гипертермию рака. Такие материалы обеспечивают возможность бесконтактного измерения температуры с отличным пространственным (субмикронным) и температурным (ниже 0.5 °C) разрешением. Наиболее актуальной проблемой на сегодняшний день является поиск новых материалов или новых стратегий измерения температуры для получения температурной зависимости в диапазоне физиологических температур (35–45 °C) [196,199,201,239,240].

В данной работе изучается возможность получения соединений с температурно-зависимой люминесценцией, в том числе и в физиологическом диапазоне температур, на основе гетерометаллических соединений двух разных излучающих ионов лантанидов Ln^1 и Ln^2 .

Измерение температуры с использованием таких соединений основано на относительных спектральных изменениях, например, изменении соотношения полос люминесценции двух ионов (метод отношений). Такие ратиометрические (в иностранной литературе – *ratiometric*) термометры очень надежны и позволяют достаточно точно измерять температуру, поскольку их использование лишено критических недостатков экспериментов, основанных на измерении интенсивности одного перехода, квантового выхода или времени жизни люминесценции. Так, измерение не абсолютной интенсивности, а соотношения интенсивностей, позволяет избежать калибровки: при проведении люминесцентных измерений в любых условиях один и тот же сигнал всегда будет соответствовать одной и той же температуре.

Выбор ионов лантанидов обусловлен их уникальными оптическими свойствами, среди которых а) узкие полосы люминесценции, б) длительные времена жизни возбужденного состояния и в) большой стоксов сдвиг. Наличие большого числа процессов переноса энергии ($\text{L} \leftrightarrow \text{Ln}^1$, $\text{L} \leftrightarrow \text{Ln}^2$, $\text{Ln}^1 \leftrightarrow \text{Ln}^2$) неизбежно приводит к температурной зависимости соотношения полос люминесценции двух ионов, которая может проявляться в разных диапазонах температур: при охлаждении или при нагреве. Оптимизация состава соединений будет направлена на получение материалов с максимальной чувствительностью именно в физиологическом интервале температур (35-45 °C). В качестве объектов исследования для создания таких термометров в работе были выбраны:

а) наночастицы гетерометаллических фторидов $L@Ln^1_xLn^2_{1-x}F_3$, поверхностно-модифицированные органическим лигандом L, которые могут быть воспроизводимо получены в форме наночастиц с узким распределением по размеру с помощью простых и хорошо известных методик; проблема низкой яркости люминесценции фторидов будет решена за счет комплексообразования на поверхности частиц;

б) гетерометаллические координационные соединения (КС) $(Ln^1)_x(Ln^2)_{1-x}L_3$, яркость люминесценции которых достигается за счет высоких квантовых выходов и высокого поглощения органического лиганда, доля которого в составе КС велика.

В рамках данной работы исследована возможность получения термометров на основе соединений обоих классов с люминесценцией в видимом диапазоне, где наблюдаются высокие значения яркости люминесценции, и ИК диапазоне, где минимально поглощение живыми тканями.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Реактивы

Все реактивы и химические вещества были приобретены из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. В качестве прекурсоров использовали соли лантанидов(III): $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Sigma Aldrich); карбоновые кислоты: 2,6-нафтилдикарбоновая ($\text{H}_2(\text{nda})$, 99%, Sigma Aldrich), терефталевая кислота ($\text{H}_2(\text{tph})$, 99%, Sigma Aldrich); 9-антраценовая ($\text{H}(\text{ant})$, 99%, Sigma Aldrich), бензойная ($\text{H}(\text{bz})$, 99%, Sigma Aldrich), феноксибензойная ($\text{H}(\text{pobz})$, 99%, Alfa Aesar), пиренкарбоновая ($\text{H}(\text{pyr})$, 99%, Sigma Aldrich); 9-акридинкарбоновая ($\text{H}(\text{acr})$, 99%, Sigma Aldrich), 2,3,4,5,6-пентафторбензойная кислота ($\text{H}(\text{pfb})$, 99%, Sigma Aldrich) пара-гидроксибензойная кислота (99%, Sigma Aldrich), мета-гидроксибензойная кислота (99%, Sigma Aldrich), орто-гидроксибензойная кислота (99%, Alfa Aesar); этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ч.), раствор HF (40%, ч.), гидроксид калия (KOH, ч.д.а.), фторид аммония (NH_4NO_3 , ч.д.а.), водный раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.), D_2O (>99.98%, Euriso-top).

Деионизованную воду получали с использованием системы очистки MilliporeSimplicity («Millipore», Германия).

3.2 Методы анализа и аппаратура

Содержание углерода, водорода и азота определяли методом элементного микроанализа на C,H,N-анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия) ЦКП МГУ имени М.В. Ломоносова.

Термогравиметрический анализ проводился на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) в интервале температур 20-1000 °C в атмосфере аргона, скорость нагрева 10 °/мин, навеска 2-5 мг, и на термоанализаторе Pyris, Perkin Elmer, в интервале температур 25-1000 °C в атмосфере аргона, скорость нагрева 10 °/мин, навеска образца 5-10 мг, объем платинового тигля 75 мкл. Состав образующейся при разложении образцов газовой фазы изучали при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos (NETZSCH, Германия), совмещенного с термоанализатором NETZSCH STA 409 PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 (H_2O) и 44 (CO_2).

Площадь поверхности частиц определяли по изотермам сорбции азота, определенных по многоточечному анализу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и расчетам Баррета-Джойнер-Халенда (БЖН). Они были получены при 77 К с использованием инструмента Quantachrome Nova. 2400e. Перед проведением измерений образцы вакуумируют в течение 2 ч при 200 °С.

ИК спектры записывали на приборе PERKIN ELMER SpectrumOne FTIR в диапазоне 350–7800 см⁻¹ в режиме неполного внутреннего отражения, ЦКП МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 в диапазоне 2 θ 20–60° с Cu K α излучением ($\lambda=1,54046$ Å) и на дифрактометре рентгеновском порошковом дифрактометре с печью до 1200° С Empyrean (Panalytical) в диапазоне 2 θ 20–60° с Cu K α излучением ($\lambda=1.54046$ Å).

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO Supra 50 VP.

Рентгеноструктурный микроанализ (РСМА) был проведен на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50 VP, оборудованном спектрометром с дисперсией по энергии рентгеновских квантов INCA Energy + Oxford 350X-Max 80. Микроанализ проводился при высоком токе, ускоряющем напряжении 20 кВ, апертуре 120 мкм, живое время 100 секунд, мертвое время составляло 50-60%. Измерения для каждого образца проводились как в точке, так и по площади.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и электронную дифракцию YbF₃ и Eu_{0.001}Tb_{0.999}F₃ проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA, а ПЭМ и электронная дифракция EuF₃, а также *анализ РСМА и съемка в режиме СПЭМ* Eu_{0.2}La_{0.8}F₃ был проведен на Carl Zeiss Libra 200FE MC.

Для *определения параметров ячейки* съемка образцов проводилась на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance Vario (медное излучение Cu K α 1) с Ge монохроматором и позиционно-чувствительным детектором LynxEye, $\theta/2\theta$ геометрия, с вращением. Описание дифрактограмм производилось в программном комплексе TOPAS.

Масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) проводили на масс-спектрометре Perkin Elmer ELAN DRC II. Для проведения измерений образцы обрабатывали при 850 °С на воздухе для получения соответствующих оксидов. Затем образцы (0,001 г) растворяли в 2 мл дистиллированной азотной кислоты для получения прозрачного раствора. Эти растворы разбавляли деионизированной водой до необходимой концентрации (10 мг/л).

Измерения растворимости комплексов лантанидов. Суспензия изучаемого соединения в соответствующем растворителе перемешивалась в течение нескольких часов при нагревании с обратным холодильником. После охлаждения и отделения осадка 5 мл прозрачного раствора помещалась в сосуд с известной массой, после чего растворитель упаривали досуха. Изменение массы сосуда соответствовало количеству растворенного продукта.

Спектры фотolumинесценции в видимом диапазоне были измерены на спектрофлуориметре Fluorolog 3 с использованием ксеноновой лампы с перестраиваемой длиной волны в качестве источника возбуждения при 25⁰С, а также на многоканальном спектрометре S2000 (Ocean Optics) с азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм) в качестве источника возбуждения при 25⁰С, а также на спектрометре Fluoromax R928P с использованием ксеноновой лампы с перестраиваемой длиной волны возбуждения. Все спектры люминесценции и возбуждения были сняты с поправкой на инструментальные функции.

Положения триплетных уровней лигандов определяли по спектрам низкотемпературной люминесценции соответствующих КС гадолиния, измеренным в порошке. В спектрах люминесценции при комнатной температуре обычно наблюдалась только полоса флуоресценции, отвечающая переходу $S_1 \rightarrow S_0$. В то же время при 77К вместо или дополнительно к ней проявляется полоса фосфоресценции, отвечающая переходу $T_1 \rightarrow S_0$. Если в спектре порошка КС гадолиния проявлялись обе полосы, использовали времяразрешенную спектроскопию: при регистрации спектров с задержкой (~1-10 мкс) проявляется только долгоживущая фосфоресценция. Для определения энергии триплетного состояния проводили деконволюцию полосы фосфоресценции, после чего из длины волны максимума первой колебательной компоненты рассчитывали соответствующую энергию как $E(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{nm})}$.

Спектры люминесценции в ИК диапазоне регистрировали на спектрофлуориметре Edinburgh Instruments FLSP920 UV-vis-NIR с источником стационарного возбуждения 450В, диодным лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 367$ нм) и детектором Hamamatsu R928P PMT, который имеет кривую отклика от 200 до 1800 нм.

Спектры возбуждения получали при регистрации на длинах волн, соответствующих положению максимумов излучения в спектрах фотolumинесценции соединений на люминесцентном спектрометре LS-55 (Perkin-Elmer), а также на спектрометре Fluoromax R928P с использованием ксеноновой лампы с перестраиваемой длиной волны возбуждения.

Спектры возбуждения регистрировали на длинах волн, соответствующих положению максимумов излучения в спектрах фотолюминесценции.

Спектры поглощения записывались в области 200–800 нм с помощью спектрометров Perkin–Elmer Lambda 650 для определения максимума поглощения лиганда, а также для оценки величины коэффициента молярной экстинкции, чтобы рассчитать яркость люминесценции.

Времена жизни возбужденного состояния были измерены на спектрофлуориметре Fluorolog 3 с использованием ксеноновой лампы с перестраиваемой длиной волны в качестве источника возбуждения при 25°C, на спектрометре Fluoromax R928P с использованием ксеноновой лампы с перестраиваемой длиной волны возбуждения. Времена жизни усредняли, по крайней мере, по трем независимым измерениям.

Спектры фотолюминесценции в диапазоне температур от 77 К до 298 К и от 298 до 500 К были получены на мультисканальном спектрометре S2000 (Ocean Optics) с азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм) как источником возбуждения, используя сделанную вручную приставку для температурных измерений (Рис. 32).

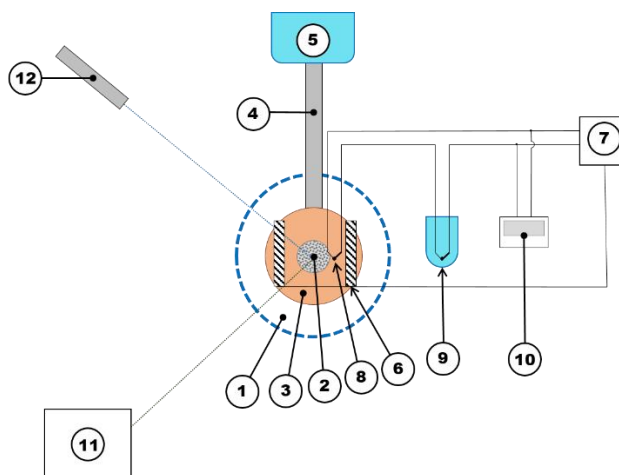


Рис. 32 Приставка для температурных измерений

В вакуумный азотный криостат КР-15М (1), на медный столик (3) помещался образец (2), который, с одной стороны, охлаждался хладопроводом из нержавеющей стали (4), соединенным с резервуаром с жидким азотом (5), а, с другой стороны, нагревался сделанной вручную печкой из константановой проволоки ($d = 0.3$ мм) (6). Нагревание контролировалось высокоточным температурным контроллером ВТР-3 (7), который выполнял расчеты основываясь на данных измерительной термопары (8) и опорной термопары (9), помещенной в жидкий азот. Напряжение на измерительной термопаре показывалось вольтметром V7-23 (10), которая пересчитывалась в температуру используя калибровочную шкалу. Спектры

фотолюминесценции детектировались мультиканальным спектрометром S2000 (Ocean Optics) (11) с азотным лазером ЛГИ-21 (12) ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм) в качестве источника возбуждения.

Для определения квантового выхода PLQY использовалась система Hamamatsu Photonics. Данная система состоит из фотонного мультиканального анализатора PMA-12, калиброванная интеграционная сфера модели C99200-02G, и источник монохроматического излучения L9799-02 (150 Ватт Хе и Hg–Хе лампы). Анализ данных проводился с помощью программного пакета U6039-05 (Hamamatsu Photonics). Также для измерений квантовых выходов использовался спектрометр Fluoromax R928P с использованием ксеноновой лампы с перестраиваемой длиной волны возбуждения.

Цитотоксичность водных растворов полученных комплексов измеряли с использованием МТТ анализа. Для определения токсичности комплексов на клетки *HeLa*, использовался анализ нерадиоактивной пролиферации (размножения) клеток CellTiter 96® (Promega). В каждую лунку 96-луночной подложки (CSTAR 3596) вносили затравку $1 \cdot 10^4$ клеток *HeLa* в 100 мкл питательной среды (DMEM, с высоким содержанием глюкозы, Gibco) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (FCS, PAA) и 1 ед/мл пенициллина/стрептомицина при 37 °C, 5% CO₂ и влажности 95%. После 24 часов клетки инкубировали с водными растворами исследуемых образцов различной концентрации. Для каждой концентрации в течение 72 часов инкубировали 6 лунок. Затем лунки обрабатывали 15 мкл раствора красителя и инкубировали в течение 4 часов. После этого в каждую лунку добавляли 100 мкл специального растворителя для растворения полученного формазана. Через 24 часа инкубации измерялось поглощение полученных растворов при 595 нм с использованием планшетного ридера (Ultra Microplate Reader ELx808, BioTEK Instruments, INC). Данные были усреднены и вычислены стандартные отклонения.

Конфокальная микроскопия проводилась на лазерном сканирующем микроскопе Leica TCS SP5.

3.3 Методики синтеза

Синтез наночастиц $\text{Ln}^1\text{Ln}^2_{1-x}\text{F}_3$

Синтез в воде

Синтез наночастиц фторидов $\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ (Ln=Eu, Dy, Yb) проводят по методике, описанной в работе [3]. Для этого 9.6 ммоль хлоридов лантанидов, взятых в стехеометрическом соотношении, растворяют в 75 мл воды при перемешивании на магнитной мешалке. После этого при быстром перемешивании на магнитной мешалке

медленно прикапывают раствор 28.6 ммоль NH_4F в 25 мл воды. После этого осадок отделяли на центрифуге при 8000 гpm и трижды промывали дистиллированной водой от побочного продукта реакции (NH_4Cl). Полученный продукт сушили на воздухе.

Синтез в этаноле

Синтез наночастиц фторидов $\text{Ln}^1_x\text{Ln}^2_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln}^1=\text{Eu}, \text{Sm}$; $\text{Ln}^2=\text{Tb}, \text{Gd}, \text{La}$) проводят по методике, описанной в [115]. Для этого 0.75 ммоль хлоридов лантанидов, взятых в стехеометрическом соотношении, растворяют в 150 мл этанола при перемешивании на магнитной мешалке. После этого добавляют 2.60 ммоль NH_4F . Смесь перемешивают на магнитной мешалке 12 часов при 60°C. После этого осадок отделяют на центрифуге при 8000 гpm и трижды промывают дистиллированной водой от побочного продукта реакции (NH_4Cl). Полученный продукт сушат на воздухе.

Синтез по карбонатной методике

Синтез наночастиц фторидов $\text{Ln}^1_x\text{Ln}^2_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln}^1=\text{Eu}, \text{Dy}$; $\text{Ln}^2=\text{Tb}, \text{La}$) проводят в два этапа. На первом этапе карбонаты соответствующих РЗЭ следующим способом: к раствору NaHCO_3 (0,00675 моль) медленно прикапывают раствор соответствующего хлорида лантанида (0,0045 моль) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке, в ходе чего выпадает белый осадок. Затем раствор нагревают до 80°C и перемешивают в течение 1 часа. После остывания раствора осадок фильтруют и промывают дистиллированной водой. Полученные карбонаты добавляют к 40% раствору плавиковой кислоты (0,6 мл в 50 мл H_2O) при интенсивном перемешивании, в ходе чего происходит выделение углекислого газа. Раствор перемешивают в течение 4 часов, затем осадок отделяют на центрифуге при 8000 гpm и трижды промывают дистиллированной водой от побочного продукта реакции. Полученный продукт сушат на воздухе.

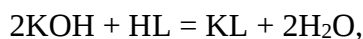
Поверхностное модифицирование частиц $\text{Ln}^1_x\text{Ln}^2_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln}^1=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$, $\text{Ln}^2=\text{La}, \text{Gd}$), $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$

Для модифицирования поверхности наночастиц 0.4 г тщательно перетертого порошка наночастиц помещают в 10 мл 0.04М водного раствора $\text{KL}(1/2 \text{ tph}^{2-}, 1/2 \text{ nda}^{2-}, \text{ pobz}^-, \text{ ant}^-)$, затягивают парафильмом и оставляют при непрерывном быстром перемешивании на магнитной мешалке на 24 часа при комнатной температуре. По истечении суток модифицированные частицы отделяют на центрифуге при 8000 гpm и трижды промывают дистиллированной водой от побочных продуктов реакции (KF, KL). Полученный продукт сушат на воздухе.

Также поверхностное модифицирование можно проводить без предварительного выделения частиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ из водной суспензии, добавляя 10 мл раствора модификатора в водный раствор, полученный по методике из предыдущего раздела.

Синтез KL ($L=1/2 \text{ tph}^{2-}$, $1/2 \text{ nda}^{2-}$, ant^- , bz^- , pobz^- , acr^- , pyr^-)

Модификатор KL получают по реакции замещения протона в соответствующей карбоновой кислоте на катион калия в составе щелочи согласно реакции:



где $L=1/2 \text{ tph}^-$, $1/2 \text{ nda}^-$, ant^- , bz^- , pobz^-

Для этого рассчитанную массу кислоты засыпают в водный раствор KOH, взятый в небольшом недостатке, и перемешивают при нагревании в течение 2 часов. Не растворившийся остаток HL отфильтровывают, полученный прозрачный раствор KL упаривают досуха на роторном испарителе.

Синтез моно- и гетерометаллических комплексов

Моно- и гетерометаллические металлические координационные соединения $\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_x$, $\text{Ln}^1_x \text{Ln}^{2-1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_x$ и $\text{Ln}^1_x \text{Ln}^2_y \text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_x$ ($\text{Ln}=\text{Dy}$, Sm , Yb , Nd ; $\text{HL} = \text{Hbz}$, $1/2 \text{ H}_2\text{tph}$, Hprobz , Hant , Hpyr) получают путем взаимодействия водных растворов стехиометрических количеств калиевой соли соответствующей карбоновой кислоты и смесей заданного соотношения $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результате мгновенно происходит формирование кристаллического осадка. Реакционную смесь перемешивают в течение 20 минут на магнитной мешалке для полноты протекания реакции, после чего осадок фильтруют, промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре. Выход $\sim 100\%$.

Синтез $\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb ; $\text{L}=\text{pfb}^-$, ohbz^- , mhbz^- , phbz^-) получают в органической среде. Непрореагировавший гидроксид отфильтровывают, и полученный прозрачный раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Для удаления координированных молекул растворителя осадок перекристаллизовывают из воды.

Солюбилизация наночастиц и КС

Солюбилизация достигается за счет интенсивного трехчасового встряхивания смеси наночастиц фторидов или КС и солюбилизатора (водорастворимые полимеры: поливинилпирролидон, поливиниловый спирт, гликоль-хитозан, цетилпиридин и Pluronic-F

157, альгинат натрия) при 37 ° C с последующим протоколом анализа, включающим визуальную оценку. После инкубации часть раствора центрифугировали для исследования суспензии, супернатанта и осадка и оценки связывания полимера с помощью ATR-FTIR.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Получение наночастиц сложных фторидов $L@Ln^1_xLn^2_yLn^3_{1-x-y}F_3$ с температурно-зависимой люминесценцией

Нетоксичность материалов на основе фторидов лантанидов, а также большое разнообразие относительно простых методов получения их наночастиц с узким распределением по размерам делают их перспективным классом материалов для биовизуализации [283]. К сожалению, фториды лантанидов обладают низкой интенсивностью люминесценции из-за низкого коэффициента молярной экстинкции. Одним из решений этой проблемы является поверхностное модифицирование наночастиц органическим лигандом, который служит эффективной антенной для увеличения интенсивности люминесценции [10].

Для получения наночастиц сложных фторидов $L@(Ln^1)_x(Ln^2)_{1-x}F_3$ с температурно-зависимой люминесценцией в видимом диапазоне в качестве люминесцирующих ионов были выбраны $Ln^1=Eu$ и $Ln^2=Gd$. Для этой пары ионов уже известно наличие температурно-зависимых процессов переноса энергии [196]. В ИК диапазоне в качестве пары ионов были выбраны а) классические ИК-излучатели Nd^{3+} и Yb^{3+} , а также б) Sm^{3+} и Dy^{3+} , которые обладают люминесценцией не только в ИК, но и в видимом диапазоне, что значительно упрощает первичный анализ их люминесцентных свойств. Более того, ранее никогда не исследовалась возможность получения температурной зависимости люминесценции материалов на основе этих двух ионов. Для люминофоров с люминесценцией в ИК диапазоне возникает проблема эффективного концентрационного тушения, которая может быть решена за счет увеличения расстояния между люминесцирующими ионами при введении оптически неактивного иона лантанида.

Зачастую изучение температурной чувствительности исходно проводили в диапазоне 77-293 К, так как такой широкий температурный диапазон ($\Delta T = 216$ К) позволяет изучить фундаментальные особенности температурно-зависимых процессов, а дальнейшее изучение чувствительности в физиологическом диапазоне температур позволит выявить принципиальную возможность использования полученных соединений в качестве молекулярных термометров и определить соответствующие характеристики материала.

В дополнение к этому, в данной части работы изучена возможность увеличения интенсивности люминесценции фторидов лантанидов за счет одновременного устранения концентрационного тушения и увеличения поглощения за счет поверхностного модифицирования органическим лигандом.

4.1.1 Получение наночастиц $L@Ln^1_xLn^2_{1-x}F_3$ с температурно-зависимой люминесценцией в видимом диапазоне

В данной части работы рассматривается получение люминесцентных термометров на основе неорганических наночастиц $(Ln^1)_x(Ln^2)_{1-x}F_3$ с люминесценцией в видимом диапазоне. Выбор ионов тербия и европия обусловлен не только наличием температурно-зависимого процесса переноса энергии, но и достаточно интенсивной люминесценцией даже в составе неорганических соединений, что значительно облегчает исследование люминесцентных свойств.

При введении одного металла в состав фторида второго кроме (1) появления в спектре полос люминесценции обоих ионов при образовании сложных фторидов $Eu_xTb_{1-x}F_3$ возможно (2) увеличение квантового выхода за счет (2.1) устранения концентрационного тушения и (2.2) появления дополнительного процесса переноса энергии $Tb \rightarrow Eu$. Кроме того, надо учитывать, что увеличение общей интенсивности люминесценции связано и с (3) наличием на поверхности органического лиганда, который поглощает энергию и передает ее на ионы лантанидов, а также может приводить к процессам перераспределения энергии между двумя люминесцирующими ионами.

Чтобы изучить такую сложную систему подробнее и понять фундаментальные закономерности описанных выше процессов, в работе последовательно рассмотрены люминесцентные свойства:

- наночастиц $Eu_xLa_{1-x}F_3$ для выявления особенностей концентрационного тушения; выбор иона La^{3+} для устранения концентрационного тушения обусловлен изоструктурностью LaF_3 и EuF_3 [115] и близостью ионных радиусов La^{3+} и Eu^{3+} (1.22 Å для и 1.12 Å, соответственно [284]);
- поверхностно-модифицированных органическим лигандом наночастиц $L@Eu_xLa_{1-x}F_3$ для оценки роли лиганда на поверхности и масштаба его вклада в люминесцентные свойства;

- наночастиц $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ для установления фундаментальных закономерностей процессов переноса энергии $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$;
- поверхностно-модифицированных органическим лигандом наночастиц $\text{L}@\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ для оценки влияния лиганда на люминесцентные свойства наночастиц сложных фторидов и процессы перераспределения энергии между двумя оптически активными ионами.

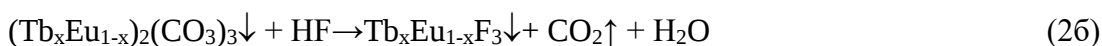
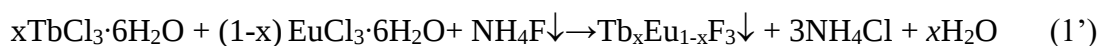
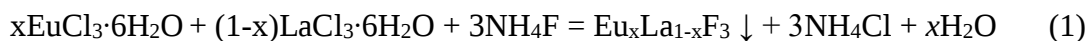
Дополнительно к этому в случае $\text{L}@\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ был изучен характер влияния лиганда-модификатора L на изменение температурной чувствительности полученного вещества. Кроме того, для некоторых систем изучена цитотоксичность и клеточная проницаемость и продемонстрирована возможность использования в качестве биометок в живых системах.

4.1.1.1 Синтез и характеристика наночастиц $\text{L}@\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}$)

Методология синтеза, поверхностного модифицирования и характеристики полученных частиц была отработана и детально описана на примере твердых растворов $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$. Для серии $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ синтез, поверхностное модифицирование и исследование состава проводилось аналогичным образом и рассмотрено менее подробно, а основное внимание уделено исследованию люминесцентных характеристик и температурной зависимости люминесценции.

4.1.1.1.1 Синтез и данные РФА и РСМА

Для получения наночастиц фторидов лантанидов используются многочисленные методы: сольвотермальный, включая гидротермальный [4,5], микроволновый [6], сонохимический [7,8] и микроэмульсионный [9], а также методы, основанные на различных обменных реакциях [3]. В настоящей работе для синтеза наночастиц биметаллических фторидов $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ выбрана обменная реакция между фторидом аммония и смесью хлоридов лантанидов:



При этом получение фазы фторида LnF_3 с использованием простого способа соосаждения, примером которого является реакция (1), может представлять собой сложную задачу из-за склонности лантанидов к гидролизу и преимущественного образования оксофторидов, а не фторидов [23], как мы наблюдали, например, при синтезе фторида диспрозия (раздел 4.1.1.6). При этом важно оценить влияние растворителя и способа получения на морфологию полученных наночастиц, поэтому для синтеза биметаллических фторидов $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ кроме обменной реакции (1') проводили и синтез, основанный на реакциях (2а-2б). Для проведения реакции (1') в качестве растворителя использовали этанол, что, как будет показано на примере EuF_3 , способствует снижению степени агрегации, в то время как реакции (2а-2б) проводили в водной среде.

Гомогенная смесь солей, образующаяся при растворении рассчитанного количества солей металлов в спирте или воде, позволяет получить наночастицы с заданным соотношением металлов. Маленький размер частиц (десятки нанометров) в реакциях (1) и (1') достигается за счет медленной скорости реакции и быстрого перемешивания. Ограничить скорость реакции можно двумя путями: (а) медленное прикапывание раствора NH_4F [3] и (б) проведение реакции в этаноле [115]. При перемешивании смеси $\{x\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ и NH_4F в этаноле скорость образования твердого осадка $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ лимитируется низкой концентрацией ионов F^- , поскольку растворимость NH_4F в этаноле намного меньше (1.75 г/100 мл), чем в воде (82.6 г/100 мл) [11]. Скорость реакции (2б) ограничена очень низкой растворимостью $(\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x})_2(\text{CO}_3)_3$ в воде, тогда как реакция (2а) проходила при добавлении водного раствора NaHCO_3 к водному раствору $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по каплям.

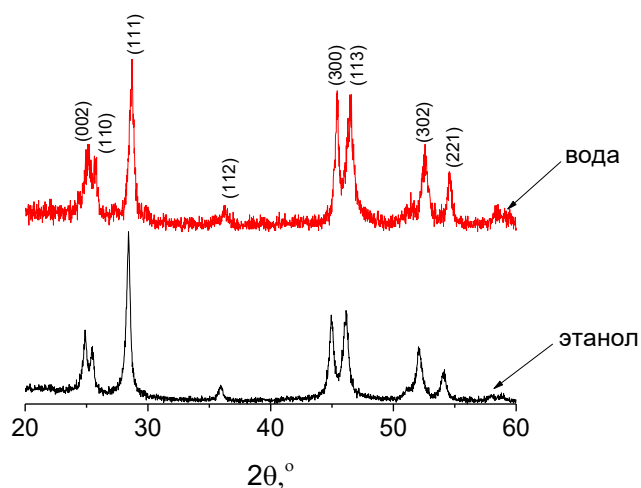


Рис. 39 Дифрактограммы EuF_3 , синтезированного в различных растворителях

Выбор растворителя для проведения реакции (1), а именно (а) вода или (б) спирт, был проведен в ходе синтеза EuF_3 . Оказалось, что в воде образуется устойчивая суспензия EuF_3 и растворимый побочный продукт реакции (NH_4Cl), который может быть отделен многократным промыванием водой. В этаноле образуется неустойчивая легко осаждаемая суспензия EuF_3 , а примесь малорастворимого в этаноле NH_4F может быть удалена в результате промывания водой.

Оба метода позволили получить индивидуальную фазу фторида европия, что подтверждается данными РФА (Рис. 39). Однако несмотря на то, что по фазовой диаграмме [20] при нормальных условиях более устойчива ромбическая фаза EuF_3 , в результате обоих синтезов образовалась гексагональная фаза. Такие случаи широко описаны в литературе [3,7,12–14] и, скорее всего, связаны в том числе с особой морфологией, которая будет обсуждена ниже.

Синтез в этаноле показывает высокие и воспроизводимые выходы реакции (70-80%) за счет того, что в спирте происходит образование неустойчивой суспензии наночастиц, и стадия выделения значительно упрощается. В то же время использование воды в качестве растворителя требует меньших затрат на реагенты, поэтому синтез биметаллических наночастиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ проводили медленным сливанием растворов реагентов в воде. Наночастицы биметаллических фторидов $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ по данным РФА имеют гексагональную сингонию (Рис. 40а), а выполнение закона Вегарда (Рис. 40б) подтверждает образование твердых растворов $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$.

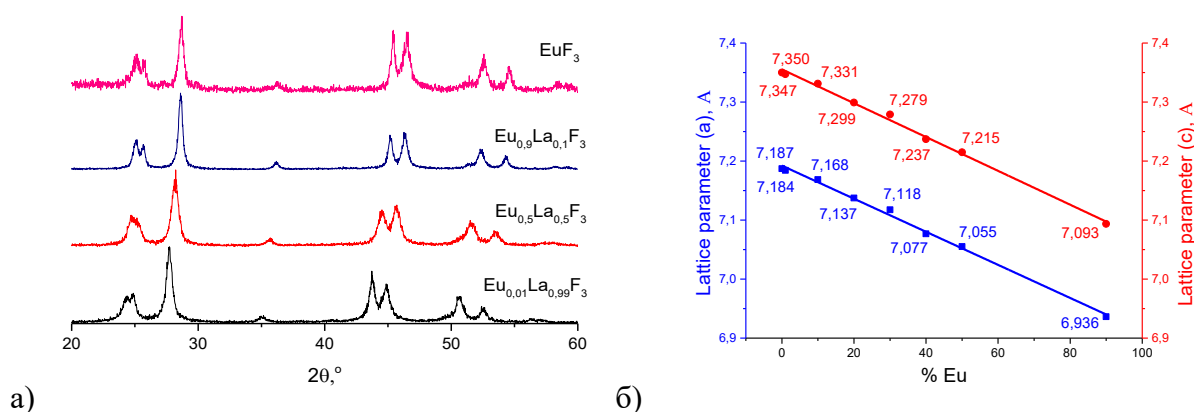


Рис. 40 а) Данные РФА наночастиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($x = 0.01, 0.5, 0.9, 1$) и б) выполнение закона Вегарда для серии твердых растворов $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$

Синтез наночастиц $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ проводили по обменной реакции (1') в спирте и по «карбонатной» методике (2). Согласно данным РФА обе методики позволили получить

чистую фазу фторида (Рис. 41 и Рис. S1 в Приложении). Из-за малого размера кристаллитов и высокой анизотропии агрегатов не все рефлексы были разрешены на дифрактограмме, но их положение совпадает с положением отражений в карточке для ромбической фазы TbF₃ (Рис. 41).

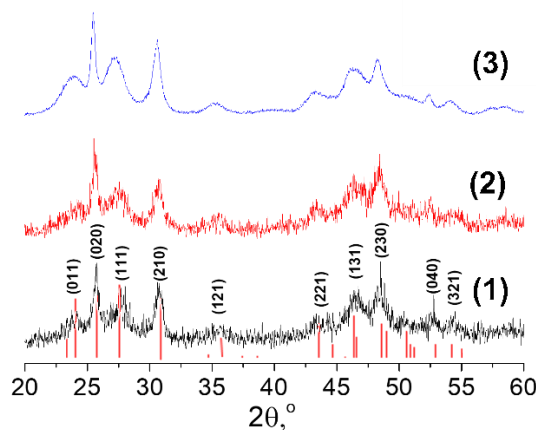


Рис. 41 Дифрактограмма наночастиц Eu_xTb_{1-x}F₃ с долей европия $x=0.004$ (1) и $x=0.01$ (2) и модифицированных бензоат-анионом наночастиц bz@Eu_{0.01}Tb_{0.99}F₃ (3), а также карточка TbF₃ из базы данных JCPDS (00-032-1290)

Оценку размера частиц проводили по формуле Дебая-Шеррера (19):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

где d – средний размер кристаллитов, K – безразмерный коэффициент формы частиц (0.9), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (FWHM), θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Размер кристаллитов EuF₃, определенный таким образом, не зависит от используемого растворителя и в обоих случаях составил ~25 нм. Однако, как будет показано ниже, несмотря на одинаковый размер кристаллитов, морфология полученных порошков существенно различается. Размер кристаллитов Eu_xTb_{1-x}F₃ для наночастиц, полученных по карбонатной методике, составил около 15 нм. В то же время размер наночастиц, полученных в этаноле, невозможно определить из-за слишком низкого разрешения рефлексов, что свидетельствует об их еще меньшем размере.

По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) соотношение металлов в Eu_xLa_{1-x}F₃ соответствует соотношению хлоридов, заложенных в синтезе (Табл. 3). Равномерное распределение металлов подтверждается картой элементов, полученной метом СПЭМ-РСМА (РСМА в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, Рис. 42).

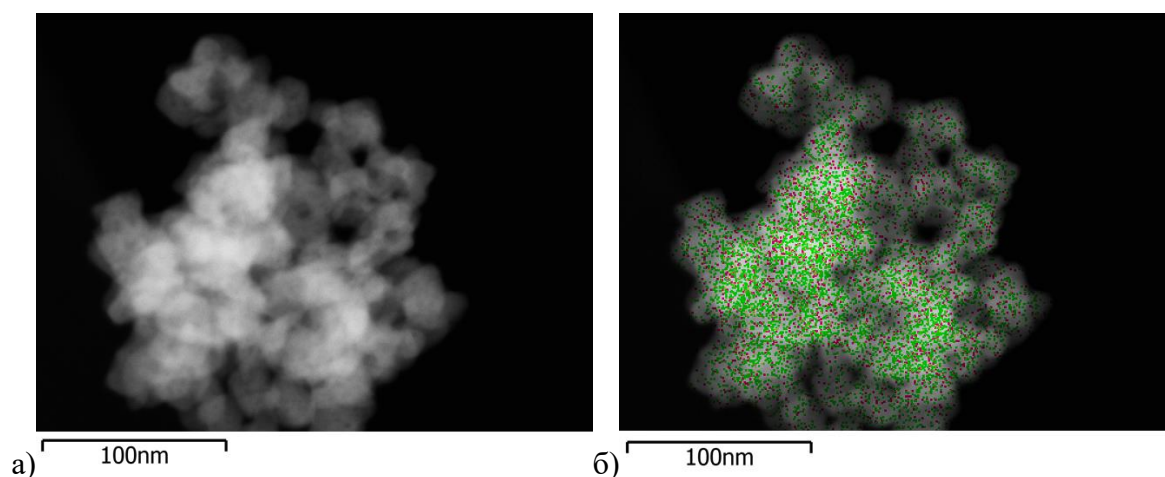


Рис. 42 а) HAADF изображение наночастиц $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{F}_3$ и б) карта распределения элементов: La – зеленый, Eu – красный

В случае наночастиц $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ исходная мольная доля европия (x) составляла менее 0.01, поэтому большинство методов, включая РСМА, не могут быть использованы для определения его содержания. Поэтому исследование соотношения металлов в биметаллических фторидах до и после модифицирования было проведено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), который показал, что полученные значения лишь незначительно отличаются от ожидаемых (Табл. 2), и это различие может быть связано с небольшой примесью других лантанидов в солях, использованных в качестве исходных реагентов, которая становится ощутимой в случае очень маленьких долей одного из металлов.

Табл. 2 Результаты ИСП-МС для наночастиц $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{tph@Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{bz@Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$

x	0.0005	0.0010	0.0040	0.0100
$\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, $x =$				
x полученный	0.0005	0.0011	0.0035	0.955
$\text{tph@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, $x =$				
x полученный	0.0005	0.0012	0.0047	0.880
$\text{bz@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, $x =$				
x полученный	0.0006	0.0094	0.0046	0.960
среднее значение x	0.0005	0.0011	0.0044	0.931

4.1.1.1.2 Морфология наночастиц

В литературе было показано, что для фторидов лантанидов всего ряда свойственна агрегация [4], но только для фторида европия можно наблюдать агрегацию в торообразные

частицы. Многие авторы [2,3,7] получали в ходе своих синтезов именно торообразные частицы EuF_3 , сращенные из множества кристаллитов. Скорее всего, сразу после образования кристаллиты в растворе взаимно ориентируются по определенным кристаллографическим направлениям, после чего происходит сращивание и образуется торообразный агрегат диаметром ~ 300 нм с отверстием размером ~ 20 нм (Рис. 43а,б). Именно поэтому картина электронной дифракции, соответствующая одному агрегату, выглядит как картина электронной дифракции монокристалла с гексагональной структурой (шесть точек, Рис. 43в). Следует отметить, что такой тип агрегации наблюдается только при проведении синтеза в водной среде. Для образца, синтезированного в спирте, вместо ориентированного сращивания наблюдается хаотичное агрегирование кристаллитов размером около 25 нм в более крупные частицы (~ 50 нм) различной формы (Рис. 43е). По данным литературы большинство случаев ориентированного сращивания, описанных в литературе, также наблюдается при синтезе именно в водных растворах [20].

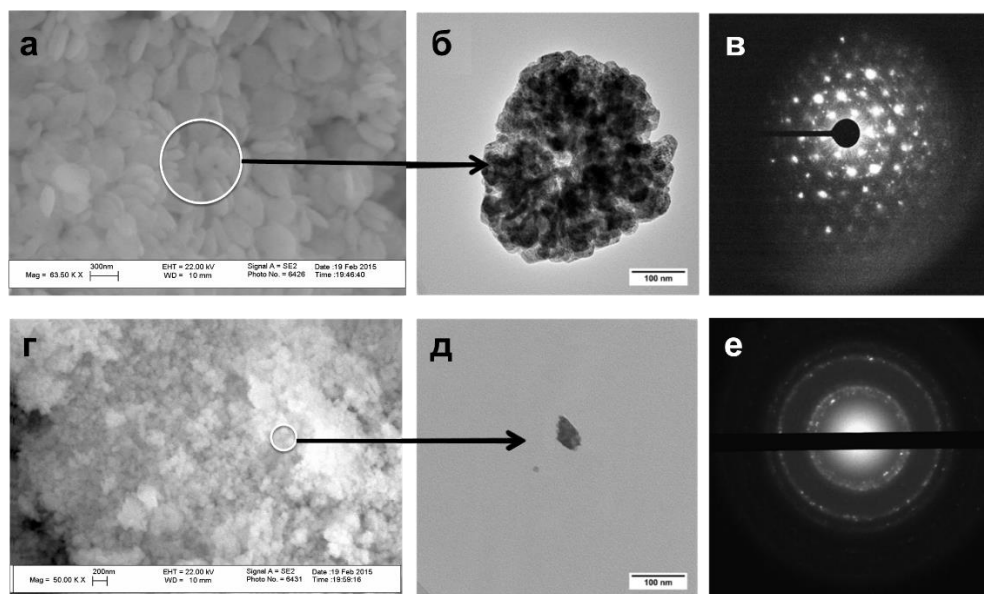


Рис. 43 Микрофотографии СЭМ и ПЭМ порошков EuF_3 , полученных в различных растворителях: а, б, в – для образца, полученного в воде (а – СЭМ, б – ПЭМ, в – электронная дифракция с одного агрегата); г, д, е – для образца, полученного в спирте (г – СЭМ, д – ПЭМ, е – электронная дифракция с одного агрегата)

Мы предположили, что микроструктура может оказать влияние на макросвойства, такие, как поведение при термической обработке. Так, мы ожидали, что для образца, синтезированного в воде, после термической обработки может наблюдаться образование монокристалла за счет удаления границ между ориентированно сращенными кристаллитами, в то время как для образца, синтезированного в спирте, при термообработке должно

наблюдаться лишь типичное увеличение размеров частиц. Это может проявиться в различном изменении ширины рефлексов на дифрактограммах. Однако термическая обработка (400 °С, 2 часа) привела к неожиданным результатам. В отличие от образца, синтезированного в спирте, для которого в результате термической обработки действительно наблюдается увеличение размеров кристаллитов до 35 нм, для образца, синтезированного в воде, наблюдался фазовый переход из гексагональной в ромбическую сингонию (Рис. 44).

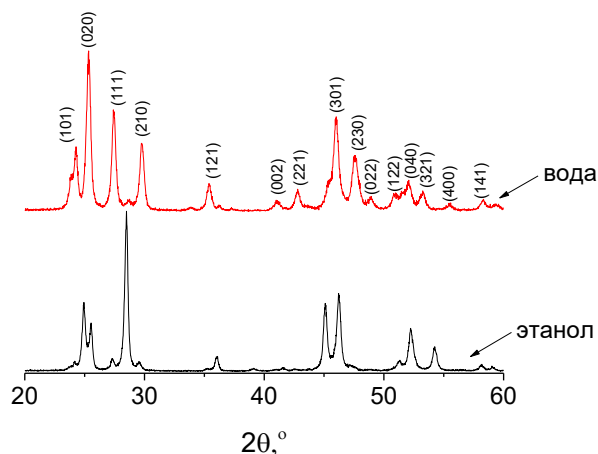


Рис. 44 Дифрактограммы фторидов EuF_3 , полученных в воде и этаноле, после термической обработки

По данным литературы [14,26,27] на фазовый состав EuF_3 оказывает влияние множество факторов: это и исходные реагенты, и их концентрация, и режим проведения синтеза. По фазовой диаграмме (см. раздел 2.1.1) для EuF_3 при температурах до 842 °С стабильной является ромбическая сингония, которая при нагревании выше этой температуры переходит в гексагональную. Низкая теплота морфотропного перехода позволяет получить термодинамически нестабильную при низкой температуре гексагональную фазу фторида европия, который в случае проведения синтеза в воде при нагревании сразу переходит в более выгодную при данной температуре ромбическую. Таким образом, по данным, полученным в нашей работе, морфологию наночастиц можно также причислить к факторам, влияющим на фазовый переход EuF_3 .

В результате можно заключить, что вне зависимости от используемого растворителя (вода или спирт) наночастицы $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ образуются в виде кристаллитов размером около 25 нм. С одной стороны, синтез в этаноле более предпочтителен, так как обеспечивает снижение агрегации и постоянство фазового состава. С другой стороны, снижения агрегации можно добиться и в воде, как показано при замене ионов Eu^{3+} на La^{3+} , поэтому для дальнейших исследований $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ был протестирован именно этот растворитель.

Табл. 3 Удельная площадь поверхности и размеры частиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($x=0.01\dots 1$)

Исходная доля европия	Данные PCMA		$S_{\text{sp}}, \text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, нм
	доля Eu	доля La		
0.01	0.44 (± 0.16)	99.56 (± 0.16)	48.91	26
0.1	8.91 (± 0.71)	91.09 (± 0.71)		25
0.2	19.41 (± 1.02)	80.59 (± 1.02)		19
0.3	29.44 (± 0.62)	70.56 (± 0.62)	44.37	27
0.4	36.53 (± 2.73)	63.47 (± 2.73)	46.18	27
0.5	49.15 (± 0.36)	50.85 (± 0.36)	48.51	22
0.6	36.53 (± 2.73)	63.47 (± 2.73)	48.02	20
0.7	68.72 (± 0.57)	31.28 (± 0.57)	42.39	21
0.8	79.28 (± 1.55)	20.72 (± 1.55)		24
0.9	88.54 (± 0.43)	11.46 (± 0.43)	48.81	32
1	99.34 (± 0.09)	0.66 (± 0.09)		25

Очевидно, что размер кристаллитов, полученный по данным РФА, не позволяет сделать вывод о реальном размере частиц, который определяется степенью агрегирования. Действительно, по данным СЭМ и ПЭМ для частиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, синтезированных в воде, характер агрегации и размер частиц зависит от доли европия (x): с уменьшением его доли степень агрегирования снижается.

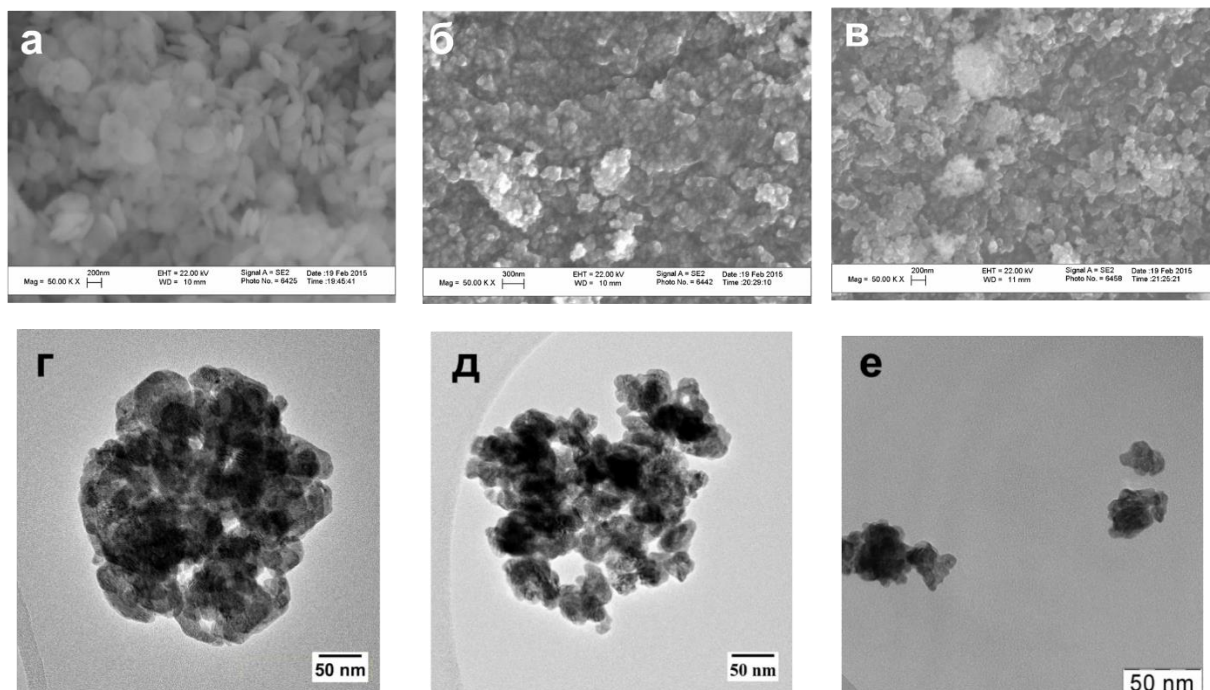


Рис. 45 Микрофотографии СЭМ: а) EuF_3 ; б) $\text{Eu}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_3$; в) $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_3$. Изображения ПЭМ: г) EuF_3 ; д) $\text{Eu}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_3$; е) $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_3$

Так, торообразные агрегаты, которые наблюдались при содержании европия $x=1$, при $x = 0.8$ начинают разрушаться, а при $x = 0.5$ наблюдаются лишь небольшие агрегаты различной формы размером около 50 нм (Рис. 45). Единственным недостатком получения биметаллических фторидов в воде является образование очень устойчивых суспензий (более 72 часов), которые практически невозможно осадить путем центрифугирования. Учитывая этот факт, мы выбрали методику эффективного осаждения частиц, полученных в воде, которая подробно будет рассмотрена в разделе 4.1.1.2.

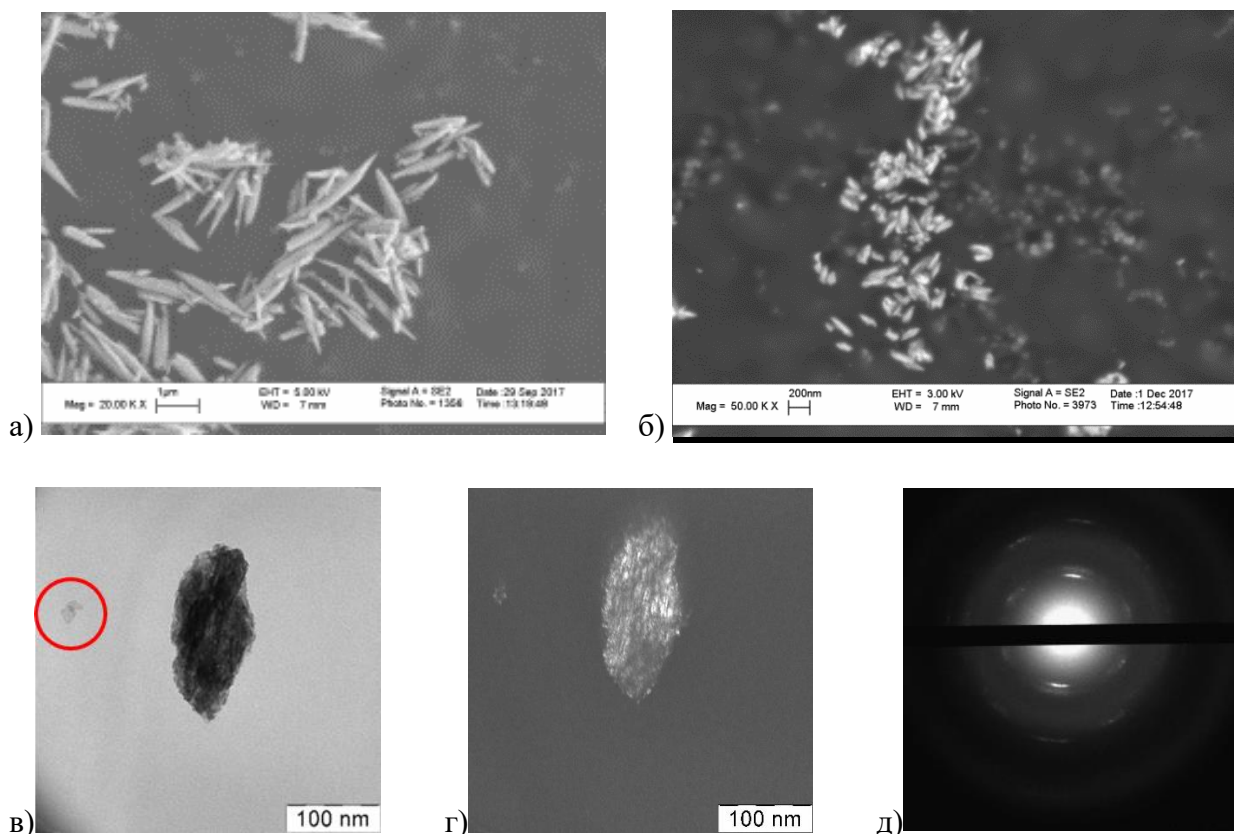


Рис. 46 Микрофотографии СЭМ: а) $\text{Eu}_{0.001}\text{Tb}_{0.999}\text{F}_3$, синтезированный по «карбонатной» методике, и б) $\text{Eu}_{0.001}\text{Tb}_{0.999}\text{F}_3$, синтезированный в этаноле. Микрофотографии ПЭМ $\text{Eu}_{0.001}\text{Tb}_{0.999}\text{F}_3$, синтезированного в спирте: в) светлопольное изображение одного агрегата, г) темнопольное изображение этого агрегата и д) электронная дифракция с этого агрегата.

В случае наночастиц $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ по данным сканирующей электронной микроскопии (Рис. 46а, б) образуются агрегаты, размер которых существенно зависит от условий синтеза. Так, использование реакции (1') приводит к образованию агрегатов с максимальным размером 100-200 нм (Рис. 46в), состоящих из частиц размером 10-20 нм (обведено на Рис. 46в), что согласуется с данными РФА. При образовании агрегатов эти наночастицы подвергаются ориентированному сращиванию, что подтверждается данными электронной дифракции с одного агрегата, которая соответствует ромбической фазе TbF_3 . Ранее примеры

ориентированного сращивания наблюдались только для LaF_3 и EuF_3 [33,34,46,47]; это первый пример соединения на основе TbF_3 , демонстрирующего ориентированное сращивание.

Частицы, полученные по реакции (2), дополнительно агрегируют, образуя агрегаты размером 2-3 мкм. Поскольку в обоих случаях скорость реакции была медленной, мы предположили, что разный размер частиц был связан с разными средами: в отличие от воды, этанол может предотвращать агрегацию [48], аналогично тому, как наблюдалось для EuF_3 .

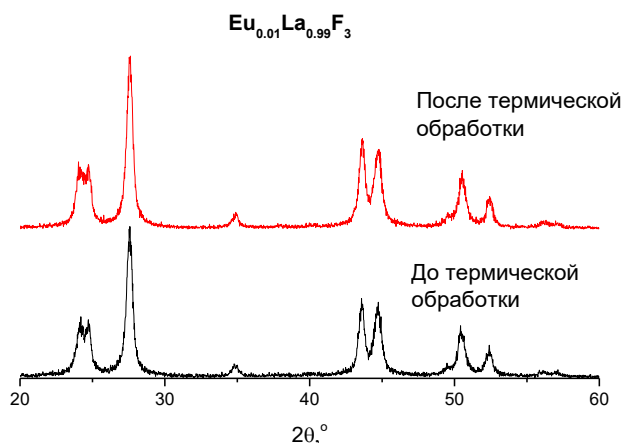


Рис. 47 Данные РФА для $\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{F}_3$ до и после БЭТ (термическая обработка используется как подготовка к БЭТ)

Изменение удельной площади поверхности наночастиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ было оценено по методу БЭТ. Перед проведением эксперимента для удаления молекул, сорбированных на поверхности наночастиц, была проведена термическая обработка при 200°C в течение 2 часов. При этом по данным РФА, как показано на примере $\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{F}_3$ (Рис. 47), фазовый состав и размер кристаллитов во время термической обработки не изменился. Удельная площадь поверхности не зависит от морфологии образцов с различным содержанием европия (Табл. 3) и, скорее всего, определяется размером кристаллитов.

Таким образом, было показано, что растворитель оказывает существенное влияние на морфологию наночастиц, в большей степени за счет снижения агрегирования кристаллитов. Для поверхностного модифицирования были выбраны наночастицы $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, полученные в воде, так как проблема агрегации наночастиц устраняется при частичной замене ионов Eu^{3+} на La^{3+} и нет необходимости использовать для этого спирт. В случае наночастиц $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ был выбран синтез в этаноле по реакции (1'), что также обеспечивает образование меньших агрегатов.

4.1.1.2 Поверхностное модифицирование наночастиц

Для поверхностно-модифицированных наночастиц квантовый выход $Q_{Ln}^L = \eta_{sens} \cdot Q_{Ln}^{Ln}$ зависит от эффективности сенсibilизации η_{sens} и внутреннего квантового выхода Q_{Ln}^{Ln} , который определяется координационным окружением Eu^{3+} и в случае модифицированных частиц зависит только от выбранного материала, а не от лиганда на поверхности наночастицы. Таким образом, важным параметром для выбора лиганда-сенсibilизатора является именно эффективность сенсibilизации η_{sens} . В результате в качестве лигандов для модифицирования $Eu_xLa_{1-x}F_3$ выбрали два ароматических карбоксилат-аниона (Рис. 48), которые уже зарекомендовали себя как эффективные сенсibilизаторы люминесценции европия в составе КС, а именно 2,6-нафтилдикарбоксилат- (nda^{2-}) и терефталат-анион (tph^{2-}) [12, 46]. Несмотря на то, что полный квантовый выход $Eu_2(nda)_3(H_2O)_4$ составляет лишь $Q_{Ln}^L = \eta_{sens} \cdot Q_{Ln}^{Ln} = 3.8\%$, эффективность сенсibilизации η_{sens} люминесценции европия анионом nda^{2-} составляет 53% [285]. Для аниона tph^{2-} $\eta_{sens} = 25\%$, а полный квантовый выход $Eu_2(tph)_3(H_2O)_4$ составляет $Q_{Ln}^L = 25\%$ [73].

В качестве лигандов для поверхностного модифицирования наночастиц $Eu_xTb_{1-x}F_3$ были выбраны бензоат- (bz^-) и терефталат-анионы, которые уже зарекомендовали себя как эффективные сенсibilизаторы люминесценции тербия и европия в составе КС [132, 286]. Более того, мы предположили, что поверхностное модифицирование может оказать влияние на температурную чувствительность таких сложных фторидов за счет вовлечения триплетного уровня лиганда в температурно-зависимые процессы люминесценции. Поэтому важно, что выбранные ароматические карбоксилаты обладают различными энергиями триплетного состояния (21500 см^{-1} для бензоат-аниона [287] и 20100 см^{-1} для терефталат-аниона [185]).

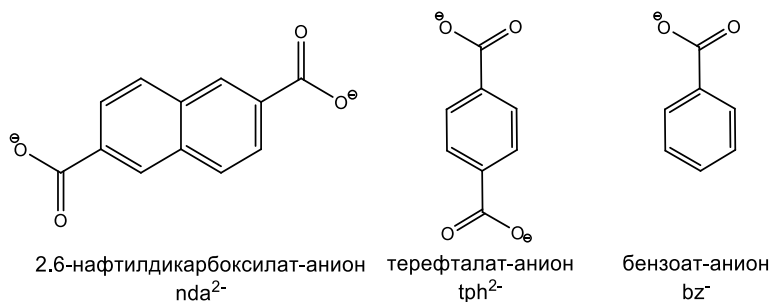


Рис. 48 Структурные формулы выбранных лигандов-модификаторов

Процесс модифицирования включал в себя перемешивание суспензии порошка наночастиц $Eu_xLn_{1-x}F_3$ ($Ln = La, Tb$) в водном растворе соответствующей калиевой соли KL ($L = bz^-, \frac{1}{2} tph^{2-}, \frac{1}{2} nda^{2-}$) в течение 24 часов. Особенности модифицирования были изучены на

примере $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$. Оказалось, что с уменьшением размера частиц при получении наночастиц сложных фторидов $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ возникает проблема выделения частиц перед модифицированием: более мелкие частицы образуют еще более стабильные суспензии, и выход реакции уменьшается до 10% для $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{F}_3$ из-за сложности осаждения частиц центрифугированием. Поэтому помимо стандартной методики модифицирования мы также исследовали возможность проведения модифицирование наночастиц без их предварительного выделения из раствора и совместить получение фторидов с последующей стадией их модифицирования органическими лигандами. Растворы калиевых солей добавляли непосредственно в реакционную смесь (1) после добавления NH_4F , что позволило пропустить стадию выделения наночастиц фторидов. Действительно, более низкая стабильность суспензии после модифицирования приводит к осаждению модифицированных наночастиц, что увеличивает выход реакции до 90% независимо от доли европия. Применимость такого подхода обусловлена тем, что NH_4Cl – единственный побочный продукт в реакционной смеси после образования фторидов, который не оказывает существенного влияния на процесс модифицирования.

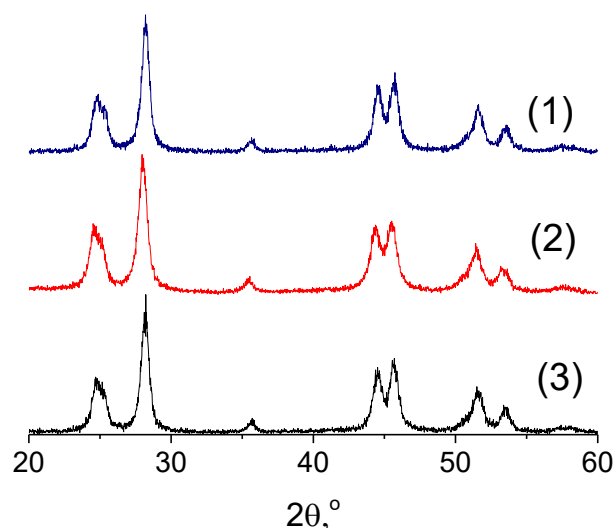


Рис. 49 Дифрактограммы модифицированных наночастиц $\text{nda@Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_3$ (1) и $\text{tph@Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_3$ (2) в сравнении с немодифицированным $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_3$ (3)

По данным РФА и люминесцентной спектроскопии (Раздел 4.1.1.3.1) обе методики приводят к образованию идентичных продуктов. В результате использование подхода, при котором модифицирование поверхности проводят без предварительного выделения наночастиц, значительно упрощает получение конечного продукта и позволяет избежать использования более дорогостоящего этанола. В случае наночастиц $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ проблемы осаждения частиц не было, поскольку даже в воде образовывались крупные частицы, и

использование спирта оказалось единственным способом получать частицы небольшого размера; поверхностное модифицирование проводили после предварительного выделения наночастиц.

Протекание поверхностного модифицирования изучали по совокупности данных ТГА, ИК-спектроскопии и РФА. Данные РФА модифицированных образцов, обозначенных как $L@Eu_xLn_{1-x}F_3$ ($Ln=La, Tb$; $L = tph^{2-}, nda^{2-}$), показывают, что ни структура наночастиц, ни размер кристаллитов в результате модифицирования не изменились (Рис. 41, Рис. 49). Отсутствие на дифрактограмме $L@Eu_xLn_{1-x}F_3$ дополнительных рефлексов, соответствующих $Ln_2(nda)_3(H_2O)_4$, $Ln_2(nda)_3(H_2O)_4$ ($Ln = La$) или $Ln(L)_3(H_2O)_2$ ($L = bz^-, \frac{1}{2}tph^{2-}$; $Ln = Tb$) позволяет сделать вывод о том, что на поверхности наночастиц сформировался только тонкий аморфный слой лиганда.

Поскольку все модифицированные образцы были получены из соответствующих немодифицированных фторидов $Eu_xLn_{1-x}F_3$ ($Ln=La, Tb$), маловероятно, что соотношение металлов могло измениться после модифицирования. В случае $Ln=La$ это подтверждалось данными РСМА для модифицированных образцов, где соотношение металлов совпадало с данными для немодифицированных образцов с точностью до ошибки метода. В случае $Eu_xTb_{1-x}F_3$ была рассчитана средняя доля европия в полученных образцах, которая очень хорошо совпадает с исходной, что указывает на то, что ошибка в основном связана с возможностями метода ИСП-МС, а не с изменением заложенного состава в ходе синтеза. Поэтому для анализа люминесцентных свойств использовали заложенные значения $x = 0.0005, 0.001, 0.004$ и 0.01 .

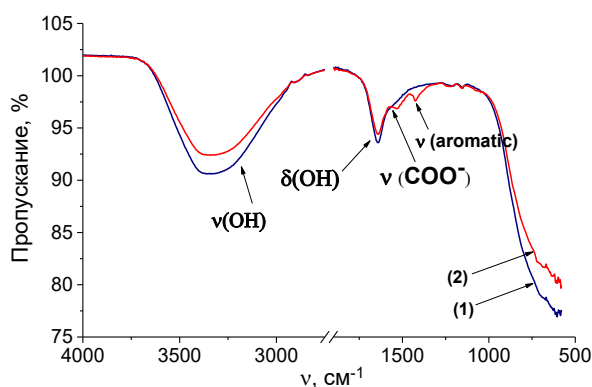


Рис. 50 ИК-спектры (1) $Tb_{0.99}Eu_{0.01}F_3$ и (2) $bz@Tb_{0.99}Eu_{0.01}F_3$

Наличие лиганда на поверхности частицы подтверждалось данными ИК-спектроскопии: в ИК-спектрах в дополнение к полосам колебаний $\nu(OH)$ и $\delta(OH)$ абсорбированных молекул воды, которые присутствуют в спектрах немодифицированных

фторидов (Рис. 50 на примере $\text{bz@Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_3$), для модифицированных образцов появляются колебания карбоксильной группы лиганда.

Массу лиганда, связанного с поверхностью наночастиц, определяли по данным ТГА. Так, по данным ТГА потеря массы для $\text{bz@Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_3$ (Рис. 51а) происходит в два этапа и составляет 8% от общей массы. На первом этапе ($T = 80\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$) происходит удаление сорбированная вода, масса которой составляет 4%. Вторая стадия ($380\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$) соответствует удалению и разложению органического лиганда, масса которого составляет еще 4%. В случае $\text{nda@Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ потеря массы по данным ТГА (Рис. 51б) составляет ~5-6% и также происходит в два этапа: удаление сорбированной воды (~2 %, до $300\text{ }^\circ\text{C}$) и удаление лиганда (~3%, вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$).

С использованием этих данных и данных БЭТ была оценена толщина органического слоя на поверхности частиц, которая для всех образцов составила 2 молекулы/нм²:

$$\rho = \frac{n \cdot N_A \cdot 10^{-18}}{m_0 \cdot S_{sp}} = \frac{m}{m_0} \cdot \frac{N_A \cdot 10^{-18}}{M \cdot S_{sp}} \quad (23)$$

Здесь n (моль) – количество лиганда, N_A – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), m (г) – масса лиганда, осевшего на частице массой m_0 (г), определенная по данным ТГА как m/m_0 , M (г/моль) – молярная масса лиганда и S_{sp} – удельная поверхность (Табл. 3, раздел 4.1.1.1.2).

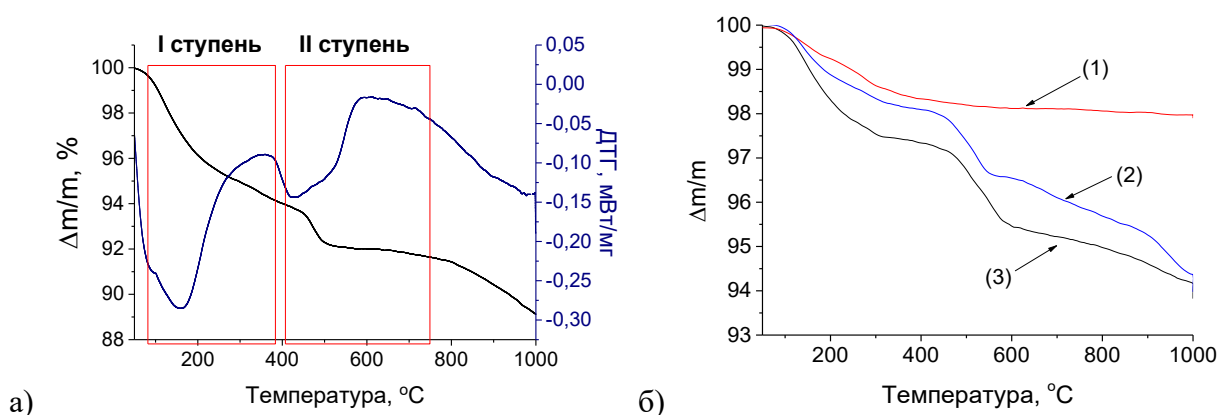


Рис. 51 а) Данные ТГА (черный) и ДТГ (синий) для модифицированного фторида $\text{bz@Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_3$ б) Данные термогравиметрического анализа для EuF_3 (1), $\text{nda@Eu}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{F}_3$ (2) и $\text{nda@Eu}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{F}_3$ (3).

Таким образом, поверхностное модифицирование позволяет привить слой органического лиганда на поверхности наночастиц фторидов $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, при этом сохранив состав и строение исходного фторида. Кроме того, было показано, что в случае синтеза $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ в воде нет необходимости проводить предварительное выделение наночастиц перед поверхностным модифицированием, что значительно увеличивает конечный выход реакции.

4.1.1.3 Люминесцентные свойства $L@Eu_xLn_{1-x}F_3$ ($Ln = La, Tb$)

Эффективная передача энергии с иона тербия на ион европия хорошо известна благодаря одинаковой мультиплетности этих ионов и оптимальному зазору между энергетическими уровнями этих ионов [288,289]. Кроме того, скорость переноса энергии $Tb \leftrightarrow Eu$ зависит от температуры, что позволяет использовать этот процесс при создании температурных датчиков [196,290]. Тем не менее, абсолютный рекорд чувствительности таких сенсоров составил $S = 31\%/K$ и был получен при температуре 4К [245], тогда как в физиологическом диапазоне, за одним исключением ($21.5\%/K$ [249]), типичные значения чувствительности составляют порядка $1\%/K$ [271]. При этом в литературе пока нет однозначного ответа на вопрос, с чем связаны такие низкие значения температурной чувствительности и как можно на нее влиять.

Мы предложили изучить роль лиганда в температурно-зависимых процессах люминесценции, что требует детального рассмотрения не только температурной зависимости процесса передачи энергии $Tb \leftrightarrow Eu$ и влияния температуры на этот перенос, но и оценки влияния процессов $L \leftrightarrow Tb$ и $L \leftrightarrow Eu$ на температурную зависимость люминесценции. В качестве объектов исследования были выбраны поверхностно модифицированные наночастицы $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$, для которых мы предложили поэтапно проследить влияние каждого из компонентов на температурную зависимость люминесценции. Для разделения процессов передачи энергии между ионами европия и тербия, а также с лиганда на ионы металлы в такой сложной системе и для оценки влияния на них температуры в первую очередь необходимо четкое понимание всех процессов, которые происходят при люминесценции такой гибридной частицы. Кроме того, в гетерометаллических соединениях тербия-европия также возможно увеличение интенсивности люминесценции европия по сравнению с аналогичным монометаллическим соединением за счет эффективного процесса переноса энергии $Tb \rightarrow Eu$ [104]. Этот вопрос для КС был рассмотрен только в нескольких работах [188,189], а в случае неорганических соединений не изучался.

Для того, чтобы понять вклад каждого процесса передачи энергии ($Tb \leftrightarrow Eu$, $L \leftrightarrow Tb$ и $L \leftrightarrow Eu$) в люминесцентные свойства поверхностно-модифицированных наночастиц $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$, в данной работе впервые последовательно проанализированы люминесцентные свойства систем:

1. Система с одним люминесцирующим ионом и лигандом $L@Eu_xLa_{1-x}F_3$, изучение которой в сравнении с $Eu_xLa_{1-x}F_3$ позволило охарактеризовать влияние лиганда на поверхности на процессы люминесценции. За счет варьирования содержания

люминесцирующего иона удалось проследить, как меняются люминесцентные свойства при увеличении расстояния между люминесцирующими ионами и какое влияние при этом оказывает лиганд;

2. Система с двумя люминесцирующими ионами $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$, с помощью которой были проанализированы процессы передачи энергии $\text{Tb} \leftrightarrow \text{Eu}$, возможность увеличения интенсивности люминесценции европия за счет этого и температурная зависимость люминесценции такой системы;
3. Система $\text{L}@\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$, с помощью которой проводилась оценка влияния лиганда на люминесцентные свойства биметаллических фторидов с двумя люминесцирующими ионами, а также влияние лиганда на температурную зависимость люминесценции.

В последней части этого раздела было проведено тестирование применимости гибридных частиц $\text{L}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{L}@\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ в качестве биометок в живых системах.

4.1.1.3.1 Люминесцентные свойства $\text{L}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$

Целью данного раздела стало повышение яркости люминесценции наночастиц на основе фторида европия путем исключения концентрационного тушения и увеличения поглощения за счет поверхностного модифицирования органическим лигандом ($\text{L}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$; $\text{L} = \frac{1}{2}\text{nda}^{2-}$ и $\frac{1}{2}\text{tph}^{2-}$).

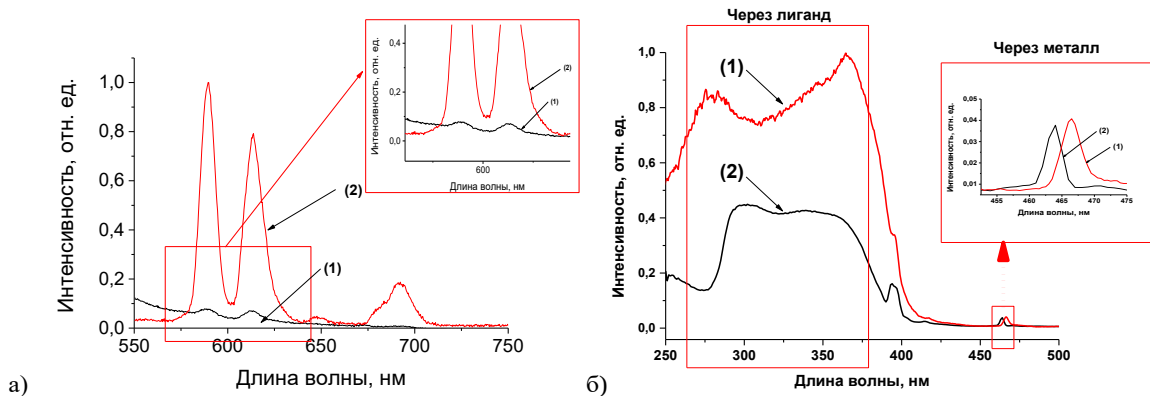


Рис. 52 Спектры а) люминесценции $\text{Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{F}_3$ (1) до и (2) после модифицирования nda^{2-} ; б) возбуждения (1) $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и (2) $\text{nda}@\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{F}_3$, нормированные на полосу перехода ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$

На Рис. 53а,б показаны спектры люминесценции $\text{L}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{L} = \text{tph}^{2-}$ и nda^{2-} ; $x = 0.01 \dots 1$), в которых присутствуют типичные полосы люминесценции иона европия, соответствующие переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$). При этом поверхностное модифицирование увеличивает эффективность люминесценции на два порядка (Рис. 52а на примере $\text{nda}@\text{Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{F}_3$), а широкая полоса люминесценции лиганда (370-550 нм), которая проявляется в спектрах $\text{nda}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ при малых x , является еще одним доказательством

того, что процесс модифицирования прошел успешно. Её наличие связано с тем, что количество ионов европия слишком мало, чтобы полностью принять поглощенную лигандом энергию, в результате чего лиганд релаксирует излучательно. С увеличением доли европия интенсивность полосы люминесценции лиганда снижается, и при доле европия $x(\text{Eu}) = 0.3$ полностью исчезает.

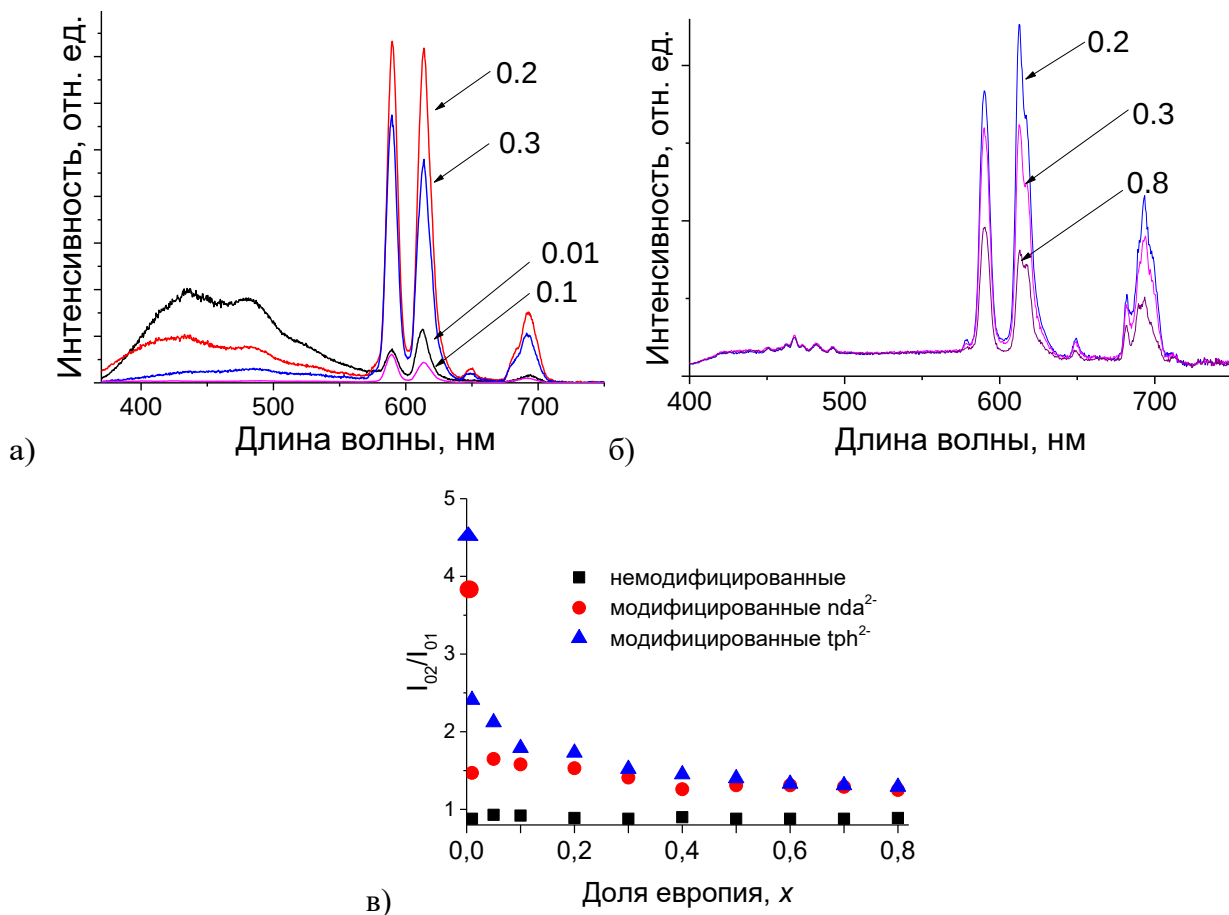


Рис. 53 а) Спектр люминесценции порошков $\text{nda}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ с различной долей европия $x=0.01, 0.2, 0.3, 0.9$. б) Спектр люминесценции порошков $\text{tph}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ с различной долей европия $x=0.2, 0.3, 0.8$. Все спектры зарегистрированы при возбуждении азотным лазером с длиной волны 337 нм. в) Зависимость отношения I_{01}/I_{02} от доли европия для немодифицированных и модифицированных nda^{2-} и tph^{2-} образцов

В спектре возбуждения (Рис. 52б), зарегистрированном на длине волны ионной люминесценции европия (612 нм), в дополнение к полосами поглощения иона Eu^{3+} появляется интенсивная широкая полоса возбуждения через лиганд, которая совпадает с таковой в спектре возбуждения $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. В то же время, полоса возбуждения через металл, соответствующая переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, смещена почти на 2 нм для $\text{nda}@\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{F}_3$ по сравнению с $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, что связано с изменением координационного окружения иона европия в модифицированных частицах $\text{nda}@\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{F}_3$, по сравнению с КС

$\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Это является, с одной стороны, доказательством наличия лиганда на поверхности наночастиц, а с другой стороны подтверждает, что мы наблюдаем люминесценцию именно модифицированных наночастиц, а не примеси $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Важно отметить, что способ модифицирования – с предварительным выделением частиц или без – не оказывает влияния на люминесцентные свойства.

Известно, что координационное окружение иона европия влияет на соотношение интенсивностей магнит-дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (I_{01}) и гиперчувствительного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (I_{02}), что видно и при сравнении спектров $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($I_{01}/I_{02} = 0.89$) и комплексов $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($I_{02}/I_{01} = 3.9$) и $\text{Eu}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($I_{02}/I_{01} = 4.6$) (значения отмечены на Рис. 53в на оси). В модифицированных частицах отношение I_{02}/I_{01} имеет промежуточное значение и, кроме того, растет со снижением доли европия, что указывает на рост симметрии координационного окружения европия (Рис. 53в). Поскольку симметрия координационного окружения ионов на поверхности наночастиц ниже, чем в объеме, это доказывает, что вклад ионов из объема частицы в эффективность люминесценции уменьшается с уменьшением x . В то же время низкие значения I_{02}/I_{01} при большой доле европия ($x > 0.4$) указывают на то, что интенсивность люминесценции в основном обеспечивается ионами из объема частицы. Ранее в литературе этот эффект не обсуждался, и это очень важно для понимания процессов, происходящих в таких гибридных соединениях.

Это же свидетельствует и о наличии переноса энергии $\text{Eu} \rightarrow \text{Eu}$, эффективность которого зависит от доли европия. Это неизбежно приводит к концентрационному тушению, которое влияет на значение квантовых выходов (PLQY) и время жизни возбужденного состояния. Как показано на Рис. 54а на примерах $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{nda}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{tph}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, уменьшение времени жизни наблюдается в диапазоне $x = 0.01 \dots 1$, что указывает на наличие переноса энергии $\text{Eu} \rightarrow \text{Eu}$ во всем диапазоне долей x . Для наночастиц $\text{nda}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ это приводит к типичной зависимости квантовых выходов от x (Рис. 54б), представляющей собой кривую с максимумом. При $x > 0.6$ люминесценция полностью гасится по механизму кросс-релаксации, а PLQY падает до 0%. Когда x уменьшается от 0.6 до 0.3, квантовый выход увеличивается до 70% из-за уменьшения концентрационного тушения. Когда x становится < 0.3 , концентрационное тушение перестает быть эффективным, и значения квантового выхода уменьшаются с уменьшением числа излучающих центров (ионов европия) до нуля. Таким образом, самый высокий квантовый выход $\text{PLQY} = 70\%$ достигается для образца $\text{nda}@\text{Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{F}_3$.

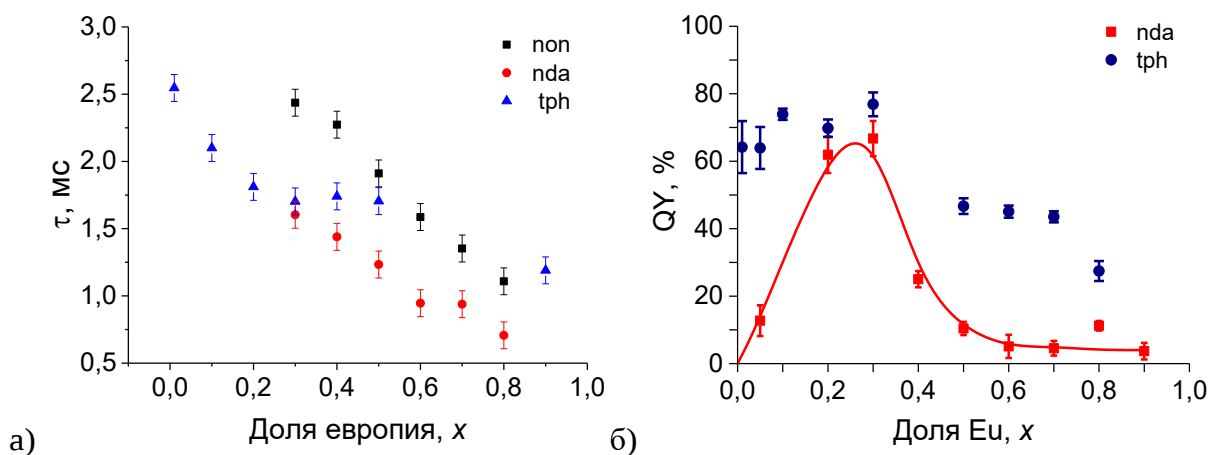


Рис. 54 а) Времена жизни (τ_{obs}) 5D_0 возбужденного состояния Eu^{3+} , измеренные для перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 нм) для немодифицированных (черный) и модифицированных нафтилдикарбоксилат- (красный) и терефталат-анионом (синий) наночастиц. б) Зависимость квантовых выходов от доли европия для наночастиц, модифицированных нафтилдикарбоксилат- (nda^{2-}) и терефталат-анионами (tph^{2-})

Для $tph@Eu_xLa_{1-x}F_3$ наблюдается совершенно иная зависимость квантового выхода от x . При доле европия $x < 0.3$ вместо снижения PLQY с уменьшением доли европия квантовый выход остается практически постоянным и составляет около 70%. Мы предположили, что это связано с мультифотонной релаксацией, характерной для терефталатов европия и обнаруженной в нашей группе ранее [25]: несколько терефталат-анионов могут последовательно сенсibilизировать один и тот же ион европия после однократного возбуждения, что приводит к росту интенсивности люминесценции европия.

Необычное поведение, характерное для наночастиц, модифицированных терефталат-анионом, мы также связали с мультифотонной релаксацией, однако причины такого поведения в комплексах и наночастицах немного различаются. В случае модифицированных наночастиц эффективность переноса энергии между терефталат-анионами также высока, и терефталат-анион, координированный ионом лантана, эффективно передает энергию по цепи терефталат-анионов на поверхности наночастицы иону европия (процесс I на Рис. 55). При этом время жизни возбужденного состояния Eu^{3+} в $Eu_xLa_{1-x}F_3$ значительно выше, чем в комплексах. Это приводит к несоблюдению условия $\tau_{tph^{2-}} \gg \tau_{Eu^{3+}}$, которое гарантировало, что ион европия в возбужденном состоянии мог расселяться в основное состояние быстрее, чем терефталат-анион, и таким образом, быть сенсibilизированным еще раз (процесс II на Рис. 55). Несмотря на это, многократная сенсibilизация возможна благодаря дополнительному процессу передачи энергии $Eu \rightarrow Eu$, который, как было показано, присутствует во всем диапазоне $x = 0 \dots 1$ (процесс III на Рис. 55).

Таким образом, постоянство квантовых выходов при малых долях европия в наночастицах $\text{tph@Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ обусловлено тремя факторами: 1) количество поглощенных фотонов обеспечивается терефталат-анионами и остается постоянным во всем диапазоне концентраций благодаря одинаковому количеству лигандов на поверхности наночастиц, 2) концентрационное тушение неэффективно, и поэтому ионы европия участвуют в основном в процессах люминесценции, 3) следовательно, один ион европия может быть сенсибилизирован несколько раз и излучать несколько фотонов.

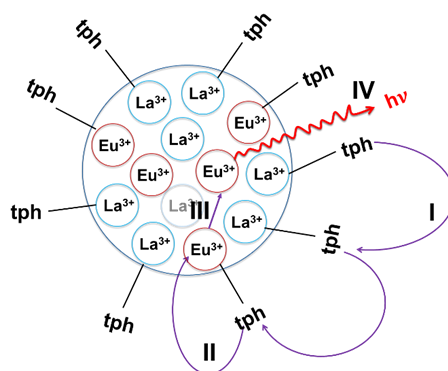


Рис. 55 Схема процессов переноса энергии в наночастицах $\text{tph@Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$: процесс I – перенос энергии по цепи терефталат-анионов, процесс II – сенсибилизация иона Eu^{3+} терефталат-анионом, процесс III – перенос энергии между ионами европия, IV – эмиссия иона европия

Отсутствие лиганд-центрированной полосы в спектрах люминесценции $\text{tph@Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ во всем диапазоне x , включая самые малые доли до 0.01, также является результатом такого поведения: даже те терефталат-анионы, которые координированы ионом лантана, эффективно передают энергию удаленным ионам европия (Рис. 53б). Такой характер спектров также был характерен для КС, в которых наблюдалась мультифотонная релаксация [73,291].

Это также приводит к гораздо более плавному снижению квантовых выходов при больших долях европия ($x > 0.3$): эффект концентрационного тушения частично компенсируется многократной люминесценцией каждого иона европия. В результате даже для $\text{tph@Eu}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_3$ значение PLQY достигает 30%, тогда как квантовый выход наночастиц $\text{nda@Eu}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_3$ составлял $\sim 0\%$. Совпадение максимального квантового выхода в обеих сериях $\text{L@Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{L} = \text{tph}^{2-}, \text{nda}^{2-}$) также является следствием этого эффекта. Действительно, поскольку эффективность переноса $\text{tph} \rightarrow \text{Eu}$ вдвое ниже, чем эффективность переноса $\text{nda} \rightarrow \text{Eu}$, а внутренний квантовый выход $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$ связан с окружением иона европия и

одинаков в обеих системах, общий квантовый выход $Q_{Eu}^{tph}(tph@Eu_{0.3}La_{0.7}F_3)$ должен быть в два раза ниже, чем $Q_{Eu}^{nda}(nda@Eu_{0.3}La_{0.7}F_3)$ при отсутствии мультифотонной релаксации.

Высокие значения квантовых выходов не эквивалентны высокой яркости люминесценции. В случае фотолюминесценции наиболее важной характеристикой для практического использования является яркость люминесценции (B), которая определяется по формуле (4, раздел 2.2.1.2):

$$B = \varepsilon \cdot PLQY$$

где ε – коэффициент молярной экстинкции, PLQY – квантовый выход фотолюминесценции. Таким образом, яркость люминесценции зависит не только от квантового выхода, но и от поглощения. Поглощение модифицированных частиц $L@Eu_xLa_{1-x}F_3$ определяется поглощением лиганда на поверхности частиц, которое определяется коэффициентами молярной экстинкции (ε) выбранных лигандов, поскольку толщина органического слоя, образованного обоими лигандами, одинакова (Раздел 4.1.1.2). Величины ε выбранных лигандов были рассчитаны из спектров поглощения $K_2(nda)$ и $K_2(tph)$ (Рис. S2 в приложении), которые также показывают смещение максимума поглощения в красную область при увеличении длины сопряжения при переходе от tph^{2-} к nda^{2-} .

Яркость люминесценции наночастиц $nda@Eu_{0.3}La_{0.7}F_3$ и $tph@Eu_{0.3}La_{0.7}F_3$, рассчитанная по уравнению (24) с использованием данных о поглощении лиганда (ε), массовой доли лиганда на поверхности частиц (ω) и данных о квантовых выходах наночастиц, составила $B_{tph}^{260}=320 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $B_{nda}^{260}=170 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$:

$$B = \varepsilon \cdot n_{\Sigma} \cdot Q = \varepsilon \cdot QY \cdot \frac{\omega}{1-\omega} \cdot \frac{M_{EuLaF_3}}{M_L} \quad (24)$$

Эти значения выше, чем для немодифицированных фторидов, и сравнимы с таковыми для координационных соединений $Eu_2(nda)_3(H_2O)_4$ и $Eu_2(tph)_3(H_2O)_4$. Таким образом, поверхностное модифицирование в сочетании с устранением концентрационного тушения позволяет достичь высоких значений яркости люминесценции. Кроме того, было показано, что поверхностное модифицирование лишь повышает интенсивность люминесценции и не вызывает смещения максимума люминесценции, положение которого зависит лишь от расстояния между люминесцирующими ионами.

Для дальнейших исследований *in cellulo* был выбран $nda@Eu_{0.3}La_{0.7}F_3$ как образец с самой яркой люминесценцией в серии.

4.1.1.3.2 Люминесцентные свойства $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$

Чтобы понять фундаментальные особенности температурно-зависимых процессов люминесценции, были исследованы люминесцентные свойства как немодифицированных, так и поверхностно-модифицированных биметаллических фторидов. Для всех соединений серии $Eu_xTb_{1-x}F_3$ ($x=0.0005, 0.001, 0.004$ и 0.01) наблюдаются узкие полосы люминесценции ионов европия при 592, 613, 653 и 698 нм, что соответствует переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$, соответственно). Полосы люминесценции при 490 и 545 нм соответствуют ионной люминесценции тербия (переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 5$ и 6)), в то время как другие полосы перекрываются с полосами люминесценции европия. Варьирование доли Eu^{3+} от 0.01 до 0.0005 в $Eu_xTb_{1-x}F_3$ приводит к перераспределению процессов переноса энергии в системе и, как следствие, к изменению отношения интенсивностей полос люминесценции ионов тербия и европия. При доле европия $x = 0.004$ интенсивность люминесценции двух ионов становится сравнимой, а при уменьшении доли европия ($x = 0.001, 0.0005$) в спектре преобладает люминесценция тербия (Рис. 56).

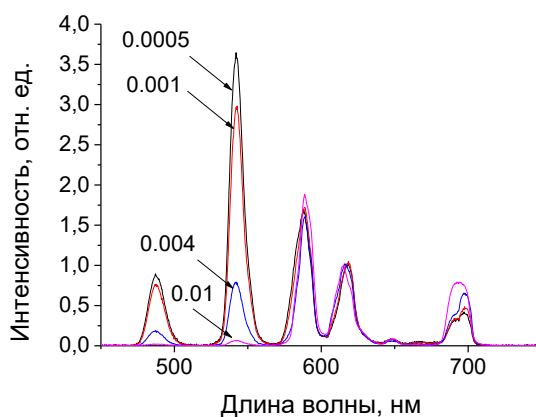


Рис. 56 Спектры люминесценции немодифицированных фторидов $Tb_xEu_{1-x}F_3$, нормированных на интенсивность люминесценции европия $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 нм) ($\lambda_{ex}=337$ нм)

Значение общих квантовых выходов (PLQY) немодифицированных наночастиц $Eu_xTb_{1-x}F_3$ составило около 5% для всех образцов (Табл. 4). Это связано с тем, что доля тербия близка к 100%, что приводит к эффективному концентрационному тушению люминесценции тербия. В то же время вклад европия в общий квантовый выход (Табл. 4) намного выше теоретически ожидаемого при такой небольшой доле европия (ожидаемое значение PLQY ($Eu_xTb_{1-x}F_3$) не может превышать x). Это связано с очень высокой эффективностью передачи энергии $Tb \rightarrow Eu$, которая приводит к уменьшению доли люминесценции тербия в спектре практически до нуля (0.7% для $Eu_{0.01}Tb_{0.99}F_3$). Кроме того, ионы европия не испытывают

концентрационного тушения и участвуют в основном в процессах люминесценции. За счет эффективной передачи энергии между ионами тербия, они могут сенсibilизировать каждый ион европия несколько раз после однократного возбуждения, то есть ион европия демонстрирует мультифотонную релаксацию. В целом, часто встречается ситуация, когда за счет введения в соединение второго люминесцирующего иона лантанида (Ln^2) интенсивность люминесценции первого (Ln^1) существенно возрастает, что объясняется эффективным переносом энергии $\text{Ln}^2 \rightarrow \text{Ln}^1$ [73,104]. Тем не менее, в отсутствие мультифотонной релаксации такое существенное возрастание квантового выхода было бы невозможно; в то же время за счет длительного времени жизни возбужденного состояния Ln^2 и эффективной передачи энергии как между Ln^1 и Ln^2 , так и между парами ионов Ln^2 в гетерометаллических соединениях лантанидов с двумя излучающими ионами мультифотонная релаксация действительно может проявляться. Доказательством данного процесса является длительное время жизни Ln^1 в результате мультифотонной эмиссии. Действительно, время жизни европия в изученных гетерометаллических соединениях очень велико и в ряде случаев превышает 3 мс. Учитывая, что для иона европия такие длительные времена жизни не характерны [292], это доказывает наличие мультифотонной релаксации, приводящей к росту квантового выхода иона европия.

После поверхностного модифицирования бензоат-анионом квантовые выходы практически не изменились (Рис. 57г, Табл. 4), что связано с эффективностью сенсibilизации $\eta(\text{bz} \rightarrow \text{Tb}) = 100\%$. Тем не менее, общая интенсивность люминесценции почти не увеличивается, несмотря на ожидаемое увеличение поглощения из-за органического лиганда на поверхности. Это объясняется одновременным влиянием двух факторов: а) концентрационным тушением тербия и б) эффективным переносом энергии с тербия на европий, что нивелирует увеличение эффективности образования возбужденного состояния после поверхностного модифицирования бензоат-анионом с коротким временем жизни триплетного состояния.

Совершенно иная ситуация наблюдается для $\text{tph}@\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ (Рис. 57г, Табл. 4). Поверхностное модифицирование терефталат-анионом позволяет увеличить квантовые выходы наночастиц на порядок благодаря очень эффективной мультифотонной релаксации с участием этого лиганда, характерной для терефталат-содержащих соединений [73,185], в том числе $\text{tph}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ (см. подробнее раздел 4.1.1.3.1), дополнительно к мультифотонной релаксации в системе Tb-Eu. Модифицирование анионом tph^{2-} не приводит к изменению соотношения полос люминесценции тербия и европия, как показано на Рис. 57а-б, то есть вклад в люминесценцию тербия и европия при одном и том же соотношении металлов

практически одинаков для $\text{tph@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, следовательно, увеличение квантового выхода связано именно с влиянием лиганда.

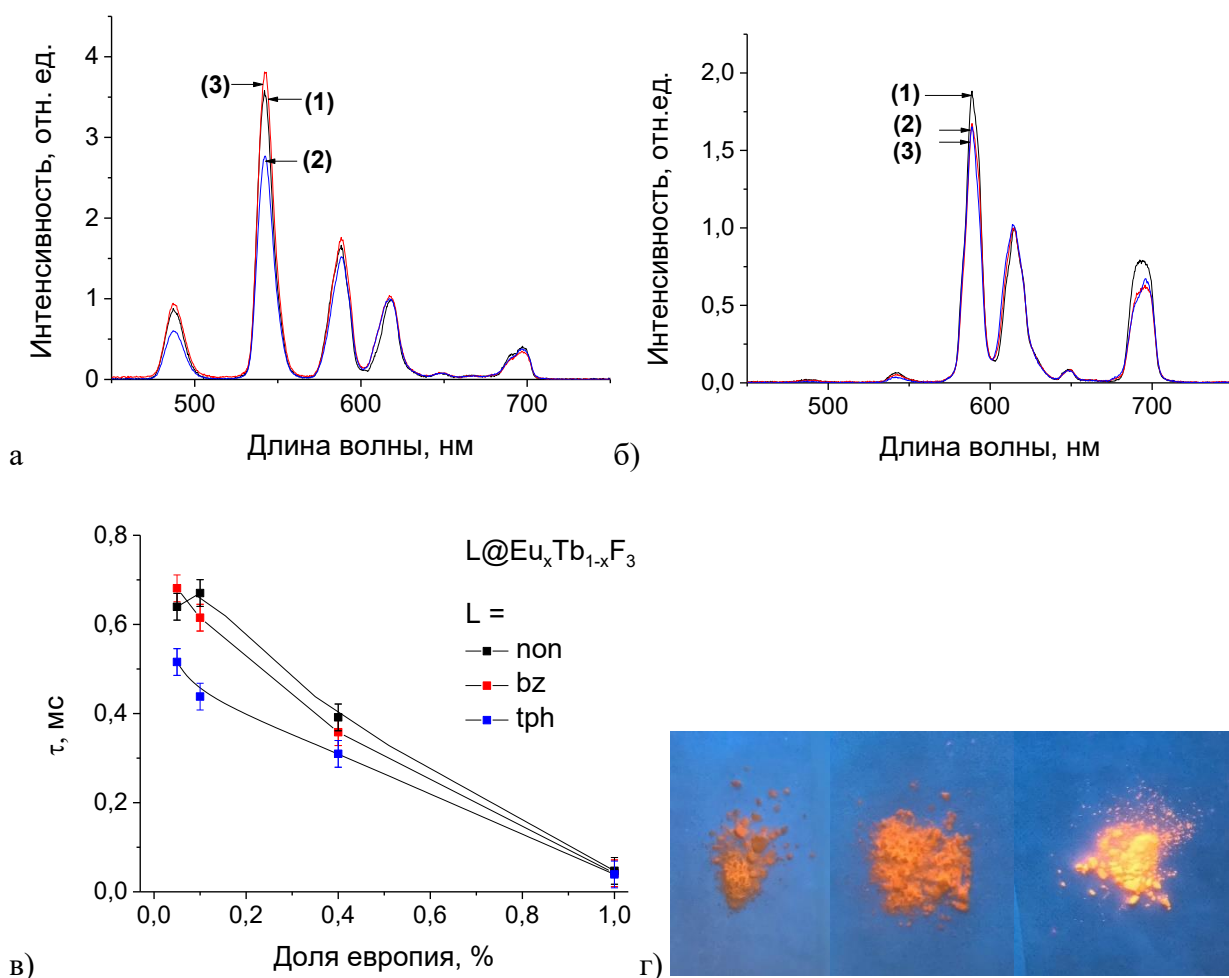


Рис. 57 а) Спектры люминесценции порошков (1) $\text{Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$, (2) $\text{bz@Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$ и (3) $\text{tph@Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$, нормированные на интенсивность полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ европия (615 нм) и б) спектры люминесценции порошков (1) $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_3$, (2) $\text{bz@Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_3$ и (3) $\text{tph@Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_3$, нормированные на интенсивность полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ европия (615 нм). в) Времена жизни (τ_{obs}) $^5\text{D}_4$ возбужденного состояния Tb^{3+} , измеренные при переходе $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 нм, $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм) для $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_3$, $\text{bz@Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_3$ и $\text{tph@Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_3$. г) Фотографии порошков $\text{Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$, $\text{bz@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$ и $\text{tph@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$ под УФ-лампой (312 нм).

Таким образом, наблюдаются два процесса мультифотонной релаксации. Теревталат-анион может многократно сенсibilизировать один и тот же ион тербия или европия из-за длительного времени жизни его возбужденного состояния. При этом возбужденное состояние иона тербия расселяется очень быстро благодаря эффективному переносу $\text{Tb} \rightarrow \text{Tb}$, приводящему к мультифотонной релаксации иона европия, что обеспечивает дополнительную возможность стока энергии с теревталат-аниона. Два эти процесса в совокупности приводят к очень высокой яркости люминесценции $\text{tph@Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$.

Можно было бы ожидать, что поверхностное модифицирование терефталат-анионом приведет к перераспределению энергии между тербием и европием, поскольку энергия его триплетного состояния находится ниже энергии возбужденного состояния 5D_4 тербия (Рис. 58а). Однако изменение соотношения полос люминесценции тербия и европия наблюдается именно в случае бензоат-аниона: относительная интенсивность люминесценции тербия в $\text{bz@Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$ ниже, чем в $\text{Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$ и $\text{trph@Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$. Мы предполагаем, что различное соотношение полос связано с различной заселенностью возбужденных состояний тербия при возбуждении через бензоат-анион по сравнению с возбуждением через ион тербия. В то же время в случае $\text{trph@Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$ соотношение полос в спектре совпадает с соотношением полос в спектре $\text{Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$, что связано с низким значением триплетного уровня терефталат-аниона (20100 cm^{-1} [76,293]), которое, находясь ниже резонансного уровня тербия, приводит к распределению энергии, аналогичному распределению в $\text{Tb}_{0.9995}\text{Eu}_{0.0005}\text{F}_3$. Такое низкое значение энергии триплетного уровня также приводит к обратной заселенности $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{trph}^{2-}$ и в результате к уменьшению времени жизни возбужденного состояния тербия (Рис. 57в и схема на Рис. 58а).

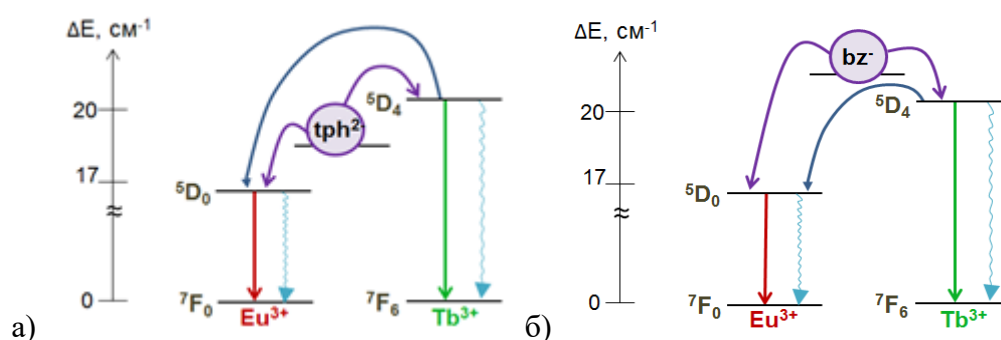


Рис. 58 Энергетическая диаграмма, демонстрирующая распределение энергии в наночастицах $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, модифицированных а) терефталат-анионом и б) бензоат-анионом

При увеличении доли европия роль бензоат-аниона в изменении соотношения полос уменьшается, и все три спектра становятся похожими, что показано на Рис. 59а-в на примере $\text{Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$, $\text{bz@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$ и $\text{trph@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$.

Таким образом, изучение люминесцентных свойств немодифицированных фторидов $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$, а также $\text{L@Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{L} = \text{bz}^-$, trph^{2-}), показало, что лиганд практически не оказывает влияния на спектры люминесценции. Однако поверхностное модифицирование сильно влияет на яркость люминесценции: использование терефталат-аниона, в отличие от бензоат-аниона, позволяет значительно увеличить квантовый выход люминесценции за счет механизма мультифотонной релаксации. Кроме того, было показано, что за счет

эффективного переноса энергии Tb→Eu происходит сенсбилизация люминесценции иона европия, которой также демонстрирует мультифотонную релаксацию и за счет этого больший квантовый выход, чем можно было ожидать в ее отсутствие.

Табл. 4 Значение квантовых выходов (%) $L@Tb_xEu_{1-x}F_3$

Соединение	PLQY, %	Вклад ионов европия в PLQY, %	Вклад ионов тербия в PLQY, %	τ (Eu), мс	τ (Tb), мс
немодифицированные					
$Tb_{0.9995}Eu_{0.0005}F_3$	5.5	3.6	1.9	1.21	0.64
$Tb_{0.999}Eu_{0.001}F_3$	5.4	3.7	1.7	2.22	0.67
$Tb_{0.996}Eu_{0.004}F_3$	5.7	4.6	1.1	3.15	0.39
$Tb_{0.99}Eu_{0.01}F_3$	6.7	6.1	0.6	3.00	0.05
модифицированные bz ⁻					
$bz@Tb_{0.9995}Eu_{0.0005}F_3$	3.7	2.3	1.4	1.00	0.52
$bz@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F_3$	3.6	2.5	1.1	1.50	0.44
$bz@Tb_{0.996}Eu_{0.004}F_3$	4.9	4.3	0.6	2.54	0.31
$bz@Tb_{0.99}Eu_{0.01}F_3$	4.7	4.6	0.1	2.80	0.04
модифицированные tph ²⁻					
$tph@Tb_{0.9995}Eu_{0.0005}F_3$	18.9	12.9	6.0	1.21	0.68
$tph@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F_3$	23.2	15.8	7.4	1.47	0.62
$tph@Tb_{0.996}Eu_{0.004}F_3$	49.5	41.6	7.9	2.30	0.36
$tph@Tb_{0.99}Eu_{0.01}F_3$	46.8	42.1	4.7	2.94	0.04

4.1.1.3.3 Температурная зависимость люминесценции $Tb_xEu_{1-x}F_3$ и $L@Tb_xEu_{1-x}F_3$

Использование для люминесцентной биовизуализации требует температурной чувствительности в физиологическом интервале температур, т.е. 35-45 °С. Тем не менее, чтобы понять фундаментальные особенности влияния лиганда на температурную зависимость люминесценции, мы предварительно изучили температурную зависимость люминесценции при охлаждении в жидком азоте, поскольку так можно охватить более широкий температурный диапазон.

Было обнаружено, что при понижении температуры от комнатной (293 К) до температуры жидкого азота (77 К) доля люминесценции тербия в общем спектре возрастает. Последний факт объясняется снижением эффективности тушения люминесценции тербия, в том числе концентрационного и колебательного, о чем свидетельствует увеличение времени жизни его возбужденного состояния при уменьшении температуры (Рис. 60).

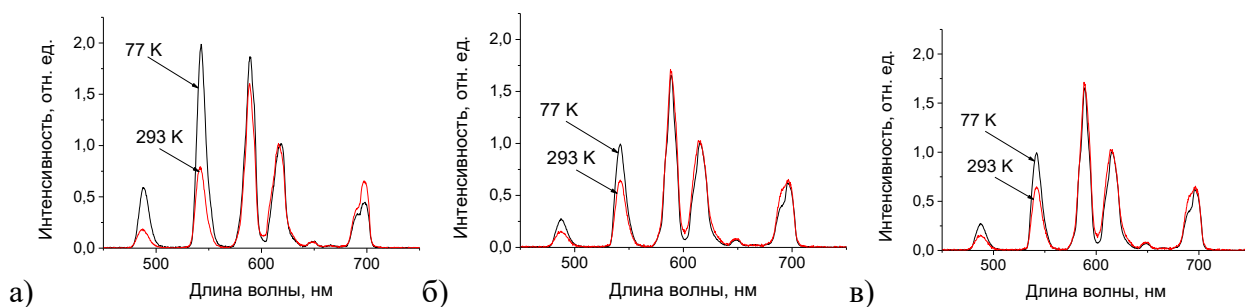


Рис. 59 Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}}=337$ нм) при 77 К и 293 К для а) $\text{Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$, б) $\text{bz@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$ и в) $\text{tph@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$, нормированные на интенсивность полосы люминесценции европия $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 нм)

В отличие от тербия, люминесценция иона европия не подвергалась эффективному тушению, поэтому его время жизни практически не меняется при охлаждении (Рис. S3 в приложении).

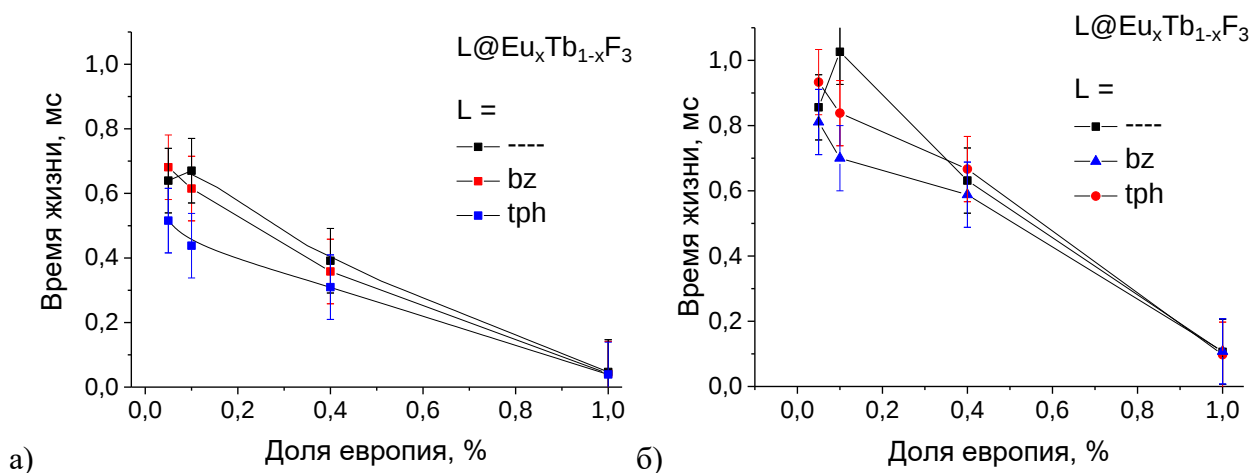


Рис. 60 а) Времена жизни (τ_{obs}) $^5\text{D}_4$ возбужденного состояния Tb^{3+} , измеренные при переходе $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 нм, $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм) для $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{tph@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{bz@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ при а) 293 К и б) 77 К

Изначально отработка методики изучения температурной зависимости была проведена на примере $\text{bz@Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{F}_3$. В качестве температурно-зависимого сигнала было выбрано соотношение интенсивностей полос люминесценции тербия и европия. Поскольку полоса люминесценции европия с максимумом при 612 нм, в отличие от полосы при 710 нм, частично перекрывается с полосой люминесценции тербия с максимумом при 590 нм, были исследованы оба соотношения интенсивностей люминесценции: тербия при 545 нм и европия при 612 нм (I^{545}/I^{612}) и тербия при 545 нм и европия при 710 нм (I^{545}/I^{710}). Было показано, что оба соотношения ведут себя симбатно, и оба уменьшаются почти линейно без каких-либо особенностей (Рис. 61). Изменение соотношения I^{545}/I^{612} можно описать линейной функцией $\text{LIR} = 0.13 - 2.38 \times 10^{-4} T$ (Рис. 61в).

Поскольку полученная зависимость была монотонной без особенностей, для определения зависимости температурной чувствительности люминесценции от соотношения металлов, а также от лиганда на поверхности, для всех остальных соединений мы оценивали среднюю чувствительность:

$$S_{av} = \left[\frac{LIR^{77} - LIR^{293}}{\Delta T} \right] / \left[\frac{LIR^{77} + LIR^{293}}{2} \right] \times 100\% (\% \cdot K^{-1}) \quad (25)$$

где $LIR = \frac{I(Tb)}{I(Eu)}$ – отношение интенсивности люминесценции тербия и европия при 545 нм и 612 нм, которое было выбрано в качестве температурно-зависимого сигнала из-за большей интенсивности люминесценции.

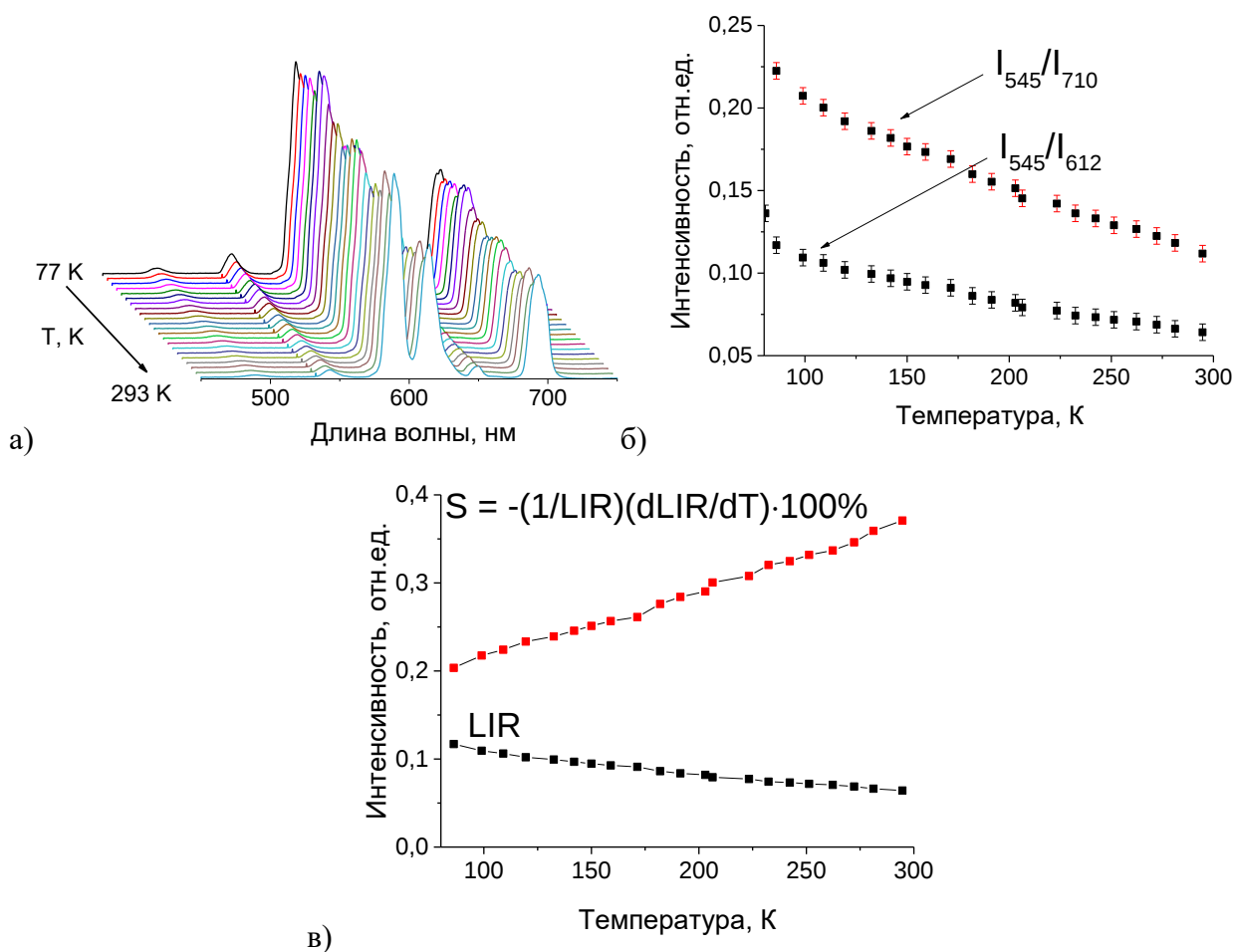


Рис. 61 Температурная зависимость а) люминесценции ($\lambda_{ex}=337$ нм), б) соотношения полос люминесценции тербия и европия и в) температурной чувствительности $bz@Tb_{0.99}Eu_{0.01}F_3$

Мы ожидали, что как минимум терефталат-анион сможет участвовать в процессах обратного переноса энергии из-за низкой энергии его триплетного уровня. Однако было обнаружено, что как при 298K, так и при 77K зависимость LIR от доли европия практически одинакова для всех серий соединений, что указывает на то, что лиганд не влияет на

температурную зависимость люминесценции (Рис. 62), что, по-видимому, связано с его низкой массовой долей в составе соединения.

Подобное изменение LIR естественным образом приводит к аналогичной зависимости средней температурной чувствительности от доли европия и лиганда (Рис. 62в). Таким образом, лиганд не участвует в температурно-зависимых процессах и влияет лишь на увеличение интенсивности люминесценции. Поэтому для последующих детальных исследований температурной зависимости люминесценции были выбраны наночастицы фторидов, модифицированные анионом tph^{2-} , с долей европия $x = 0.001$ и 0.004 , для которых наблюдались высокие квантовые выходы и сопоставимое соотношение интенсивностей люминесценции тербия и европия.

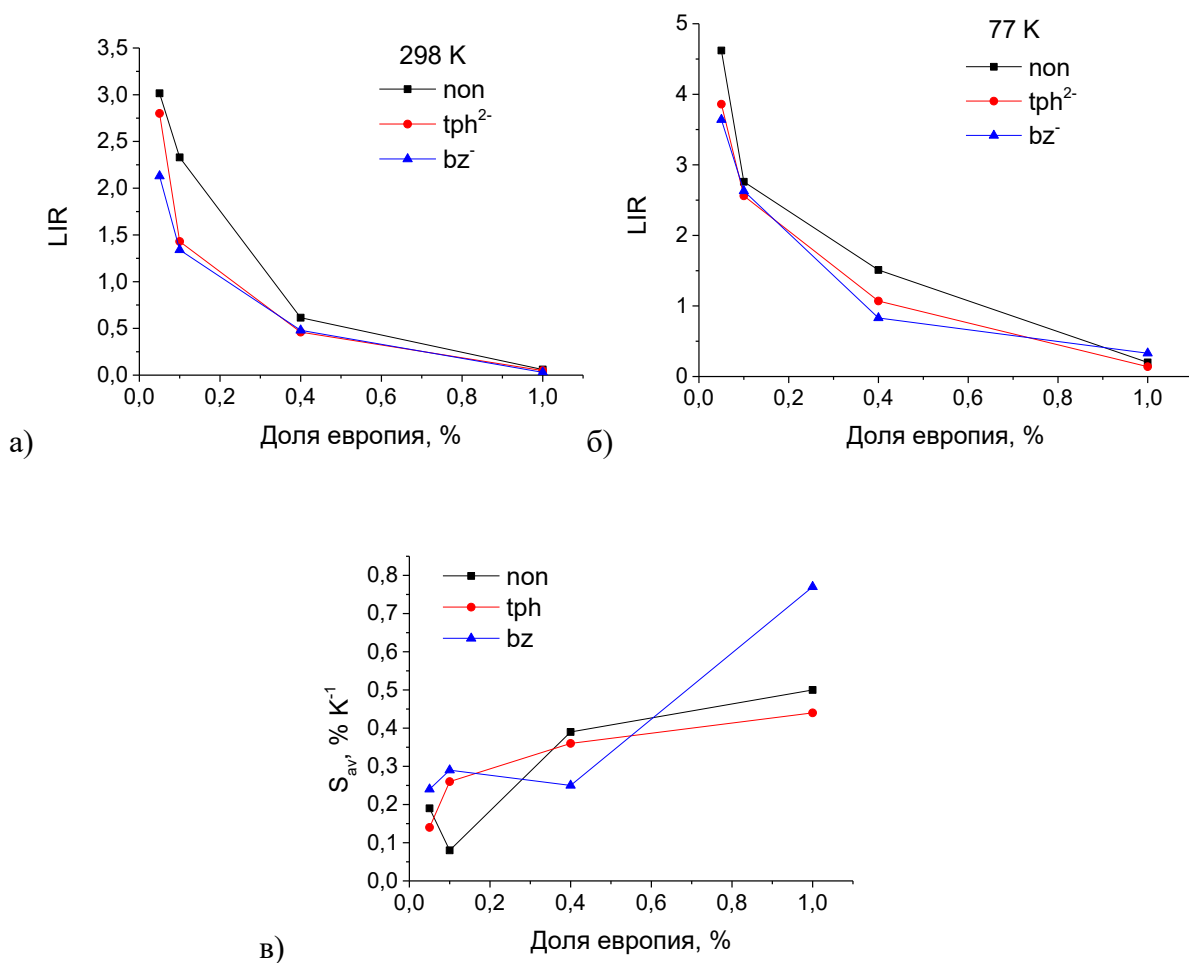


Рис. 62 Зависимость LIR от доли европия для $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{tph@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{bz@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ при а) 293 К и б) 77 К; в) Зависимость средней чувствительности (S_{av}) от доли европия для $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{tph@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{bz@Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$

Кроме того, для $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ в спектрах люминесценции при комнатной температуре доминирует люминесценция тербия, а для $\text{tph@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$ – люминесценция

европия, что представляет дополнительный интерес при изучении температурной зависимости люминесценции.

Для $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ и $\text{tph@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$ с повышением температуры с 293 К до 373 К также наблюдалась температурная зависимость люминесценции, хотя и не такая значительная, как при 77 К-293 К, из-за более узкого температурного диапазона. При увеличении температуры относительная интенсивность люминесценция тербия снижается, что приводило к зависимости люминесценции от температуры.

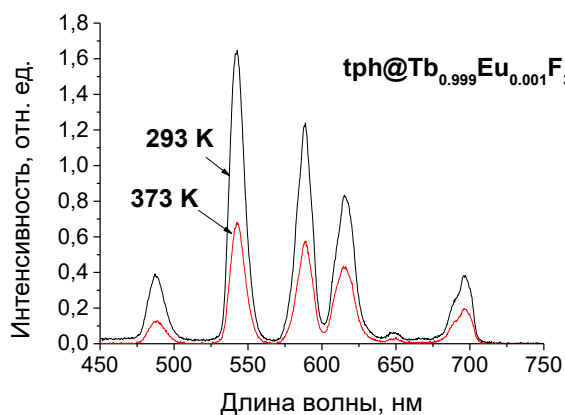


Рис. 63 Спектр люминесценции модифицированных наночастиц фторидов $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ при двух температурах: 293 К – черный, 373 К – красный ($\lambda_{\text{ex}}=337$ нм)

Несмотря на усиление процессов колебательного тушения, с ростом температуры зависимость отношения интенсивности LIR от температуры (Рис. 64) также имеет линейный характер, а температурная чувствительность наблюдается в том числе и в физиологическом температурном диапазоне.

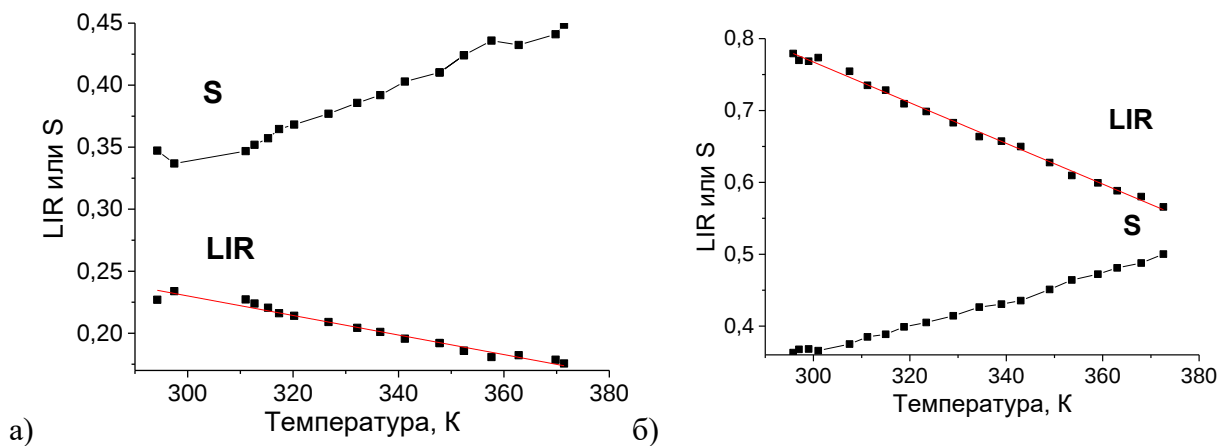


Рис. 64 Температурная зависимость люминесценции наночастиц фторидов $\text{tph@Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$ с долей европия: а) $x = 0.004$ и б) $x = 0.001$

Максимальная чувствительность достигла $0.50\% \text{ K}^{-1}$ и $0.45\% \text{ K}^{-1}$ при $373\text{K} \equiv 100^\circ\text{C}$ для $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ и $\text{tph@Tb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{F}_3$, соответственно, и $0.35\% \text{ K}^{-1}$ и $0.40\% \text{ K}^{-1}$ при 40°C . Это достаточно высокая температурная чувствительность люминесценции в физиологическом диапазоне [240,271].

Таким образом, лиганд на поверхности наночастиц не участвует в температурно-зависимых процессах, по-видимому, из-за его незначительного количества по сравнению с объемом частицы. Температурная чувствительность люминесценции в большей степени определяется соотношением тербия и европия в $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_3$, а лиганд на поверхности наночастиц лишь играет роль антенны-сенсibilизатора.

4.1.1.4 Люминесцентная биовизуализация: получение стабильной водной суспензии и изучение цитотоксичности

Несмотря на то, что огромное количество работ было посвящено неинвазивной люминесцентной термометрии, в том числе с использованием ионов РЗЭ, примеров изучения термометрических свойств в клетках, а тем более в живых организмах, очень мало [2,44]. Чтобы продвинуться в этом направлении, мы решили начать с биовизуализации в клетках *HeLa*.

Применение поверхностно модифицированных наночастиц для биовизуализации ограничено их низкой биосовместимостью и низкой растворимостью в водных средах. Классический подход к устранению этих недостатков заключается в покрытии наночастиц полимерной оболочкой [294]. На сегодняшний день функционализация поверхности позволяет значительно повысить биосовместимость и снизить токсичность [295], оптимизировать время доставки к целевым клеткам по кровотоку и повысить эффективность клеточного поглощения [296]. Используются как природные и синтетические полимеры, так и биосурфактанты [297].

В качестве модельного объекта для выбора полимерной оболочки-солюбилизатора были использованы наночастицы (NP) $\text{nda@Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{F}_3$ как более простой объект с точки зрения оценки люминесценции в клеточной системе. Основными требованиями к солюбилизаторам, которые важны при создании биологически активных гибридных систем, являются высокая растворимость в воде, биосовместимость и низкая токсичность, а также потенциальная возможность связывания с карбоксильной группой nda^{2-} . В качестве объектов исследования были выбраны поливинилпирролидон (PVP), поливиниловый спирт (PVA), гликоль-хитозан (GC), цетилпиридиний (CP) и Pluronic-F 157 (Табл. S1 в приложении).

Суспензия наночастиц $\text{nda@Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{F}_3$ нестабильна: частицы осаждаются в течение 5-10 секунд после встряхивания. Такой же эффект наблюдался для смесей наночастиц с нейтральными солюбилизаторами, а по данным ИК-спектроскопии спектры супернатантов были идентичны спектрам контрольных растворов полимеров как по положению пиков, так и по интенсивности. По-видимому, из-за отсутствия специальных функциональных групп поливиниловый спирт и Pluronic F-127 не связываются с поверхностью наночастиц.

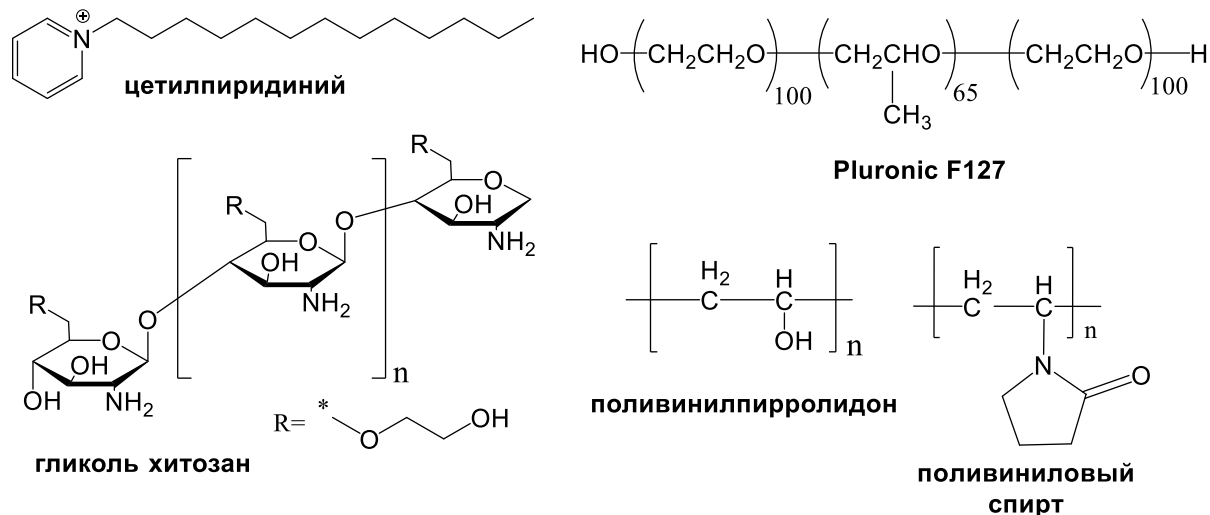


Рис. 65 Структуры азот-содержащих полимеров

Образцы же, инкубированные с азот-содержащими солюбилизаторами (CP, PVP и GC, Рис. 65), образуют стабильные суспензии. Наночастицы, отделенные центрифугированием, а также супернатант, были изучены с помощью ИК-спектроскопии (Рис. 66); снижение интенсивности полосы солюбилизатора в растворе супернатанта по сравнению с исходным раствором полимера является доказательством связывания солюбилизатора с поверхностью наночастиц (Рис. 66).

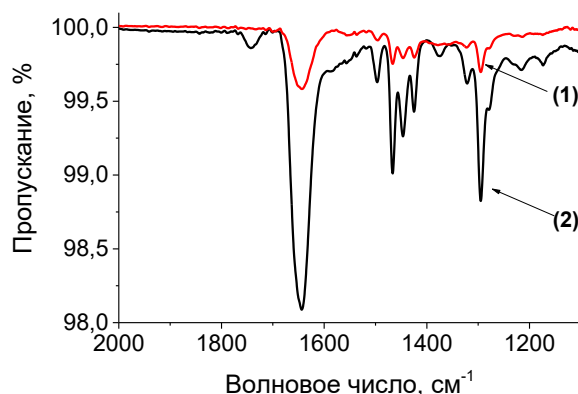


Рис. 66 ИК-спектр супернатанта после центрифугирования суспензии RVP+NP (1) и раствора поливинилпирролидона (PVP) (2)

Изменения в спектрах исходных наночастиц и осадка в области характерных полос $\nu(\text{COO}^-)$ указывают на то, что связывание происходило за счет электростатического взаимодействия между карбоксильными группами нафтилдикарбоксилат-аниона и функциональными группами солюбилизатора.

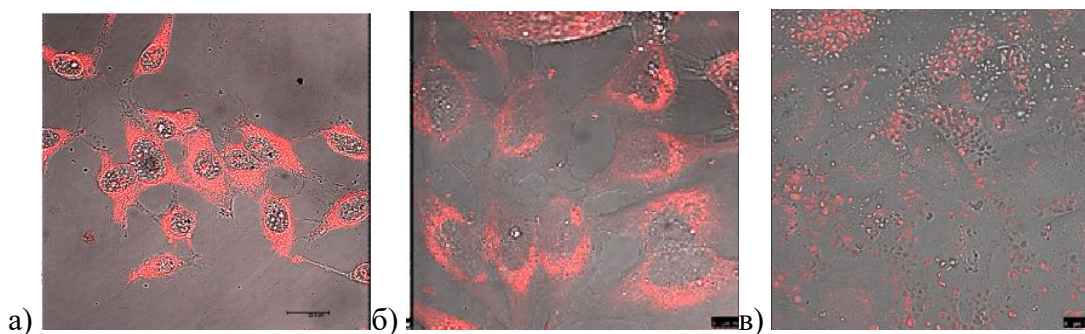


Рис. 67 Данные конфокальной микроскопии клеток *HeLa*, инкубированных:
а) CP@NP, б) PVP@NP и в) GC@NP

Дальнейшее изучение полученных устойчивых суспензий наночастиц с солюбилизаторами, обозначенных как GC@NP, CP@NP и PVP@NP, проводилось с использованием клеток *HeLa*. По данным конфокальной микроскопии все солюбилизированные наночастицы успешно проникают в клетки *HeLa* и концентрируются в цитоплазме (Рис. 67а-в), что видно при сравнении с контрольным образцом (Рис. S4). Однако наночастицы, солюбилизированные гликоль-хитозаном GC@NP, имеют тенденцию к агрегации в клеточной среде (Рис. 67в), тогда как CP@NP и PVP@NP равномерно распределяются внутри клеток и демонстрируют высокую интенсивность люминесценции (Рис. 67а и б).

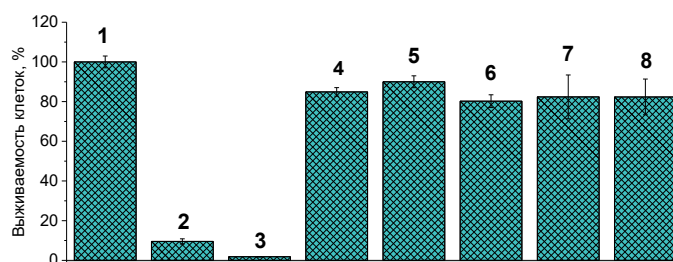


Рис. 68 Данные МТТ анализа наночастиц NP и NP^{Tb} в солюбилизаторах: 1 – контрольный образец, 2 – суспензия наночастиц CP@NP, 3 – раствор цетилпиридиния, 4 – суспензия наночастиц PVP@NP, 5 – суспензия PVP@tph@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F₃, 6 – раствор поливинилпирролидона, 7 – суспензия наночастиц GC@NP, 8 – раствор гликоль-хитозана

Цитотоксичность солюбилизированных наночастиц также изучали в клетках *HeLa* с помощью МТТ-анализа и сравнивали с цитотоксичностью солюбилизаторов. Оказалось, что частицы, солюбилизированные цетилпиридинием, очень токсичны даже в минимальных

количествах, что связано с высокой токсичностью полимера (Рис. 68). Поэтому, несмотря на высокую интенсивность люминесценции в клетках, их нельзя рассматривать как перспективный компонент системы для биовизуализации. В то же время PVP@NP, как и сам поливинилпирролидон, нетоксичны (Рис. 68).

В результате для дальнейших исследований наночастиц $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ (обозначенных как NP^{Tb}) в качестве солюбилизатора был выбран поливинилпирролидон, удовлетворяющий всем требованиям при применении гибридных объектов в клеточных системах. Наночастицы NP^{Tb} , покрытые поливинилпирролидоном, также не обладали цитотоксичностью: согласно данным МТТ-анализа, выживаемость клеток в их присутствии составила более 80% (Рис. 68, №5).

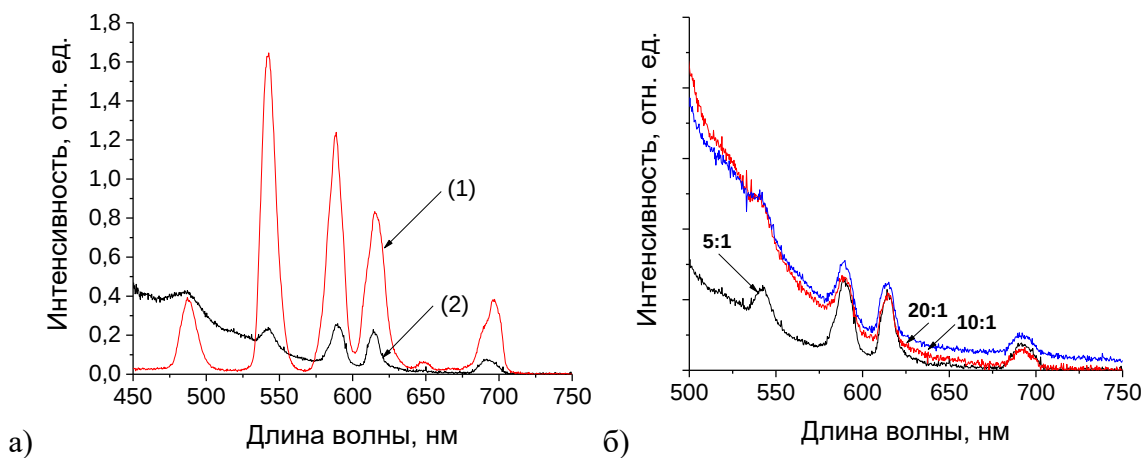


Рис. 69 Спектры люминесценции а) суспензии $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ в воде (1) и суспензии PVP@NP^{Tb} (5:1) (2), а также б) суспензий PVP@NP^{Tb} с соотношением 5:1 (черная линия), 10:1 (красная линия) и 20:1 (синяя линия)

Переходя к люминесцентной термометрии, в первую очередь необходимо изучить, как поливинилпирролидон влияет на температурную зависимость люминесценции. Оказалось, что PVP не только приводит к тушению люминесценции, но и существенно меняет спектр люминесценции $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ (NP^{Tb}): интенсивность люминесценции тербия падает намного сильнее, чем европия (Рис. 69а). Это может быть связано с различной энергией возбужденного состояния этих ионов, которая приводит к эффективному переносу энергии $\text{Tb} \rightarrow \text{PVP}$, тогда как перенос энергии $\text{Eu} \rightarrow \text{PVP}$ неэффективен, и наблюдается только колебательное тушения за счет функциональных групп PVP, в первую очередь С-Н. Для того, чтобы найти оптимальное соотношение наночастиц и поливинилпирролидона, которое обеспечит высокую устойчивость суспензии и сохранит люминесценцию наночастиц, мы изучили люминесценцию растворов с различным массовым соотношением $[\text{PVP}]:[\text{NP}^{\text{Tb}}] =$

2:1, 5:1, 10:1 и 20:1. Оказалось, что только соотношения 5:1 и выше позволяют обеспечить устойчивость суспензии более 24 часов, тогда как при соотношении 2:1 наночастицы осаждаются менее чем за 2 часа. При этом из-за тушения с ростом доли PVP снижается интенсивность люминесценции наночастиц, на основании чего для дальнейшего исследования была выбрана суспензия PVP@NP^{Tb} (5:1).

Дальнейший анализ температурной зависимости люминесценции суспензии PVP@NP^{Tb} показал, что PVP также оказывает влияние и на нее. С ростом температуры общая интенсивность люминесценции снижается, а значение температурной чувствительности достигает 1.65% °C⁻¹, что выше, чем в отсутствие PVP (до 0.45%) (Рис. 70б). Скорее всего, рост чувствительности связан с вкладом люминесценции PVP в области полосы люминесценции тербия. Этот факт особенно важно отметить, поскольку ранее в литературе влияние солубилизатора на чувствительность материалов для люминесцентной термометрии не обсуждалось.

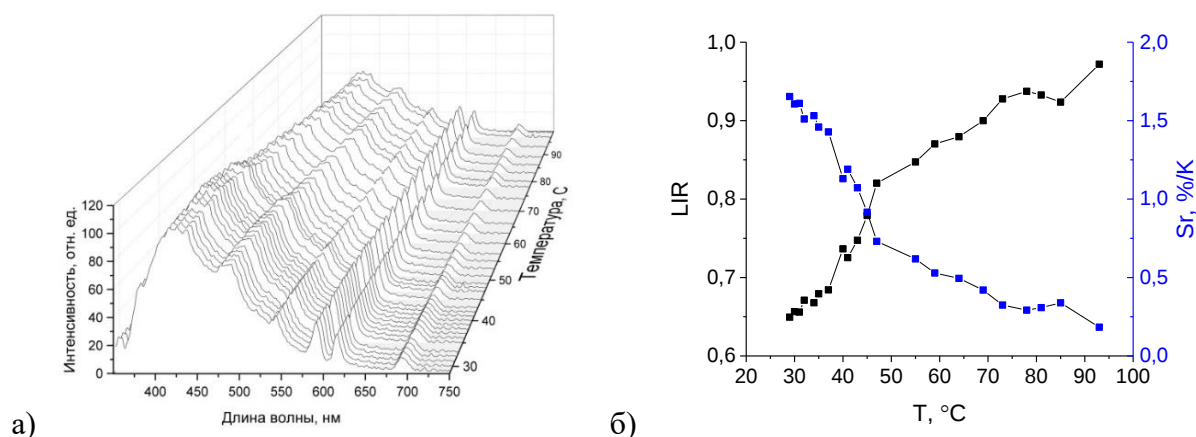


Рис. 70 а) Спектры люминесценции PVP@NP^{Tb} (5:1) при температуре 25-95°C и б) температурная зависимость люминесценции суспензии наночастиц PVP@NP^{Tb}

Одной из особенностей измерения температуры с использованием люминесцентной биовизуализации является то, что измеряется интенсивность не в точке, а в диапазоне длин волн. Учитывая этот факт, для конфокальной микроскопии $\text{tph@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ in cellulose мы использовали две полосы, которые соответствуют неперекрывающимся полосам люминесценции тербия (530-570 нм) и европия (600-750 нм) (Рис. 69а), и задачей стало определение как самого факта клеточной проницаемости, так и наличия детектируемой люминесценции в обоих диапазонах. Как показывают данные конфокальной микроскопии (Рис. 71), образец проникает в цитоплазму клеток и не проникает в ядро, что ожидаемо с учетом низкой цитотоксичности; специфическое распределение отсутствует. Наличие интенсивной люминесценции как тербия, так и ионов европия позволяет нам предложить

PVP@(tph@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F₃) (5:1) в качестве перспективного материала для люминесцентной термометрии в физиологическом диапазоне.

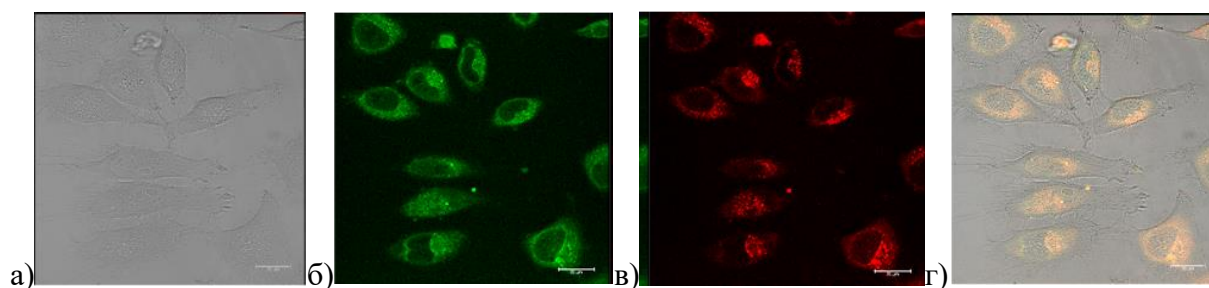


Рис. 71 Данные конфокальной микроскопии tph@Eu_{0.001}Tb_{0.999}F₃: а) оптический канал, б) люминесцентный канал (530-570 нм), в) люминесцентный канал (600-750 нм), г) наложение

Таким образом, были получены биомаркеры на основе наночастиц фторидов лантанидов с люминесценцией в видимом диапазоне, которые могут успешно применяться для биовизуализации. Для перевода их в растворимую форму и повышения биосовместимости использовался подход солюбилизования с использованием водорастворимого полимера. Использование такого подхода позволяет достичь равномерного распределения нетоксичных частиц в цитоплазме клеток HeLa, а также сохранить люминесцентные свойства как в случае одного люминесцирующего иона (nda@Eu_{0.3}La_{0.7}F₃), так и в случае двух люминесцирующих ионов (tph@Eu_{0.001}Tb_{0.999}F₃). Тем не менее, необходимо учитывать, что солюбилизатор способен существенно влиять на люминесцентные свойства и температурную чувствительность сенсорного материала.

4.1.1.5 *Получение наночастиц с температурно-зависимой люминесценцией в ИК диапазоне*

Работы, направленные на получение термометров с ИК люминесценцией, встречаются гораздо реже, чем те, в которых описаны термометры с люминесценцией в видимом диапазоне. Это обусловлено, в том числе, и низкой интенсивностью люминесценции, которую демонстрируют классические ИК-излучатели, в том числе, в частности, на основе ионов лантанидов, таких как Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} . Это связано, в первую очередь, с эффективным колебательным и концентрационным тушением люминесценции этих ионов, а также с низкой эффективностью сенсibilизации их люминесценции органическими лигандами. Действительно, большой зазор между триплетным состоянием органического лиганда (обычно около $20\,000\text{ см}^{-1}$) и резонансным уровнем ИК излучающих лантанидов (основные уровни – $7\,000\ldots 10\,000\text{ см}^{-1}$) затрудняет поиск новых эффективных сенсibilизаторов.

Данный раздел посвящен получению люминесцентных термометров на основе поверхностно модифицированных органическим лигандом неорганических наночастиц $\text{L}@\text{(Ln}^1\text{)}_x\text{(Ln}^2\text{)}_{1-x}\text{F}_3$ с люминесценцией, в том числе температурно-зависимой, в ИК диапазоне. Методология и подходы к синтезу и характеристике таких частиц во многом совпадают с использованными в разделе 4.1.1. В качестве люминесцирующих ионов мы выбрали как «классические» ИК-излучатели (Yb^{3+} , Nd^{3+}), так и ионы самария и диспрозия. Они демонстрируют люминесценцию не только в видимом, но и в ИК диапазоне, а близость энергии резонансных уровней самария и диспрозия к уровням европия и тербия, соответственно, предполагает возможность использования лигандов, уже известных в составе КС Eu^{3+} и Tb^{3+} , для сенсibilизации ионов самария и диспрозия. Важно отметить, что работ, в которых бы рассматривалось получение люминесцентных термометров на основе соединений этих ионов, ранее опубликовано не было, поэтому прежде чем начать изучение температурной зависимости $\text{L}@\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{F}_3$, а также фундаментальных закономерностей процессов передачи энергии в такой системе, в работе последовательно рассмотрены люминесцентные свойства этих частиц. В результате данный раздел можно структурировать следующим образом:

- поверхностное модифицирование наночастиц $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ двумя разными органическими лигандами для выбора более перспективного поверхностного модификатора, оценка роли лиганда на поверхности $\text{L}@\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ и масштаба его

вклада в люминесцентные свойства. Определение доля диспрозия, при которой наблюдается максимальная интенсивность люминесценции;

- поверхностное модифицирование наночастиц $L@Sm_xGd_{1-x}F_3$ для определения вклада лиганда в люминесцентные свойства и определения доли самария с максимальной интенсивностью люминесценции;
- поверхностное модифицирование органическим лигандом наночастиц $L@Sm_xDy_yGd_{1-x-y}F_3$ для оценки возможности получения температурной зависимости люминесценции на основе гетерометаллических соединений самария-диспрозия, а также изучения особенностей люминесценции этих ионов в присутствии друг друга.

Помимо детального изучения фотофизических свойств сложных фторидов самария-диспрозия, в данной части работы будут изучены особенности концентрационного тушения и влияния поверхностного модифицирования органическим лигандом на люминесцентные свойства в системе $Yb_xLa_{1-x}F_3$.

4.1.1.6 Синтез и характеристика наночастиц $Ln_xLa_{1-x}F_3$ ($Ln = Dy, Yb$), $Sm_xGd_{1-x}F_3$ и $Sm_xDy_yGd_{1-x-y}F_3$

Наночастицы фторидов лантанидов обычно получают различными методами мокрой химии [18, 52, 53], использование которых, как отмечалось, может привести к образованию оксосоединений вместо DyF_3 и YbF_3 из-за возрастающей тенденции к гидролизу в ряду лантанидов. Поэтому, прежде чем приступить к синтезу сложных фторидов, необходимо было выбрать надёжную методику синтеза DyF_3 и YbF_3 . Из литературных данных [18] известно, что YbF_3 можно синтезировать в воде по обменной реакции (3), которая в предыдущей части работы использовалась для получения EuF_3 :

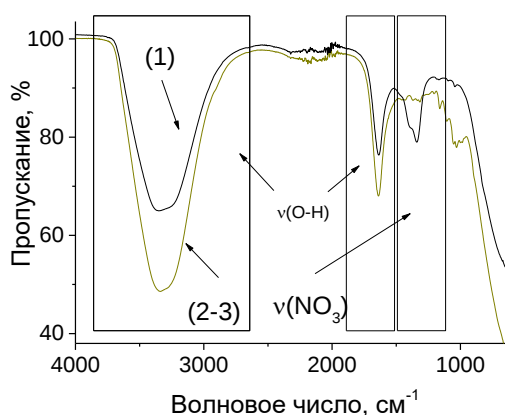
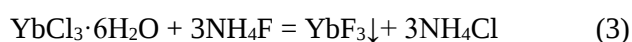


Рис. 72 ИК спектры DyF_3 , полученного различными способами

Однако обменная реакция между нитратом диспрозия и фторидом аммония приводит к образованию смеси, содержащей DyF_3 , DyOF и другие фазы, в том числе нитро-соединений. Это видно как по данным РФА, так и по данным ИК спектроскопии (Рис. 72), где в дополнение к полосам ОН-колебаний (около 3400 см^{-1} и 1640 см^{-1}) также наблюдалась полоса колебаний нитро-группы (1340 см^{-1}). Однофазный фторид диспрозия удалось получить по «карбонатной методике», где свежесозажденные карбонаты обрабатывали 40% HF:



Как DyF_3 , так и YbF_3 кристаллизуются в ромбической фазе (Рис. 73), однако морфология их наночастиц заметно различается. Согласно данным ПЭМ, частицы YbF_3 представляют собой октаэдры с гладкими гранями без видимых дефектов и прикрепленных к ним мелких частиц (Рис. 74б,в), что согласуется с ранее опубликованными данными [3,298]. На микрофотографии присутствуют ромбические и гексагональные частицы размером около 150 нм с различной ориентацией, связанной с падением электронного пучка вдоль различных направлений ($\langle 110 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}1 \rangle$).

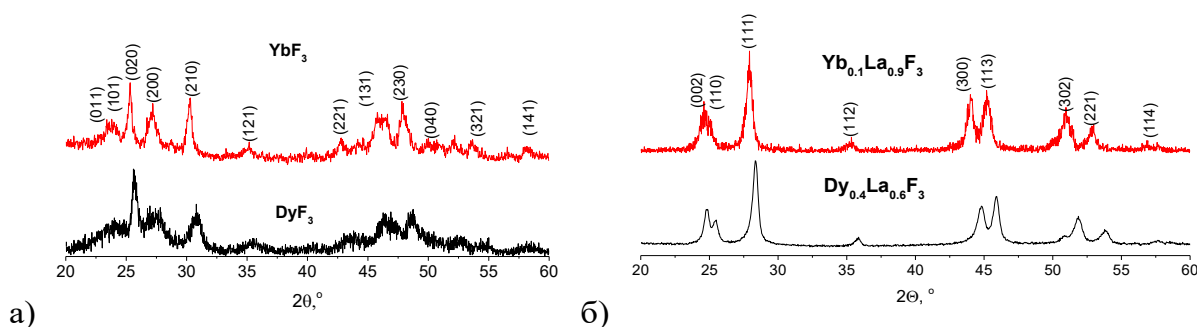


Рис. 73 Диффрактограммы а) DyF_3 и YbF_3 и б) $\text{Yb}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_3$ и $\text{Dy}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{F}_3$

Оценка размеров кристаллитов DyF_3 по формуле Дебая-Шеррера составила ~ 15 нм, при этом по данным ПЭМ (Рис. 74а) кристаллиты агрегируют в веретеновидные частицы размером 120-150 нм.

Ввиду различной сингонии LaF_3 и LnF_3 ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$), выбор матрицы для фторидов диспрозия и иттербия не был так очевиден, как в случае фторида европия. Выбор матрицы изначально проводили для YbF_3 , и в качестве матриц были протестированы LaF_3 , имеющий гексагональную сингонию, и GdF_3 , YF_3 и LuF_3 , имеющие ромбическую сингонию. Синтез $\text{Yb}_{0.1}\text{Ln}_{0.9}\text{F}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) проводили по обменной реакции (1), однако только в случае

$\text{Ln} = \text{La}$ удалось получить биметаллический фторид, тогда как в случае с другими $\text{Ln} = \text{Gd}$, Y , Lu образуется смесь фторидов и оксо-соединений (Рис. S5 приложения). В то же время, при получении $\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ в диапазоне ограниченных концентраций $x=0.01-0.3$ происходит образование твердых растворов гексагональной фазы (Рис. 73в, красный), поэтому в качестве матрицы был выбран LaF_3 . Получение биметаллических фторидов $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($x=0.01-0.5$) по обменной реакции невозможно, и они могут быть получены только по реакциям (5-6). По этим реакциям образуется непрерывная серия твердых растворов в диапазоне концентраций 0.01-0.5 с гексагональной сингонией, как показано на примере $\text{Dy}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{F}_3$ (Рис. 73в, черный).

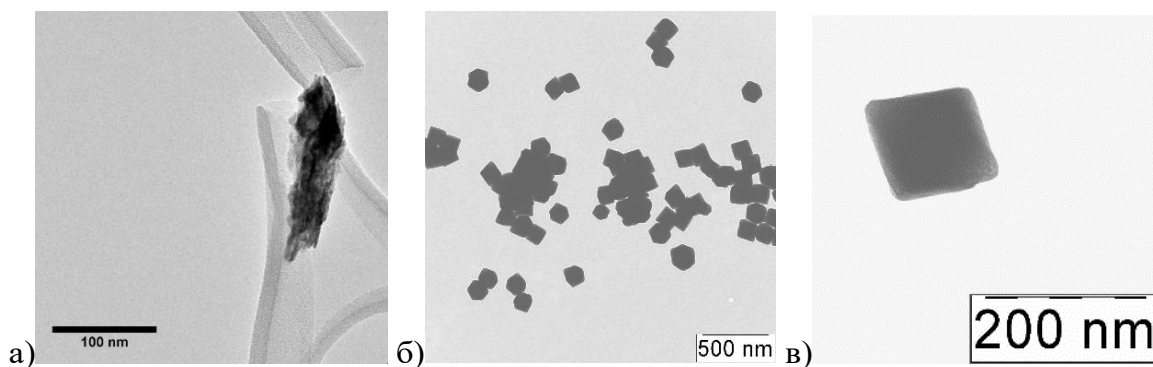


Рис. 74 Микрофотографии ПЭМ а) DyF_3 ; б) и в) YbF_3

Таким образом, для дальнейшего поверхностного модифицирования и изучения фотофизических свойств были выбраны $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$.

В случае SmF_3 удалось получить однофазные биметаллические фториды с гадолинием $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$ ($x=0.03, 0.05, 0.07, 0.09$), синтез проводили по обменной реакции (7) в спирте:



Согласно данным РФА, все полученные соединения изоструктурны между собой и ромбической фазе GdF_3 (Рис. 75). Однако определить степень замещения гадолиния ионами Sm^{3+} по данным РФА не представляется возможным, поскольку их доля изменялась в серии с очень малым шагом. Помимо этого, ионные радиусы металлов настолько близки, что отличия в значениях параметров элементарной ячейки будут сопоставимы с погрешностью их определения, поэтому проверить выполнение закона Вегарда оказалось невозможно. В связи с этим во всех сериях биметаллических фторидов $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, $\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$ содержание металлов определяли с использованием метода рентгеноспектрального анализа. С учетом погрешности определения этого метода, соотношения лантанидов во всех сериях соответствуют заданным в ходе синтеза значениям (Табл. S2 в приложении).

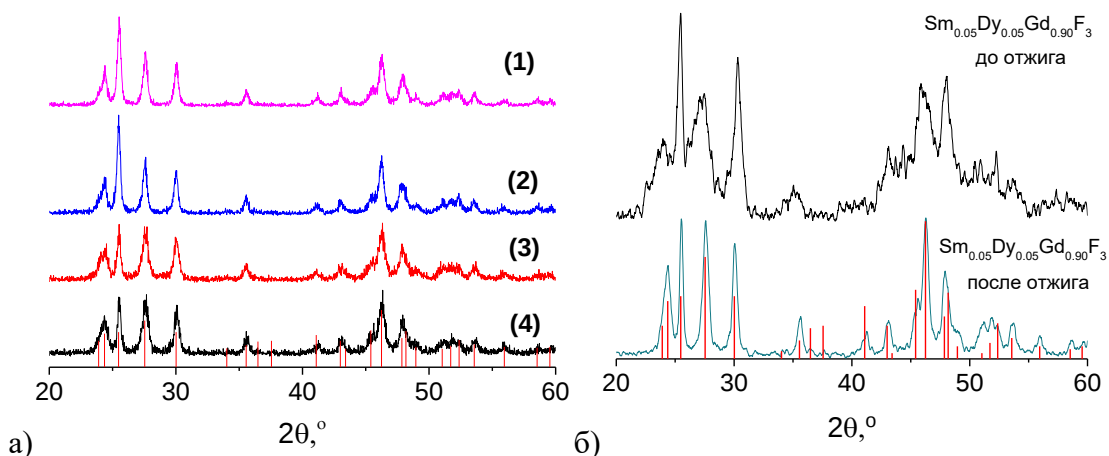


Рис. 75 Дифрактограммы а) $\text{Sm}_{0.09}\text{Gd}_{0.91}\text{F}_3$ (1), $\text{Sm}_{0.07}\text{Gd}_{0.93}\text{F}_3$ (2), $\text{Sm}_{0.05}\text{Gd}_{0.95}\text{F}_3$ (3), $\text{Sm}_{0.03}\text{Gd}_{0.97}\text{F}_3$ (4); б) $\text{Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Gd}_{0.90}\text{F}_3$ до и после отжига; красные линии соответствуют рефлексам из карточки для GdF_3

Несмотря на невозможность получения однофазных фторидов $\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$, для получения сложных фторидов самария-диспрозия с температурно-зависимыми люминесцентными свойствами в качестве вспомогательного иона был выбран именно гадолиний. Это связано с возможностью повышения квантового выхода с его использованием из-за роста эффективности внутрисистемного переноса, что будет подробно рассмотрено в разделе 4.1.1.8.2.

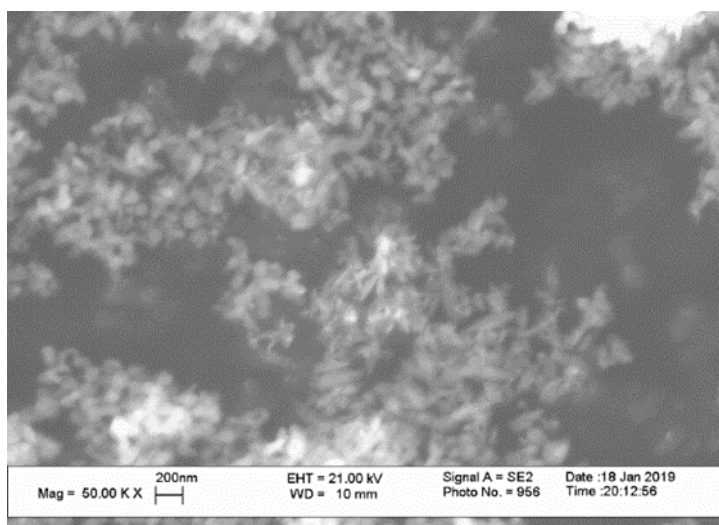


Рис. 76 Микрофотографии СЭМ триметаллических фторидов $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$

Триметаллические фториды $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ ($x=y=0.0025, 0.04, 0.05, 0.06$ и $x=0.01, y=0.01; x=0.05, y=0.01; x=0.06, y=0.01$) были получены по обменной реакции в спирте. Как показано на Рис. 75б, полученные соединения однофазны и кристаллизуются в ромбической фазе, которая отвечает карточке GdF_3 . Оказалось, что в случае триметаллических фторидов степень кристалличности полученных наночастиц низкая, но после температурной

обработки ($T=400^{\circ}\text{C}$, 2 часа) она заметно возрастает (Рис. 75б). При этом фазовый переход не происходил, так как для GdF_3 , доля которого превалировала, характерна только ромбическая сингония. Соотношение ионов также подтверждали по совокупности данных РСМА и ИСП-МС.

Согласно микрофотографиям СЭМ, полученные частицы представляют собой палочки длиной ~ 200 нм (Рис. 76). По всей видимости, такой небольшой размер частиц и их форма, как мы уже наблюдали в предыдущем разделе, связана с использованием спирта в качестве реакционной среды.

Таким образом, как отмечалось в предыдущем разделе, растворитель влияет на морфологию наночастиц, и, по всей видимости, использование спирта позволяет существенно снизить агрегацию частиц, в том числе и в случае $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$. Для наночастиц $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ однофазный продукт удалось получить лишь по «карбонатной методике», в то время как однофазные $\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ образуются по обменной реакции в воде. Для синтеза $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ была выбрана методика, основанная на обменной реакции в этаноле.

4.1.1.7 Поверхностное модифицирование наночастиц

Поверхностное модифицирование наночастиц $\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$), $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ проводили той же методике, что и $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$. При этом, как было показано, основным требованием при выборе органического лиганда-модификатора является высокая эффективность сенсibilизации иона лантанида (η_{sens}). В отличие от ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , для которых изучено огромное количество лигандов-сенсibilизаторов различных классов [33,73,103,299–308], информация о сенсibilизаторах люминесценции выбранных ионов немногочисленна [86,179,309–311], причем для большинства изученных соединений получены невысокие фотофизические характеристики, в результате чего определение эффективности сенсibilизации оказывалось невозможным. Это усложняет выбор лиганда для сенсibilизации фторидов самария, диспрозия и иттербия.

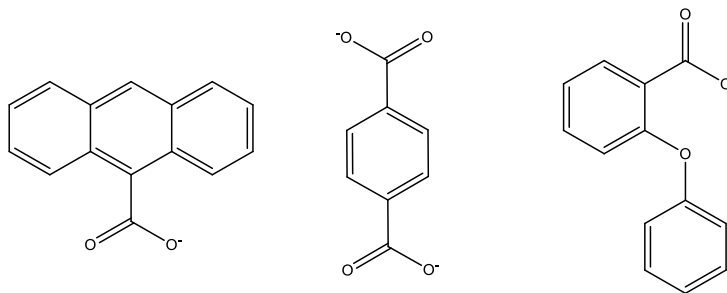


Рис. 77 Структурные формулы выбранных лигандов: антраценат-, терефталат- и феноксибензоат-анион

Для сенсibilизации Yb^{3+} был использован антраценат-анион, для которого в нашей группе ранее была показана достаточно высокая эффективность сенсibilизации (около 20%) [86]. В случае ионов самария и диспрозия были опробованы лиганды, уже зарекомендовавшие себя как эффективные сенсibilизаторы ионной люминесценции тербия и европия. Для поверхностного модифицирования наночастиц фторидов, содержащих диспрозий и самарий, был выбран терефталат-анион, поскольку он зарекомендовал себя как эффективный сенсibilизатор люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} , а также поскольку ранее уже было показано, что терефталаты самария и диспрозия демонстрируют достаточно эффективную ионную люминесценцию [74]. Кроме того, для поверхностного модифицирования $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ был выбран феноксибензоат-анион, который известен эффективной сенсibilизацией люминесценции иона тербия (PLQY=96%). Выбор лигандов для сенсibilизации самария и диспрозия подробно описан в разделе 4.2.2.1.2. Для поверхностного модифицирования триметаллических фторидов $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ по результатам изучения люминесцентных свойств $\text{L}@\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{L}@\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ был выбран терефталат-анион, который способен обеспечить эффективную сенсibilизацию и ионов диспрозия, и ионов самария (Рис. 77).

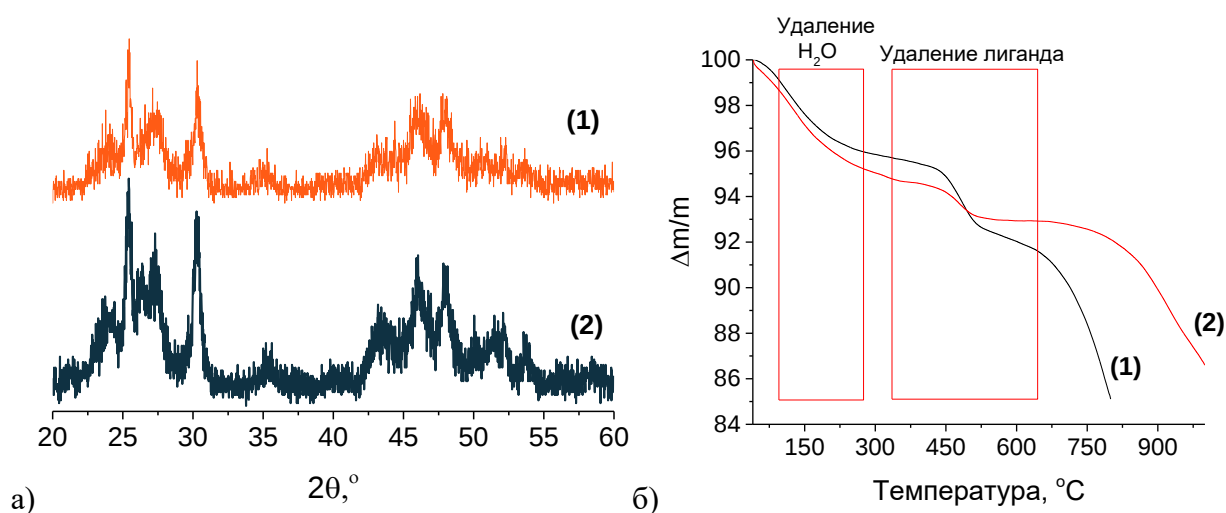


Рис. 78 а) Дифрактограммы для (1) $\text{tph}@\text{Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Gd}_{0.90}\text{F}_3$ и (2) $\text{Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Gd}_{0.90}\text{F}_3$; б) Данные ТГА (1) $\text{ant}@\text{Yb}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_3$ и (2) $\text{tph}@\text{Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Gd}_{0.90}\text{F}_3$

Протекание поверхностного модифицирования подтверждали по данным ТГА, а неизменность фазового состава – по данным РФА (Рис. 78). Данные РФА подтверждают совпадение фазового состава до и после модифицирования, как показано на примере $\text{tph}@\text{Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Gd}_{0.90}\text{F}_3$, а отсутствие дополнительных рефлексов, в том числе соответствующих $\text{Ln}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Dy}$), свидетельствует об образовании тонкого аморфного слоя лиганда на поверхности наночастиц. Данные ТГА позволяют

количественно оценить массу привитого на поверхность лиганда. Так, на термограммах $\text{ant}@\text{Yb}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_3$ и $\text{tph}@\text{Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Gd}_{0.90}\text{F}_3$ наблюдаются две ступени потери массы, первая из которых начинается при 70°C и отвечает потере сорбированной на поверхности воды ($\sim 4\%$), а вторая ($\sim 400^\circ\text{C}$) – удалению органического лиганда ($\sim 2\%$ для tph^{2-} и $\sim 10\%$ для ant^-).

Таким образом, использованная методика поверхностного модифицирования позволяет прививать слой органического лиганда на поверхность как биметаллических $(\text{Ln}^1)_x(\text{Ln}^2)_{1-x}\text{F}_3$, так и триметаллических фторидов $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ без изменения состава и структуры исходного вещества.

4.1.1.8 Люминесцентные свойства $L@\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$), $L@\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$ и $L@\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$

4.1.1.8.1 Люминесцентные свойства $L@\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$

Проблема низкого поглощения в случае фторида иттербия стоит не менее остро, чем в случае фторида европия, но кроме того, из-за более низколежащего возбужденного состояния существенно возрастает эффективность концентрационного тушения люминесценции. В результате очень высокая эффективность безызлучательной передачи энергии между ионами приводит к чрезвычайно низким значениям внутренних квантовых выходов соединений самария и диспрозия.

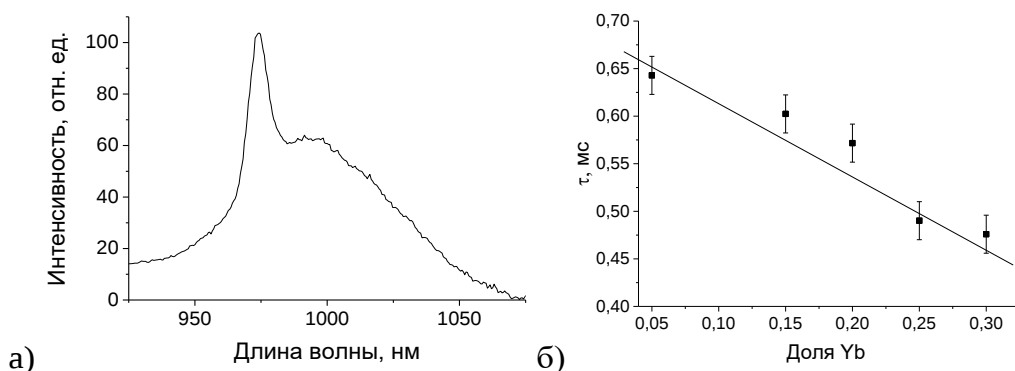


Рис. 79 а) Спектр люминесценции $\text{ant}@\text{Yb}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_3$; б) Времена жизни (τ_{obs}) возбужденного $^2\text{F}_{5/2}$ состояния $\text{ant}@\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, измеренные для перехода $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (570 нм)

Модифицирование поверхности $\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ антраценат-анионом приводит к возникновению интенсивной ИК люминесценции для всех выбранных x , в то время как для немодифицированных наночастиц спектр люминесценции зарегистрировать не удалось. Это однозначно указывает на многократное увеличение интенсивности люминесценции фторида иттербия в результате модифицирования из-за роста поглощения. В спектрах

люминесценции модифицированных наночастиц (Рис. 79а) проявляется типичная ионная люминесценция Yb^{3+} с максимумом при 980 нм, соответствующим переходу $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$.

Дальнейшее повышение интенсивности люминесценции $\text{ant}@\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ требует устранения концентрационного тушения, наличие которого может быть однозначно установлено по изменению времени жизни возбужденного состояния с уменьшением доли иттербия (Рис. 79б). Действительно, снижение доли иттербия от $x = 0.3$ до 0.05 приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния с 0.47 мс до 0.65 мс.

Для иона иттербия в неорганической матрице излучательное время жизни считается постоянным и составляет 2 мс [312], что позволяет оценить внутренний квантовый выход люминесценции ($Q_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}}$), который достигает 30% для $\text{ant}@\text{Yb}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{F}_3$. Учитывая эффективность сенсibilизации иона иттербия антраценат-анионом ($\eta_{\text{sens}} = 20\%$), общий квантовый выход $\text{ant}@\text{Yb}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{F}_3$ можно оценить как

$$Q_{\text{Yb}}^{\text{ant}} = Q_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} \eta_{\text{sens}} = 6\%$$

Это довольно высокое значение, которое, учитывая высокий коэффициент молярной экстинкции лиганда ($\varepsilon = 26000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), приводит к относительно высокой интенсивности люминесценции, для характеристики которой выбрана величина, аналогичная характеристике яркости люминесценции B в видимом диапазоне:

$$B = \varepsilon \cdot Q_{\text{Yb}}^{\text{ant}} \cdot \frac{\omega}{1-\omega} \cdot \frac{M_{\text{YbLaF}_3}}{M_{\text{ant}}} = 30 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

где $\left[\frac{\omega}{1-\omega} \cdot \frac{M_{\text{YbLaF}_3}}{M_{\text{ant}}} \right]$ – молярная доля лиганда (ant^-) на поверхности частиц, ω – массовая доля лиганда, M_{YbLaF_3} – условная «молярная масса» $\text{Yb}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{F}_3$, M_{ant} – молярная масса лиганда.

Это значение на порядок ниже, чем яркость поверхностно модифицированных фторидов европия, однако, учитывая гораздо более высокую прозрачность тканей для ИК люминесценции, делает $\text{ant}@\text{Yb}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{F}_3$ потенциальным кандидатом в материалы для люминесцентной биовизуализации. В то же время, величина $B = 30 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ заметно уступает таковой для координационных соединений: так, условная «яркость» ИК люминесценции, опубликованная ранее, достигает $500\text{-}600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [313], а для антрацената иттербия-лютеция по данным [140] можно оценить ее как $8600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. В результате в совокупности с тем, что по данным раздела 4.1.1.3.3 лиганд на поверхности наночастиц не оказывает влияния на термочувствительность, фторид иттербия не был в дальнейшем протестирован для термометрии, а большее внимание было уделено именно КС (Раздел 4.2.2.2).

4.1.1.8.2 Люминесцентные свойства $L@Dy_xLa_{1-x}F_3$ и $L@Sm_xGd_{1-x}F_3$

В случае фторидов диспрозия и самария по-прежнему актуальны проблемы низкого поглощения и концентрационного тушения люминесценции – в данном случае из-за большого количества промежуточных энергетических уровней, которые участвуют в безызлучательной передаче энергии между ионами. Из-за коротких расстояний металл-металл в неорганических соединениях эта проблема стоит особенно остро, и в результате эти ионы крайне редко используются для создания люминесцентных материалов. В то же время эти соединения демонстрируют люминесценцию не только в видимом, но и в ИК диапазоне благодаря большому количеству промежуточных уровней, что делает их изучение потенциально перспективным. Для повышения поглощения использовали терефталат-анион, который способствует повышению интенсивности люминесценции за счет мультифотонной релаксации, и феноксибензоат-анион, поскольку квантовый выход феноксибензоата тербия составляет 96% [303].

Для того, чтобы оценить процессы передачи энергии в поверхностно модифицированных наночастицах фторидов самария и диспрозия, а также чтобы изучить проблему концентрационного тушения люминесценции, ранее не изученную литературе, изначально в качестве нелюминесцирующего иона в составе фторидов диспрозия выбирали лантан, который исключительно способствует увеличению расстояния между люминесцирующими ионами и, в отличие от гадолиния, не влияет на эффективность протекающих процессов. Поскольку фториды диспрозия-гадолиния неоднородны в необходимом диапазоне долей диспрозия, переход от лантана к гадолинию в качестве иона-разбавителя осуществляли при изучении только фторидов самария.

В спектре люминесценции DyF_3 наблюдаются типичные полосы люминесценции диспрозия при 480, 570 и 660 нм (Рис. 80а), соответствующие переходам $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 15/2, 13/2$ и $11/2$). В то же время, интенсивность люминесценции немодифицированных наночастиц SmF_3 оказалась ниже предела детектирования. После поверхностного модифицирования интенсивность люминесценции существенно возрастает, что позволило зарегистрировать люминесценцию $tph@SmF_3$ (Рис. 80б), для которого разрешаются полосы люминесценции при 560, 600 и 640 нм. В случае $tph@DyF_3$ после поверхностного модифицирования, кроме заметного увеличения интенсивности люминесценции, можно отметить изменение соотношения полос люминесценции при 480 и 570 нм.

В отличие от соединений европия, для которых изменение интенсивности гиперчувствительного перехода часто используется для оценки симметрии

координационного окружения, для соединений диспрозия, в спектре которого также присутствует гиперчувствительный переход, этот подход практически не используется. Изучение свойств как координационных, так и неорганических соединений диспрозия носит несистематический характер из-за его низкоинтенсивной люминесценции. Гиперчувствительным является электрический дипольный переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (570 нм), который становится менее запрещенным и более интенсивным при снижении симметрии окружения иона. После модифицирования поверхности отношение интенсивностей полос при 570 и 480 нм (I^{570}/I^{480}) возрастает 0.39 до 1.62 из-за того, что переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ становится более разрешенным и более интенсивным, что указывает на понижение симметрии локального окружения Dy^{3+} . Это однозначно указывает на связывание органического лиганда с поверхностью.

Интересно то, что изменение интенсивности гиперчувствительного перехода гораздо существеннее, чем в случае модифицирования EuF_3 , что однозначно указывает на значительный вклад ионов диспрозия на поверхности наночастиц $tph@DyF_3$ в общую интенсивность люминесценции. Это можно объяснить тем, что в отличие от иона европия, ион диспрозия в $tph@DyF_3$ обладает очень коротким временем жизни возбужденного состояния, которое не превышает 10 мкс (Рис. 81б).

Стоит отметить, что вклад ионов с поверхности наночастиц в интенсивность люминесценции в случае $tph@Dy_xLa_{1-x}F_3$ увеличивается по мере уменьшения доли диспрозия (Рис. 80в), что является следствием снижения эффективности передачи энергии $Dy \rightarrow Dy$ с ростом расстояния $Dy...Dy$. Это приводит к резкому увеличению времени жизни возбужденного состояния при уменьшении доли диспрозия в $tph@Dy_xLa_{1-x}F_3$ до $x = 0.1$ (Рис. 81а) за счет уменьшения константы скорости кросс-релаксации k_{cr} :

$$\tau_{obs} = \frac{1}{k_{rad} + k_{nr} + k_{cr}}$$

где k_{rad} — константа скорости излучательной релаксации, k_{nr} — константа скорости безызлучательной релаксации, кроме кросс-релаксации.

В отличие от терефталат-аниона, модифицирование феноксибензоат-анионом не приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции наночастиц $robz@Dy_xLa_{1-x}F_3$ по сравнению с $Dy_xLa_{1-x}F_3$. Даже в сочетании с устранением концентрационного тушения поверхностное модифицирование анионом $robz^-$ не приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции: в спектрах люминесценции не

удается достичь даже достаточного разрешения полос ионной люминесценции диспрозия (Рис. 80б).

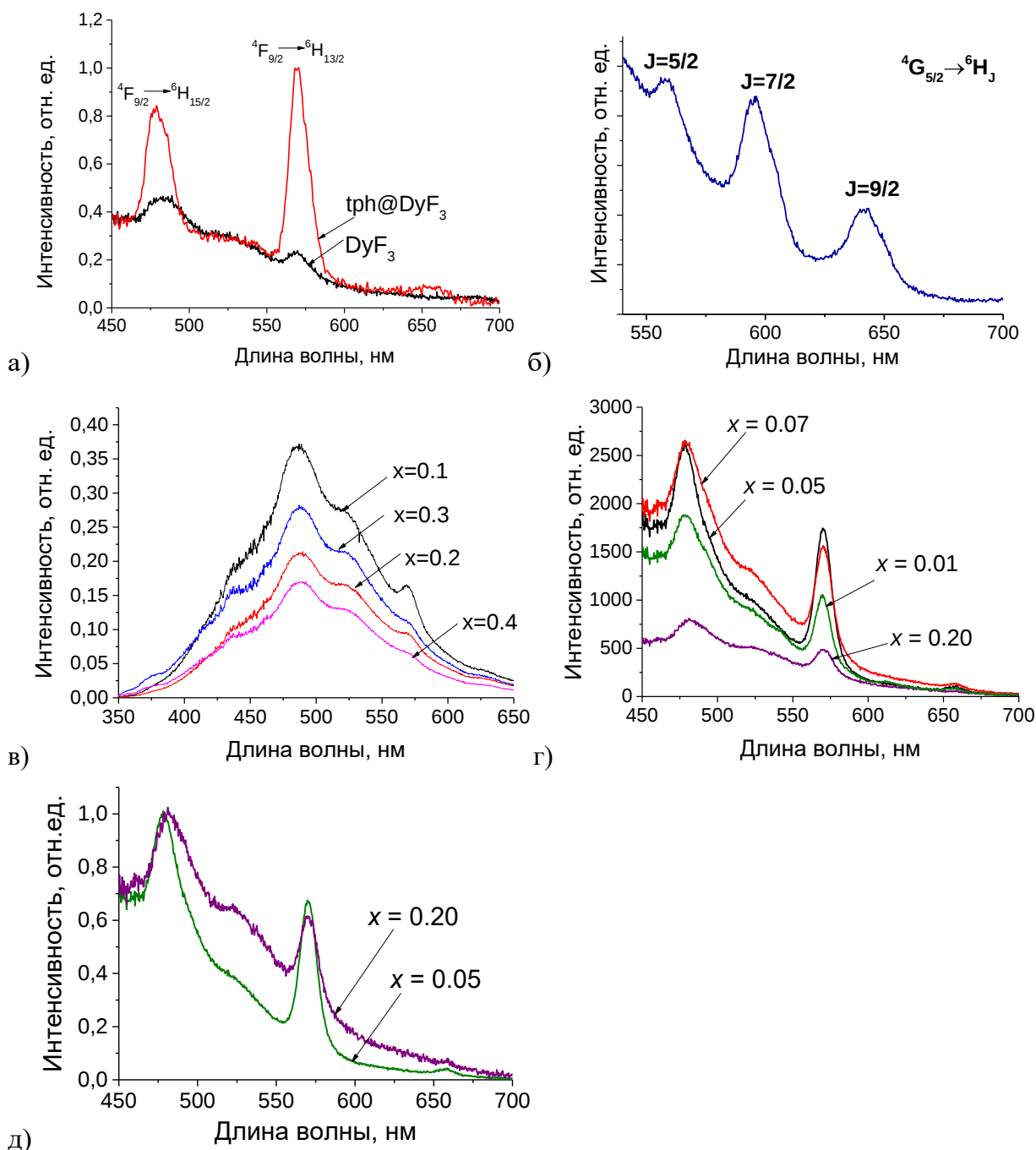


Рис. 80 Спектры люминесценции порошков а) DyF_3 и $tph@DyF_3$; б) $tph@SmF_3$; в) серии $robz@Dy_xLa_{1-x}F_3$; г) серии $tph@Dy_xLa_{1-x}F_3$; д) $tph@Dy_{0.05}La_{0.95}F_3$ и $tph@Dy_{0.2}La_{0.8}F_3$, нормированные на переход $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ (480 нм) ($\lambda_{возб}=337$ нм)

Это свидетельствует о том, что $tph@Dy_xLa_{1-x}F_3$ является еще одним примером реализации мультифотонной релаксации. Именно он был выбран для дальнейших исследований, в том числе соединений самария, поскольку только наличие мультифотонной

релаксации в сочетании с высокой эффективностью сенсбилизации (подробнее см. раздел 4.2.2.1) позволяет достичь заметной люминесценции этих ионов.

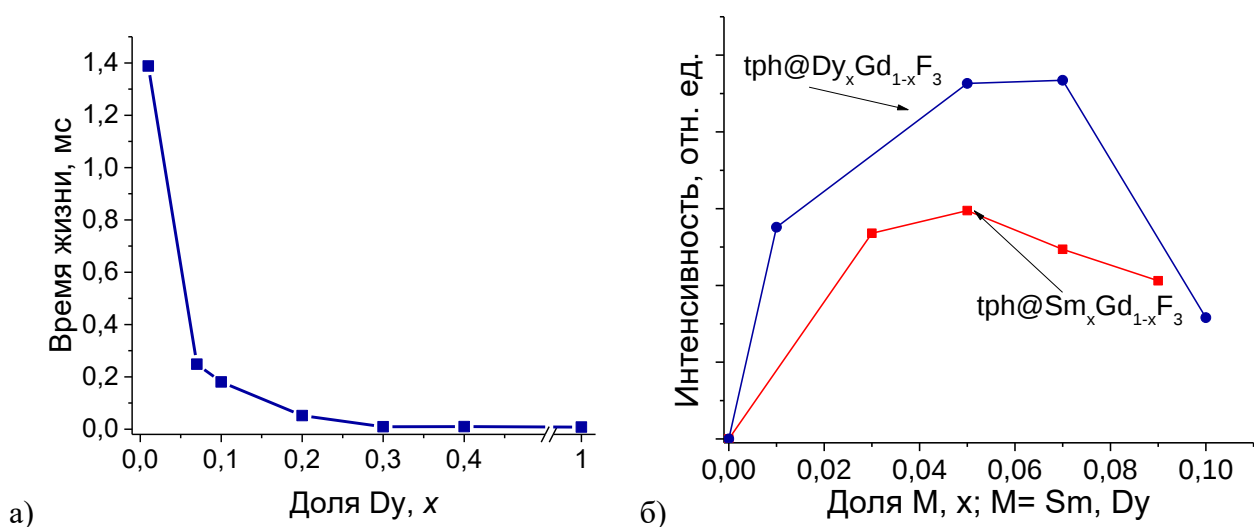


Рис. 81 Зависимость интенсивности люминесценции (1) и времен жизни возбужденного состояния $^4F_{9/2}$ (τ_{obs}), измеренных при переходе $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (570 нм) (2) от доли диспрозия в $tph@Dy_xLa_{1-x}F_3$

Несмотря на мультифотонную релаксацию, кривая концентрационной зависимости интенсивности люминесценции как для $tph@Dy_xLa_{1-x}F_3$, так и для $tph@Sm_xGd_{1-x}F_3$, является типичной кривой с максимумом (Рис. 81б). При маленьких долях люминесцирующего иона ($x < 0.07$ для Dy^{3+} и $x < 0.05$ для Sm^{3+}) низкая интенсивность люминесценции связана с небольшим числом излучающих ионов. При увеличении доли люминесцирующего металла роль концентрационного тушения растет, и наблюдается драматический спад интенсивности люминесценции и времени жизни возбужденного состояния ниже 10 мкс (Рис. 81а,б). Расстояние металл-металл, которому соответствует максимальная интенсивность люминесценции ($tph@Dy_{0.07}La_{0.93}F_3$ и $tph@Sm_{0.05}Gd_{0.95}F_3$), составляет $\sim 25\text{-}30$ Å. Здесь важно отметить, что положение максимума на концентрационной зависимости интенсивности люминесценции зависит именно от концентрации люминесцирующих ионов в элементарной ячейке, а не от природы иона-разбавителя. Близость положения этих максимумов для соединений диспрозия и самария связана и с тем, что они имеют очень похожее расположение энергетических уровней, и, по-видимому, подвержены концентрационному тушению в близкой степени. Таким образом, ионы самария и диспрозия испытывают сильное концентрационное тушение, и в дальнейшем необходимо получать триметаллические фториды $Sm_xDy_yGd_{1-x-y}F_3$, где ион гадолиния будет использоваться для уменьшения концентрации люминесцирующего иона в элементарной ячейке. При этом суммарная доля

люминесцирующих ионов не должна превышать 10%, так как это будет негативно влиять на интенсивность люминесценции.

Наибольшую интенсивность люминесценции в видимом диапазоне среди рассмотренных соединений демонстрирует $\text{tph@Dy}_{0.07}\text{La}_{0.93}\text{F}_3$, для которого был зарегистрирован и спектр ИК люминесценции (Рис. 82). В спектре, зарегистрированном при возбуждении диодным лазером ($\lambda = 375$ нм), хорошо разрешены две полосы, соответствующие переходам диспрозия ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (810 нм) и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ (1000 нм).

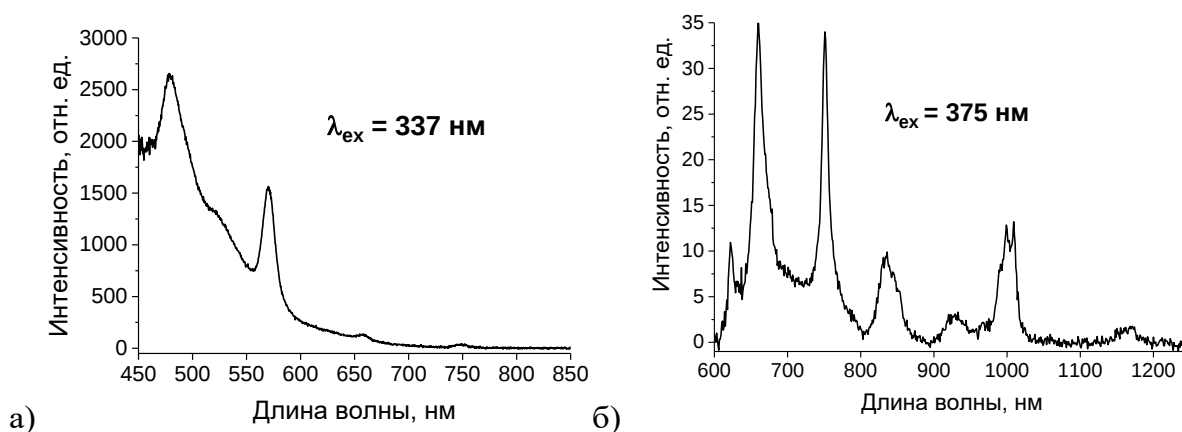


Рис. 82 Спектр люминесценции порошка $\text{tph@Dy}_{0.07}\text{La}_{0.93}\text{F}_3$ а) в видимом диапазоне ($\lambda_{\text{ex}}=337$ нм) и б) ближнем ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}}=375$ нм)

Таким образом, сочетание двух подходов, а именно увеличения расстояния металл-металл и увеличение молярного коэффициента экстинкции, позволяет получать люминесцирующие неорганические наночастицы поверхностно-модифицированных сложных фторидов $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$, $\text{Dy}_y\text{La}_{1-x-y}\text{F}_3$ и $\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$. Однако заметной интенсивностью люминесценции в ближнем ИК-диапазоне обладает только $\text{tph@Dy}_{0.07}\text{La}_{0.93}\text{F}_3$, тогда как ни фториды самария, ни триметаллические фториды, содержащие самарий и диспрозий, заметной ИК люминесценцией не обладают. В этой связи изучение температурной зависимости люминесценции $\text{tph@Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ было проведено в первую очередь для установления фундаментальных особенностей этой системы, тогда как практическая значимость этих объектов для термометрии сомнительна. Кроме того, термометрия была изучена только в видимом диапазоне.

4.1.1.8.3 Температурная зависимость люминесценции $\text{tph@Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$

Перед изучением температурной зависимости люминесценции в триметаллических фторидах $\text{tph@Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ необходимо подобрать такое соотношение металлов

Sm:Dy:Gd, которое, с одной стороны, позволит минимизировать концентрационное тушение, а с другой стороны, обеспечит сохранение переноса энергии между самарием и диспрозием для обеспечения температурной зависимости люминесценции. Кроме того, необходимо добиться сопоставимого соотношения интенсивностей полос люминесценции самария и диспрозия.

Как было показано в предыдущем разделе, максимум интенсивности люминесценции самария и диспрозия в биметаллических фторидах приходится на долю $x, y = 0.05-0.07$ люминесцирующего иона. Исходя из этого, долю нелюминесцирующего иона Gd^{3+} в составе триметаллического иона варьировали в диапазоне $(1-x-y)=0.88-0.95$. Для выбора оптимальной доли гадолиния изначально были синтезированы соединения с различной долей гадолиния и одинаковым соотношением Sm:Dy=1:1 (Рис. 83). Оказалось, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладал образец $tph@Sm_{0.025}Dy_{0.025}Gd_{0.95}F_3$ с долей гадолиния $(1-x-y) = 0.95$, однако в его спектре люминесценции наблюдались только полосы люминесценции иона диспрозия при 480, 570, 660 и 750 нм ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$, $J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2$); люминесценции самария, за исключением небольшого плеча в области 600 нм, не наблюдалось. С одной стороны, это связано с большей интенсивностью люминесценции диспрозия, известной из литературы [302,309] и подтверждаемой данными предыдущей главы: так, DyF_3 , в отличие от SmF_3 , демонстрирует детектируемую люминесценцию даже без поверхностного модифицирования органическим лигандом.

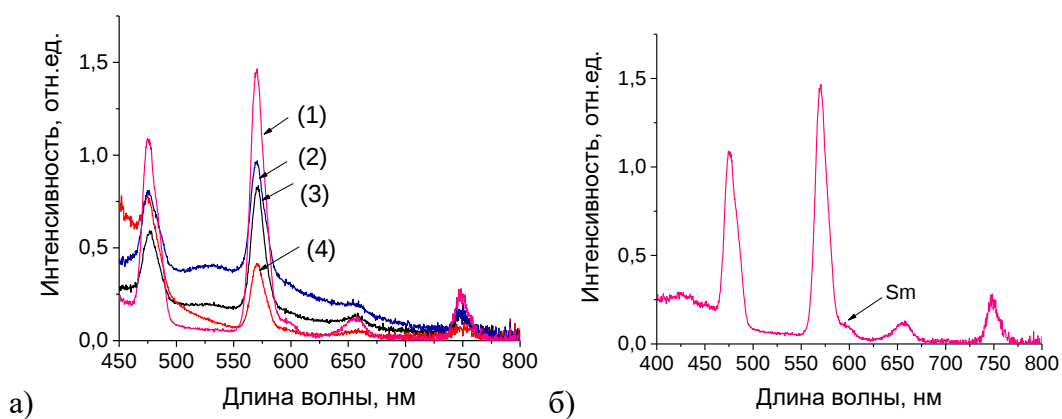


Рис. 83 Спектры люминесценции порошков а) (1) – $tph@Sm_{0.025}Dy_{0.025}Gd_{0.95}F_3$, (2) – $tph@Sm_{0.06}Dy_{0.06}Gd_{0.88}F_3$, (3) – $tph@Sm_{0.04}Dy_{0.04}Gd_{0.92}F_3$, (4) – $tph@Sm_{0.05}Dy_{0.05}Gd_{0.90}F_3$; б) $tph@Sm_{0.025}Dy_{0.025}Gd_{0.95}F_3$ ($\lambda_{возб}=337$ нм)

С другой стороны, ионы Sm^{3+} и Dy^{3+} обладают большим количеством промежуточных энергетических уровней, которые очень близки по энергии. Помимо концентрационного тушения в результате переноса энергии между одноименными ионами, это может приводить

к эффективной безызлучательной передаче энергии между ионами самария и диспрозия по механизму кросс-релаксации и уменьшению интенсивности люминесценции самария в такой гетерометаллической системе. Очевидно, что при подборе соотношения Sm:Dy в $\text{tph@Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ необходимо увеличивать долю самария. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана доля гадолиния 0.95, а соотношение самария и диспрозия варьировали.

Повышение соотношения [Sm]:[Dy] до 4:1 действительно привело к заметному росту полосы люминесценции Sm^{3+} при 600 нм (Рис. 84). Тем не менее, при понижении температуры до 77 К заметного изменения соотношения полос люминесценции самария и диспрозия ($\text{LIR} = \frac{I_{570}}{I_{595}}$) не происходило, и средняя температурная чувствительность, рассчитанная по формуле (22), составляет лишь 0.12% K⁻¹.

$$S_{\text{av}} = \left[\frac{\text{LIR}^{77} - \text{LIR}^{293}}{\Delta T} \right] / \left[\frac{\text{LIR}^{77} + \text{LIR}^{293}}{2} \right] \times 100\% (\% \cdot \text{K}^{-1}) \quad (22)$$

Скорее всего, такое низкое значение средней чувствительности связано с тем, что расстояние d(Sm...Dy), достаточно маленькое для кросс-релаксации и тушения люминесценции, остается слишком большим для температурной зависимости люминесценции. Действительно, незначительное уменьшение доли Gd^{3+} вместе с повышением доли самария позволило повысить среднюю температурную чувствительность до 0.4 %K⁻¹ и 0.52 %K⁻¹ для $\text{tph@Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.94}\text{F}_3$ и $\text{tph@Sm}_{0.06}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.93}\text{F}_3$, соответственно. При этом важно отметить, что при соотношении Sm:Dy=6:1 разрешение полосы люминесценции диспрозия при 570 нм заметно падает, а интенсивность полосы при 640 нм возрастает по сравнению с $\text{tph@Sm}_{0.04}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.95}\text{F}_3$ и $\text{tph@Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.94}\text{F}_3$ (Рис. 84). Этот факт учитывался при расчете температурной чувствительности, и соотношение полос LIR рассчитывалось в этом случае как отношение I(650)/I(595).

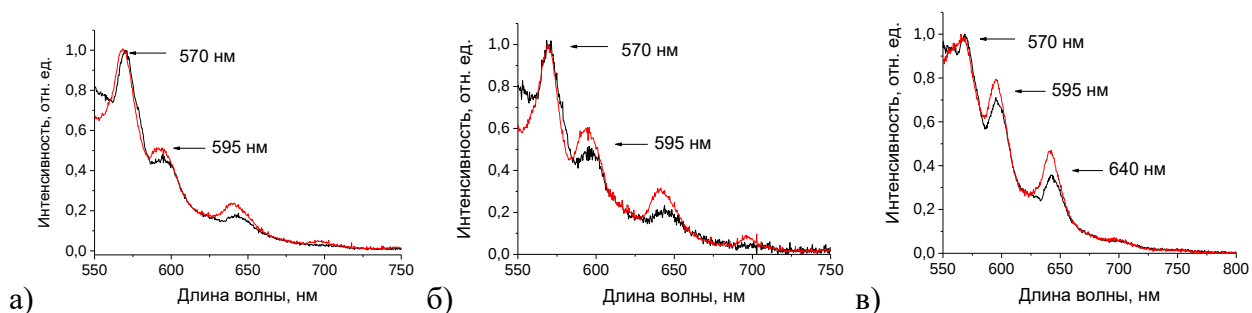


Рис. 84 Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}}=337$ нм) при 77 К (черные) и 293 К (красные) для а) $\text{tph@Sm}_{0.04}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.95}\text{F}_3$, б) $\text{tph@Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.94}\text{F}_3$ и в) $\text{tph@Sm}_{0.06}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.93}\text{F}_3$, нормированные на интенсивность полосы люминесценции диспрозия 570 нм

Для соединений $\text{tph@Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.94}\text{F}_3$ и $\text{tph@Sm}_{0.06}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.93}\text{F}_3$ с достаточно высокой средней чувствительностью была подробно изучена температурная зависимость люминесценции при повышении температур, в том числе в физиологическом диапазоне. Несмотря на то, что у наночастиц на поверхности есть сорбированная вода, по данным ТГА (Рис. 78б), её удаление начинается после 70 °С, что позволяет нам провести изучение температурной чувствительности в порошке при повышении температуры до этого значения.

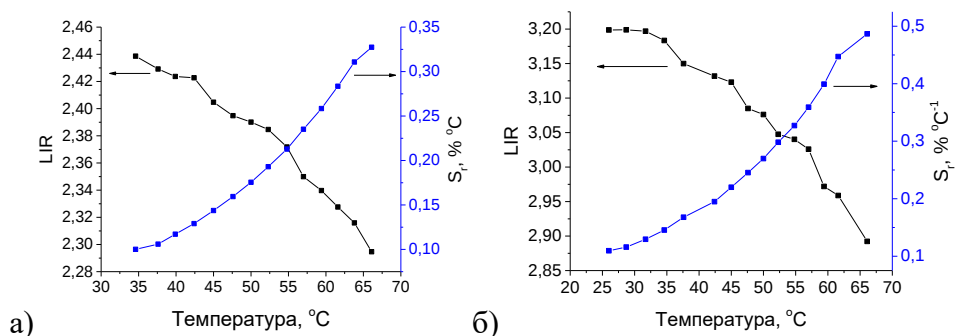


Рис. 85 Температурная зависимость люминесценции порошка наночастиц а) $\text{tph@Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.94}\text{F}_3$ и б) $\text{tph@Sm}_{0.06}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.93}\text{F}_3$

Выбранные соединения обладают довольно заметной температурной чувствительностью при повышении температуры, в том числе и в физиологическом диапазоне (Рис. 85). Максимальная чувствительность для $\text{tph@Sm}_{0.05}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.94}\text{F}_3$ и $\text{tph@Sm}_{0.06}\text{Dy}_{0.01}\text{Gd}_{0.93}\text{F}_3$ составила 0.32 и 0.50 % °С⁻¹, соответственно, и 0.12% °С⁻¹ и 0.17% °С⁻¹ при 40 °С. Несмотря на то, что эти значения в два раза ниже, чем полученные для схожей системы на основе ионов тербия и европия, это первый пример материала с температурно-зависимой люминесценцией на основе гетерометаллических соединений диспрозия-самария.

Тем не менее, низкая интенсивность люминесценции и разрешение полос люминесценции, на основе которых производится расчет температуры, не оставляет надежд на практическое использование таких соединений. Кроме того, ожидаемое преимущество ионов самария и диспрозия в виде люминесценции в ИК диапазоне не оправдалось, так как интенсивность их люминесценции в этой области оказалась ниже предела обнаружения. С другой стороны, наличие температурной зависимости люминесценции в $\text{tph@Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ дает основания полагать, что в гетерометаллических координационных соединениях на основе ионов самария и диспрозия, для которых интенсивность люминесценции в любом случае будет выше, также будет наблюдаться температурная зависимость люминесценции.

В конце важно отметить, что использованные подходы к увеличению интенсивности люминесценции наночастиц фторидов лантанидов — не только поверхностное

модифицирование органическим лигандом, но и осмысленное изменение соотношения ионов лантанидов, оказались в этих системах действенными. Тем не менее, невысокие значения яркости люминесценции и температурной чувствительности люминесценции являются следствием особенностей электронного строения, а также процессов переноса энергии и тушения для выбранных элементов.

4.2 Получение КС с температурно-зависимой люминесценцией

Как было показано в предыдущем разделе, в случае, когда лиганд остается не вовлечённым в температурно-зависимые процессы, температурная чувствительность остается невысокой. Кроме того, низкая интенсивность люминесценции неорганических частиц затрудняет их практическое использование и невеличивает их преимущество в виде нетоксичности и простоты перевода в растворимую форму.

В данном разделе рассматривается получение гетерометаллических координационных соединений лантанидов с температурно-зависимой люминесценцией в видимом и ИК диапазоне. В качестве пары люминесцирующих ионов для видимого диапазона были использованы ионы европия и тербия. Для ИК диапазона были выбраны и классические ИК излучатели (пара Nd-Yb), и уже предложенные в предыдущем разделе ионы самария и диспрозия.

В случае видимого диапазона для сенсibilизации люминесценции были выбраны известные ранее лиганды-сенсibilизаторы ионов тербия и европия. В случае же ИК излучателей необходимо было также (i) подобрать эффективный лиганд-сенсibilизатор и (ii) изучить процессы концентрационного тушения, которые в большей степени характерны именно для ИК люминофоров.

В данной части работы внимание будет уделено не только получению высокой температурной чувствительности, но и повышению квантового выхода и яркости люминесценции за счет подбора эффективного лиганда и оптимизации процессов тушения.

4.2.1 Получение КС с температурно-зависимой видимой люминесценцией

Температурная зависимость люминесценции, смысл которой в изменении скорости обратной передачи энергии, например, с европия на тербий, при изменении температуры, может быть описана с помощью классической модели Мотта-Зейца [314,315], которая рассматривает конкуренцию между излучательным переходом и безызлучательным обратным переносом энергии. В нашей группе ранее было показано [270], что для трехуровневой системы, примером которой и являются биметаллические соединения тербия-европия, температурная чувствительность ограничена значением $\frac{E_a}{kT^2}$, где E_a – энергия активации, которая соответствует энергетическому зазору между возбужденными

состояниями (3200 см^{-1} для тербия и европия), k – константа Больцмана, T – температура. Таким образом, максимальная чувствительность для системы, в которой температурная зависимость люминесценции определяется в основном температурно активированным процессом обратной передачи энергии с иона европия на ион тербия, ограничена $\sim 5\% \text{ K}^{-1}$ в физиологическом диапазоне (313 K). Мы предположили, что обойти это фундаментальное ограничение возможно, если работа таких термометров будет основана не только на обратном переносе, но и на каком-нибудь ином процессе, температурная зависимость которого будет различна для ионов тербия и европия. Тогда при изменении температуры относительная интенсивность европия будет снижаться относительно интенсивности тербия не только за счет обратного переноса энергии, но и за счет этого процесса. Благодаря меньшей энергии зазора между возбужденным и основным состоянием у иона европия, по сравнению с ионом тербия, процессы тушения для него происходят действительно более эффективно. Например, при расчете количества внутрисферных молекул воды в КС с использованием эмпирического уравнения $n = A \cdot (\frac{1}{\tau_{H_2O}} - \frac{1}{\tau_{D_2O}})$ значение коэффициента A в случае КС европия меньше ($A=1.05$), чем в случае КС тербия ($A=4.2$). Кроме того, квантовые выходы КС тербия часто достигают 100%, несмотря на наличие координированных молекул воды в составе комплекса. В случае европия тушение, в том числе ОН-колебаниями, происходит намного эффективнее и не позволяет достичь $PLQY=100\%$. Эту фундаментальную особенность, как будет показано в разделе 4.3, мы использовали и для создания эффективных сенсоров для определения примеси воды.

Приведенные примеры подталкивают к тому, чтобы в качестве дополнительного процесса использовать именно тушение ОН-колебаниями, например, за счет ОН-групп в составе лиганда. В качестве такого лиганда в данной части работы будет использован гидроксibenзоат-анион. Известно, что бензоат-анион является эффективным сенситизатором люминесценции ионов тербия и европия [316], а собственно гидроксibenзоат-анион известен как эффективный сенситизатор ионной люминесценции тербия, тогда как гидроксibenзоаты европия не обладают люминесценцией [67]. Мы предположили, что образование гетерометаллических КС может привести и к возникновению люминесценции европия, однако заранее неочевидно, насколько эффективной она будет. Кроме того, неочевидно и то, от введения ОН-группы в какое положение будет наблюдаться наибольший эффект температурной зависимости люминесценции гетерометаллических комплексов, поэтому будут проанализированы люминесцентные свойства систем с различным положением заместителя в бензольном

кольце, и для всех них будет изучена возможность преодолеть фундаментальный барьер температурной чувствительности $5\% \text{ K}^{-1}$ в физиологическом диапазоне.

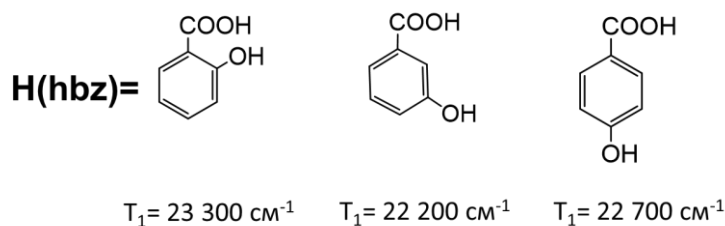


Рис. 86 Структурные формулы выбранных лигандов

4.2.1.1 Синтез и характеристика гетерометаллических гидроксибензоатов тербия-европия

Моно- и гетерометаллические водорастворимые гидроксибензоаты $\text{Tb(hbz)}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Eu(hbz)}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ (hbz = гидроксибензоат-анион) были синтезированы из свежеприготовленных гидроксидов лантанидов и гидроксибензойных кислот с различным положением гидроксильной группы (орто- ($\text{H}(2\text{-hbz})$), мета- ($\text{H}(3\text{-hbz})$) и пара- ($\text{H}(4\text{-hbz})$) гидроксibenзойных кислот) по реакциям (8-9) в воде. Полученные продукты были проанализировали по совокупности данных РФА, ТГА с масс-спектрометрией выделяющихся газов, и ИК-спектроскопии, а также РСМА и ИСП-МС для гетерометаллических соединений для установления соотношения металлов.

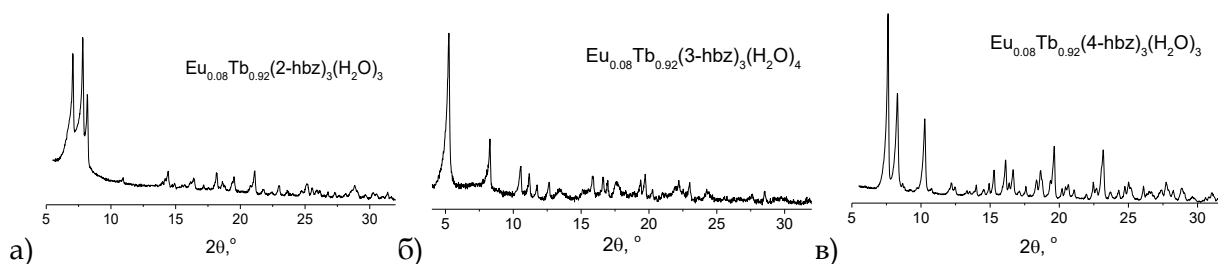
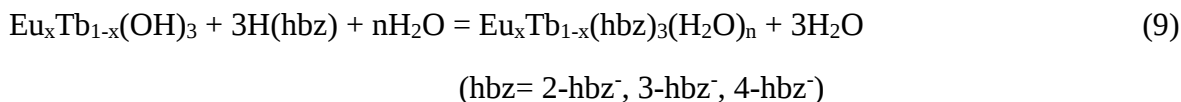
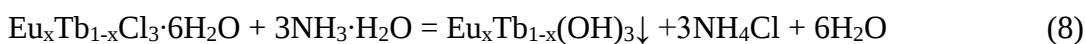


Рис. 87 Дифрактограммы для а) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(2\text{-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, б) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(3\text{-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и в) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(4\text{-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$

По данным РФА (Рис. 87) комплексы оказались кристаллическими веществами, дифрактограммы которых совпадали с дифрактограммами соответствующих комплексов, полученных ранее [67,317]. Проведенное индицирование дифрактограмм показало отсутствие сверхструктуры, что свидетельствует об отсутствии упорядочения катионов. По

данным РСМА и ИСП-МС было доказано, что соотношение металлов соответствует заложенному. Также по данным РСМА картирования было показано, что в соединении катионы лантанидов распределяются равномерно (Рис. 88).

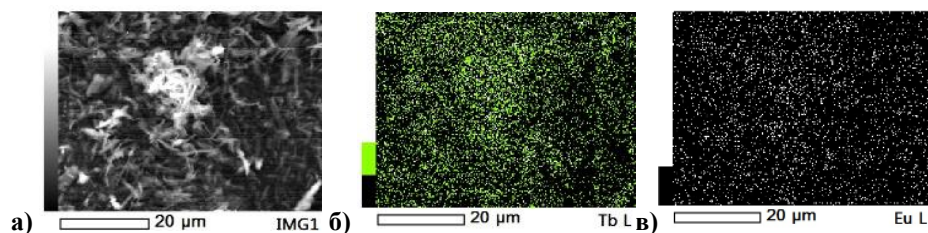


Рис. 88 а) Микрофотография СЭМ $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$; распределение ионов б) тербия и в) европия

По данным ИК-спектроскопии (Рис. 89) в спектрах комплексов лантанидов наблюдается небольшое смещение полос, в частности полосы COO^- в области около 1600 cm^{-1} , по сравнению со спектрами соответствующих кислот $\text{H}(\text{hbz})$, что указывает на депротонирование в процессе образования комплекса.

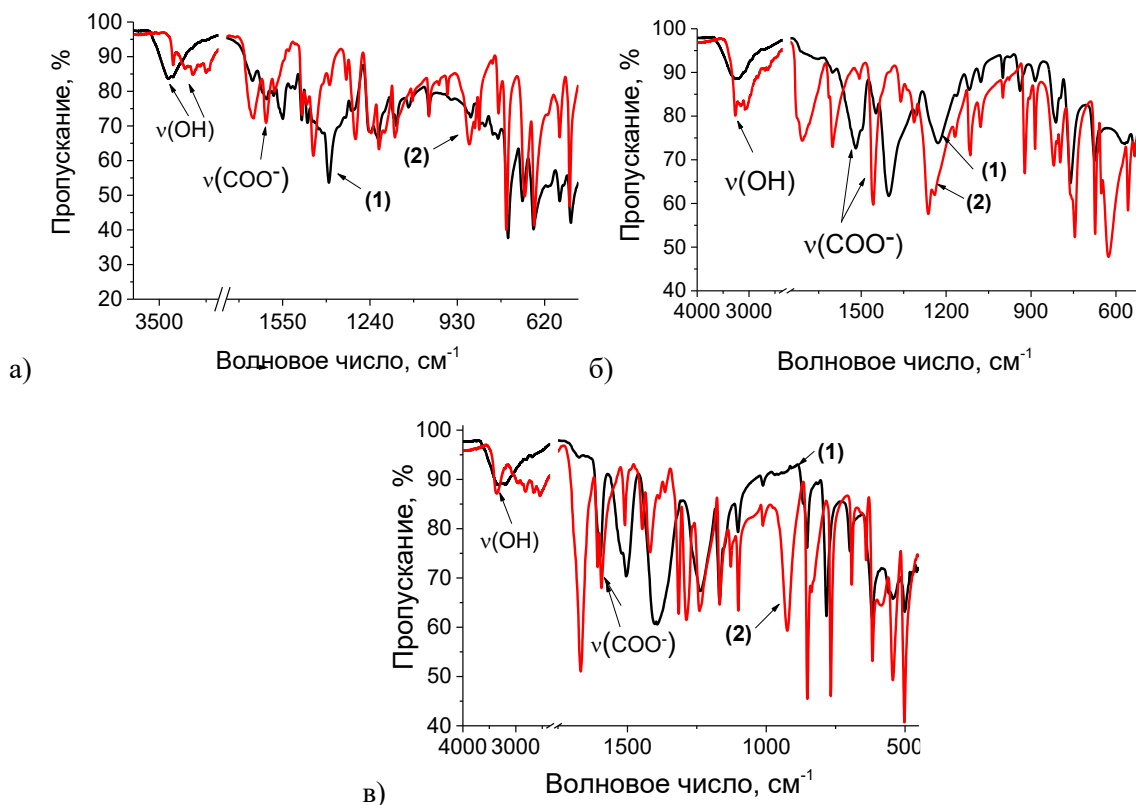


Рис. 89 Сравнение ИК спектров гетерометаллических КС тербия –европия с гидроксibenзойными кислотами а) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, б) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и в) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, ИК-спектры комплексов показаны черным и отмечены как (1), а ИК-спектры кислот – красным и отмечены как (2)

По данным ТГА (Рис. 90) с масс-спектрометрией отходящих газов действительно образуются гидраты: в соответствии с максимумом на кривой ионного тока при $M/z = 18$

(соответствует H_2O) первый этап потери массы – это удаление молекулы воды ($50\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$). Следующая стадия потери массы отвечает разложению органического лиганда, о чем можно судить по максимумам на кривой ионных токов при $M/z = 18$ (H_2O) и $M/z = 44$ (CO_2). Совпадение экспериментальной величины потери массы с рассчитанной для удаления трех или четырех молекул воды доказывает образование гидратов $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

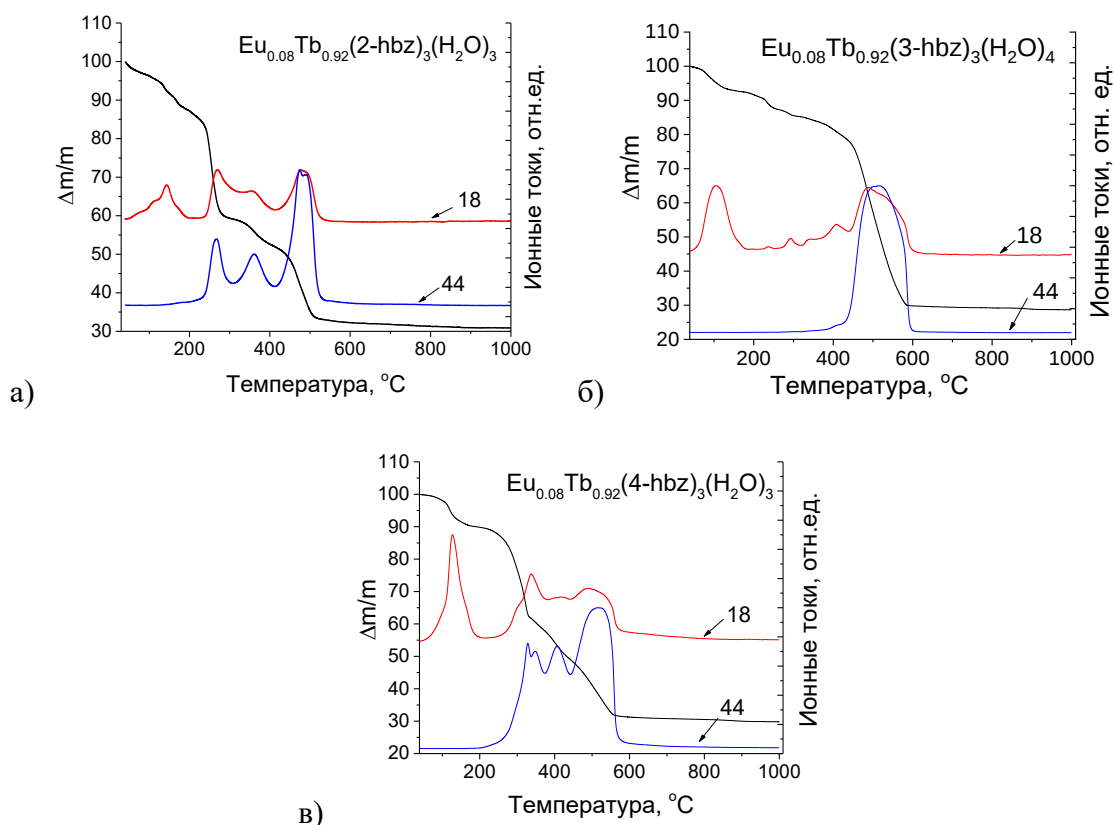


Рис. 90 Данные ТГА и масс-спектрометрии $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{hbz} = \text{a) 2-hbz, б) 3-hbz и в) 4-hbz}$.

Ионные токи – красный ($M/z = 18$) и синий ($M/z = 44$)

Для гетерометаллических комплексов соотношение металлов соответствовало теоретическому, что подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Табл. 5).

Табл. 5 Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (РСМА) для $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$

Образец	Доля Eu по результатам РСМА, %	Доля Tb по результатам РСМА, %	Факт. молярная доля Eu, %
$\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	0.15	1.8	7.7
$\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$	0.2	2.5	7.4
$\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	0.2	2.4	7.7

4.2.1.2 Люминесцентные свойства и температурная зависимость люминесценции гетерометаллических комплексов тербия-европия с гидроксibenзойными кислотами

Исследование люминесценции порошков монометаллических комплексов тербия $\text{Tb}(\text{hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ показало, что все комплексы продемонстрировали ионную люминесценцию с высокими квантовыми выходами: 100%, 84% и 61% для $\text{Tb}(2\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Tb}(3\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Tb}(4\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, соответственно (Рис. 91а, Табл. 6). В то же время, комплексы европия $\text{Eu}(\text{hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ вообще не демонстрировали люминесценцию (Рис. 91б). Отсутствие люминесценции КС европия с анионами выбранных кислот ранее было известно из литературы [67], однако причины этого не обсуждались и впервые изучены в нашей работе. Такое поведение может быть связано с двумя факторами: а) неэффективной сенсibilизацией люминесценции европия из-за положения триплетных уровней лигандов относительно резонансных уровней европия и б) эффективным тушением люминесценции, в первую очередь за счет ОН-колебаний.

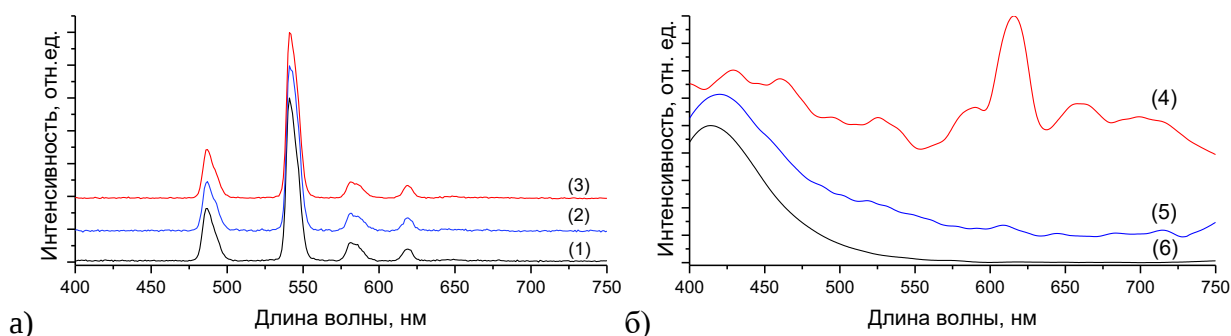


Рис. 91 Нормированные спектры люминесценции а) (1) $\text{Tb}(3\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, (2) $\text{Tb}(4\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, (3) $\text{Tb}(2\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, б) (4) $\text{Eu}(3\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, (5) $\text{Eu}(4\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, (6) $\text{Eu}(2\text{-hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\lambda_{\text{ex}}=280$ нм)

Таким образом, получение гетерометаллических комплексов также представляет и фундаментальный интерес, поскольку изучение их люминесцентных свойств позволит выявить, какая из причин доминирует в случае каждого лиганда. Таким образом, если решающую роль играет неэффективная сенсibilизация, то введение тербия в комплекс европия должно привести к появлению люминесценции европия из-за эффективного двуступенчатого процесса переноса энергии $\text{hzb} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$. В противном случае, если тушение за счет ОН-колебаний является основной причиной, люминесценция европия в гетерометаллических комплексах также будет отсутствовать.

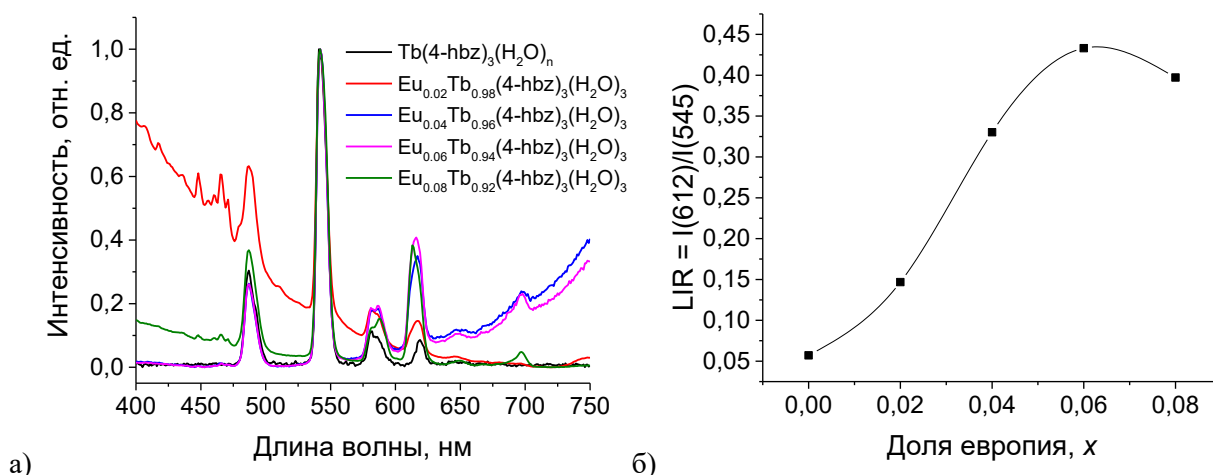


Рис. 92 а) Нормированные спектры люминесценции $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ($x = 0$ (черный), 0.02 (красный), 0.04 (синий), 0.06 (розовый) и 0.08 (зеленый)), б) соотношение интенсивностей полос люминесценции тербия (545 нм) и европия (612 нм) от доли европия

При наложении спектров люминесценции монометаллических комплексов тербия с соответствующими лигандами на спектры гетерометаллических КС тербия-европия (Рис. 93а-в) в ряде случаев видно появление полос люминесценции европия, как мы и ожидали. Интенсивность полосы люминесценции европия при 612 нм, соответствующая переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, увеличилась примерно в 5 раз в комплексе с 4-гидроксibenзойной кислотой и примерно в 3 раза в комплексе с 3-гидроксibenзойной кислотой, в то время как в комплексе с 2-гидроксibenзойной кислотой люминесценции европия не наблюдается.

Анализ фотофизических свойств биметаллических КС с выбранными лигандами, содержащими 8% европия, показал, что в случае 3- и 4-гидроксibenзоатов люминесценция иона европия проявляется с разной эффективностью. Тем не менее, в случае $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ люминесценции европия не наблюдалось, при этом общий квантовый выход при введении $x = 0.08$ европия уменьшается вдвое со 100% до 50% (Рис. 93а), и с дальнейшим ростом доли европия стремительно падает до 0%, что указывает на эффективность переноса $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$. Действительно, эффективность передачи энергии $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$, рассчитанная на основе данных о временах жизни возбужденного состояния по формуле (23), составляет 60%:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_0} \quad (23),$$

где τ_{obs} и τ_0 времена жизни возбужденного состояния тербия в присутствии и отсутствии акцептора (иона европия) соответственно. Это означает, что в 2-гидроксibenзоата тушение люминесценции европия гидроксогруппами является лимитирующим фактором.

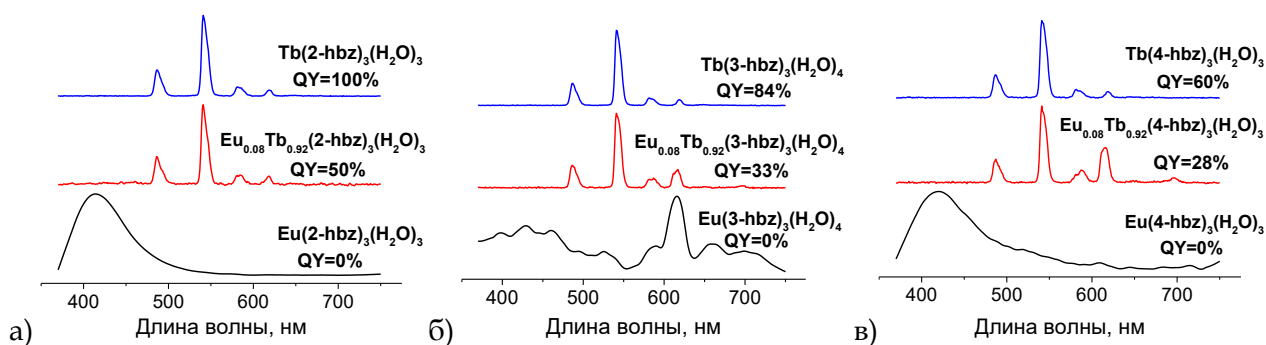


Рис. 93 Спектры люминесценции порошков: $\text{Eu}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ – черный график, $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ – красный график и $\text{Tb}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ – синий график, где а) 2-hbz, б) 3-hbz, в) 4-hbz ($\lambda_{\text{ex}}=280$ нм)

В то же время для $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ (3-hbz и 4-hbz), несмотря на более низкую эффективность передачи энергии $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ (14% для 3-hbz и 20% для 4-hbz), и в спектрах гетерометаллических комплексов $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ наблюдаются заметные полосы люминесценции европия $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_J$, где $J = 1, 2$ при 590 и 612 нм (Рис. 93б, в).

Для дальнейшего анализа важно было отдельно рассчитать вклад люминесценции каждого иона – тербия и европия – в общий квантовый выход (Табл. 6 и Рис. 94а), для чего нормированный спектр монометаллического комплекса тербия (2) вычитали из нормированного спектра люминесценции гетерометаллического комплекса (1), а затем определяли соотношение интегральных интенсивностей спектров, полученных вычитанием (3) и биметаллического комплекса (1). Затем, умножив это значение на общий квантовый выход, был определен вклад европия в общий квантовый выход (Рис. 94б).

Квантовый выход люминесценции европия в биметаллических комплексах $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ достигает 11% и 6%, тогда как квантовый выход люминесценции монометаллических комплексов $\text{Eu}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Eu}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ составил 0%. Ранее уже встречались примеры, когда введение тербия в люминесцентный комплекс европия увеличивает квантовый выход европия [104], но это первый пример, когда введение тербия в нелюминесцирующий комплекс европия позволяет получить люминесценцию европия и увеличить его квантовый выход с 0% до 11%.

В то же время даже с такой небольшой долей европия квантовый выход тербия уменьшается в 4 раза в случае 3-гидроксibenзоата и в 3 раза в случае 4-гидроксibenзоата, что дополнительно подтверждает эффективный перенос через ион тербия. Анализ времен жизни возбужденного состояния и спектров возбуждения также подтверждает этот факт. Время жизни возбужденного состояния тербия уменьшается с 1.24 мс до 0.36 мс в случае 3-

гидроксibenзоата и с 0.9 мс до 0.7 мс в случае 4-гидроксibenзоата, причем скорость переноса Tb → Eu выше в случае 3-гидроксibenзоата ($k = 1.97 \text{ мс}^{-1}$), чем в случае 2- ($k = 1.48 \text{ мс}^{-1}$) и 4-гидроксibenзоата ($k = 0.32 \text{ мс}^{-1}$). Время жизни европия в биметаллических КС составляет 1.03 мс и 0.7 мс, соответственно.

Табл. 6 Квантовый выход и время жизни КС $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{h bz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$

$\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{h bz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$		Полный квантовый выход PLQY, %	PLQY (Tb), %	PLQY (Eu), %	τ_{rad} (на 545 нм), мс	τ_{rad} (на 613 нм), мс
Анион	Доля Eu, %					
2-hbz ⁻	0	100	100	0	1.04	-
	8	48.6	48.6	0	0.41	0
	10	2.5	2.5	0	-	0
	20	0	0	0	0	0
	100	0	0	0	-	-
3-hbz ⁻	0	83.98	83.98	0	1.24	-
	8	32.54	21.13	11.41	1.16	1.03
	10	31.17	18.16	13.01	1.07	0.99
	20	22.01	5.71	16.30	0.66	0.72
	30	40.69	6.64	34.05	0.65	0.78
	40	40.93	5.09	35.84	0.68	0.70
	50	84.25	7.22	77.03	0.64	0.62
	100	0	0	0	-	0.51
4-hbz ⁻	0	61.4	61.4	0	0.89	-
	8	28.44	22.67	5.77	0.71	0.68
	100	0	0	0	-	-

Спектры возбуждения биметаллических комплексов $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{h bz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ регистрировали на наиболее интенсивных полосах люминесценции тербия и европия (при 545 нм и 612 нм, соответственно). Спектры, зарегистрированные на обеих длинах волн, содержат интенсивные широкие полосы возбуждения через лиганд и, в некоторых случаях, низкоинтенсивные узкие полосы возбуждения через металл (Рис. S6) [30]. В спектрах возбуждения гидроксibenзоатов тербия-европия $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{h bz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ при 545 нм (наиболее интенсивная полоса тербия в спектре излучения) полоса европия отсутствует, что доказывает, что обратного переноса с европия на тербий при комнатной температуре нет; это характерно для всех комплексов тербия-европия с гидроксibenзойными кислотами. В спектрах возбуждения $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-h bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-h bz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ при 612 нм, помимо интенсивной полосы возбуждения через лиганд, присутствуют также

низкоинтенсивные полосы возбуждения через ион европия ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (390 нм), а также тербия ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$, ${}^5L_{10}$ и 5G_6 (350–380 нм), причем интенсивности полос тербия и европия сравнимы. Наличие полос поглощения ионов тербия в спектре, зарегистрированном на длине волны люминесценции европия, дополнительно подтверждает наличие переноса Tb $\rightarrow$ Eu.

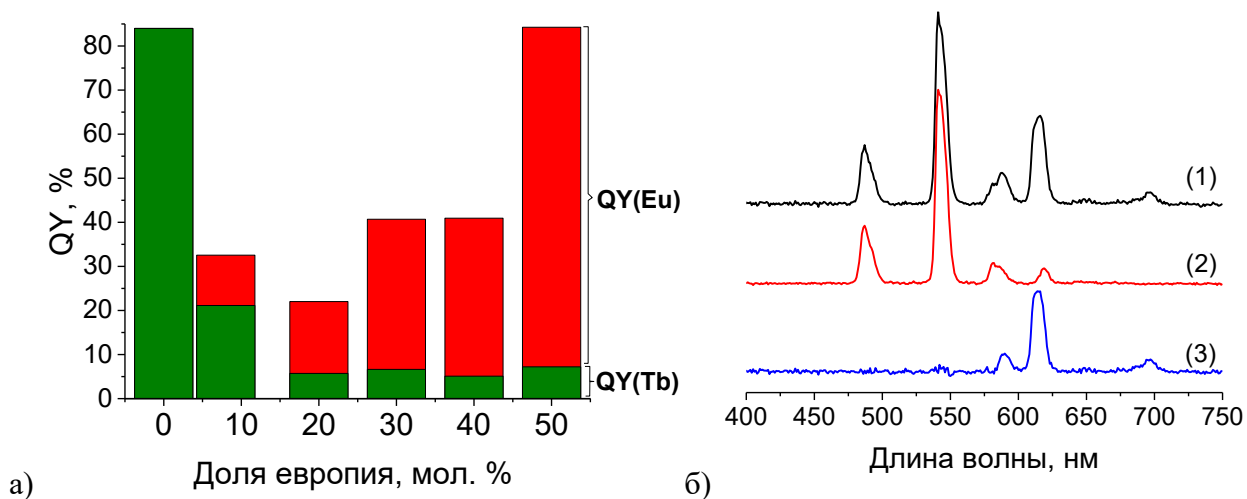


Рис. 94 а) Зависимость общего квантового выхода от мольной доли европия, представленная в виде наложения PLQY (Eu) (красные столбцы) на PLQY (Tb) (зеленые столбцы), и **б)** нормированные спектры люминесценции $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ – черная линия (1), $\text{Tb}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ – красная линия и разница между спектрами (1) и (2), соответствующая вкладу люминесценции европия

Таким образом, на люминесценцию гетерометаллического комплекса в большей степени влияет тушение люминесценции иона европия ОН-группами лиганда в случае 2-гидроксибензоата, эффективная сенсбилизация люминесценции иона европия через ион тербия – для 4-гидроксибензоата, и оба фактора играют роль для 3-гидроксибензоата. Такой разный эффект этих структурно похожих лигандов связан с положением группы -ОН в бензольном кольце ароматической кислоты: чем ближе он к иону лантанида, тем больше он гасит люминесценцию.

С практической точки зрения важно, чтобы как для 3-, так и для 4-гидроксибензоатов полосы люминесценции обоих ионов можно было зарегистрировать в спектрах гетерометаллических комплексов, что важно при создании термометров. Вопрос заключается в том, можно ли увеличить интенсивность полосы европия до интенсивности, соразмерной интенсивности полосы люминесценции иона тербия, чтобы можно было рассчитать и впоследствии измерить температурную чувствительность с высокой точностью. В комплексе с 4-гидроксибензоат-анионом такое значение отношения интенсивностей полос люминесценции тербия и европия было достигнуто уже при $x=0.08$ европия. В случае комплекса с 3-гидроксибензойной кислотой для получения оптимального соотношения

полос люминесценции ионов европия и тербия необходимо было нарастить долю европия, для чего была синтезирована серию $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, где мольная доля европия варьировалась от 0.1 до 0.5.

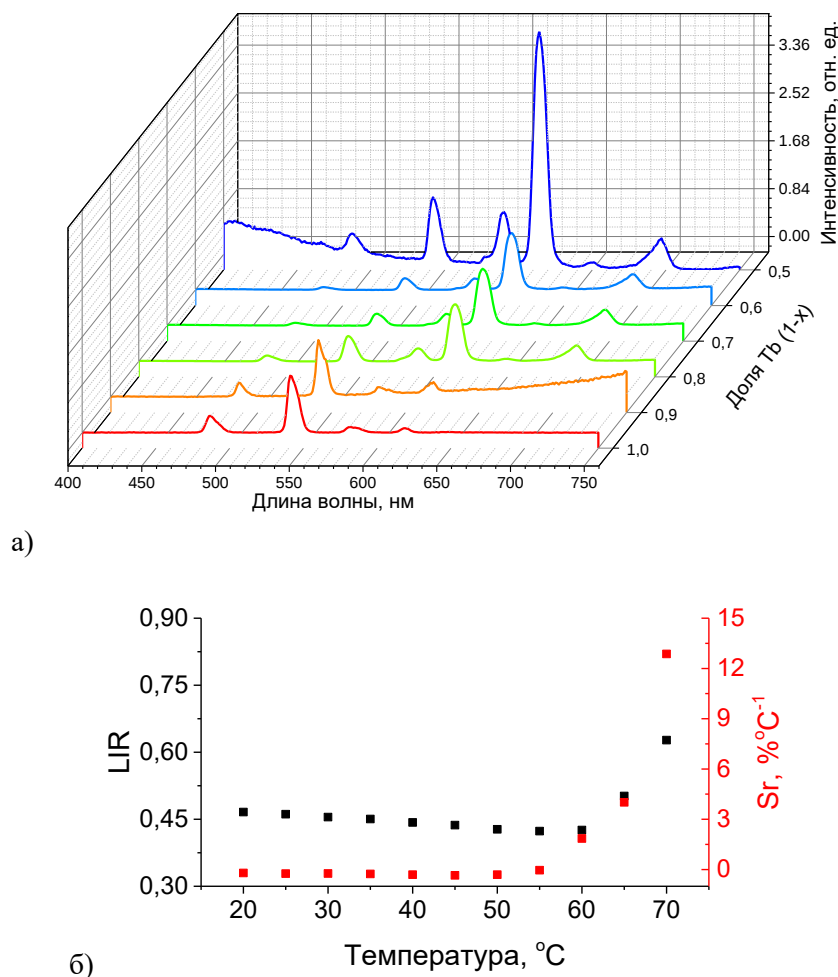


Рис. 95 Спектры люминесценции $\text{Tb}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Eu}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Eu}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\lambda_{\text{ex}}=280$ нм); б) Температурная чувствительность для $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

С увеличением мольной доли европия в комплексах $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ соотношение полос люминесценции тербия и европия увеличивается с ростом доли европия с 0.1 до 0.2, а затем перестает изменяться с дальнейшим увеличением доли европия (Рис. 95а). При этом квантовый выход тербия уменьшается с 84% в монометаллическом комплексе до 6% в биметаллическом комплексе с мольной долей европия $x=0.2$ и остается практически неизменным при дальнейшем увеличении доли европия. В этом случае квантовый выход европия увеличивается с увеличением доли европия в комплексе. Когда мольная доля европия равна 50%, квантовый выход остается равным 84%, а квантовый выход европия

достигает 77% за счет возрастания эффективности его люминесценции. Время жизни изменяется аналогичным образом: время жизни тербия уменьшается с 1.24 мс в монометаллическом комплексе тербия до 0.7 мс в комплексе с мольной долей европия 20% и практически не изменяется при дальнейшем увеличении доли европия (0.66, 0.65, 0.68 и 0.64 мс). Время жизни европия увеличивается до 0.7 мс и не изменяется с увеличением доли европия в комплексе, что еще раз подтверждает наличие переноса энергии через ион тербия.

Для изучения температурной чувствительности был выбран $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, так как полосы обоих металлов наблюдаются в спектрах его люминесценции, а интенсивности этих полос люминесценции сравнимы между собой. Для изучения температурной зависимости люминесценции с ростом температуры и расчета температурной чувствительности были использованы суспензии порошков выбранных комплексов в воде.

Температурную зависимость люминесценции изучали в диапазоне от 20 до 70 °C (Рис. 95б), а в качестве сигнала использовали соотношение интенсивностей люминесценции $\text{LIR} = \frac{I(612)}{I(545)}$. Температурная чувствительность была рассчитана как логарифмическая производная LIR по T:

$$S_r = \frac{1}{\text{LIR}} \cdot \frac{d\text{LIR}}{dT}$$

Для $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ температурная чувствительность в физиологическом диапазоне не наблюдалась. Однако, как и ожидалось, с ростом температуры общая интенсивность люминесценции уменьшалась, и снижение интенсивности люминесценции европия происходило с большей скоростью, что связано с более эффективным тушением его люминесценции за счет ОН-колебаний. В результате удалось достичь очень высокой температурной чувствительности (13% °C⁻¹), что не только превышает теоретический лимит в 5% °C⁻¹, но и является третьим по величине значением в данном температурном диапазоне.

Таким образом, положение ОН-группы в бензольном кольце ароматического карбоксилата существенно влияет на люминесцентные свойства: чем ближе он к иону лантанида, тем больше его вклад в тушение, в результате чего салицилаты европия, в том числе гетерометаллические, люминесценции европия не демонстрируют и не могут быть использованы для создания радиометрических термометров. При этом для достижения высокой температурной чувствительности важно частично сохранить процесс тушения ОН-колебаниями для повышения высокой чувствительности. Из-за большей яркости люминесценции и в связи с возможностью вовлекать лиганд в температурно-зависимые процессы люминесценции использование КС для люминесцентной термометрии более

перспективно, чем использование поверхностно модифицированных наночастиц фторидов лантанидов.

4.2.2 Получение КС с температурно-зависимой ИК люминесценцией

Работы, направленные на получение термометров с ИК люминесценцией, встречаются гораздо реже, чем работы, в которых описаны термометры с люминесценцией в видимом диапазоне. Причина этого связана, в том числе, с низкой интенсивностью люминесценции, которую демонстрируют классические ИК-излучатели, в том числе на основе ионов лантанидов, таких как Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} . Это связано в первую очередь с эффективным колебательным и концентрационным тушением люминесценции этих ионов, а также с низкой эффективностью сенсibilизации их люминесценции органическими лигандами из-за большого энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем ИК-излучателей.

В случае материалов на основе биметаллических соединений самария-диспрозия потенциально возможное значение чувствительности еще ниже, чем в случае материалов на основе европия-тербия, и составляет около $4.3\% \text{K}^{-1}$ ($E_{12}=3200 \text{ см}^{-1}$), а для пары классических ИК люминофоров Nd-Yb, которые в литературе используются для создания люминесцентных термометров, теоретический лимит $S_T=1.3\% \text{K}^{-1}$ из-за очень маленького энергетического зазора. Исходя из этого становится очевидным, что существенно повысить температурную чувствительность, используя лишь температурную зависимость процесса обратного переноса энергии между ионами лантанидов, невозможно. Кроме того, в случае пар Sm-Dy и Nd-Yb реально достижимая чувствительность будет гораздо ниже, так как энергия будет рассеиваться на процессы концентрационного тушения в системе.

В данной части работы рассмотрено получение люминесцентных термометров на основе КС лантанидов с люминесценцией, в том числе температурно-зависимой, в ИК диапазоне. Кроме уже использованных ранее соединений самария и диспрозия, здесь также будет изучена возможность получения термометров на основе соединений неодима и иттербия, которые хорошо известны своей ИК люминесценцией.

4.2.2.1 Люминесцентные термометры на основе соединений самария-диспрозия

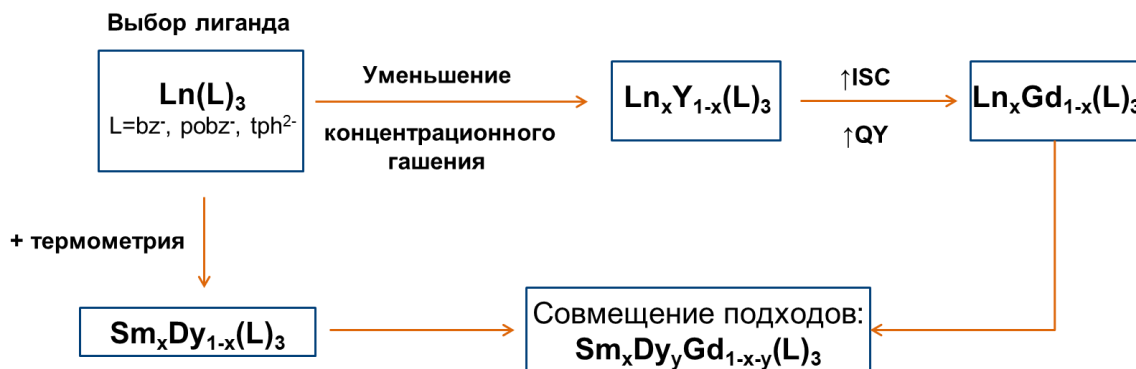


Рис. 96 Схема раздела

Прежде чем приступить к детальному изучению температурной зависимости люминесценции КС самария-диспрозия, необходимо а) подобрать эффективный лиганд для сенсibilизации люминесценции этих ионов и б) изучить концентрационное тушение люминесценции ионов самария и диспрозия с этими лигандами (Рис. 96).

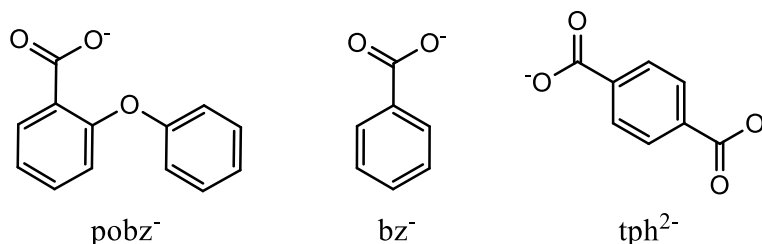


Рис. 97 Структурные формулы выбранных лигандов

В первую очередь в качестве лиганда был рассмотрен терефталат-анион, который, как уже было показано в разделе 4.1.1.8.2, способен эффективно сенсibilизировать люминесценцию ионов самария и диспрозия. Исходя из того, что энергия возбужденного состояния Tb³⁺ (20400 см⁻¹) близка к энергии возбужденного состояния Dy³⁺ (20800 см⁻¹) [177,179], в качестве потенциальных сенсibilизаторов мы также выбрали феноксибензоат- (pobz⁻) и бензоат- (bz⁻) анионы (Рис. 97 Структурные формулы выбранных лигандов), координационные соединения тербия с которыми обладают квантовым выходом около 100% [73,303], то есть η_{sens} достигает 100%.

Чтобы оценить эффективность сенсibilизации L → Dy³⁺ (L = pobz⁻, bz⁻ и ½ tph²⁻), были изучены люминесцентные свойства моно- и биметаллических (Dy_xY_{1-x}(L)₃(H₂O)_n) координационных соединений с выбранными лигандами.

4.2.2.1.1 Синтез и характеристика моно-, би- и триметаллических комплексов $M^1_2(tph)_3(H_2O)_4$, $(M^1_xM^2_{1-x})_2(tph)_3(H_2O)_4$, $(M^1_xM^2_yM^3_{1-x-y})_2(tph)_3(H_2O)_4$; $M^1, M^2, M^3=Sm, Dy, Gd (Y)$

Моно-, би- и триметаллические комплексы, исследованные в работе, были синтезированы по обменной реакции (10) между хлоридами лантанидов и калиевой солью лиганда, в результате чего КС выпадал в осадок ($Ln^1=Sm, Dy$; $Ln^2=Y, Gd$; $L=bz^-, pobz^-, tph^{2-}$).

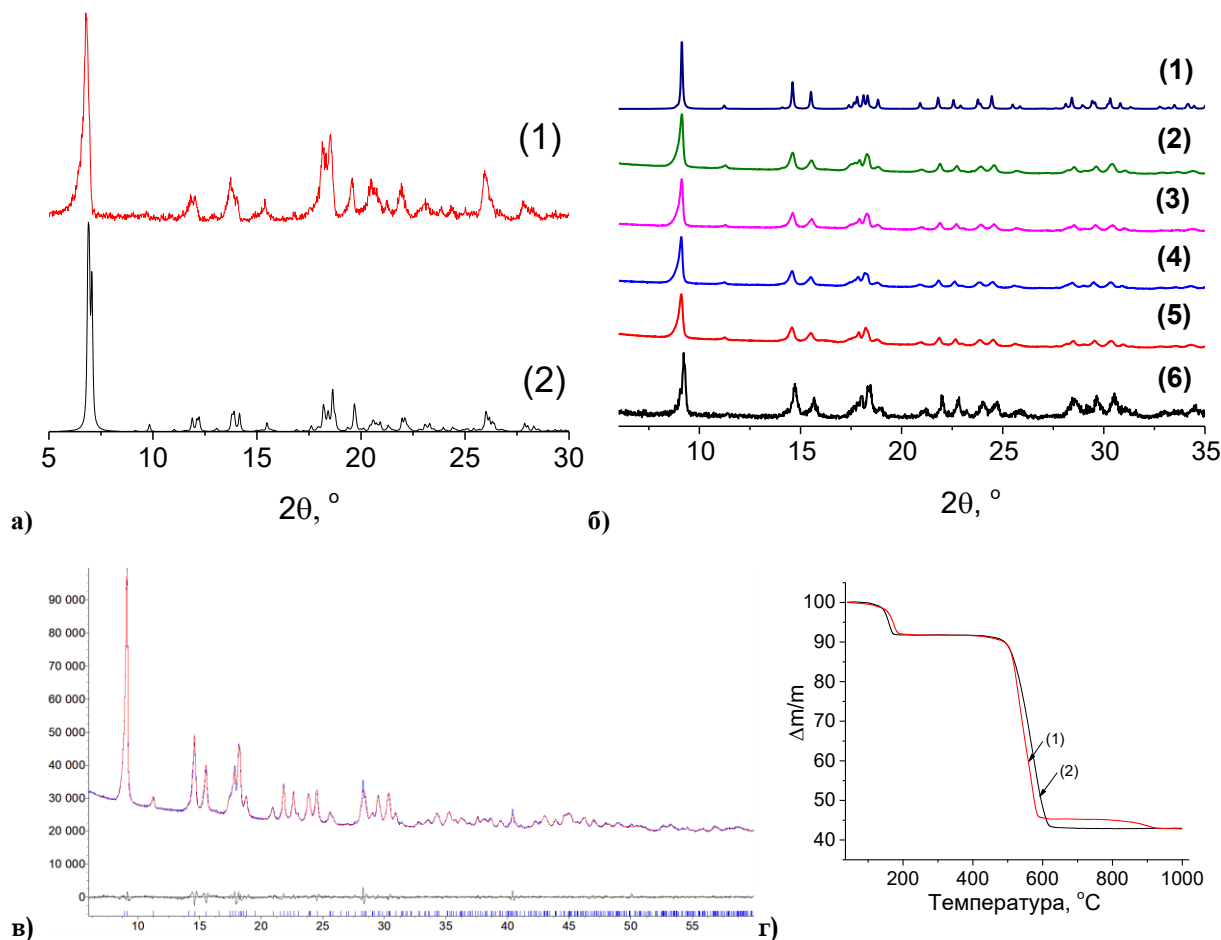


Рис. 98 а) Сравнение экспериментально полученной дифрактограмма $Dy(pobz)_3(H_2O)_2$ (1) и теоретически рассчитанная дифрактограмма $Tb(pobz)_3(H_2O)_2$ (2), **б)** Сравнение дифрактограмм полученных соединений с терефталат-анионом с дифрактограммой $Nd_2(tph)_3(H_2O)_4$: (1) $Nd_2(tph)_3(H_2O)_4$, (2) $(Sm_{0.4}Dy_{0.6})_2(tph)_3(H_2O)_4$, (3) $(Sm_{0.4}Y_{0.6})_2(tph)_3(H_2O)_4$, (4) $(Sm_{0.4}Gd_{0.6})_2(tph)_3(H_2O)_4$, (5) $(Dy_{0.4}Gd_{0.6})_2(tph)_3(H_2O)_4$, (6) $(Sm_{0.1}Dy_{0.1}Gd_{0.8})_2(tph)_3(H_2O)_4$; **в)** описание дифрактограммы $(Sm_{0.2}Gd_{0.8})_2(tph)_3(H_2O)_4$ методом Ритвельда; **г)** Данные ТГА для (1) $(Sm_{0.4}Gd_{0.6})_2(tph)_3(H_2O)_4$ и (2) $(Sm_{0.5}Dy_{0.5})_2(tph)_3(H_2O)_4$

Состав комплексов устанавливали по совокупности данных РФА, ТГА и элементного анализа. Как показано на примере $Dy(pobz)_3(H_2O)_2$, феноксибензоаты тербия и диспрозия изоструктурны, о чем свидетельствует схожесть теоретически рассчитанной по структурным

данным дифрактограммы для $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и экспериментально полученной дифрактограммы $\text{Dy}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (Рис. 98а). Синтез ряда твердых растворов триметаллических терефталатов диспрозия $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ проводили по той же обменной реакции (10).

Все полученные терефталаты также однофазны и изоструктурны (Рис. 98б, теоретическая дифрактограмма взята из работы [71]). Основной рефлекс $\text{Dy}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при $2\theta=9.619^\circ$ и $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{tph})_3\text{H}_2\text{O}_4$ при $2\theta = 9.172^\circ$ соответствует отражению 001 полученной элементарной ячейки (уточненные параметры ячейки приведены в Табл. S3 в приложении). Близость ионных радиусов РЗЭ обеспечивает изоструктурность большинства соединений состава $(\text{M})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{M}=\text{РЗЭ}$), благодаря чему можно считать параметры кристаллической решетки таких соединений постоянными и приближенно равными $a=6.2\text{\AA}$, $b=10.1\text{\AA}$, $c=10.2\text{\AA}$, $\alpha=102.2^\circ$, $\beta=91.5^\circ$, $\gamma=101.5^\circ$, $V=605\text{\AA}^3$. Упорядочение катионов отсутствует как в би-, так и в триметаллических терефталатах, что подтверждается при индифференцировании дифрактограмм.

Для определения реального соотношения металлов в гетерометаллических соединениях был использован метод рентгеноспектрального микроанализа. При этом было подтверждено соответствие полученных соотношений заложенным (Табл. 7).

Табл. 7 Данные РСМА для гетерометаллических соединений

$(\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$		
Ожидаемая доля самария, x	доля Sm, %	доля Gd, %
0.10	10±2	90±2
0.15	14±2	86±2
0.20	20±2	80±2
0.25	24±2	76±2
0.30	30±2	70±2
0.35	34±2	66±2
0.40	39±2	61±2
$(\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$		
Ожидаемая доля самария, x	доля Sm, %	доля Dy, %
0.1	9±2	91±2
0.4	39±2	61±2
0.5	50±2	50±2
0.6	58±2	42±2
$(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$		
	доля Dy, %	доля Gd, %
0.10	11±2	89±2
0.15	15±2	85±2
0.20	20±2	80±2
0.25	25±2	75±2
0.30	30±2	70±2
0.35	35±2	65±2
0.40	38±2	62±2

$(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$			
Ожидаемая доля самария, x	Ожидаемая доля диспрозия, y	доля Sm, %	доля Dy, %
0.10	0.10	9±2	10±2
0.10	0.20	9±2	18±2
0.20	0.10	19±2	10±2
0.15	0.15	15±2	13±2
0.20	0.15	20±2	15±2
0.20	0.10	20±2	11±2

4.2.2.1.2 Люминесцентные свойства биметаллических КС $(\text{Ln}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Sm}; \text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$)

Как было показано в разделе 4.1.1.5, создание люминесцентного термометра на основе ионов самария и диспрозия требует предварительного детального изучения процессов переноса энергии в монометаллических соединениях самария и диспрозия, а также их биметаллических соединениях с оптически неактивным ионом для достижения высокой яркости люминесценции. Для решения этой задачи в данном разделе рассматривается (i) подбор лиганда для сенсibilизации ионной люминесценции; (ii) выбор оптически неактивного иона и (iii) изучение концентрационного тушения в КС с выбранными лигандами.

Выбор лиганда осуществлялся на основе анализа люминесцентных свойств КС диспрозия с выбранными анионами ($\text{L} = \text{robz}^-, \text{bz}^-$ и $1/2\text{tph}^{2-}$). В спектрах люминесценции комплексов наблюдаются узкие полосы ионной люминесценции диспрозия (480, 570 и 660 нм), соответствующие семейству переходов $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2, 11/2$), а также широкие полосы, характерные для люминесценции лигандов (Рис. 99а-в). Наличие остаточной люминесценции лиганда связано с неполной передачей энергии с триплетного уровня лиганда на ион диспрозия. Это означает, что, несмотря на близость энергий возбужденного состояния Dy^{3+} и Tb^{3+} , эффективность переноса энергии с одного и того же лиганда на эти два иона резко отличается, и различие в интенсивностях люминесценции связано не только с разными механизмами тушения. Оказалось, что наименьшей интенсивностью люминесценции обладал $\text{Dy}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (Рис. 99а), что, вероятно, связано с низкой эффективностью передачи энергии $\text{bz} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$.

Кроме того, относительная интенсивность люминесценции бензоат-аниона в спектре соответствующего КС намного выше, чем в случае остальных лигандов, что дополнительно подтверждает низкую эффективность сенсibilизации. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдалась для терефталата диспрозия, что, скорее всего, связано с мультифотонной релаксацией и самым большим коэффициентом молярной экстинкции среди выбранных лигандов (Рис. 99в,г). Несмотря на то, что $\text{Dy}(\text{robz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ обладал более низкой интенсивностью люминесценции (Рис. 99б), феноксибензоат-анион был также

выбран для дальнейших исследований концентрационного тушения в системе $Dy_xY_{1-x}(pobz)_3(H_2O)_2$. Терфталат-анион эффективно сенсibiliзирует и ион самария, как показано на Рис. 99в.

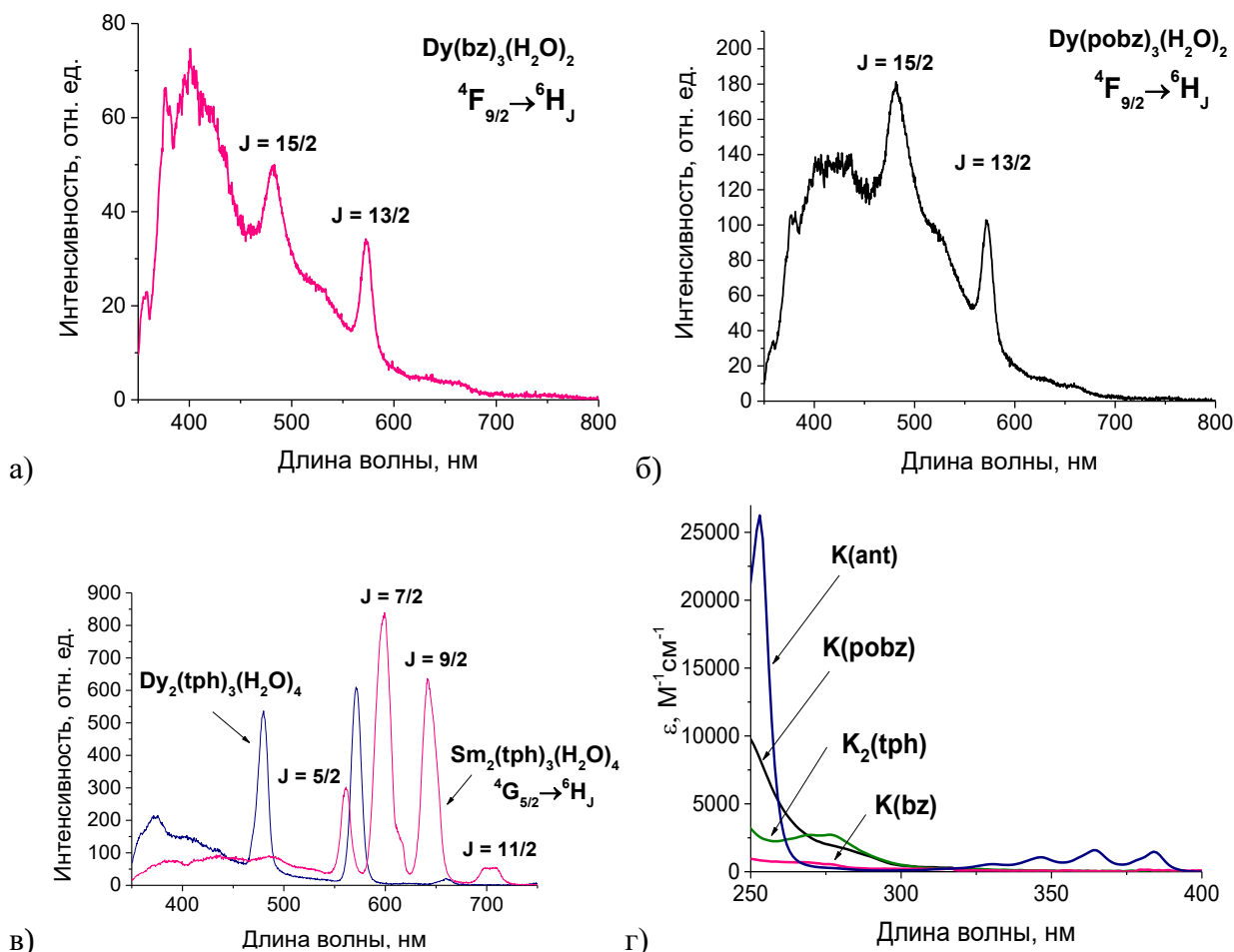


Рис. 99 Спектры люминесценции порошков комплексов ($\lambda_{ex}=337$ нм) а) $Dy(bz)_3(H_2O)_2$ б) $Dy(pobz)_3(H_2O)_2$ в) $Ln_2(tph)_3(H_2O)_4$ ($Ln = Sm, Dy$); г) Спектры поглощения $K_2(tph)$, $K(bz)$, $K(pobz)$ и $K(ant)$ (водный раствор с концентрацией 10^{-5} М)

Концентрационное тушение приводит к снижению яркости люминесценции в комплексах лантанидов, и, как известно, даже в КС тербия и европия иногда наблюдается этот эффект [74,318]. Соединения самария и диспрозия гораздо более восприимчивы к концентрационному тушению из-за большего количества близко расположенных промежуточных электронных уровней, которые облегчают передачу энергии посредством механизмов кросс-релаксации и резонансной передачи энергии [134]. Таким образом, увеличение расстояния Dy-Dy или Sm-Sm даже в координационных соединениях может привести к значительному увеличению интенсивности люминесценции, что было показано для $Dy(pobz)_3(H_2O)_2$ и $Ln_2(tph)_3(H_2O)_4$ ($Ln = Sm, Dy$). Чтобы оценить влияние вспомогательного оптически неактивного иона на фотофизические характеристики были

выбраны иттрий, который увеличивает расстояние металл-металл, и гадолиний, который помимо всего прочего способен повышать эффективность внутрисистемного переноса и, как следствие, квантовый выход.

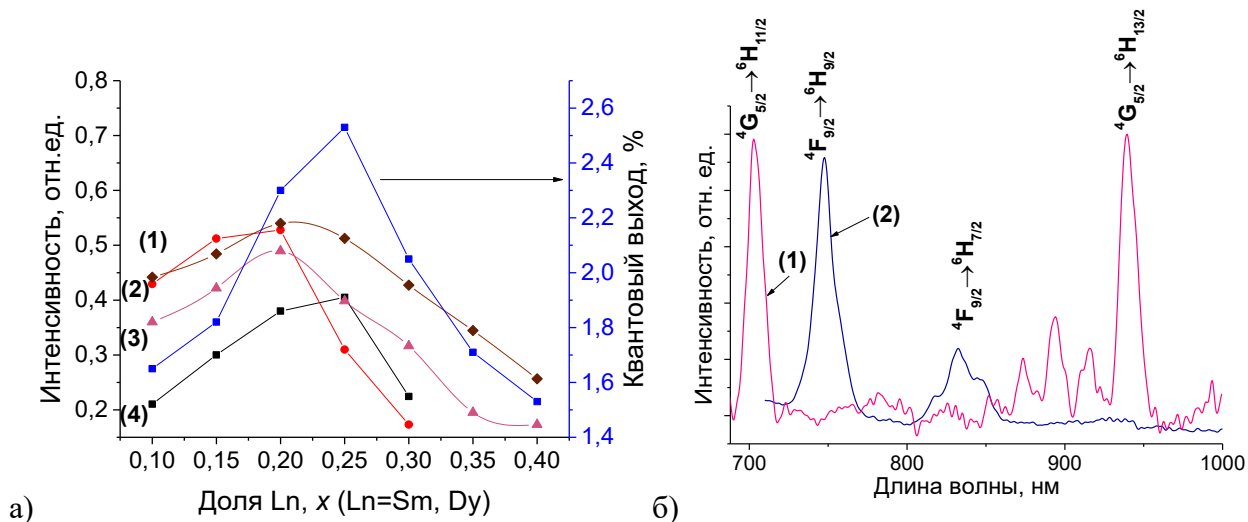


Рис. 100 А) Зависимость интенсивности люминесценции (1) $(\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, (2) $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{tph})_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_2$, (3) $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (4) $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ от доли люминесцирующего иона. Зависимость квантового выхода в серии $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{tph})_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_2$ от доли люминесцирующего металла; б) Нормированные спектры люминесценции порошков ($\lambda_{\text{ex}}=337$ нм) $(\text{M}^{10.25}\text{Gd}_{0.75})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{M}^1=\text{Sm}, \text{Dy}$) в ИК диапазоне

Чтобы оценить зависимость интенсивности люминесценции от доли люминесцирующего иона (x), спектры люминесценции биметаллических КС для каждой серии регистрировали в одинаковых условиях (геометрия эксперимента, время интегрирования, масса и морфология образца и т. д., Рис. S7), поскольку измерение квантовых выходов для соединений с низкой яркостью люминесценции представляет собой трудоемкую и часто нерешаемую задачу. Появление максимума на зависимости интегральной интенсивности от доли металла (Sm, Dy) однозначно свидетельствует о наличии процесса концентрационного тушения в выбранных системах (Рис. 100а). При $x > 0.3$ доминирующим является процесс кросс-релаксации, а интенсивность люминесценции очень низкая. При уменьшении x с 0.3 до 0.2 интенсивность люминесценции увеличивается за счет уменьшения концентрационного тушения. Когда доля диспрозия достигает $x < 0.2$, концентрационное тушение становится неэффективным, а интенсивность люминесценции уменьшается с уменьшением x из-за снижения числа излучающих центров. При этом, вне зависимости от иона-разбавителя (Y, Gd) и от лиганда (pobz^- , tph^{2-}), максимум интенсивности для КС диспрозия приходится на долю $x = 0.2-0.25$, что соответствует расстоянию Ln...Ln около 25 Å. Важно отметить, что для терефталатов самария наблюдается аналогичная

картина, а максимум также приходится на долю $x = 0.25$ люминесцирующего иона и расстояние около $20 \text{ \AA}$ (Рис. 100а). Для образцов с максимальной интенсивностью люминесценции удалось зарегистрировать люминесценцию в ИК диапазоне (Рис. 100б). Важно, что эти данные согласуются с данными, полученными для фторидов диспрозия и самария в разделе 4.1.1.8.2.

Значение квантового выхода удалось измерить лишь для $(\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, поскольку низкая интенсивность люминесценции остальных соединений не позволяла регистрировать спектры испускания и рассеяния в одном и том же режиме, что является необходимым условием для определения квантового выхода (см. экспериментальную часть). Полный квантовый выход $(\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ составил $Q_{\text{Dy}}^{\text{tph}} = 0.83\%$, что в три раза выше значения, полученного ранее для монометаллического $\text{Dy}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($Q_{\text{Dy}}^{\text{tph}} = 0.28\%$) [74]. Эффективность сенсibilизации оценивали по значениям квантового выхода при возбуждении через лиганд ($\lambda = 300 \text{ нм}$) и через ион лантанида ($\lambda = 360 \text{ нм}$), полученным для $(\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и рассчитывалась как

$$\eta_{\text{sens}} = \frac{Q_{\text{Dy}}^{\text{tph}}}{Q_{\text{Dy}}^{\text{Dy}}} \cdot 100\% = \frac{0.83\%}{2.4\%} \cdot 100\% \approx 30\%$$

Это первое опубликованное значение эффективности сенсibilизации диспрозия органическим лигандом, и оно удивительно высокое.

Для серии $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ удалось зарегистрировать зависимость квантовых выходов от доли диспрозия, форма которой качественно совпадала с формой зависимости интегральной интенсивности люминесценции от доли диспрозия в серии $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Кроме того, замена иона иттрия на ион гадолиния позволила увеличить квантовый выход с 0.83% до 2.5% в случае $x=0.25$ благодаря повышению эффективности внутрисистемного переноса.

Благодаря высокой эффективности сенсibilизации и мультифотонной релаксации КС диспрозия и самария с терефталат-анионом демонстрируют достаточно яркую люминесценцию, а положение максимума на концентрационной зависимости интенсивности люминесценции определяется расстоянием между люминесцирующими ионами и не зависит от оптически неактивного иона-разбавителя. Надо отметить, что люминесценция самария и диспрозия подвержена концентрационному тушению намного сильнее, чем люминесценция ионов европия и тербия, что связано с большим количеством промежуточных уровней, участвующих в процессах кросс-релаксации. Скорее всего, для любых систем, содержащих эти ионы, необходимо тщательно анализировать этот вопрос, чтобы оптимизировать

фотофизические характеристики. Для увеличения расстояния между ионами самария или диспрозия предпочтительнее использование иона гадолиния, так как он способен повышать эффективность внутрисистемного переноса и значительно увеличить квантовый выход.

4.2.2.1.3 Получение КС самария и диспрозия с температурно-зависимой ИК люминесценцией

Изначально принципиальную возможность получения ратиометрических термометров на основе гетерометаллических соединений самария-диспрозия изучали для биметаллических КС $(\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (Рис. 101). В спектрах полученных комплексов полосы, соответствующие переходам диспрозия ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J=15/2, 13/2, 11/2, 9/2, 7/2$), наблюдались при 480 нм, 570 нм и 660 нм (в видимом диапазоне) и при 750 и 835 нм (в ИК диапазоне). В то же время люминесценция самария в видимом диапазоне проявилась в виде трех интенсивных полос при 560, 600 и 640 нм и полосы с низкой интенсивностью при 700 нм, что соответствует ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) и полосы ИК-люминесценции при 875 нм, 895 нм, 915 нм и 940 нм, соответствующие переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, которые были обнаружены только для $(\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($x = 0.4 - 0.6$).

Изменение соотношения металлов в $(\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ожидаемо привело к изменению соотношения интенсивностей полос. При доле самария $x < 0.25$ наблюдается только люминесценция диспрозия, а при $x > 0.75$ – только люминесценция самария за счет эффективного переноса энергии $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$. Наличие такого переноса энергии подтверждается спектром возбуждения, записанным на длине волны люминесценции 640 нм, соответствующей излучению самария, в котором присутствуют полосы, соответствующие поглощению Dy^{3+} .

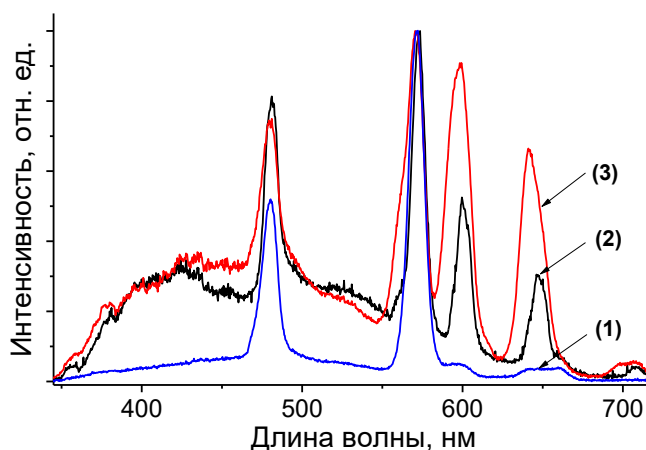


Рис. 101 Нормированный спектр люминесценции порошка $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ в видимом диапазоне ($\lambda_{\text{ex}}=337$ нм): (1) $x=0.1, y=0.4$; (2) $x = 0.4, y=0.6$; (3) $x = 0.6, y=0.4$

При $x = 0.4-0.6$ наблюдаются полосы люминесценции как Sm^{3+} , так и Dy^{3+} , и кроме того, соотношение их интенсивностей зависит от температуры, что видно по спектрам люминесценции при 293 К и 77 К (Рис. 102). Здесь представлены нормированные спектры, так как определение причины снижения интенсивности люминесценции при 77 К невозможно: к этому может приводить как менее эффективная передача энергии от лиганда к металлу, так или просто частичная потеря и без того низкоинтенсивного сигнала из-за поглощения жидким азотом. Мы используем этот подход – анализа нормированных спектров, – чтобы избежать ситуации при измерении температуры, когда трудно учесть вклад проницаемости окружающей среды в абсолютную интенсивность люминесценции. Это оправданно, так как преимуществом радиометрических термометров является именно использование в качестве характеристики, зависящей от температуры, отношения интенсивностей LIR, для которого абсолютное значение интенсивности не имеет значения.

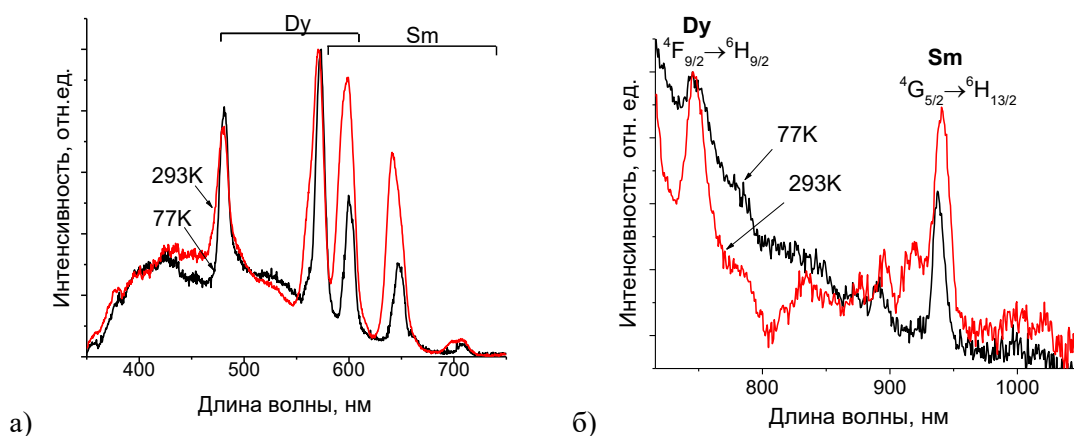


Рис. 102 Нормированные спектры люминесценции $(\text{Sm}_{0.6}\text{Dy}_{0.4})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при 77 и 293 К: а) в видимом диапазоне и б) в ИК диапазоне

К сожалению, из-за эффективного концентрационного тушения интенсивность люминесценции даже $(\text{Sm}_{0.6}\text{Dy}_{0.4})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, особенно в ИК диапазоне, была слишком низкой для изучения их термометрических свойств, особенно в физиологическом диапазоне. Для повышения интенсивности люминесценции вместо биметаллических были рассмотрены триметаллические КС $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, где выбор гадолиния обусловлен данными предыдущего раздела. При этом необходимо было осуществить подбор соотношения металлов, при котором концентрационное тушение будет значительно снижено, в то время как перенос энергии между диспрозием и самарием, эффективность которого также уменьшается с увеличением расстояния металл-металл, останется эффективным. Исследование большого количества триметаллических соединений $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ с различным составом (Рис. 103а) показало, что наибольшая

интенсивность люминесценции наблюдается при доле гадолиния $(1-x-y) = 0.7 \dots 0.8$. Так, когда соотношение Sm:Dy было зафиксировано как 1:1, максимум интенсивности люминесценции был достигнут при $(1-x-y) = 0.80$ (Рис. 103б). Для исследований люминесцентной термометрии были выбраны соединения с $(1-x-y) = 0.70$ и 0.80 , поскольку эффективность передачи энергии между Sm^{3+} и Dy^{3+} различна в этих случаях и может оказать влияние на температурную чувствительность.

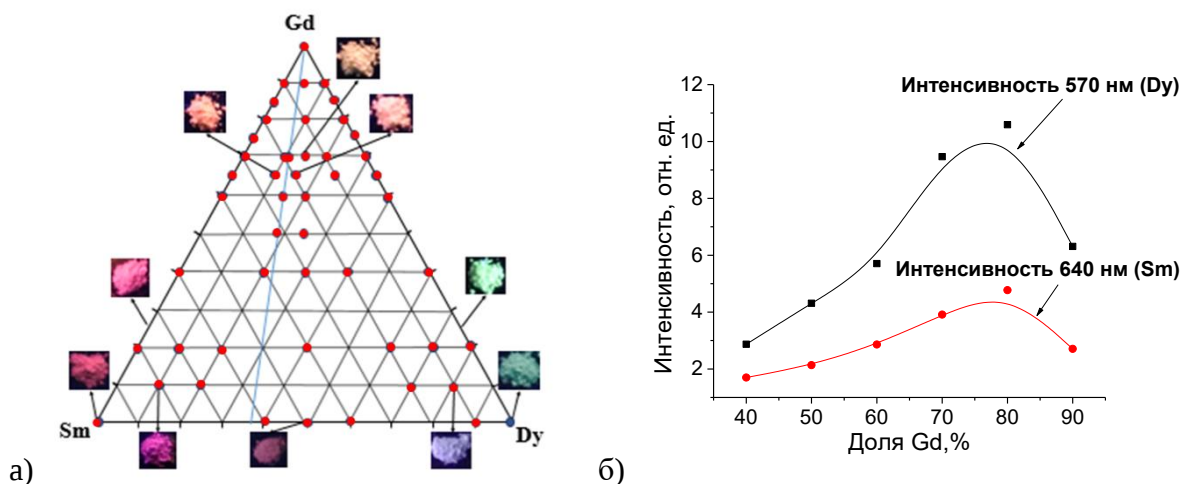


Рис. 103 а) Диаграмма, изображающая синтезированные соединения $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и б) Зависимость интенсивности их люминесценции от доли гадолиния

Для исследования температурной чувствительности люминесценции использовали соединение $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, для которого наблюдалась наибольшая интенсивность люминесценции и сопоставимая интенсивность полос двух металлов люминесценции как в видимом, так и в ИК диапазоне (Рис. S8). Исследование температурной зависимости люминесценции $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ изначально проводилось в диапазоне 81K...293K.

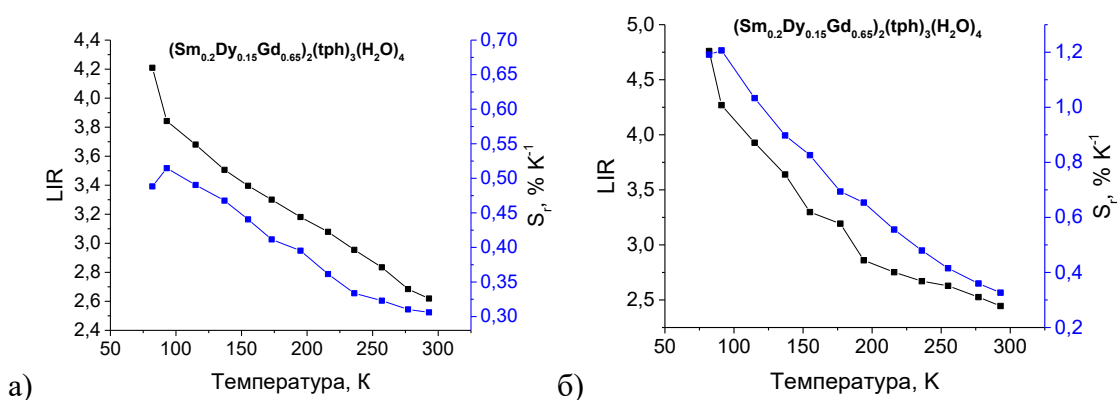


Рис. 104 Температурная зависимость LIR и температурной чувствительности для $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ в а) видимом и б) Ик диапазоне в температурном диапазоне 81K...273K

В качестве температурно-зависимого сигнала было выбрано отношение интенсивности люминесценции полосы диспрозия при 570 нм и самария при 640 нм в видимом диапазоне и 750 нм (Dy^{3+}) к 940 нм (Sm^{3+}) в ИК диапазоне (Рис. 103). Температурная чувствительность составила $0.50\% \text{K}^{-1}$ в видимом диапазоне и $1.20\% \text{K}^{-1}$ в ближнем ИК-диапазоне; последняя величина достаточно велика для термометрических материалов, излучающих в ближнем инфракрасном диапазоне (Рис. 104).

Исследование температурной зависимости люминесценции в диапазоне 20-100 °С, включая физиологический температурный диапазон, проводили в воде. Поскольку терефталаты в воде нерастворимы, была получена стабильная суспензия их наночастиц в воде с использованием солюбилизатора.

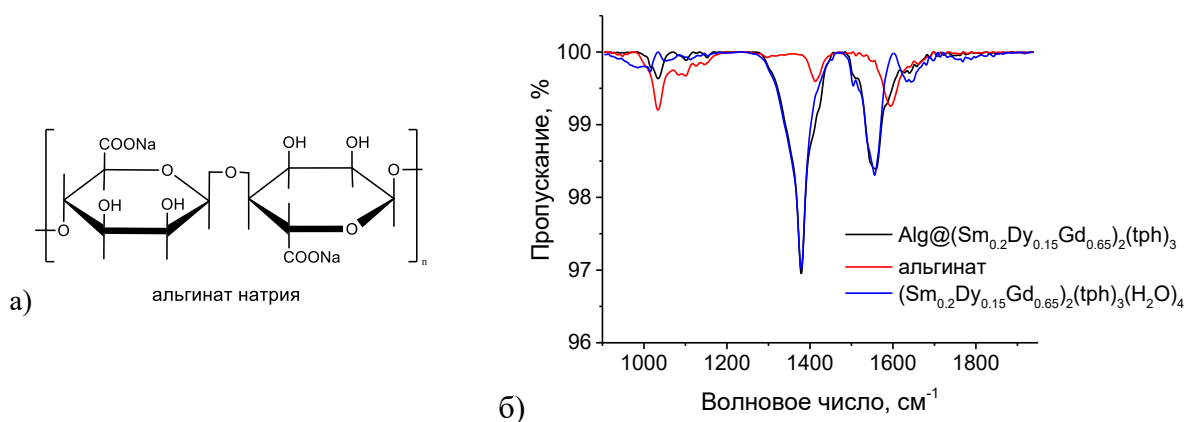


Рис. 105 а) Структурная формула альгината натрия; б) ИК спектр $\text{Alg} @ (\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3$

В начале мы протестировали в качестве солюбилизатора ранее хорошо зарекомендовавший себя поливинилпирролидон. Несмотря на образование устойчивой суспензии (стабильность более 24 часов), полученные образцы не обладали люминесценцией. Это объяснимо, учитывая, что даже люминесценция тербия и европия заметно гасится поливинилпирролидоном. В результате в качестве солюбилизатора был выбран альгинат натрия, который известен нетоксичностью и используется в качестве стабилизатора в пищевой промышленности. Стабильная суспензия (стабильность более 24 часов) нерастворимого в воде терефталата лантанидов была получена с использованием водного раствора альгината концентрацией 15 ммоль/л (подробности см. в приложении, Рис. S9). Появление дополнительных полос в ИК-спектрах полученной суспензии в области 1420 и 1600 cm^{-1} указывает на связывание комплекса с альгиновой кислотой и образование конъюгата $\text{alg} @ (\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3$ (Рис. 105).

Температурная чувствительность полученной суспензии достигла $0.50\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Рис. 106а) в видимом диапазоне (спектры приведены на рисунке Рис. S10а), что очень близко к значению, полученному при низкой температуре и позволяет предположить, что альгинат, в отличие от PVP, не оказывает влияния на температурную зависимость люминесценции в видимом диапазоне. Однако ИК люминесценция суспензии отличалась от соответствующей люминесценции порошка терефталата. Полоса при 940 нм отсутствовала, поэтому мы использовали полосу 925 нм для расчета LIR (спектры приведены на рисунке Рис. S10а). Чувствительность составляла около $0.65\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ в физиологическом диапазоне и достигала $1.40\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ при 90°C (Рис. 106б).

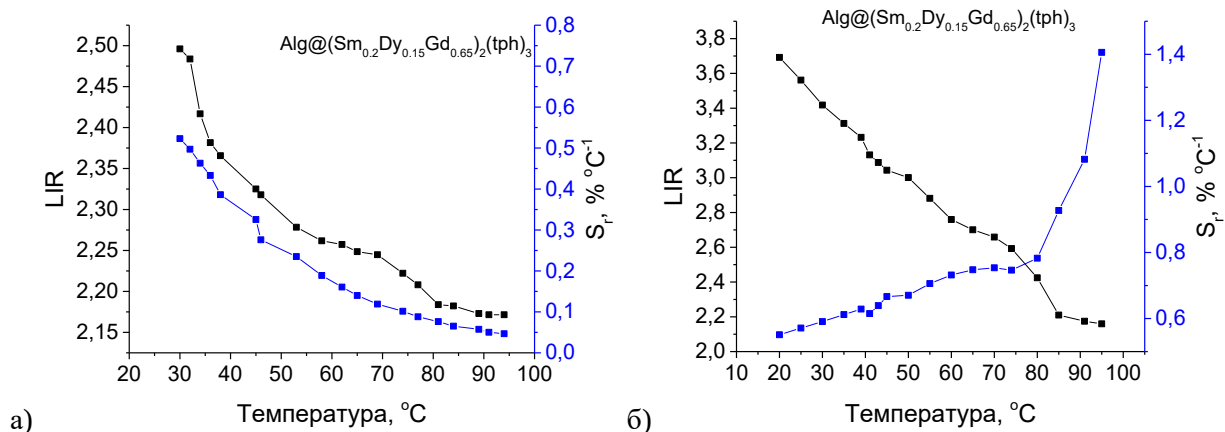


Рис. 106 Температурная зависимость LIR и температурная чувствительность $\text{Alg} @ (\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3$ в а) видимом диапазоне при 20-100 °C и б) ИК диапазоне при 20-100 °C

Таким образом, используя самарий и диспрозий в качестве двух металлов с температурно-зависимым переносом энергии и гадолиний для уменьшения концентрационного тушения, нам впервые удалось получить люминесцентный термометр как в видимом, так и в ИК диапазоне с достаточно высокой чувствительностью, превышающей 1%.

4.2.2.2 Получение КС неодима и иттербия с температурно-зависимой ИК люминесценцией

В данной части работы речь пойдет о создании люминесцентных термометров на основе классических ИК люминофоров неодима и иттербия. В отличие от пары европий-тербий, пара неодим-иттербий используется для создания люминесцентных термометров намного реже, что связано, в том числе, со сложностью подбора эффективного лиганда-сенситизатора. Из-за низкого положения резонансных уровней (около $10\,000\text{ см}^{-1}$), между триплетным уровнем лиганда, энергия наиболее изученных из которых обычно лежит около

20 000 см⁻¹, и возбужденным состоянием иона лантанида возникает большой зазор, который и приводит к низкой эффективности сенсibilизации. Кроме того, из-за небольшого зазора между основным и возбужденным состоянием, а также наличия промежуточных электронных уровней, как в случае неодима, ИК люминесценция подвержена еще большему влиянию процессов тушения – как концентрационного, так и колебательного, например, ОН-группами. Все это приводит к очень низким показателям квантовых выходов и яркости люминесценции.

Прежде чем приступить к созданию термометров на основе ионов неодима-иттербия, мы также решили две задачи: 1) подбор эффективного лиганда для сенсibilизации люминесценции выбранных ионов и 2) устранение концентрационного тушения в системах Yb_xGd_{1-x}(L)₃ и Nd_xGd_{1-x}(L)₃, где L – выбранный лиганд.

Увеличение протяженности сопряженной системы и введение гетероатома в ароматическое кольцо может способствовать увеличению эффективности сенсibilизации классических ИК люминофоров за счет снижения энергии триплетного уровня лиганда и уменьшению зазора между триплетом и резонансным уровнем иона [306]. Антраценат-анион (ant⁻) уже зарекомендовал себя как эффективный сенсibilизатор люминесценции иона иттербия благодаря достаточно низкой энергии триплетного уровня [33,86], поэтому он был выбран для изучения концентрационного тушения в системе Nd_xGd_{1-x}(ant)₃ и дальнейшего тестирования при создании люминесцентного термометра Nd_xYb_yGd_{1-x-y}(ant)₃. Кроме того, в качестве лигандов был выбран 9-акридинат-ион, содержащий гетероатом азота, и 1-пиренат-ион, содержащий еще большую сопряженную систему, что, предположительно, дополнительно понизит энергию триплетного уровня и, кроме того, увеличит поглощение, что важно для получения интенсивной фотолюминесценции.

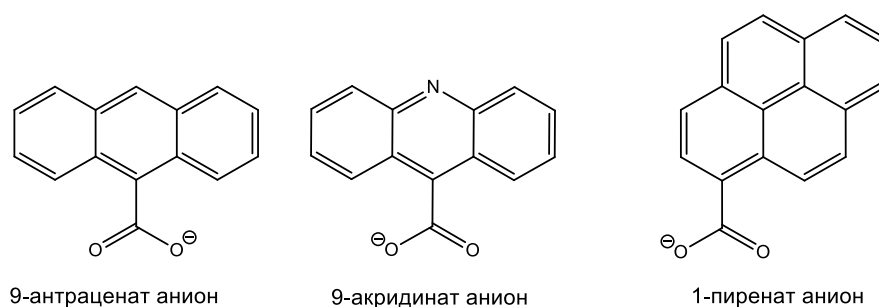


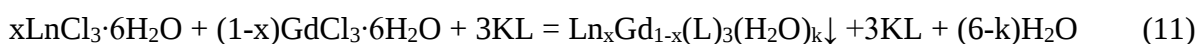
Рис. 107 Структурные формулы выбранных лигандов

В последней части работы была проанализирована возможность получения люминесцентных термометров с яркой ИК люминесценцией и разными рабочими

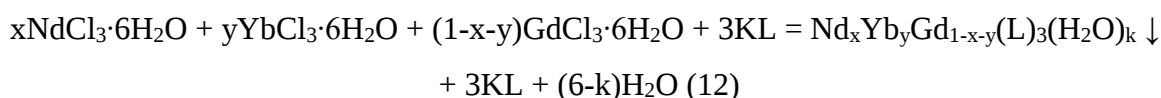
температурными диапазонами: низкотемпературный (77-293 K), физиологический (293-315 K) и высокотемпературный (340-473 K).

4.2.2.2.1 Синтез и характеристика КС $\text{Ln}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$) и $\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3$ ($\text{L} = \text{ant}, \text{acr}, \text{pyr}$)

Все моно- и гетерометаллические соединения составов $\text{Yb}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$, $\text{Nd}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$, $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$, $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ ($\text{L} = \text{ant}^-$ (кроме Yb^{3+}), pyr^- , $k=0$; acr^- , $k=2$); были получены при взаимодействии хлоридов лантанидов и калиевых солей выбранных лигандов по обменным реакциям:



где ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$; $x=0.1 \dots 0.6$)



где величины x и y приведены в

Табл. 8.

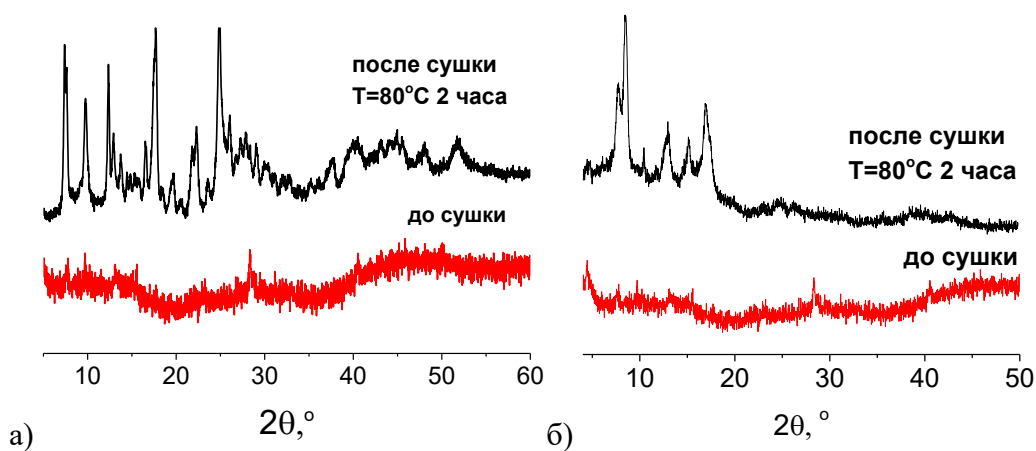


Рис. 108 Дифрактограммы а) $\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}(\text{pyr})_3$ и б) $\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ до и после температурной обработки

Полученные соединения количественно выпадали в осадок, после чего отделялись от маточного раствора и многократно промывались водой от растворимых побочных продуктов реакции, а также исходных реагентов. В случае пиренат- и 9-акридинат-аниона полученные продукты оказались рентгеноаморфными (Рис. 109а и б, красные), а анализ первой ступени

потери массы до 200 °С на кривой ТГА показал, что они содержали одну и две молекулы воды соответственно (Рис. 109в и г).

Отсутствие в составе КС примеси непрореагировавших хлоридов и калиевой соли лиганда подтверждает характер дифрактограмм: полученные продукты являются рентгеноаморфными, тогда как исходные реагенты – кристаллические. Последующая температурная обработка ($T=80\text{ °C}$, 2 часа) позволила добиться большей кристалличности продукта (Рис. 109а и б, черные) и удаления молекулы воды в случае пиренат-аниона (Рис. 109г и д). Тем не менее, полученной кристалличности оказалось недостаточно для того, чтобы провести индиферирование полученных дифрактограмм, поэтому состав полученных соединений доказывали косвенными методами.

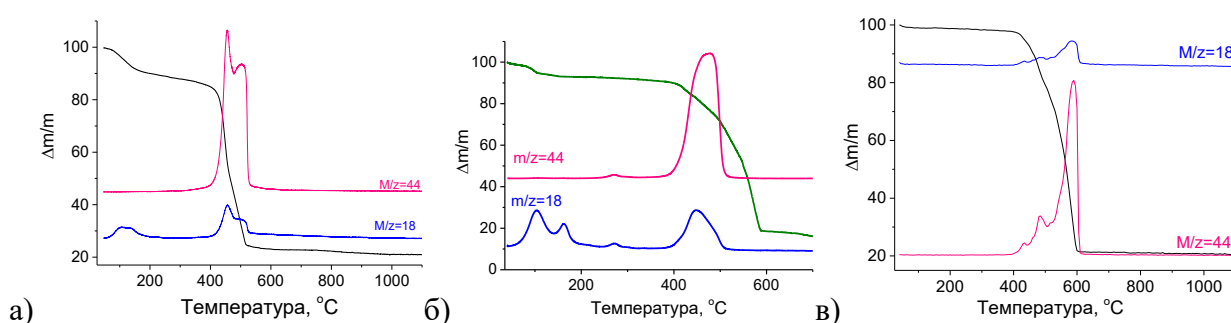


Рис. 109 Данные ТГА для а) $\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; б,в) $\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}(\text{pyr})_3$ б) до и в) после температурной обработки

Наличие молекул воды подтверждается и данными ИК спектроскопии полученных соединений, как показано на примере $\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$ и $\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (Рис. 110). Для соединения с 9-акридинат-анионом наблюдается интенсивная полоса колебания ОН-группы в области около 3600 см^{-1} , соответствующая колебаниям молекулам воды. Смещение полос, отвечающих колебаниям ароматических колец и карбоксильной группы лиганда, косвенно свидетельствует об образовании комплекса.

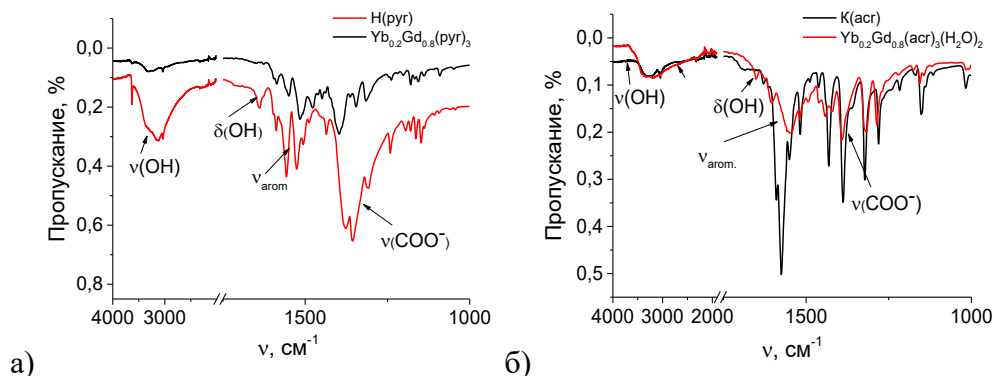


Рис. 110 Данные ИК-спектроскопии для а) $\text{K}(\text{pyr})$, $\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}(\text{pyr})_3$ б) $\text{K}(\text{acr})$, $\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Комплексы с антраценат-анионом ($\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{ant})_3$ и $\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{ant})_3$) оказались безводными, а данные РФА согласовались с дифрактограммами, ранее опубликованными в нашей группе [86].

Табл. 8 Данные РСМА для триметаллических КС с разными лигандами

Ожидаемая доля неодима, x	Ожидаемая доля иттербия, y	доля Nd, %	доля Yb, %	доля Gd, %
$\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{ant})_3$				
0.10	0.10	10±2	9±2	81±2
0.12	0.02	12±2	2±2	86±2
0.10	0.04	10±2	4±2	86±2
0.04	0.1	4±2	11±2	85±2
0.02	0.12	2±2	12±2	86±2
$\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{pyr})_3$				
0.40	0.10	4±2	10±2	86±2
$\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$				
0.10	0.10	10±2	9±2	81±2

Следует также отметить, что в соответствии с данными ТГА комплексы с пиренат- и антраценат-анионом демонстрируют высокую термическую стабильность в диапазоне температур от 77 до 620K, в том числе не содержат в составе молекул воды и не демонстрируют ни потери массы, ни фазового перехода в данном температурном интервале.

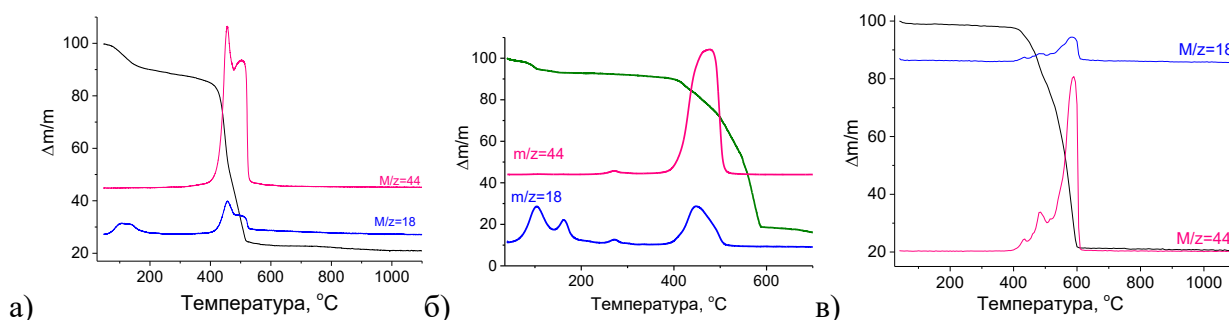


Рис. 111 Данные ТГА для а) $\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; б,в) $\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}(\text{pyr})_3$ до и в) после температурной обработки

Для применения для биовизуализации и термометрии в живых системах необходимо получить их раствор в нетоксичном растворителе (вода или ДМСО), либо использовать

солюбилизаторы. Оказалось, что КС с 9-кридинат- и пиренат-анионом образуют суспензии в протонных растворителях, и обладают низкой растворимостью в апротонных растворителях (Табл. 9).

Таким образом, полученные соединения с антраценат- и пиренат-анионом имеют высокую термическую стабильность благодаря отсутствию молекул воды в составе в случае и могут быть использоваться при температурах до 320 К. В то же время, все полученные вещества имеют низкую растворимость и в случае применения в живых системах требуют использования солюбилизаторов.

Табл. 9 Растворимость веществ состава $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{pyr})_3$, $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ в некоторых растворителях

Соединение	Растворимость в диоксане, г/100мл	Растворимость в ДМФА, г/100мл	Растворимость в ДМСО, г/100мл
$\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{pyr})_3$	0.09	0.5	2.56
$\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1.95	0.8

4.2.2.2 Люминесцентные свойства $\text{Ln}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$) и $\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3$ ($\text{L} = \text{ant}^-, \text{acr}^-, \text{pyr}^-$)

Прежде чем приступать к изучению температурной зависимости люминесценции, мы проанализировали люминесцентные свойства КС, содержащих один излучающий ион, а именно монометаллических КС иттербия и неодима с выбранными лигандами и биметаллических КС $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ ($\text{L} = \text{ant}^-$ (кроме Yb^{3+}), pyr^- , $k=0$; acr^- , $k=2$), что позволило выделить вклад концентрационного тушения в интенсивность ИК люминесценции КС этих ионов с выбранными лигандами. Кроме того, поскольку с двумя из выбранных лигандов, а именно с acr^- и pyr^- , КС лантанидов ранее вовсе не были получены, для них оценивали коэффициенты молярной экстинкции, которые напрямую влияют на значение яркости люминесценции, и энергию триплетных уровней лигандов.

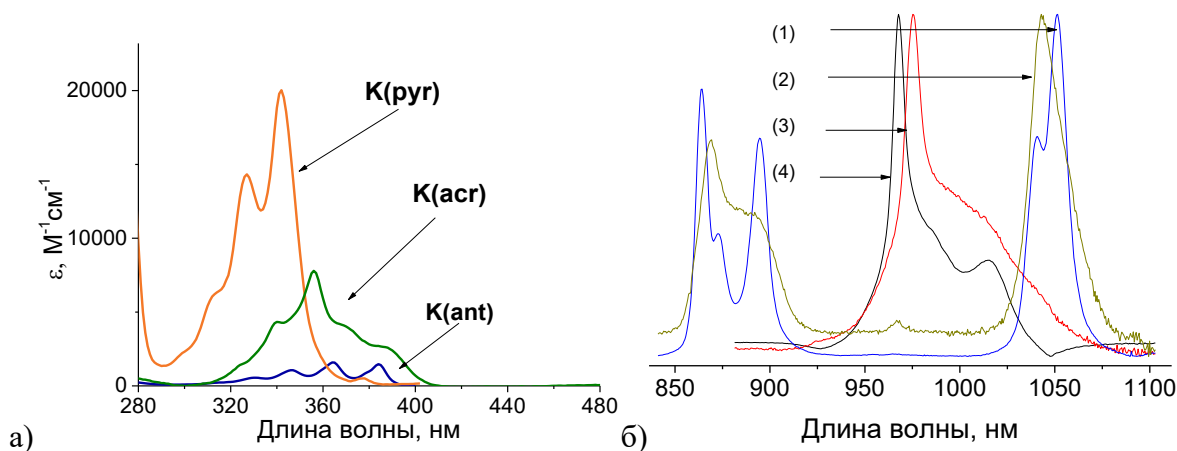


Рис. 112 а) Спектры поглощения водных растворов KL ($\text{L} = \text{pyr}^-, \text{acr}^-, \text{ant}^-$; концентрация 10^{-5} M) и б) Спектры люминесценции порошков $\text{Nd}(\text{pyr})_3$ (1), $\text{Nd}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (2), $\text{Yb}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (3) и $\text{Yb}(\text{pyr})_3$ (4)

Оказалось, что поглощение $K(\text{pyr})$ и $K(\text{acr})$ довольно велико ($\sim 20\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ для $K(\text{pyr})$ и $\sim 7\,700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ для $K(\text{acr})$) и превышает максимальное поглощение для $K(\text{ant})$ ($\sim 1\,700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, Рис. 112). Это говорит о том, что не только повышение длины сопряжения, но и введение гетероатома в бензольное кольцо позволяет значительно повысить поглощение лиганда. В то же время максимум поглощения пиренат-аниона достигается при длине волны 340 нм, тогда как наибольшее поглощение в видимом и близком к видимому диапазону демонстрирует $K(\text{acr})$ ($\sim 390\text{ нм}$).

Энергию триплетного уровня рассчитывали по первому максимуму полосы фосфоресценции, наблюдавшейся в спектрах люминесценции $\text{Gd}(\text{pyr})_3$ и $\text{Gd}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ при низкой температуре (77 К), и она составила $14\,600\text{ cm}^{-1}$ для pyr^- и $18\,800\text{ cm}^{-1}$ для acr^- . Триплетный уровень антраценат-аниона лежит намного выше по энергии ($20\,000\text{ cm}^{-1}$) [83], что позволяет ожидать более эффективной сенсбилизации ИК люминесценции акридинат- и пиренат-анионами.

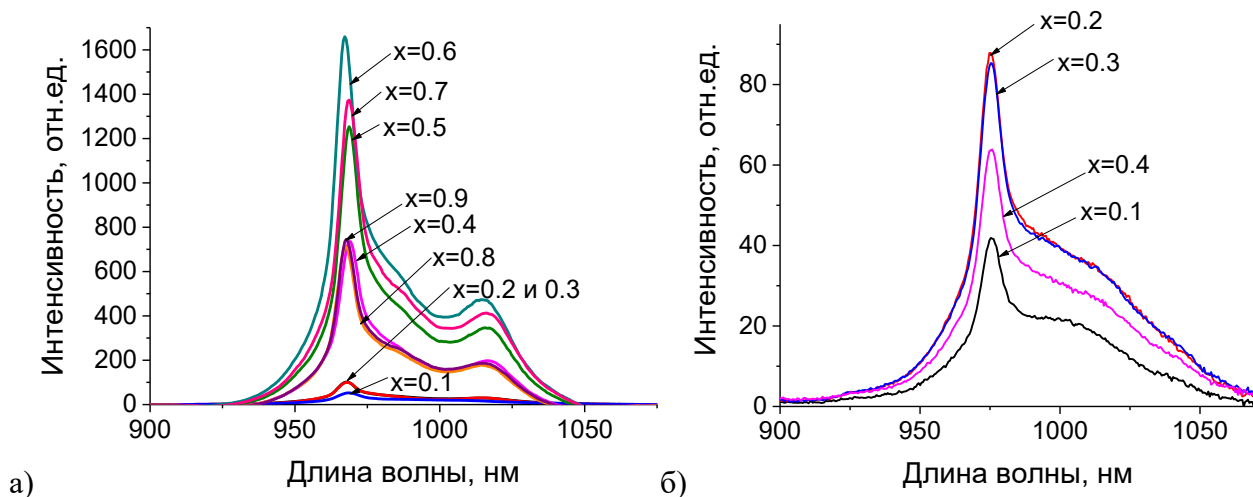


Рис. 113 Спектры люминесценции КС а) $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{pyr})_3$ и б) $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Действительно, в спектрах люминесценции $\text{Ln}(\text{pyr})_3$ и $\text{Ln}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Nd}$) наблюдается интенсивная ионная люминесценция соответствующих ионов, гораздо более интенсивная в случае пиренатов. (Рис. 112). При сравнении пар спектров КС неодима и иттербия с акридинат- и пиренат-анионами видно, что пиренат-анион намного эффективнее сенсбилизует и ион неодима, и иттербия. Кроме того, разрешение полос на спектрах пирената неодима и иттербия выше, чем для акридинатов, что дополнительно подтверждает большую эффективность сенсбилизации пирент-анионом по сравнению с акридинат-анионом. Тем не менее, известно, что для ИК излучающих ионов характерно значительное концентрационное тушение за счет резонансной передачи $\text{Ln} \rightarrow \text{Ln}$: так, уменьшение доли иттербия в составе $\text{Yb}_x\text{Lu}_{1-x}(\text{ant})_3$ с $x = 1$ до $x = 0.3$ позволяет увеличить квантовый выход с

1.5% до 2.5%. В некоторых работах с использованием кристаллической структуры авторы установили, расстояние $d(\text{Yb} \dots \text{Yb})$, на котором резонансная передача энергии будет проходить с минимальной эффективностью, составляет от 10 до 20 Å [319,320].

С целью повышения интенсивности ИК люминесценции проводили изучение концентрационной зависимости люминесценции в рядах $\text{Ln}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{pyr})_3$, $\text{Ln}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, а также $\text{Ln}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{ant})_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$), поскольку среди биметаллических антраценатов были ранее известны только $\text{Yb}_x\text{Lu}_{1-x}(\text{ant})_3$. В качестве оптически неактивного иона был выбран гадолиний, так как, помимо уменьшения эффекта концентрационного тушения, он способен эффективно увеличить эффективность внутрисистемного переноса за счёт эффекта парамагнитного иона, что, как уже было неоднократно показано в этой работе (см. разделы 4.1.1.5, 4.2.2.1), позволяет дополнительно увеличить интенсивность люминесценции. Поскольку уже известны данные о концентрационном тушении в $\text{Yb}_x\text{Lu}_{1-x}(\text{ant})_3$, мы также рассмотрели зависимость положения максимума интенсивности люминесценции от природы оптически неактивного иона (Lu или Gd).

При частичной замене излучающего иона на ион гадолиния интенсивность люминесценции КС $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ ($\text{L} = \text{ant}^-, \text{acr}^-, \text{pyr}^-$; $k = 0, 2$) действительно значительно возрастает до некоторого значения x , после чего начинает практически линейно снижаться до нуля за счёт уменьшения количества излучающих центров. При этом оказалось, что максимум интенсивности люминесценции как $\text{Yb}_x\text{Ln}_{1-x}(\text{ant})_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$), так и $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ практически совпадают и приходятся на долю $x = 0.2 \dots 0.3$ (Рис. 114а). В то же время в серии $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{pyr})_3$ максимум смещен в область больших концентраций иттербия ($x = 0.6$), что скорее всего связано с большим расстоянием металл-металл в пиренатах из-за большего объема органического лиганда (Рис. 114а).

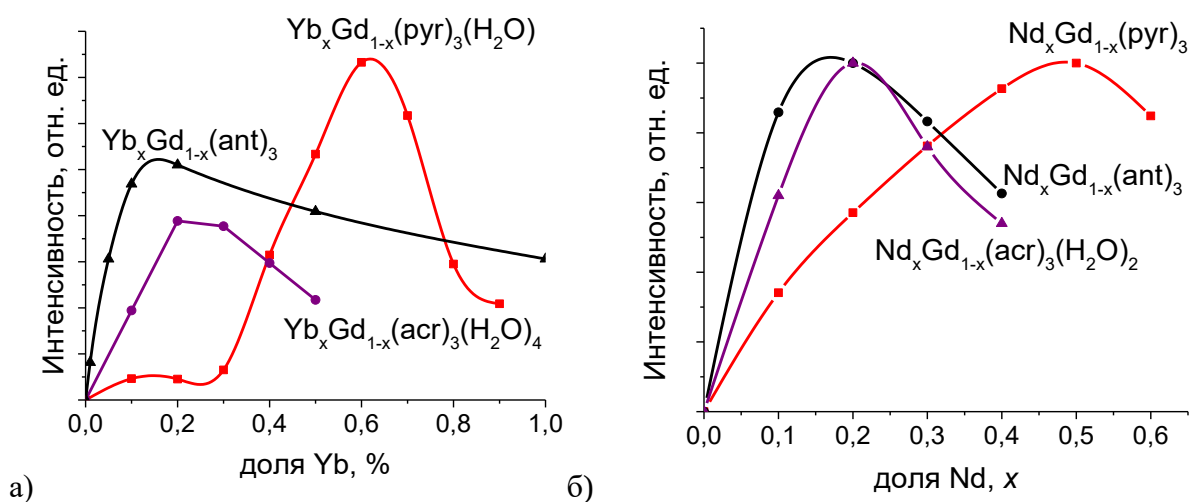


Рис. 114 Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции от доли люминесцирующего металла для а) $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ и б) $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{L}=\text{ant}^-, \text{acr}^-$ и pyr^-)

Для самого яркого образца $\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$ был измерен квантовый выход в порошке, который составил 4.5%, что является рекордным значением для ИК диапазона. Время жизни возбужденного состояния иона иттербия в $\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$ составило 52 мкс. Таких высоких значений удалось достичь за счет использования лиганда с очень большим коэффициентом молярной экстинкции и низкой энергией триплетного уровня. Вместе с устранением концентрационного тушения за счет частичной замены ионов иттербия на ионы гадолиния позволило нам достичь максимального на сегодняшний день квантового выхода в порошке для КС иттербия.

Изучение концентрационного тушения в КС $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ ($\text{L}=\text{ant}^-, \text{acr}^-, \text{pyr}^-$; $k = 0, 2$) показало, что введение иона гадолиния также позволяет существенно увеличить интенсивность ИК люминесценции. Кроме того, значения максимумов на кривых концентрационных зависимостей люминесценции близки к таковым в сериях с иттербием (Рис. 114б). Причины этого требуют дополнительного изучения, однако сам факт такого совпадения существенно упростит выбор соотношения металлов в составе триметаллических комплексов для термометрии.

Таким образом, так как оба иона испытывают заметное концентрационное тушение, исследовать возможность их практического применения имеет смысл в составе триметаллических КС $\text{Yb}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n$.

4.2.2.2.3 Температурная зависимость люминесценции $\text{Yb}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_k$ ($\text{L}=\text{ant}^-, \text{acr}^-, \text{pyr}^-$; $k = 0, 2$)

Температурную зависимость $\text{Yb}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{L}=\text{ant}^-, \text{acg}^-, \text{pyg}^-$; $n = 0, 2$) также изучали не только в физиологическом диапазоне, но и при пониженных температурах в диапазоне 77-293 К. Кроме того, поскольку пиренаты и антраценаты обладают высокой температурной стабильностью, в том числе не содержат координированных молекул воды (раздел 4.2.2.2.1), мы протестировали возможность их применения в качестве температурных датчиков при повышенных температурах (вплоть до 320°C).

Табл. 10 Сравнение средних чувствительностей для антраценатов с разным составом

Образец	Средняя чувствительность $S_{\text{av}}, \%K^{-1}$
$\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{ant})_3$	$0.25\%K^{-1}$
$\text{Nd}_{0.12}\text{Yb}_{0.02}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$	$0.19\%K^{-1}$
$\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.04}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$	$0.19\%K^{-1}$
$\text{Nd}_{0.04}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$	$0.31\%K^{-1}$
$\text{Nd}_{0.02}\text{Yb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$	$0.45\%K^{-1}$

Это применение чрезвычайно важно для бесконтактного измерения быстро движущихся объектов [321–324], например, в турбинах [325] и двигателях [326], однако ранее в качестве люминесцентных термометров в высокотемпературном диапазоне были исследованы только неорганические соединения [200,281,327–330], так как органические и координационные соединения обычно не обладают достаточной термической стабильностью. Высокая стабильность $\text{Yb}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{L})_3$ ($\text{L}=\text{ant}^-, \text{pyg}^-$) является редкой и, в случае наличия температурной чувствительности в этом диапазоне, сделает эти соединения уникальными кандидатами в материалы для высокотемпературной термометрии.

Изначально принципиальную возможность и методологию создания ИК излучающих люминесцентных термометров отработывали на триметаллических антрацентах $\text{Yb}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{ant})_3$. Долю иона гадолиния выбирали исходя из данных о концентрационном тушении, изученном в предыдущем разделе. При этом было протестировано два варианта: $x = 0.9$ – доля, при которой минимально концентрационное тушение, и $x = 0.86$ – доля, при которой процессы передачи энергии между ионами должны происходить более активно.

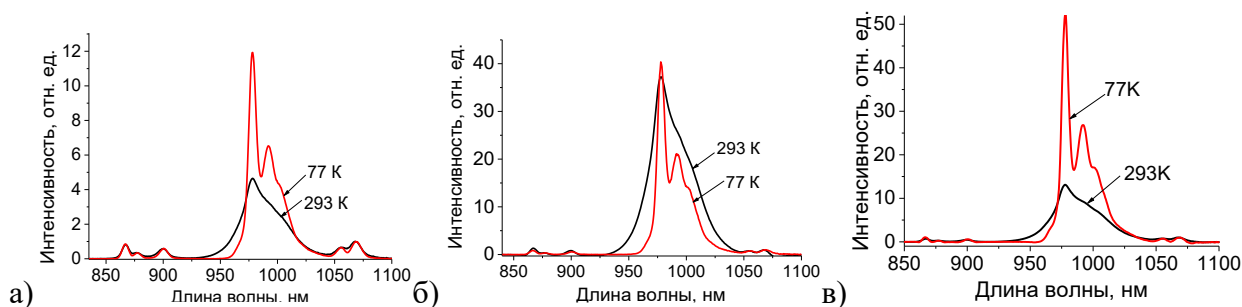


Рис. 115 Спектры люминесценции порошков а) $\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{ant})_3$, б) $\text{Nd}_{0.04}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$, в) $\text{Nd}_{0.02}\text{Yb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ при 77К и 293 К

Соотношение люминесцирующих ионов подбирали исходя из литературных данных: так, в работе [331] было показано, что высокая чувствительность неорганического ИК термометра $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Nd},\text{Yb}$ достигается при соотношении металлов $\text{La}:\text{Nd}:\text{Yb}=8:1:1$. Так как расстояние $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ в этой системе составляет $6.57\text{\AA}$, а расстояние $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ в $\text{La}(\text{ant})_3$ составляет $3.99\text{\AA}$ [86] было рассчитано, что высокая чувствительность будет достигаться при доле разбавителя порядка 85%.

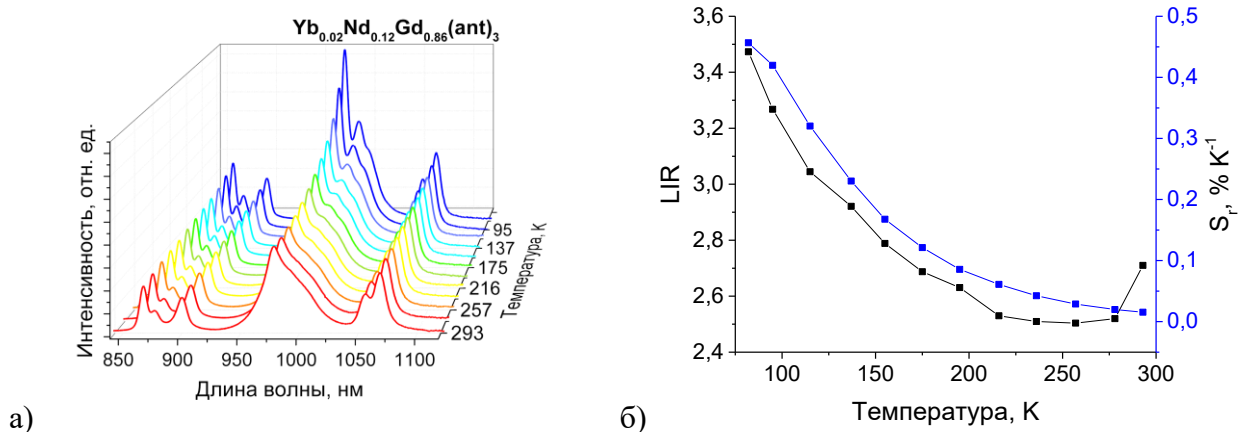


Рис. 116 а) Спектры люминесценции и б) Зависимость LIR и температурной чувствительности от температуры для порошка $\text{Nd}_{0.12}\text{Yb}_{0.02}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ в диапазоне 82-293 К

Для серии разных составов с разной долей $\text{Nd}:\text{Yb}$ была изучена средняя температурная чувствительность в диапазоне 77-293 К и оказалось, что наибольшее значение продемонстрировал комплекс $\text{Nd}_{0.02}\text{Yb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ (Табл. 10). Интересно, что средняя чувствительность существенно зависит от соотношения металлов: так, как мы показали ранее и теоретически [271], и экспериментально [288] для соединений тербия-европия, максимально возможная чувствительность от соотношения металлов не зависит. Здесь важно отметить, что так же, как мы наблюдали для самария-диспрозия в триметаллических системах, здесь наблюдается тушение люминесценции иттербия за счет неодима, и при выборе их соотношения нужно учитывать этот фактор.

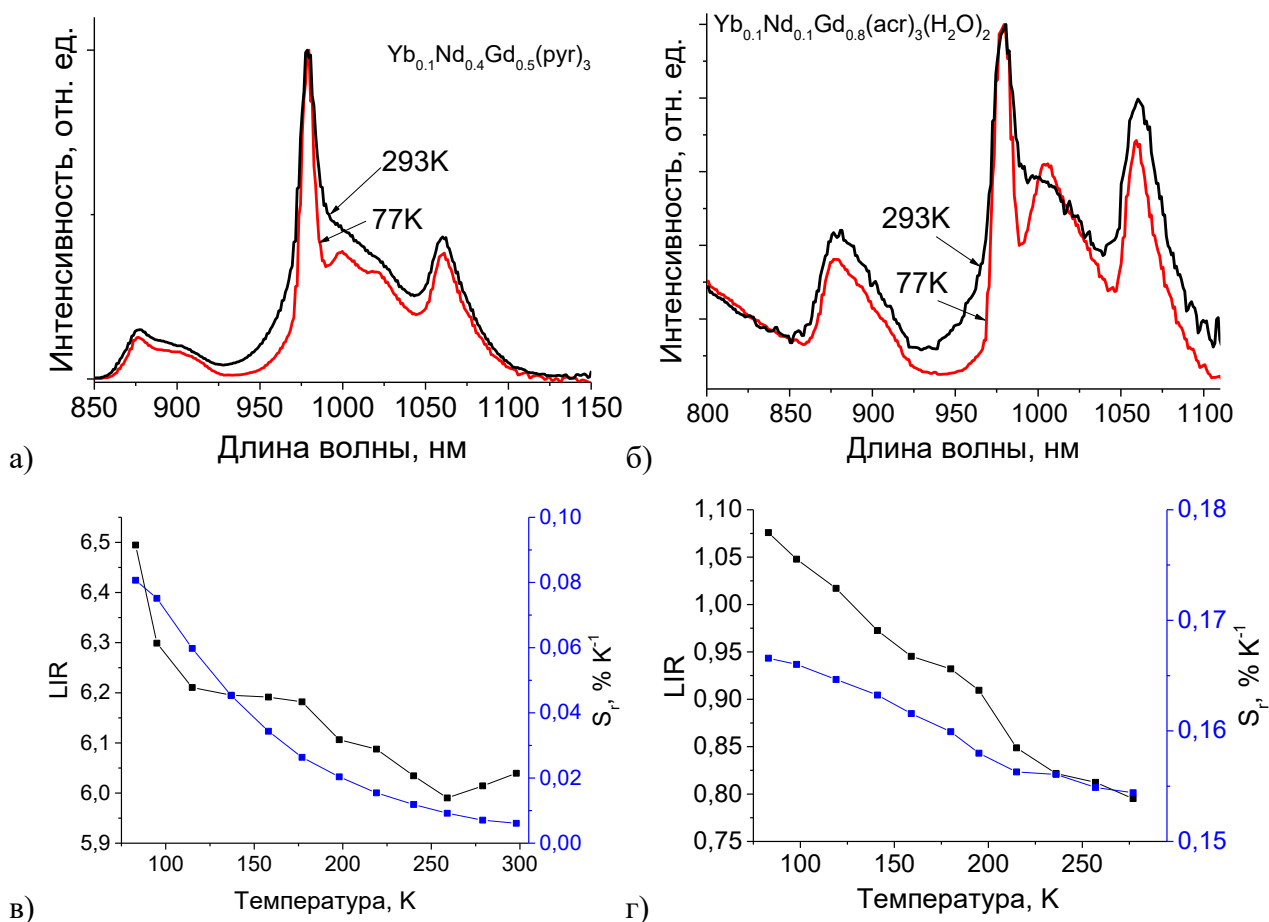


Рис. 117 Спектры люминесценции порошков а) $\text{Nd}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ и б) $\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ при 77 и 293 К; Зависимость LIR и температурной чувствительности от температуры для порошка а) $\text{Nd}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ и б) $\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ в диапазоне 82-293 К

Из описанных выше соединений был выбран $\text{Nd}_{0.12}\text{Yb}_{0.02}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$, так как для него наблюдается интенсивная люминесценция как иттербия, так и неодима, а средняя чувствительность максимальна и составляет 0.45% K⁻¹. Для этого соединения была зарегистрирована температурная зависимость люминесценции в диапазоне 77-293 К, а максимальная температурная чувствительность составила 0.45 % K⁻¹ (Рис. 116).

Дальнейшее исследование температурной зависимости люминесценции триметаллических КС с акридинат- и пиренат-анионом показало, что пиренат-анион, несмотря на высокую интенсивность люминесценции, демонстрирует наименьшую температурную чувствительность: S_T для $\text{Nd}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ составляет всего 0.08 % K⁻¹. КС $\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ имеет чувствительность 0.16 % K⁻¹, что также ниже величины для антраценатов (Рис. 117).

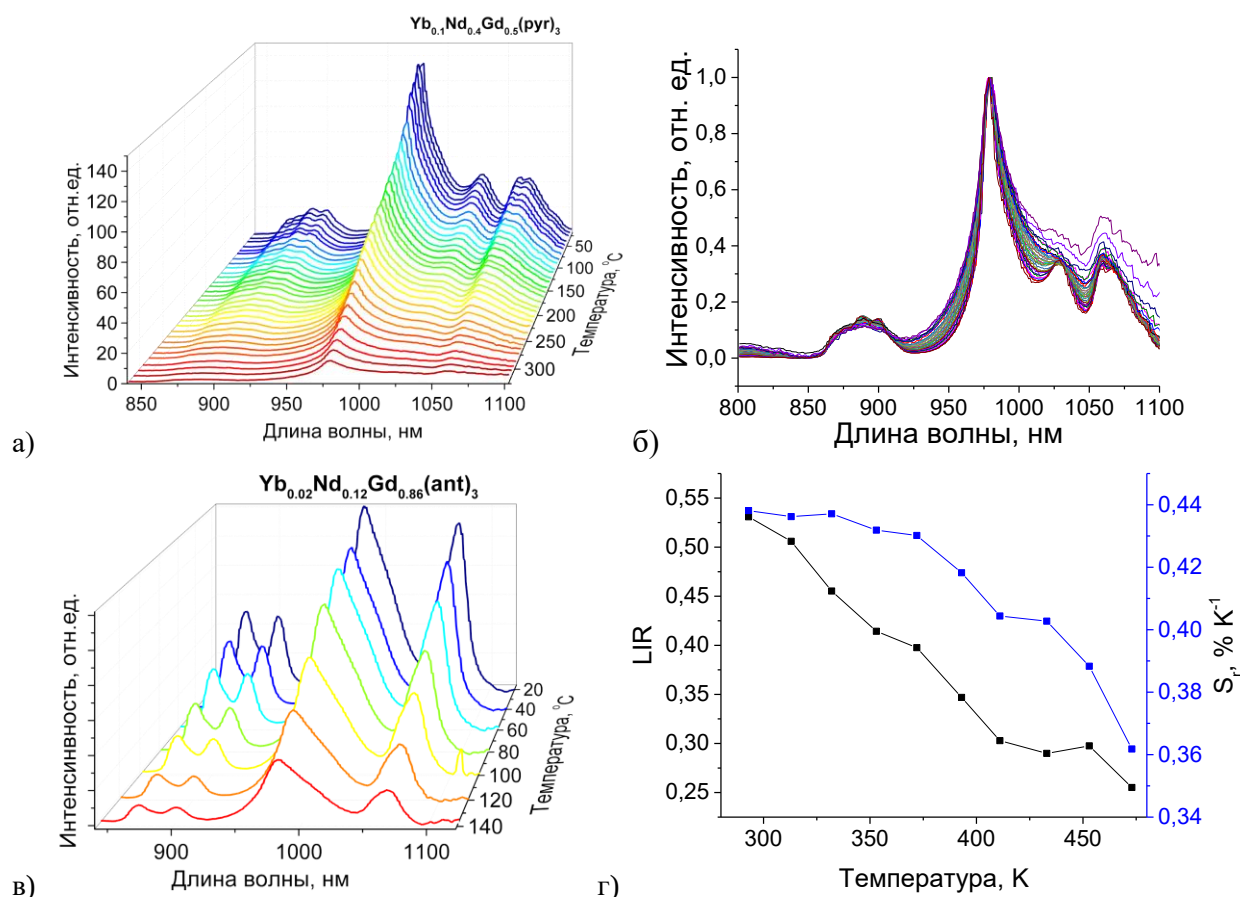


Рис. 118 Спектр люминесценции порошка $\text{Nd}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ а) от 293 до 573 К и б) при тех же температурах нормированные на полосу 980 нм; в) Спектры люминесценции $\text{Nd}_{0.02}\text{Yb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ от 293 до 473 К и г) температурная зависимость LIR и S_T для $\text{Nd}_{0.02}\text{Yb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$

Тестирование $\text{Nd}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ и $\text{Nd}_{0.02}\text{Yb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ в качестве термометров при высокой температуре показало, что $\text{Nd}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ сохраняет интенсивную люминесценцию вплоть до 300 °С, что само по себе следует отметить (Рис. 118а). Однако температурной зависимости люминесценции это соединение не демонстрирует (Рис. 118б). В то же время $\text{Nd}_{0.02}\text{Yb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ демонстрирует температурно-зависимую люминесценцию вплоть до 300 °С, когда его люминесценция полностью исчезает. Рабочий диапазон с учетом наших экспериментальных возможностей при этом составляет 0-167 °С, после чего шум становится сопоставим по интенсивности с люминесценцией неодима и влияет на LIR. Чувствительность в рабочем диапазоне достигает 0.42% K⁻¹ при T=400 K (Рис. 118в,г).

В физиологическом диапазоне протестировали водную суспензию пирената, солюбилизированного альгинатом натрия, – КС с максимальной интенсивностью люминесценции, поскольку ИК люминесценция существенно гасится водой. Ожидалось, что это тушение приведет и к возникновению температурной зависимости люминесценции.

Действительно, $\text{alg@Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$, солюбилизированный водным раствором альгината натрия, демонстрирует чрезвычайно яркую люминесценцию с высоким разрешением полос (Рис. 119), а снижение интенсивности полосы иттербия обеспечивает температурную чувствительность до $5.57\% \text{ K}^{-1}$. Роль тушения доказывает сохранение соотношения полосы иттербия относительно второй полосы неодима (при 850 нм), которая также гасится водой [332] (Рис. 119).

Таким образом, в данной части работы был показан подход к получению триметаллических КС с высокой температурной зависимостью люминесценции в ИК диапазоне. Кроме того, высокий квантовый выход соединений с пиренат-анионом позволяет ожидать, что в дальнейшем за счет варьирования соотношения металлов и использования солюбилизатора удастся использовать предложенный материал в качестве бесконтактных термометров в живых системах.

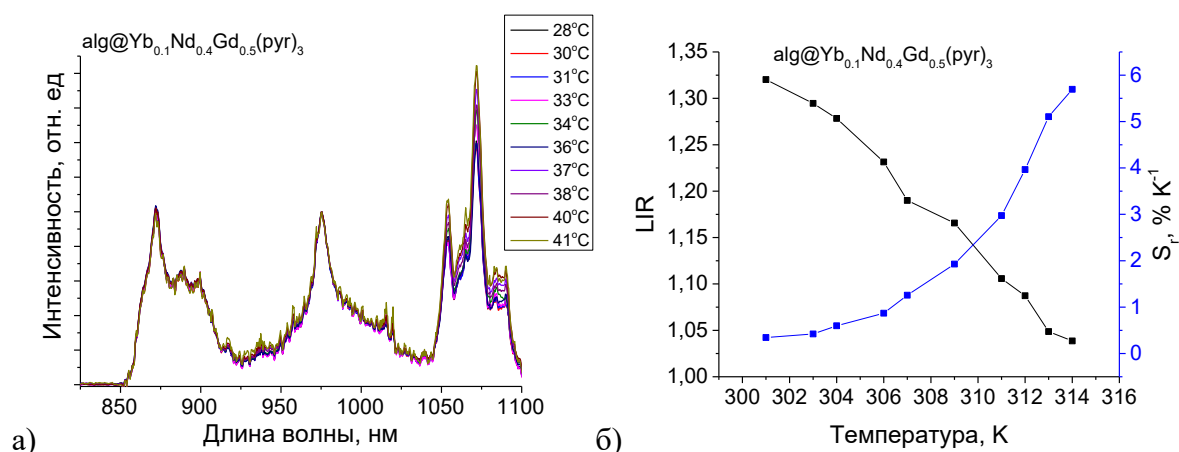


Рис. 119 а) Спектры люминесценции для суспензии $\text{alg@Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ в физиологическом диапазоне температур и б) Зависимость LIR и температурной чувствительности от температуры для $\text{alg@Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ физиологическом диапазоне температур

4.3 Гетерометаллические пентафторбензоаты тербия-европия как сенсорный материал для определения примеси H_2O в D_2O

Использование соединений лантанидов в термометрии связано с их узкими полосами люминесценции, что делает их идеальными кандидатами и для создания сенсорных материалов вообще. При этом для создания сенсорных материалов особенно интересны гетерометаллические КС с двумя люминесцирующими ионами, так как соотношение полос люминесценции двух ионов очень чувствительно к изменению внешних условий. Поэтому в последнем разделе мы решили расширить область применения сенсорных соединений на основе тербия-европия, и в данной части работы речь пойдет о получении сенсоров для обнаружения примеси H_2O в D_2O на основе гетерометаллических пентафторбензоатов тербия-европия. Кроме того, в данной части работы представлено теоретическое описание работы таких сенсоров на основе тербия-европия и доказано, что чувствительность пропорциональна количеству внутрисферных молекул воды.

Обнаружение примеси H_2O в тяжелой воде является важной практической задачей, где люминесцентная спектроскопия должна обеспечить высокую точность и простоту работы. Несмотря на это, применение люминесцентной спектроскопии для решения поставленной задачи почти отсутствует: на данный момент опубликовано лишь четыре работы, которые посвящены определению H_2O в D_2O с использованием гетерометаллических соединений тербия-европия, где в качестве сигнала соотношение интенсивности люминесценции $\text{LIR} = I_{\text{Tb}}/I_{\text{Eu}}$ [333–336].

Несмотря на ограниченное количество работ, изучение комплексов Tb-Eu с органическими лигандами для определения H_2O заслуживает внимания. Действительно, гетерометаллические комплексы тербия-европия сочетают в себе высокую интенсивность люминесценции, которая неизбежно чувствительна к примесям воды за счет эффективного тушения обоих ионов молекулами воды [88,337–340]. Тем не менее, чувствительность опубликованных сенсоров, рассчитанная как $S_r = (1/\text{LIR})(d\text{LIR}/dc)$ (c – концентрация воды в D_2O , LIR – соотношение интенсивностей люминесценции: $I_{\text{Tb}}/I_{\text{Eu}}$ в [341] или $I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$ в [333]), очень мала. В работах [333,335] чувствительность не приводилась, но может быть оценена на основе опубликованных данных и достигает $0.83\%/(\%\text{H}_2\text{O})$ в диапазоне концентрации воды ниже 10%. Мы предполагаем, что это связано с использованием комплексов лантанидов, в которых координационная сфера значительно заполнена органическими

анионными лигандами. В то же время, поскольку чувствительность этих систем основана на различной эффективности тушения люминесценции тербия и европия внутрисферными молекулами воды (n), чем выше значение n, тем выше должна быть чувствительность.

Чтобы повысить чувствительность сенсоров на основе КС тербия-европия, мы изучили смесь водорастворимых пентафторбензоатов лантанидов [342,343]. Для оценки роли органического лиганда в такой системе гетерометаллические пентафторбензоаты сравнивали со смесью хлоридов тербия-европия.

4.3.1 Синтез и характеристика пентафторбензоатов тербия и европия

Водорастворимые пентафторбензоаты $Tb(pfb)_3(H_2O)$ и $Eu(pfb)_3(H_2O)$ были синтезированы из свежеприготовленных гидроксидов лантанидов и $Hrpf$ по реакциям (13-14) с последующей перекристаллизацией из воды [342].

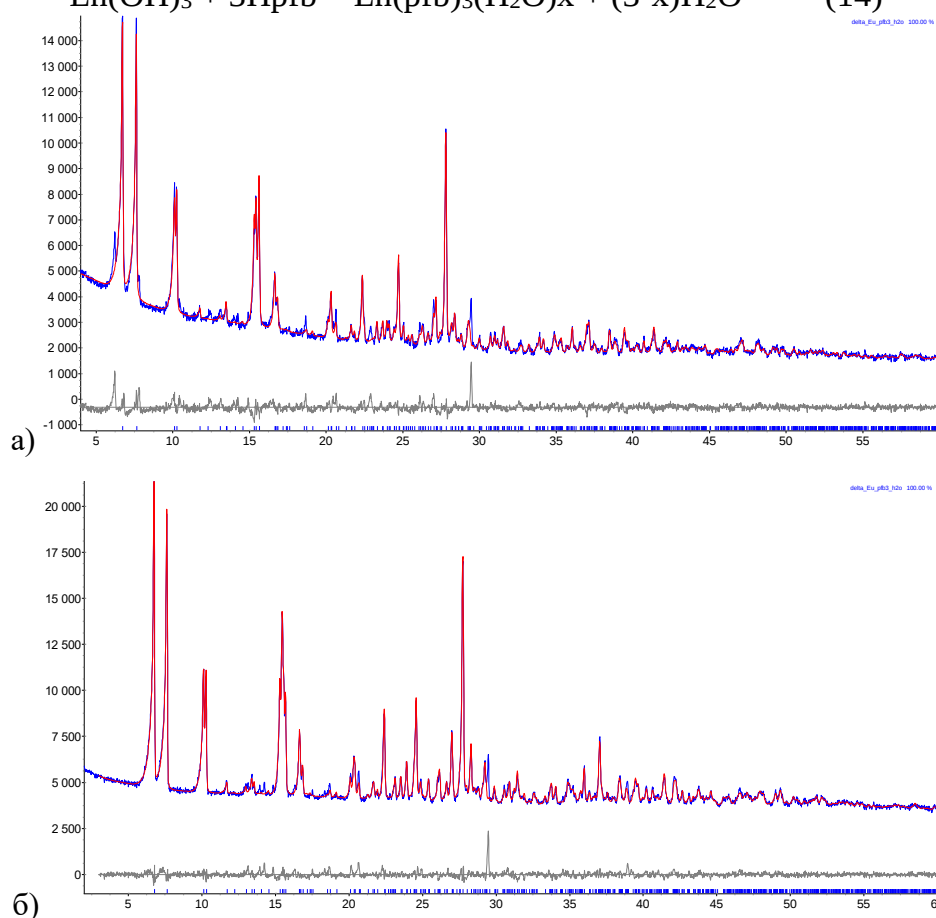
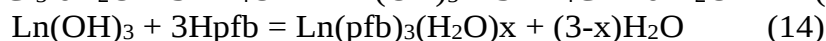


Рис. 120 Экспериментальная (красная) и теоретически рассчитанная (синяя) [342] дифрактограммы а) $Tb(pfb)_3(H_2O)$ и б) $Eu(pfb)_3(H_2O)$, а также разностная кривая (серая)

Анализ полученных соединений проводили с использованием данных РФА, ТГА с масс-спектрометрией отходящих газов и ИК-спектроскопии. По данным РФА полученные соединения изоструктурны ранее опубликованным пентафторбензоатам тербия и европия (Рис. 120). По данным ТГА (Рис. 121) с масс-детектированием отходящих газов в ходе реакции образуются моногидраты: в соответствии с ионным током при $M/z = 18$ (H_2O) первый этап потери массы соответствует удалению молекулы воды. Об отсутствии координированной молекулы этанола свидетельствует отсутствие максимума на ионном токе $M/z = 44$, который обычно присутствует, если присутствует этанол, из-за близких молекулярных масс CO_2 и этанола [344]. Совпадение экспериментальной величины потери массы с рассчитанной для удаления одной молекулы воды доказывает образование $Ln(pfb)_3(H_2O)$.

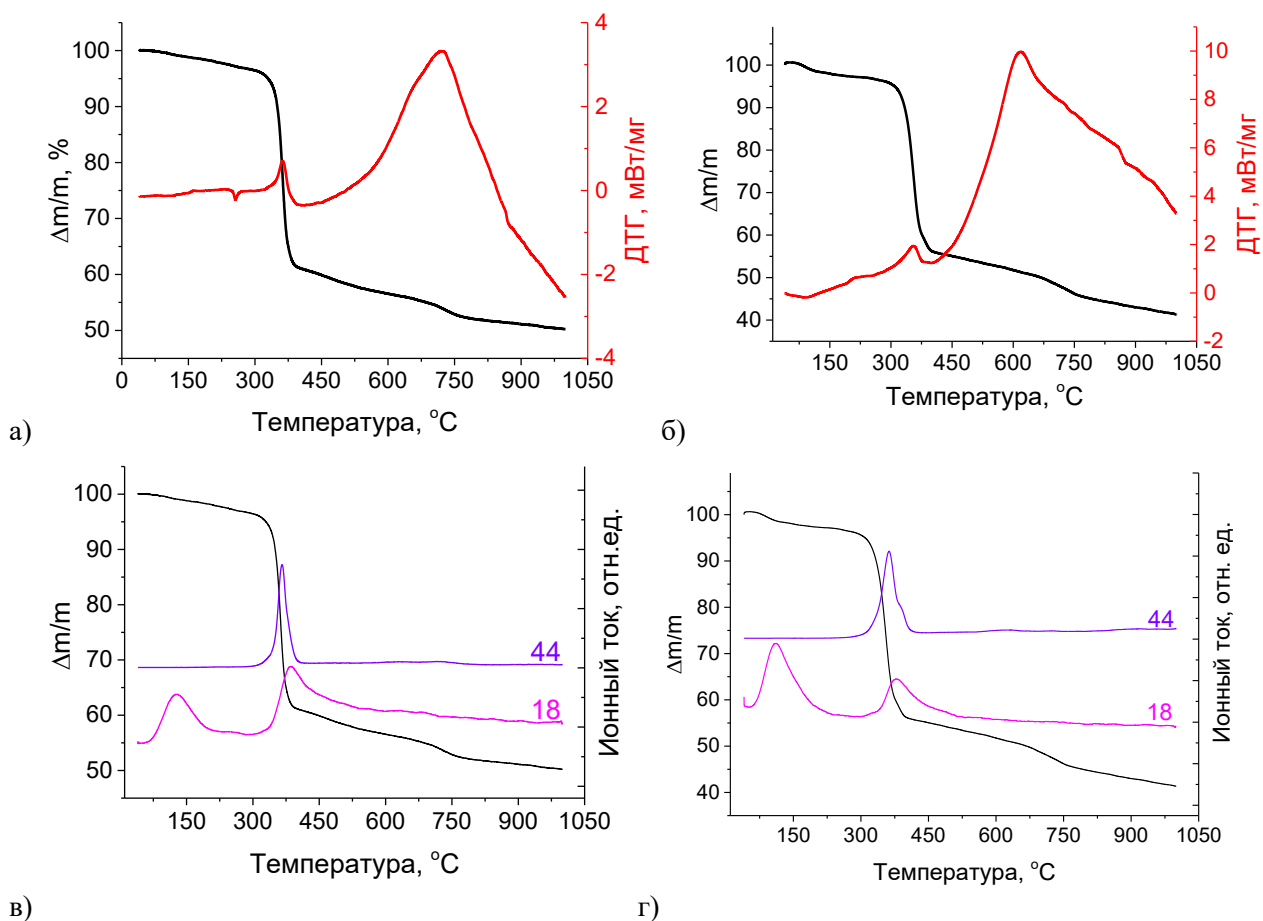


Рис. 121 Данные ТГА и ДСК для а) $Tb(pfb)_3(H_2O)$, б) $Eu(pfb)_3(H_2O)$. Ионные токи показаны красным ($M/z = 18$) и синим ($M/z = 44$) для в) $Tb(pfb)_3(H_2O)$ и г) $Eu(pfb)_3(H_2O)$.

Наличие молекулы воды также подтверждается широкой полосой в ИК-спектрах при $3000-3600\text{ см}^{-1}$ (Рис. 122). Небольшое смещение других полос, в частности полосы COO^-

(около 1600 см^{-1}) в ИК спектрах комплекса по сравнению со спектром Hrpfb указывает на депротонирование в процессе образования комплекса.

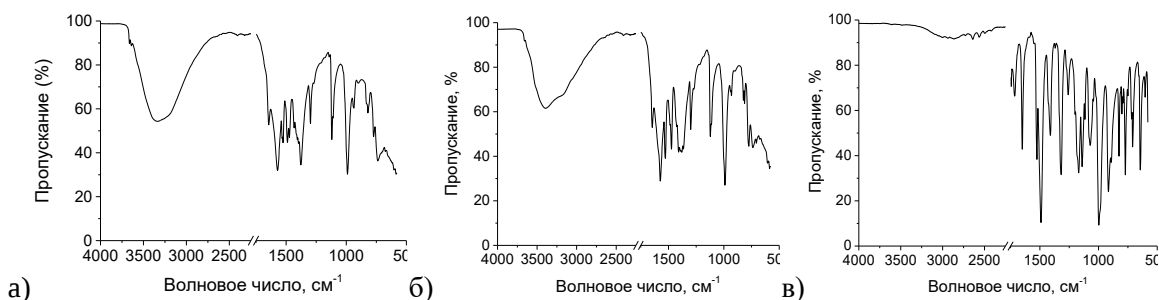


Рис. 122 Данные ИК-спектроскопии для а) $\text{Tb}(\text{pfb})_3(\text{H}_2\text{O})$, б) $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{H}_2\text{O})$ и в) Hrpfb .

4.3.2 Люминесцентные и сенсорные свойства пентафторбензоатов тербия и европия

Исследование люминесцентных свойств 25 мМ растворов этих комплексов в воде и в D_2O показало возможность зарегистрировать люминесценцию как ионов европия (Рис. S10а, с), так и ионов тербия (Рис. S10b, d), однако из-за тушения ОН-колебаниями интенсивность люминесценции обоих ионов в воде ожидаемо заметно ниже. Интенсивность люминесценции КС тербия при замене воды на D_2O возрастает в 4 раза, а КС европия – в 16 раз, что наглядно иллюстрирует различную чувствительность люминесценции этих ионов к тушению ОН-колебаниями и возможность создания радиометрического сенсора на основе их КС. В спектрах возбуждения растворов обоих КС наблюдается широкая полоса возбуждения через лиганд, свидетельствующая о наличии связи металл-лиганд даже в растворе, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции по сравнению с растворами соответствующих хлоридов (Рис. 123).

Значения времен жизни возбужденного состояния $\text{Ln}(\text{pfb})_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$), зарегистрированные в воде и в D_2O ($\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$), заметно различаются благодаря различному по эффективности тушению люминесценции обоих ионов за счет ОН-колебаний в D_2O и в H_2O (Табл. 11). Эти значения позволили рассчитать количество координированных внутрисферных молекул воды n из эмпирических уравнений (24-25):

$$\text{для КС Eu: } x = 1.05 \cdot \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (24)$$

$$\text{для КС Tb: } y = 4.2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (25)$$

Полученные данные свидетельствуют о том, что как для тербия, так и для европия число координированных ионов молекул воды $n = 9$, что является довольно высоким значением и связано с высокой степенью диссоциации.

Для получения сенсорного материала с максимальной чувствительностью был проведен поиск оптимального соотношения ионов Eu:Tb в растворе. Для достижения этой цели были проанализированы спектры люминесценции смесей $[\omega\text{Eu}(\text{pfb})_3 + (1-\omega)\text{Tb}(\text{pfb})_3]$ как в H_2O , так и в D_2O , чтобы определить долю ω , которая обеспечивает наибольшую разницу LIR ($I_{\text{Eu}}(612)/I_{\text{Tb}}(545)$) при изменении растворителя.

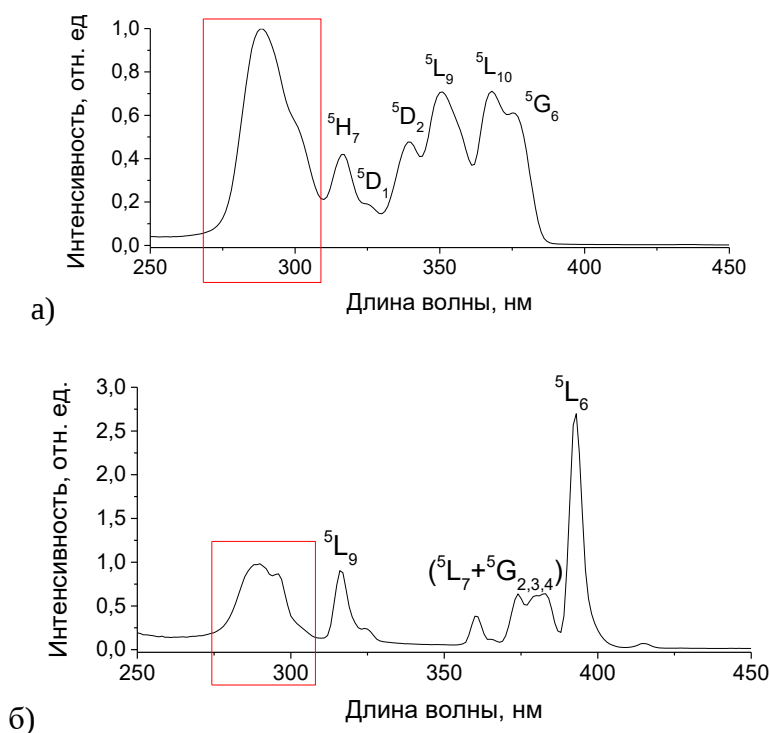


Рис. 123 Нормированные спектры возбуждения для растворов а) $\text{Tb}(\text{pfb})_3$ ($\lambda_{\text{em}}=545$ нм) и б) $\text{Eu}(\text{pfb})_3$ ($\lambda_{\text{em}}=612$ нм) в D_2O (25 мМ).

Наибольшее изменение LIR наблюдалось, когда $\text{Eu}(\text{pfb})_3:\text{Tb}(\text{pfb})_3 = 10:1$ (рис. S11a-b): при таком соотношении значения параметра составляют $\text{LIR} = 1.1$ в H_2O и $\text{LIR} = 6.2$ в D_2O . Это соотношение Eu:Tb было выбрано для дальнейших исследований.

Важно отметить, что время жизни возбужденного состояния тербия уменьшается при добавлении соединения европия в раствор. Так, время жизни TbCl_3 в D_2O составляет 2.28 мс, а для $\text{Eu}(\text{pfb})_3:\text{Tb}(\text{pfb})_3=10:1$ уменьшается до 0.77 мс. Это указывает на наличие эффективного переноса энергии с иона тербия на ион европия даже в таком разбавленном растворе, что

влияет на люминесцентные свойства [76,305,342,345,346] и обязательно должно учитываться.

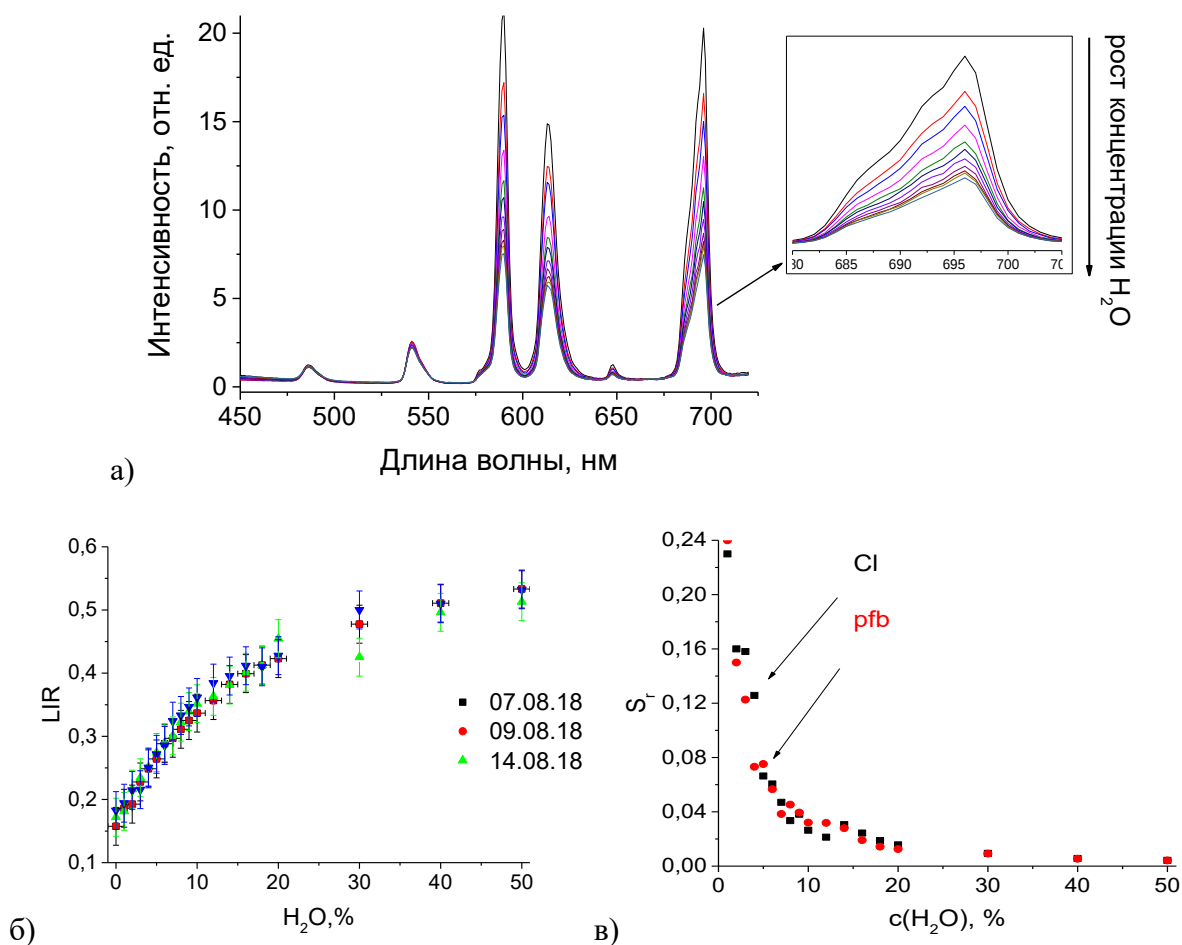


Рис. 124 а) Спектры люминесценции раствора $\text{Eu}(\text{pfb})_3:\text{Tb}(\text{pfb})_3=10:1$ в D_2O (25 мМ), где доля H_2O изменяется от 0 до 10%; б) зависимость соотношения интенсивностей люминесценции тербия и европия ($I^{\text{Tb}}(545 \text{ нм})/I^{\text{Eu}}(612 \text{ нм})$) от доли H_2O ($\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ нм}$); в) зависимость чувствительности для хлорид- и пентофторбензоат-содержащих систем

Для выявления роли органического лиганда pfb^- аналогичные эксперименты были проведены с хлоридами лантанидов. Измерения времени жизни возбужденного состояния показало, что число внутрисферных молекул воды в растворах хлоридов также равно $n=9$ и, таким образом, совпадает с таковым для ионов тербия и европия в растворах их пентафторбензоатов. Для измерения было выбрано то же соотношение $\text{EuCl}_3:\text{TbCl}_3=10:1$ с концентрацией 25 мМ.

Для определения зависимости соотношения полос люминесценции от концентрации H_2O были зарегистрированы спектры люминесценции раствора $(\text{Eu}(\text{pfb})_3:\text{Tb}(\text{pfb})_3 = 10:1)$ в D_2O с различной долей H_2O (Рис. 124а). Оценку чувствительности проводили по зависимости

соотношения интенсивности полос люминесценции тербия и европия ($I_{\text{Eu}}(612)/I_{\text{Tb}}(545)$) к отношению объемов легкой и тяжелой воды. После быстрого спада зависимость достигает плато при высоких содержаниях H_2O . Важно отметить, что резкое изменение люминесценции отлично воспроизводится (Рис. 124б).

Табл. 11 Времена жизни возбужденного состояния (мс), измеренные в растворе $\text{Ln}(\text{pfb})_3$ и LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) в H_2O и D_2O (25 мМ, а также число внутрисферных молекул воды, координированных ионом лантанида (n), рассчитанных по формулам (24-25)

Соединение	Время жизни		n
	H_2O	D_2O	
Eu(pfb)₃	0.11	3.32	9.2
Tb(pfb)₃	0.42	3.19	8.7
EuCl₃	0.12	3.40	8.6
TbCl₃	0.40	2.28	9.5

Сравнение спектров люминесценции растворов $\{10\text{Eu}(\text{pfb})_3 + \text{Tb}(\text{pfb})_3\}$ и $\{10\text{EuCl}_3 + \text{TbCl}_3\}$ суммарной концентрацией 25 мМ показывает, что первая система демонстрирует более высокую интенсивность люминесценции, что, очевидно, связано с присутствием сенсibiliзирующего лиганда. Его наличие также подтверждается различным соотношением полос люминесценции европия в двух системах: более высокая симметрия координационного окружения европия в составе пентафторбензоата приводит к увеличению вклада полосы гиперчувствительного перехода $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ европия (около 612 нм) в его спектре по сравнению со спектром хлорида. Одновременно с этим интенсивность полосы магнит-дипольного перехода $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ выше в обоих спектрах, что свидетельствует о том, что координационное окружение высокосимметрично и преимущественно состоит из молекул воды. Присутствие сенсibiliзирующего лиганда pfb^- также приводит к различному соотношению полос люминесценции тербия и европия в двух системах. В то же время с ростом доли H_2O значение LIR в системе $\{10\text{EuCl}_3 + \text{TbCl}_3\}$ возрастает, что в основном связано с уменьшением интенсивности люминесценции европия.

Чувствительность полученных систем к присутствию примеси воды была рассчитана как логарифмическая производная LIR, однако не по температуре, а по концентрации H_2O (с):

$$S_r = \frac{1}{\text{LIR}} \frac{d\text{LIR}}{dc}$$

Чувствительность обеих систем (Рис. 124в) увеличивается с уменьшением содержания H_2O , что очень полезно с практической точки зрения. Как и ожидалось, значения

чувствительности превышает ранее опубликованные данные более чем на порядок: она достигает 23%/%(H₂O) для хлоридной системы и 24%/%(H₂O) для системы на основе пентафторбензоатов.

Несмотря на различную интенсивность люминесценции и соотношение полос люминесценции тербия и европия, поведение S_f совпадает для обеих систем. Это связано с одинаковым числом внутрисферных молекул воды в координационной сфере тербия или европия в обоих растворах, а также с одинаковой эффективностью передачи энергии Tb-Eu, обусловленной одинаковым расстоянием Tb-Eu в растворах одинаковой концентрации и с одинаковым соотношением [Tb:Eu].

4.3.3 Теоретическая модель работы сенсоров для определения воды

Для определения максимально возможной чувствительности гетерометаллических соединений тербия-европия в качестве сенсоров к H₂O в D₂O было предложено теоретическое описание такого сенсорного поведения. Если для измерения используется смесь координационных соединений тербия и европия [ω Eu(H₂O)_xL_n + (1- ω)Tb(H₂O)_yL_m], где ω и (1- ω) – доли компонентов, можно оценить интенсивность люминесценции ионов как

$$I(Eu) = \omega \cdot n \cdot \varepsilon \cdot PLQY \text{ и}$$

$$I(Tb) = (1 - \omega) \cdot m \cdot \varepsilon \cdot PLQY$$

где n или m – количество координированных лигандов, ε – молярный коэффициент поглощения лиганда, PLQY – квантовый выход люминесценции. Квантовый выход зависит от констант скорости излучательной и безызлучательной релаксации и составляет

$$QY = \eta \cdot \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}} \text{ в D}_2\text{O и}$$

$$QY = \eta \cdot \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr} + k_{OH}} \text{ в H}_2\text{O}$$

Здесь k_{rad} – константа скорости излучательных процессов, k_{nr} – сумма констант безызлучательных процессов за исключением тушения ОН-колебаниями, k_{OH} – тушение ОН-колебаниями. Эти константы связаны с наблюдаемыми временами жизни как

$$k_{rad} + k_{nr} = \frac{1}{\tau_{D_2O}}$$

$$k_{rad} + k_{nr} + k_{OH} = \frac{1}{\tau_{H_2O}}$$

Квантовый выход люминесценции в D₂O с примесью H₂O концентрации c можно оценить по аналогичной формуле, где k_{OH} зависит от концентрации H₂O:

$$QY = \eta \cdot \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr} + k_{OH}(c)}$$

Из эмпирических уравнений для определения числа внутрисферных молекул воды можно вывести уравнение для $k_{OH}(c)$ как для тербия, так и для европия. Действительно, для соединений европия

$$x = 1.05 \cdot \left(\frac{1}{\tau_{H_2O}} - \frac{1}{\tau_{D_2O}} \right) = 1.05k_{OH}$$

Для соединений тербия

$$y = 4.2 \cdot \left(\frac{1}{\tau_{H_2O}} - \frac{1}{\tau_{D_2O}} \right) = 4.2k_{OH}$$

Тогда значение LIR можно выразить как

$$LIR(c) = \frac{I_{Tb}}{I_{Eu}} = \frac{1 - \omega}{\omega} \cdot \frac{m}{n} \cdot \frac{\eta_{L-Tb}}{\eta_{L-Eu}} \cdot \frac{k_{rad}^{Tb}}{k_{rad}^{Eu}} \cdot \frac{\tau^{Tb}(c)}{\tau^{Eu}(c)}$$

где

$$\tau^{Ln}(c) = \frac{1}{k_{rad}^{Ln} + k_{nr}^{Ln} + k_{OH}^{Ln}(c)}$$

Поскольку уравнения для европия и тербия отличаются только последним слагаемым в знаменателе, мы обозначили

$$\zeta = \frac{1 - \omega}{\omega} \cdot \frac{m}{n} \cdot \frac{\eta_{L-Tb}}{\eta_{L-Eu}} \cdot \frac{k_{rad}^{Tb}}{k_{rad}^{Eu}}$$

Из чего следует

$$LIR(c) = \zeta \cdot \frac{k_{D_2O}^{Eu} + c \cdot \frac{x}{1.05}}{k_{D_2O}^{Tb} + c \cdot \frac{y}{4.2}}$$

где $k_{D_2O}^{Ln} = k_{rad}^{Ln} + k_{nr}^{Ln}$.

Таким образом, чувствительность в отсутствие переноса энергии Tb-Eu равна

$$S_r = \frac{1}{LIR} \cdot \frac{dLIR}{dc} = \frac{\frac{x}{1.05} \cdot k_{D_2O}^{Tb} - \frac{y}{4.2} \cdot k_{D_2O}^{Eu}}{(k_{D_2O}^{Eu} + c \cdot \frac{x}{1.05})(k_{D_2O}^{Tb} + c \cdot \frac{y}{4.2})}$$

В этом уравнении, когда концентрация H₂O стремится к нулю ($c \rightarrow 0$), мы получаем:

$$S_r = \frac{x}{1.05 \cdot k_{D_2O}^{Eu}} - \frac{y}{4.2 \cdot k_{D_2O}^{Tb}}$$

Это простое уравнение, согласно которому чувствительность, как ожидается, пропорциональна количеству внутрисферных молекул воды (x и y). Следовательно, отношение европия к тербию влияет только на значение LIR, как это наблюдалось при сравнении хлоридов и пентафторбензоатов. Из этого уравнения также следует, что для повышения чувствительности целесообразно искать новые сенсорные материалы не среди металл-органических каркасов MOF, как делалось до сих пор [333–336], а скорее среди водорастворимых частично диссоциирующих соединений.

Учитывая перенос энергии тербия к европию, можно выразить LIR как

$$LIR(c) = \zeta \cdot \frac{k_{D_2O}^{Eu} + c \cdot \frac{x}{1.05}}{k_{ET} + k_{D_2O}^{Tb} + c \cdot \frac{y}{4.2}}$$

где k_{ET} – константа переноса энергии с тербия на европий. Отсюда можно аналогично получить выражение для S_r , которая, очевидно, остается пропорциональной количеству внутрисферных молекул воды:

$$S_r = \frac{\frac{x}{1.05} \cdot (k_{ET} + k_{D_2O}^{Tb}) - \frac{y}{4.2} \cdot k_{D_2O}^{Eu}}{(k_{D_2O}^{Eu} + c \cdot \frac{x}{1.05})(k_{ET} + k_{D_2O}^{Tb} + c \cdot \frac{y}{4.2})}$$

Для проверки полученного описания была проведена попытка описать предложенной моделью экспериментальные данные, полученные для гетерометаллических пентафторбензоатов (Рис. 125). Анализ полученной зависимости показал, что предложенная теоретическая модель с высокой точностью описывает экспериментальные данные.

Анализ полученного выражения показывает, что дальнейшее повышение чувствительности возможно при отсутствии переноса энергии с тербия на европий. Уменьшить эффективность такого переноса можно за счет увеличения расстояния металл-металл, чего можно добиться за счет уменьшения концентрации. Это, однако, неизбежно приведет к уменьшению интенсивности люминесценции. Поэтому для практических применений, где требуется высокая чувствительность вместе с достаточно высокой интенсивностью люминесценции, может быть рекомендована изученная в данной работе система, а именно раствор смеси $Eu(pfb)_3:Tb(pfb)_3 = 10:1$ с суммарной концентрацией 25 мМ.

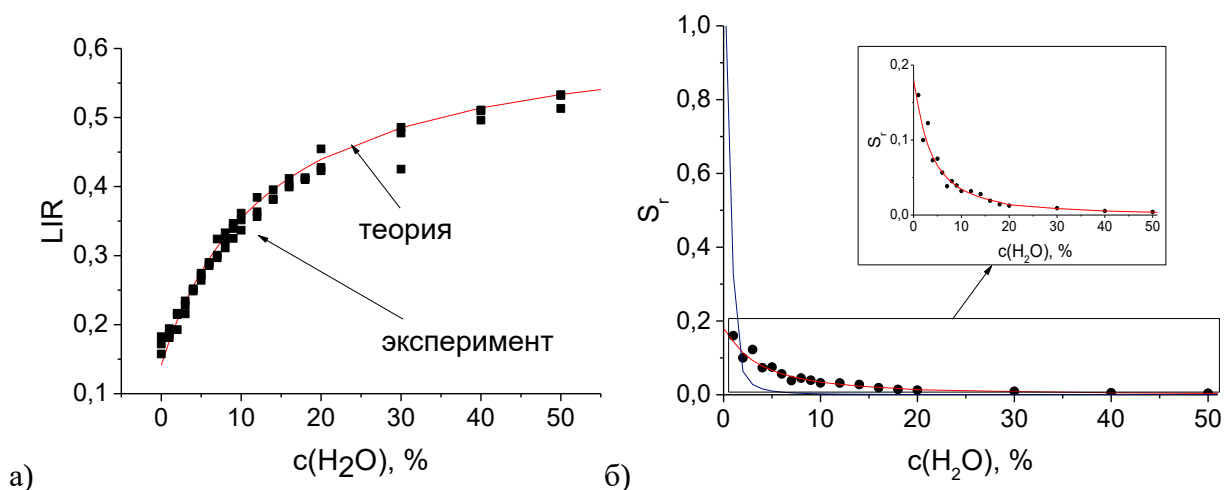


Рис. 125 Теоретическая (красные линии) и экспериментальная (черные точки) зависимость а) LIR и б) S_L . Синяя линия соответствует теоретической зависимости S_L в отсутствие переноса энергии Tb-Eu

Таким образом, благодаря направленному выбору сенсорной системы мы разработали простой способ обнаружения H_2O в D_2O . Была получена самая высокая чувствительность обнаружения – $24\%/\%(\text{H}_2\text{O})$, что на порядок превышает ранее полученные значения. Разработанное теоретическое описание сенсоров на H_2O показало, что чувствительность пропорциональна количеству внутрисферных молекул воды [306].

ВЫВОДЫ

1. Растворными методами было синтезировано 8 рядов твердых растворов новых поверхностно-модифицированных сложных фторидов (всего 77 составов), а также 7 рядов новых гетерометаллических ароматических карбоксилатов лантанидов (всего 159 составов), которые были охарактеризованы по совокупности дифракционных и спектральных методов, а также были изучены их фотофизические свойства. Полученные гетерометаллические соединения относятся к твердым растворам со статистическим распределением катионов, а их строение соответствует ранее полученным монометаллическим соединениям с аналогичными лигандами.
2. Установлено, что особенности строения гетерометаллических координационных соединений лантанидов по сравнению с поверхностно-модифицированными наночастицами фторидов лантанидов, включающих одни и те же металлы, а именно меньшая концентрация люминесцирующих ионов в элементарной ячейке, большая массовая доля лиганда и зависимость структуры соединения от лиганда в его составе, определяет их большую температурную чувствительность и делает их более перспективной основой для создания материалов для люминесцентной термометрии.
3. Установлено, что пришивка органического лиганда на поверхность наночастиц фторидов европия и диспрозия сопровождается изменением относительной интенсивности гиперчувствительного перехода в спектре люминесценции. Предложен способ оценки вклада поверхности и объема в общую интенсивность люминесценции: вклад ионов с поверхности $L@Ln_xLa_{1-x}F_3$ ($Ln=Eu, Dy$) в общую интенсивность люминесценции возрастает с уменьшением доли люминесцирующего иона.
4. По данным о квантовых выходах и временах жизни возбужденного состояния выявлено, что мультифотонная релаксация, которая обеспечивает многократное возбуждение иона европия ионами тербия (в сериях $Eu_xTb_{1-x}(3-hbz)_3(H_2O)_4$ и $Eu_xTb_{1-x}F_3$) или терефталат-анионами (в серии $tph@Eu_xTb_{1-x}F_3$), многократно увеличивает интенсивность люминесценции.
5. Впервые предложен подход использования температурно-зависимого процесса тушения в дополнение к обратному переносу энергии. Он позволил увеличить чувствительность с теоретически возможной величины 5% $^{\circ}C^{-1}$ до 13% $^{\circ}C^{-1}$ в гетерометаллическом 3-гидроксобензоате европия-тербия и с 0.50% $^{\circ}C^{-1}$ до 1.60% $^{\circ}C^{-1}$ в $L@Eu_xTb_{1-x}F_3$.

6. Установлена высокая перспективность использования безводных ароматических карбоксилатов неодима-иттербия гадолиния с яркой ИК люминесценцией использованы для люминесцентной термометрии как в криогенном, так и высокотемпературном диапазонах. За счет высокой яркости люминесценции и высокого поглощения суспензия гетерометаллического КС $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ (pyr^- - 1-пиренат-анион) в альгинате натрия может быть использована для термометрии в физиологическом температурном диапазоне с рекордной чувствительностью $5.50\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Соединения самария-диспрозия, в том числе и в суспензии с альгинатом натрия, также обладают температурно-зависимой ИК люминесценцией, но из-за низкой интенсивности их люминесценции их использование менее перспективно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bünzli J.-C.G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers // *J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 67, № 23–24. P. 3706–3733.
2. Safronikhin A. et al. The effect of surface modification on Eu³⁺ luminescence in EuF₃ nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 307. P. 482–488.
3. Utochnikova V. V et al. Luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides by surface complex formation with aromatic carboxylates // *J. Lumin.* Elsevier, 2015. Vol. 170, Part. P. 633–640.
4. Li C. et al. Hydrothermal Synthesis of Lanthanide Fluorides LnF₃ (Ln) La to Lu) Nano- / Microcrystals with Multiform Structures and Morphologies // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 3, № 2. P. 4317–4326.
5. Wang L., Li Y. Na (Y_{1.5} Na_{0.5}) F₆ Single-Crystal Nanorods as Multicolor Luminescent Materials // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, № 8. P. 1645–1649.
6. Wei Y. et al. Synthesis of Oil-Dispersible Hexagonal-Phase and Hexagonal-Shaped NaYF₄: Yb, Er Nanoplates // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18, № 24. P. 5733–5737.
7. Wu D. et al. Ultrasonic synthesis, characterization and formation mechanism of aggregated nanorings of EuF₃ // *J. Rare Earths. The Chinese Society of Rare Earths*, 2008. Vol. 26, № 5. P. 684–687.
8. Zhu L. et al. Facile sonochemical synthesis of single-crystalline europium fluorine with novel nanostructure // *Cryst. Growth Des.* 2007. Vol. 7, № 12. P. 2505–2511.
9. Lemyre J., Ritcey A.M., La V. Synthesis of Lanthanide Fluoride Nanoparticles of Varying Shape and Size // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, № 11. P. 3040–3043.
10. Stouwdam J.W., van Veggel F.C.J.M. Improvement in the luminescence properties and processability of LaF₃/Ln and LaPO₄/Ln nanoparticles by surface modification. // *Langmuir.* 2004. Vol. 20, № 26. P. 11763–11771.
11. Ma M.-L., Ji C., Zang S.-Q. Syntheses, structures, tunable emission and white light emitting Eu³⁺ and Tb³⁺ doped lanthanide metal-organic framework materials // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 29. P. 10579–10586.
12. Cheng Y. et al. Two-Step Self-Assembly of Nanodisks into Plate-Built Cylinders through Oriented Aggregation // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 23. P. 11548–11551.
13. Safronikhin A. et al. Preparation and colloidal behaviour of surface-modified EuF₃ // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255, № 18. P. 7990–7994.
14. Cui T. et al. Morphology and phase selective synthesis of EuF₃ nanostructures by polyelectrolyte assisted chemical reaction and their optical properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 115, № 2–3. P. 562–566.
15. L.R.Batsanova. Rare-earth Fluorides // *Russ. Chem. Rev.* 1973. Vol. 40, № 6. P. 465–484.
16. Haschke J.M. Halides // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Elsevier, 1979.
17. Popov A.I., Glockler G. Observations on the Fluorination of Praseodymium and Neodymium Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74, № 5. P. 1357–1358.
18. Ryan V.A., Green J.L., Lowenhaupt E.H. Oxygen and carbon content of lanthanide and actinide metals obtained by reduction of “wet” and “dry” produced trifluorides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29, № 2. P. 581–584.
19. Sobolev B.P. et al. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. I. The influence of oxygen on phase transition temperatures // *J. Solid State Chem.* 1976. Vol. 17, № 1–2. P. 191–199.
20. Greis O., Cader M.S.R. Polymorphism of high-purity rare earth trifluorides // *Thermochim. Acta.* 1985. Vol. 87, № C. P. 145–150.
21. Spedding F.H., Henderson D.C. High Temperature Heat Contents and Related

- Thermodynamic Functions of Seven Trifluorides of the Rare Earths : Y , La , Pr , Nd , Gd , Ho , and Lu. 1971. Vol. 54, № 6. P. 2476–2483.
22. Spedding F.H. et al. High temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc , Ce , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Er , Tm , and Yb // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60, № 4. P. 1578–1588.
 23. Sobolev B. P. The Rare Earth Trifluorides: The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides. Barselona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
 24. Гарашина Л.С. et al. О кристаллохимии фторидов редкоземельных элементов // Кристаллография. 1980. Vol. 25, № 2. P. 294.
 25. Keeffe M.O., Hyde B.G. Relationships between the Structures of the Rare Earth Fluorides and High Chalcocite Cu , S . Implications for Solid Electrolyte Behavior // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 13. P. 172–175.
 26. Wang M. et al. Selective synthesis and characterization of nanocrystalline EuF₃ with orthorhombic and hexagonal structures // Cryst. Growth Des. 2006. Vol. 6, № 8. P. 1972–1974.
 27. Zhong H.-X. et al. Controlled synthesis and characterization of EuF₃ with ring-like morphology // Mater. Sci. Eng. B. 2009. Vol. 156, № 1–3. P. 62–67.
 28. Safronikhin A., Ehrlich H., Lisichkin G. LaF₃ nanoparticles surface modified with tryptophan and their optical properties // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2014. Vol. 317. P. 480–485.
 29. Safronikhin A. et al. Formation of complexes on the surface of nanosized europium fluoride // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier B.V., 2011. Vol. 377, № 1–3. P. 367–373.
 30. Zhang J. et al. A strategy to protect and sensitize near-infrared luminescent Nd³⁺ and Yb³⁺: organic tropolonate ligands for the sensitization of Ln(3+)-doped NaYF₄ nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, № 48. P. 14834.
 31. Li C., Lin J. Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20, № 33. P. 6831.
 32. Chen G. et al. Energy-Cascaded Upconversion in an Organic Dye-Sensitized Core/Shell Fluoride Nanocrystal. // Nano Lett. NIH Public Access, 2015. Vol. 15, № 11. P. 7400–7407.
 33. Utochnikova V. V et al. Luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides by surface complex formation with aromatic carboxylates // J. Lumin. 2015. Vol. 28, № 6.
 34. Taylor R., Allen F.H. Statistical and Numerical Methods of Data Analysis / ed. Bürgi H.-B., Dunitz J.D. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1994. P. 111–161.
 35. Huang C. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications // Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. 2010.
 36. Sastri V.S. et al. Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes // Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. 2003.
 37. Niinistö L., Leskelä M. Chapter 59 Inorganic complex compounds II // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1987.
 38. Leskelä M., Niinistö L. Chapter 56 Inorganic complex compounds I // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1986.
 39. Wang R., Zheng Z. Rare Earth Complexes with Carboxylic Acids, Polyaminopolycarboxylic Acids, and Amino Acids // Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. 2010.
 40. Kalyakina A.S. et al. Remarkable high efficiency of red emitters using Eu(III) ternary complexes // Chem. Commun. 2018. Vol. 54, № 41.
 41. Huang C. Rare earth coordination chemistry: Fundamentals and applications. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2010.

42. Pointillart F. et al. High Nuclearity Complexes of Lanthanide Involving Tetrathiafulvalene Ligands: Structural, Magnetic, and PhotoPhysical Properties // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2013. Vol. 52, № 3. P. 1610–1620.
43. Shavaleev N.M. et al. Modulating the Near-Infrared Luminescence of Neodymium and Ytterbium Complexes with Tridentate Ligands Based on Benzoxazole-Substituted 8-Hydroxyquinolines // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2009. Vol. 48, № 7. P. 2908–2918.
44. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates // *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*. 2005. Vol. 35, № 05. P. 107–272.
45. Utochnikova V. V. et al. On the Structural Features of Substituted Lanthanide Benzoates // *Eur. J. Inorg. Chem. John Wiley & Sons, Ltd*, 2019. Vol. 2019, № 18. P. 2320–2332.
46. Ouchi A. et al. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms // *Coord. Chem. Rev.* 1988. Vol. 92. P. 29–43.
47. Calvo-Perez V. et al. The syntheses and X-ray crystal structures of novel transition metal cluster arrays containing 2–5 coordinated [(CO)₉Co₃(μ₃-CCOO)][–] ligands in a variety of geometries // *Polyhedron*. 1999. Vol. 18, № 13. P. 1869–1880.
48. Canaj A.B. et al. A Strongly Blue-Emitting Heptametallic [Dy^{III}]₇ Centered-Octahedral Single-Molecule Magnet // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2012. Vol. 51, № 14. P. 7451–7453.
49. CRYSTAL STRUCTURE OF (TRICARBAMIDOTRIACETATO)ERBIUM(III) MONOCARBAMIDE, [Er(C=H₃O₂)₃.BOC(NH₂)=]*OC(NH₂)₂ // *J. Chem. Inf. Model*. 2018. Vol. 53, № 9. P. 1689–1699.
50. Lossin A., Meyer G. Ternare Acetate der Lanthanide mit Caesium : Dimere und Trimere Ternary Acetates of the Lanthanides with Cesium : 1993. Vol. 619. P. 1465–1473.
51. Fang W.H. et al. Construction of Cluster Organic Frameworks with bnn Hexagonal BN Topologies // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 44. P. 15511–15515.
52. Kanady J.S. et al. Toward Models for the Full Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II by Ligand Coordination Tao Lower the Symmetry of the Mn₃CaO₄ Cubane: Demonstration That Electronic Effects Facilitate Binding of a Fifth Metal // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2014. Vol. 136, № 41. P. 14373–14376.
53. Aslanov L.A., Ionov V.M., Kiekbaev I.D. On effect of R radicals in RCOOH monocarboxylic acids on stereochemical functions of carboxylic groups in rare earth carboxylates // *Koord. Khimiya. USSR*, 1976. Vol. 2, № 12. P. 1674–1680.
54. Zhou X. et al. Structural variations of praseodymium(III) benzoate derivative complexes with dimethylformamide // *Polyhedron*. 2015. Vol. 88. P. 138–148.
55. Lin S.-Y. et al. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of a One-Dimensional Samarium(III) Coordination Polymer // *J. Chem. Crystallogr.* 2011. Vol. 41, № 1. P. 77–81.
56. Tian L. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Decomposition Kinetics of the Complex of Dysprosium Benzoate with 2,2'-Bipyridine // *J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society*, 2009. Vol. 54, № 1. P. 69–74.
57. Singh U.P., Kumar R. Structural and thermal properties of some neodymium (III) complexes // *J. Mol. Struct.* 2007. Vol. 837, № 1. P. 214–223.
58. Zhang H.-Y. et al. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition kinetics of the complex [Sm(BA)₃bipy]₂ // *Synth. Met.* 2008. Vol. 158, № 3–4. P. 157–164.
59. Lin W.Q. et al. Lanthanide oxide clusters: From tetrahedral [Dy₄(μ₄-O)]¹⁰⁺ to supertetrahedral [Ln₂₀(μ₄-O)₁₁]³⁸⁺ (Ln=Tb, Dy, Ho, Er) // *Chem. - A Eur. J.* 2013. Vol. 19, № 37. P. 12254–12258.
60. Langley S.K. et al. Synthesis, Structure, and Magnetism of a Family of Heterometallic {Cu₂Ln₇} and {Cu₄Ln₁₂} (Ln = Gd, Tb, and Dy) Complexes: The Gd Analogues Exhibiting a Large Magnetocaloric Effect // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2014. Vol. 53,

- № 24. P. 13154–13161.
61. Mukherjee S. et al. A variety of new tri- and tetranuclear Mn–Ln and Fe–Ln (Ln=lanthanide) complexes // *Polyhedron*. 2010. Vol. 29, № 1. P. 54–65.
 62. Deacon G.B. et al. Structural variations in rare earth benzoate complexes Part II . { Yttrium and terbium } §. 2007. P. 1110–1123.
 63. Behrsing T. et al. Structural diversity of lanthanoid salicylate hydrates // *Polyhedron*. 2016. Vol. 120. P. 69–81.
 64. Yin M., Sun J. Synthesis and characterization of two one-dimensional lanthanide coordination polymers // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 381, № 1–2. P. 50–57.
 65. Costes J.P. et al. Unprecedented ferromagnetic interaction in homobinuclear erbium and gadolinium complexes: Structural and magnetic studies // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2002. Vol. 41, № 2. P. 323–325.
 66. Ma J.F., Jin Z.S., Ni J.Z. Yttrium salicylate tetrahydrate // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1994.
 67. Hilder M. et al. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 2. Polar substituted benzoates // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 217, № 1. P. 76–86.
 68. Koizumi Y. et al. Syntheses and crystal structures of diaquabis(m-hydroxybenzoato)-lanthanoid(III) m-hydroxybenzoic acid dihydrate (M=La, Ce, Pr, and Nd), and Di-μ-(m-hydroxybenzoato)bis-{triaquabis(m-hydroxybenzoato)lanthanoid(III)} dihydrate (M=Sm, Gd, Dy, Er, and Yb) // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1984. Vol. 57, № 7. P. 1809–1817.
 69. D’Vries R.F., Camps I., Ellena J. Exploring the System Lanthanide/Succinate in the Formation of Porous Metal–Organic Frameworks: Experimental and Theoretical Study // *Cryst. Growth Des.* American Chemical Society, 2015. Vol. 15, № 6. P. 3015–3023.
 70. Reineke T.M. et al. From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 8. P. 1651–1657.
 71. Zehnder R.A. et al. Network dimensionality and ligand flexibility in lanthanide terephthalate hydrates // *J. Mol. Struct.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 985, № 1. P. 109–119.
 72. Daignebonne C. et al. Structural and luminescent properties of micro- and nanosized particles of lanthanide terephthalate coordination polymers // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 9. P. 3700–3708.
 73. Grishko A.Y. et al. Unusual Luminescence Properties of Heterometallic REE Terephthalates // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 10. P. 1660–1664.
 74. Haquin V. et al. Color and brightness tuning in heteronuclear lanthanide terephthalate coordination polymers // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. № 20. P. 3464–3476.
 75. Cadiau A. et al. Ratiometric nanothermometer based on an emissive Ln³⁺-organic framework // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7, № 8. P. 7213–7218.
 76. Grishko A.Y. et al. Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission” // *Opt. Mater. (Amst).* Elsevier Ltd, 2016. P. 2–9.
 77. Fan X. et al. Heteronuclear lanthanide-based coordination polymers exhibiting tunable multiple emission spectra // *J. Mater. Chem. C*. 2014. Vol. 2, № 28. P. 5510–5525.
 78. Ohki Y. et al. The Crystal and Molecular Structure of Tetrakis(μ-1-hydroxy-2-naphthoato)-bis{aqua(ethanol)(1-hydroxy-2-naphthoato)neodymium(III)}-Water–Ethanol (1/2/2), [{Nd[C₁₀H₆(OH)(COO)]₃(H₂O)(C₂H₆O)}₂·2H₂O·2C₂H₆O // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. Vol. 59, № 4. P. 1015–1019.
 79. Ohki Y. et al. The Synthesis and Crystal and Molecular Structures of [Pentaaquabis(1-hydroxy-2-naphthoato)neodymium(III)] (1-Hydroxy-2-naphthoate) Dihydrate,

- [Nd{C₁₀H₆(OH)CO₂}₂(H₂O)₅][C₁₀H₆(OH)CO₂] $\cdot$ 2H₂O // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. Vol. 60, № 2. P. 551–556.
80. Gangu K.K., Maddila S., Jonnalagadda S.B. A review on synthesis, crystal structure and functionality of naphthalenedicarboxylate ligated metal-organic frameworks // *Inorganica Chim. Acta*. Elsevier, 2017. Vol. 466. P. 308–323.
 81. Rodrigues I. et al. Water-free neodymium 2,6-naphthalenedicarboxylates coordination complexes and their application as catalysts for isoprene polymerization // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 1. P. 483–490.
 82. Łyszczek R. et al. Thermal and luminescence characterization of lanthanide 2,6-naphthalenedicarboxylates series // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011. Vol. 92, № 2. P. 347–354.
 83. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide 9-anthracenate: Solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLEDs // *J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4, № 41. P. 9848–9855.
 84. Wang S. et al. Fluorescence and energy transfer properties of heterometallic lanthanide-titanium oxo clusters coordinated with anthracenecarboxylate ligands // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 4. P. 1882–1888.
 85. Liu C.-S., Hu M., Zhang Q. Synthesis and Crystal Structure of a New Dinuclear Holmium(III) Complex with a Bulky Anthracene-Based Carboxylate Ligand // *J. Chem. Crystallogr.* 2010. Vol. 40, № 11. P. 1002–1005.
 86. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide 9-anthracenate: solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLED // *J. Mater. Chem. C.* 2016. Vol. 4. P. 9848–9855.
 87. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds // *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Elsevier, 2013. Vol. 8. P. 339–398.
 88. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coord. Chem. Rev.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 295. P. 1–45.
 89. Judd B. Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 127. P. 150.
 90. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37, № 1962. P. 511–520.
 91. Aebischer A., Gurny F., Bünzli J.-C.G. Intrinsic quantum yields and radiative lifetimes of lanthanide tris(dipicolinates). // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11, № 9. P. 1346–1353.
 92. Miniscalco W.J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm // *J. Light. Technol. IEEE*, 1991. Vol. 9, № 2. P. 234–250.
 93. Hanninen P., Harma H. Lanthanide luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects. Regensburg: Springer, 2011. Vol. 7.
 94. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium // *J. Chem. Phys.* 1942. Vol. 10. P. 214.
 95. Henderson B., Imbusch G.F., Imbusch F. Optical spectroscopy of inorganic solids. Clarendon press Oxford, 1989.
 96. Di Bartolo B. Optical Interactions in Solids. Wiley, New York, 1968.
 97. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized S₁-T₁ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1985. Vol. 89, № 6. P. 5649–5654.
 98. Yang C. et al. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red emission: Direct observation of the singlet pathway // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2004. Vol. 43, № 38. P. 5010–5013.
 99. Kleinerman M. Energy migration in lanthanide chelates // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, № 6. P. 2370–2381.
 100. Malta O.L. Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach // *J. Lumin.* 1997. Vol. 71. P. 229–236.

101. Malta O., Silva F.G. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1998. Vol. 54. P. 1593–1599.
102. Wong K.L., Bünzli J.C.G., Tanner P.A. Quantum yield and brightness // *J. Lumin. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 224, № April. P. 117256.
103. Bünzli J.-C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 293–294. P. 19–47.
104. Kalyakina A.S. et al. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates // *Chem. - A Eur. J.* 2015. P. n/a-n/a.
105. Ye T. et al. Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline Y₂O₃:Eu phosphors // *Mater. Res. Bull.* 1997. Vol. 32, № 5. P. 501–506.
106. Yang P., Deng P., Yin Z. Concentration quenching in Yb : YAG. 2002. Vol. 97. P. 51–54.
107. Carreira J.F.C. et al. YAG : Dy – Based single white light emitting phosphor produced by solution combustion synthesis // *J. Lumin. Elsevier*, 2017. Vol. 183. P. 251–258.
108. Kaczmarek A.M., Van Hecke K., Van Deun R. Nano- and micro-sized rare-earth carbonates and their use as precursors and sacrificial templates for the synthesis of new innovative materials // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 8. P. 2032–2059.
109. Stouwdam J.W. et al. Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent Properties in Organic Media // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 24. P. 4604–4616.
110. Louis C. et al. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, № 7. P. 1673–1682.
111. Pires A.M. et al. The effect of Eu³⁺ ion doping concentration in Gd₂O₃ fine spherical particles // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 344, № 1–2. P. 276–279.
112. Ramirez A. de J.M. et al. Properties of Gd₂O₃:Eu³⁺, Tb³⁺ nanopowders obtained by sol-gel process // *Mater. Res. Bull.* 2010. Vol. 45, № 1. P. 40–45.
113. Li S. et al. Highly luminescent lanthanide fluoride nanoparticles functionalized by aromatic carboxylate acids // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 4, № 98. P. 55100–55107.
114. Wang L., Li Y. Luminescent nanocrystals for nonenzymatic glucose concentration determination // *Chem. - A Eur. J.* 2007. Vol. 13, № 15. P. 4203–4207.
115. Pi D. et al. Luminescence behavior of Eu³⁺ doped LaF₃ nanoparticles. // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2005. Vol. 61, № 11–12. P. 2455–2459.
116. Wang F. et al. One-pot synthesis of chitosan/LaF₃:Eu³⁺ nanocrystals for bio-applications // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17, № 5. P. 1527–1532.
117. Grzyb T. et al. Structural, morphological and spectroscopic properties of Eu³⁺-doped rare earth fluorides synthesized by the hydrothermal method // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2013. Vol. 200. P. 76–83.
118. Stouwdam J.W., Van Veggel F.C.J.M. Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, № 7. P. 733–737.
119. Utochnikova V. V. The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 398. P. 113006.
120. Bredol M., Kynast U., Ronda C. Designing luminescent materials // *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 1991. Vol. 3, № 7–8. P. 361–367.
121. Ajmal M., Atabaev T.S. Facile fabrication and luminescent properties enhancement of bimodal Y₂O₃:Eu³⁺ particles by simultaneous Gd³⁺ codoping // *Opt. Mater. (Amst.)*. 2013. Vol. 35, № 6. P. 1288–1292.
122. Kumar D., Biswas S.K. Effect of surfactant dispersed in oil on interaction force between an oil film and a steel substrate in water // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier*

- B.V., 2011. Vol. 377, № 1–3. P. 195–204.
123. Burek K. et al. Intramolecular deactivation processes of electronically excited Lanthanide(III) complexes with organic acids of low molecular weight // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 191. P. 36–49.
 124. Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B. The application of luminescence-kinetic methods in the study of the formation of lanthanide ion complexes in solution // *Russ. Chem. Rev. {IOP}* Publishing, 1994. Vol. 63, № 11. P. 905–922.
 125. Do C. et al. Breakdown of the Energy Gap Law in Molecular Lanthanoid Luminescence: The Smallest Energy Gap Is Not Universally Relevant for Nonradiative Deactivation. 2014. P. 3263–3265.
 126. Do C. et al. Understanding the Quenching Effects of Aromatic C – H- and C – D- Oscillators in Near-IR Lanthanoid Luminescence. 2012.
 127. Scholten J. et al. Anomalous Reversal of C – H and C – D Quenching Efficiencies in Luminescent Praseodymium Cryptates. 2012. P. 13915–13917.
 128. Doffek C., Seitz M. The Radiative Lifetime in Near-IR-Luminescent Ytterbium Cryptates: The Key to Extremely High Quantum Yields. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. Vol. 54, № 33. P. 9719–9721.
 129. Beeby A. et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. Royal Society of Chemistry*, 1999. № 3. P. 493–504.
 130. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантанидов 1 // *КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ*. 2016. Vol. 42, № 9. P. 1–17.
 131. Bunzli J.G., Eliseeva S. V. Basics of Lanthanide Photophysics // *Springer Ser. Fluoresc.* 2011. № July 2010. P. 1–45.
 132. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 9. P. 4283–4374.
 133. Utochnikova V. V. et al. Luminescence Enhancement by p -Substituent Variation // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 1. P. 107–114.
 134. Dexter D.L., Schulman J.H. Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors // *J. Chem. Phys.* 1954. Vol. 22, № 6. P. 1063.
 135. Van Uitert L.G., Dearborn E.F., Rubin J.J. Mechanisms of Energy Transfer Involving Trivalent Er and Tb or Tm in Sodium Rare-Earth Tungstates // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47, № 9. P. 3653–3661.
 136. Shoji I. et al. Optical properties and laser characteristics of highly Nd³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77, № 7. P. 939–941.
 137. Kumar G.A. et al. Solution synthesis and spectroscopic characterization of high Er³⁺ content LaF₃ for broadband 1.5 μm amplification // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, № 1. P. 40–47.
 138. Li Y.C. et al. Synthesis and luminescent properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe₂O₇ phosphors // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 439, № 1–2. P. 367–375.
 139. Lanthanide Luminescence / ed. Hänninen P., Härmä H. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. Vol. 7.
 140. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide 9-anthracenate: solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLED // *J Mater Chem C. The Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 4, № 41. P. 9848–9855.
 141. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion // *J. Rare Earths. The Chinese Society of Rare Earths*, 2010. Vol. 28, № 6. P. 824–842.
 142. Ning Y., Zhu M., Zhang J.L. Near-infrared (NIR) lanthanide molecular probes for bioimaging

- and biosensing // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 399. P. 213028.
143. Nguyen T.N. et al. Design of lanthanide-based metal-organic frameworks with enhanced near-infrared emission // *J. Mater. Chem. A*. 2020. Vol. 8, № 20. P. 10188–10192.
 144. Cieslikiewicz-Bouet M. et al. Near-infrared emitting lanthanide(III) complexes as prototypes of optical imaging agents with peptide targeting ability: a methodological approach // *RSC Adv*. 2019. Vol. 9, № 3. P. 1747–1751.
 145. Comby S., Bünzli J.C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / ed. Gschneidner K.A.J., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K. Amsterdam: Elsevier Science B.V, 2007. Vol. 37. P. 217–470.
 146. Sivakumar S., Diamante P.R., van Veggel F.C.J.M. Silica-coated Ln³⁺-Doped LaF₃ nanoparticles as robust down- and upconverting biolabels. // *Chemistry*. 2006. Vol. 12, № 22. P. 5878–5884.
 147. Zhang J. et al. A Strategy to Protect and Sensitize Near-Infrared Luminescent Nd³⁺ and Yb³⁺: Organic Tropolonate Ligands for the Sensitization of Ln³⁺-Doped NaYF₄ Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 48. P. 14834–14835.
 148. Kobayashi H. et al. New Strategies for Fluorescent Probe Design in Medical Diagnostic Imaging // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 5. P. 2620–2640.
 149. Sanguineti A. et al. NIR emitting ytterbium chelates for colourless luminescent solar concentrators // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, № 18. P. 6452.
 150. Trivedi E.R. et al. Highly emitting near-infrared lanthanide “encapsulated sandwich” metallocrown complexes with excitation shifted toward lower energy // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 4. P. 1526–1534.
 151. Zhydashchuk Y. et al. Ultraviolet to near-infrared down-conversion in Bi³⁺–Yb³⁺ co-doped YAM phosphor // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 10130–10136.
 152. Bulach V., Sguerra F., Hosseini M.W. Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 256, № 15–16. P. 1468–1478.
 153. Hasegawa Y. et al. Enhanced Emission of Deuterated Tris(hexafluoroacetylacetonato)neodymium(III) Complex in Solution by Suppression of Radiationless Transition via Vibrational Excitation // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, № 24. P. 10201–10205.
 154. Li W. et al. NIR luminescence of 2-(2,2,2-trifluoroethyl)-1-indone (TFI) neodymium and ytterbium complexes // *J. Lumin. Elsevier*, 2014. Vol. 146. P. 205–210.
 155. Wu W. et al. Efficient NIR Emission from Nd, Er, and Tm Complexes with Fluorinated Selenolate Ligands // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2018. Vol. 57, № 4. P. 1912–1918.
 156. Artizzu F. et al. NIR-emissive erbium–quinolinolate complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255, № 21–22. P. 2514–2529.
 157. Bünzli J.-C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.* 2005. Vol. 34, № 12. P. 1048–1077.
 158. Bünzli J.C.G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis // *J. Lumin. Elsevier*, 2016. Vol. 170. P. 866–878.
 159. Comby S., Bünzli J.-C.G. Chapter 235 Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / ed. Jr. K.A.G., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. Vol. 37, № 07. P. 217–470.
 160. Santos C.M.G. dos et al. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. P. 2512–2527.
 161. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S. V. Basics of Lanthanide Photophysics // *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects* / ed. Hänninen P., Härmä H. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Vol. 10. P. 1–45.

162. Pope S.J. a. et al. Synthesis and luminescence properties of dinuclear lanthanide complexes derived from covalently linked macrocyclic ligands // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2003. Vol. 0, № 19. P. 3780–3784.
163. Arnold P.L. et al. Arene complexation of Sm, Eu, Tm and Yb atoms: A variable temperature spectroscopic investigation // *J. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 688, № 1–2. P. 49–55.
164. Eliseeva S. V., Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 1. P. 189–227.
165. Faulkner S. et al. Pyrene-sensitised near-IR luminescence from ytterbium and neodymium complexes †. 2004. P. 1405–1409.
166. Pope S.J.A. et al. Synthesis and luminescence properties of a kinetically stable dinuclear ytterbium complex with differentiated binding sites // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, 2003. Vol. 0, № 13. P. 1550–1551.
167. Pushkarev A.P. et al. Sensitization of NIR luminescence of Yb 3+ by Zn 2+ chromophores in heterometallic complexes with a bridging Schiff-base ligand // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 46, № 31. P. 10408–10417.
168. Ilichev V.A. et al. Luminescent properties of 2-mercaptobenzothiazolates of trivalent lanthanides // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 17, № 16. P. 11000–11005.
169. Bednarkiewicz A. et al. Phosphor-Assisted Temperature Sensing and Imaging Using Resonant and Nonresonant Photoexcitation Scheme // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 49. P. 43081–43089.
170. Marciniak L. et al. New generation of highly sensitive luminescent thermometers operating in optical window of biological tissues // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4. P. 5559–5563.
171. Xu H.B. et al. Structures and photophysical properties of homo- and heteronuclear lanthanide(III) complexes with bridging 2-methyl-8-hydroxyquinoline (HMq) in the μ -phenol mode // *Cryst. Growth Des.* 2010. Vol. 10, № 9. P. 4101–4108.
172. Aboshyan-Sorgho L. et al. Near-infrared→Visible light upconversion in a molecular trinuclear d-f-d complex // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 18. P. 4108–4112.
173. Jankolovits J. et al. Assembly of Near-Infrared Luminescent Lanthanide Host(Host-Guest) Complexes With a Metallocrown Sandwich Motif // *Angew. Chemie*. 2011. Vol. 123, № 41. P. 9834–9838.
174. Hebbink G.A., Reinhoudt D.N., Van Veggel F.C.J.M. Increased luminescent lifetimes of Ln3+ complexes emitting in the near-infrared as a result of deuteration // *European J. Org. Chem.* 2001. № 21. P. 4101–4106.
175. Hernández I., Gillin W.P. Organic Chromophores-Based Sensitization of NIR-Emitting Lanthanides: Toward Highly Efficient Halogenated Environments // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2015. Vol. 47. 1–100 p.
176. Hasegawa Y. et al. Enhanced Emission of Deuterated Tris(hexafluoroacetylacetonato)neodymium(III) Complex in Solution by Suppression of Radiationless Transition via Vibrational Excitation // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1996. Vol. 100, № 24. P. 10201–10205.
177. Feng J. et al. A study on the near-infrared luminescent properties of xerogel materials doped with dysprosium complexes. // *Dalton Trans.* 2009. № 33. P. 6593–6598.
178. Sun L. et al. Near infrared and visible luminescence from xerogels covalently grafted with lanthanide [Sm3+, Yb3+, Nd3+, Er 3+, Pr3+, Ho3+] β -diketonate derivatives using visible light excitation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 19. P. 9585–9593.
179. Biju S. et al. Brilliant Photoluminescence and Triboluminescence from Ternary Complexes of DyIII and TbIII with 3-Phenyl-4-propanoyl-5-isoxazolonate and a Bidentate Phosphine Oxide Coligand // *Inorg. Chem.* 2013. P. 8750–8758.
180. Melo L.L.L.S., Castro G.P., Gonçalves S.M.C. Substantial Intensification of the Quantum

- Yield of Samarium(III) Complexes by Mixing Ligands: Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence Properties // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2019. Vol. 58, № 5. P. 3265–3270.
181. Lo W.-S. et al. Highly Luminescent SmIII Complexes with Intraligand Charge-Transfer Sensitization and the Effect of Solvent Polarity on Their Luminescent Properties // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2015. Vol. 54, № 8. P. 3725–3727.
 182. Van Uitert L.G. Energy Transfer Between Rare-Earth Ions // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 44, № 9. P. 3514.
 183. Soga K. et al. Luminescent properties of nanostructured Dy³⁺- and Tm³⁺-doped lanthanum chloride prepared by reactive atmosphere processing of sol-gel derived lanthanum hydroxide // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93, № 5. P. 2946–2951.
 184. Jia G. et al. Facile synthesis and luminescence of uniform Y₂O₃ hollow spheres by a sacrificial template route // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 17. P. 7721–7725.
 185. Utochnikova V.V. et al. Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission” // *Opt. Mater. (Amst)*. 2016.
 186. Omagari S. et al. Quenching in Coordination Polymers Origin of Concentration Quenching in Ytterbium Coordination Polymers : Phonon-Assisted Energy Transfer. 2002. P. 1–8.
 187. Liu G. et al. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials // *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. Vol. 83. P. 1–550.
 188. Plush S.E., Gunnlaugsson T. Solution studies of trimetallic lanthanide luminescent anion sensors: towards ratiometric sensing using an internal reference channel. // *Dalton Trans.* 2008. Vol. 3. P. 3801–3804.
 189. Tremblay M.S., Sames D. Synthesis of luminescent heterometallic bis-lanthanide complexes via selective, sequential metallation. // *Chem. Commun. (Camb)*. 2006. P. 4116–4118.
 190. Lorbeer C., Mudring A.V. White-light-emitting single phosphors via triply doped LaF₃ nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 23. P. 12229–12238.
 191. Liu Z. et al. Near-Infrared Lanthanide Luminescence for Functional Materials // *Prog. Chem.* 2011.
 192. Huang X. et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, № 1.
 193. Xu J. et al. Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs : Mechanism , design and application for bioimaging // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 381. P. 104–134.
 194. Dong H., Sun L.D., Yan C.H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications // *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 6. P. 1608–1634.
 195. Balashova T. V. et al. Organic Er-Yb complexes as potential upconversion materials // *J. Lumin. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 192, № June. P. 208–211.
 196. Brites C.D.S. et al. Thermometry at the nanoscale // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, № 16. P. 4799–4829.
 197. Brites C.D.S. et al. Lanthanide-based luminescent molecular thermometers // *New J. Chem.* 2011. Vol. 35, № 6. P. 1177.
 198. Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7, № 5.
 199. Piñol R. et al. Nanoscale Thermometry for Hyperthermia Applications // *Nanomaterials for Magnetic and Optical Hyperthermia Applications*. 2018. 139–172 p.
 200. Khalid A.H., Kontis K. Thermographic phosphors for high temperature measurements: Principles, current state of the art and recent applications // *Sensors*. 2008. Vol. 8, № 9. P. 5673–5744.

201. Brites C.D.S., Millán A., Carlos L.D. Lanthanides in Luminescent Thermometry // *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*. 2016. Vol. 49. P. 339–427.
202. Tanimoto R. et al. Detection of Temperature Difference in Neuronal Cells // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 22071.
203. Yang J.M., Yang H., Lin L. Quantum dot nano thermometers reveal heterogeneous local thermogenesis in living cells // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 6. P. 5067–5071.
204. Maestro L.M. et al. CdSe Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Thermal Imaging // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2010. Vol. 10, № 12. P. 5109–5115.
205. Neumann P. et al. High-Precision Nanoscale Temperature Sensing Using Single Defects in Diamond // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2013. Vol. 13, № 6. P. 2738–2742.
206. Köse M.E., Carroll B.F., Schanze K.S. Preparation and spectroscopic properties of multiluminophore luminescent oxygen and temperature sensor films // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 20. P. 9121–9129.
207. Feng J. et al. A Triarylboron-Based Fluorescent Thermometer: Sensitive Over a Wide Temperature Range // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 35. P. 8072–8076.
208. Kolesnikov I.E. et al. Porphyrins as efficient ratiometric and lifetime-based contactless optical thermometers // *Mater. Des.* 2019.
209. Shiraishi Y., Miyamoto R., Hirai T. A Hemicyanine-Conjugated Copolymer as a Highly Sensitive Fluorescent Thermometer // *Langmuir. American Chemical Society*, 2008. Vol. 24, № 8. P. 4273–4279.
210. Chen C.-Y., Chen C.-T. A PNIPAM-based fluorescent nanothermometer with ratiometric readout // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 3. P. 994–996.
211. Li S. et al. Single Quantum Dots as Local Temperature Markers // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2007. Vol. 7, № 10. P. 3102–3105.
212. Vlaskin V.A. et al. Tunable Dual Emission in Doped Semiconductor Nanocrystals // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2010. Vol. 10, № 9. P. 3670–3674.
213. van Sark W.G.J.H.M. et al. Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots // *ChemPhysChem. John Wiley & Sons, Ltd*, 2002. Vol. 3, № 10. P. 871–879.
214. Isnaeni et al. Shell layer dependence of photoblinking in CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98, № 1. P. 1–4.
215. Nakamura M. et al. One-pot synthesis and characterization of dual fluorescent thiol-organosilica nanoparticles as non-photoblinking quantum dots and their applications for biological imaging // *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2011. Vol. 21, № 12. P. 4689–4695.
216. Hoshino A. et al. Physicochemical Properties and Cellular Toxicity of Nanocrystal Quantum Dots Depend on Their Surface Modification // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2004. Vol. 4, № 11. P. 2163–2169.
217. Aswathy R.G. et al. Near-infrared quantum dots for deep tissue imaging // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 397, № 4. P. 1417–1435.
218. Zhang L.W., Monteiro-Riviere N.A. Mechanisms of quantum dot nanoparticle cellular uptake // *Toxicol. Sci.* 2009. Vol. 110, № 1. P. 138–155.
219. Barigelletti F. et al. Temperature Dependence of the Luminescence Emission of Ruthenium(II) Complexes Containing the Ligands 2,2'-Bipyridine and Dipyrrodo[3,2-c:2',3'-e]pyridazine // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90, № 21. P. 5190 – 5193.
220. Barigelletti F. et al. Temperature Dependence of the Luminescence of Cyclometalated Palladium(II), Rhodium(III), Platinum(II), and Platinum(IV) Complexes // *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27, № 20. P. 3644–3647.
221. Wang Q. et al. Ratiometric optical thermometer with high sensitivity based on dual far-red emission of Cr³⁺ in Sr₂MgAl₂₂O₃₆ // *Ceram. Int.* 2020.
222. Back M. et al. Ratiometric Optical Thermometer Based on Dual Near-Infrared Emission in

- Cr³⁺-Doped Bismuth-Based Gallate Host // Chem. Mater. American Chemical Society, 2016. Vol. 28, № 22. P. 8347–8356.
223. Ueda J. et al. Ratiometric optical thermometry using deep red luminescence from 4T₂ and 2E states of Cr³⁺ in ZnGa₂O₄ host // Opt. Mater. (Amst). 2018.
 224. Wang J.H. et al. A dual-emitting Cu₆–Cu₂–Cu₆ cluster as a self-calibrated, wide-range luminescent molecular thermometer // Chem. Commun. 2014.
 225. Sun H. et al. Rapid synthesis of Au/Ag bimetallic nanoclusters with highly biochemical stability and its applications for temperature and ratiometric pH sensing // Anal. Chim. Acta. 2019. Vol. 1070. P. 88–96.
 226. Gorris H.H. et al. Tuning the dual emission of photon-upconverting nanoparticles for ratiometric multiplexed encoding // Adv. Mater. 2011.
 227. Cerón E.N. et al. Hybrid Nanostructures for High-Sensitivity Luminescence Nanothermometry in the Second Biological Window // Adv. Mater. 2015. Vol. 27, № 32. P. 4781–4787.
 228. Brites C.D.S. et al. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale // Adv. Mater. 2010. Vol. 22, № 40. P. 4499–4504.
 229. Brites C.D.S. et al. Ratiometric highly sensitive luminescent nanothermometers working in the room temperature range. Applications to heat propagation in nanofluids. // Nanoscale. 2013. Vol. 5, № 16. P. 7572–7580.
 230. Brites C.D.S. et al. Thermometry at the nanoscale using lanthanide-containing organic-inorganic hybrid materials // J. Lumin. 2013. Vol. 133. P. 230–232.
 231. Wang T., Li P., Li H. Color-tunable luminescence of organoclay-based hybrid materials showing potential applications in white LED and thermosensors // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014.
 232. Liu Y. et al. Temperature-dependent luminescent properties of Eu-Tb complexes synthesized in situ in gel glass // Appl. Phys. Lett. 2005.
 233. Marciniak Ł. et al. Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on Nd(3+) to Yb(3+) energy transfer. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, № 37. P. 24315–24321.
 234. Dong N.N. et al. NIR-to-NIR two-photon excited CaF₂:Tm³⁺,Yb³⁺ nanoparticles: Multifunctional nanoprobes for highly penetrating fluorescence bio-imaging // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 11. P. 8665–8671.
 235. Zhu X. et al. Chem Soc Rev // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2016. № Scheme 1.
 236. Ln H. et al. Efficient oxide phosphors for light upconversion ; green emission from Yb³⁺. 2011. Vol. 5. P. 1387–1394.
 237. Liu X., Siegler M.A., Bouwman E. Ratiometric Thermometer Based on a Lanthanoid Coordination Polymer // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, № 18. P. 2984–2988.
 238. N'Dala-Louika I. et al. Ratiometric mixed Eu–Tb metal–organic framework as a new cryogenic luminescent thermometer // J. Mater. Chem. C. 2017. Vol. 5, № 42. P. 10933–10937.
 239. Zaldo C. 10 - Lanthanide-based luminescent thermosensors: From bulk to nanoscale // Lanthanide-based multifunctional materials. Elsevier Inc., 2018. 335–379 p.
 240. Rocha J., Brites C.D.S., Carlos L.D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers // Chem. - A Eur. J. 2016. Vol. 22, № 42. P. 14782–14795.
 241. Zhou Y., Yan B. Lanthanides post-functionalized nanocrystalline metal–organic frameworks for tunable white-light emission and orthogonal multi-readout thermometry // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 7, № 9. P. 4063–4069.
 242. D'Vries R.F. et al. Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoic triplet phosphorescence // J.

- Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1, № 39. P. 6316–6324.
243. Feng X. et al. Multi-functional lanthanide-CPs based on tricarboxylphenyl terpyridyl ligand as ratiometric luminescent thermometer and highly sensitive ion sensor with turn on/off effect // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 49, № 15. P. 4741–4750.
 244. Cui Y. et al. Metal–organic frameworks for luminescence thermometry // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 35. P. 7420–7431.
 245. Zhou X. et al. Color tunable emission and low-temperature luminescent sensing of europium and terbium carboxylic acid complexes // *Inorganica Chim. Acta*. 2018.
 246. Zhou X. et al. Luminescent properties and ratiometric optical thermometry of Ln-BDC-F4 compounds // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020. Vol. 224. P. 1–7.
 247. Zhao D. et al. Design and Synthesis of an MOF Thermometer with High Sensitivity in the Physiological Temperature Range // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 23. P. 11193–11199.
 248. Cui Y. et al. A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 9. P. 3979–3982.
 249. Rao X. et al. A highly sensitive mixed lanthanide metal-organic framework self-calibrated luminescent thermometer // *J. Am. Chem. Soc.* 2013.
 250. Cui Y. et al. A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer // *Chem. Commun.* 2014.
 251. Wei Y. et al. Highly stable and sensitive LnMOF ratiometric thermometers constructed with mixed ligands // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 7. P. 3067–3074.
 252. Miyata K. et al. Chameleon luminophore for sensing temperatures: Control of metal-to-metal and energy back transfer in lanthanide coordination polymers // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 25. P. 6413–6416.
 253. Liu X. et al. Mixed-Lanthanoid Metal-Organic Framework for Ratiometric Cryogenic Temperature Sensing // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 23. P. 11323–11329.
 254. Brites C.D.S., Lima P.P., Carlos L.D. Tuning the sensitivity of Ln³⁺-based luminescent molecular thermometers through ligand design // *J. Lumin.* 2016.
 255. Bao G. et al. A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer: energy transfer properties // *Light Sci. Appl. Springer US*, 2018. Vol. 7, № 1.
 256. Ananias D. et al. Cryogenic Nanothermometer Based on the MIL-103(Tb,Eu) Metal-Organic Framework // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 2016, № 13–14. P. 1967–1971.
 257. Gállico D.A., Mazali Í.O., Sigoli F.A. A highly sensitive luminescent ratiometric thermometer based on europium(iii) and terbium(iii) benzoylacetate complexes chemically bonded to ethyldiphenylphosphine oxide functionalized polydimethylsiloxane // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42, № 23. P. 18541–18549.
 258. Lima P.P. et al. White OLED based on a temperature sensitive Eu³⁺/Tb³⁺ ??-diketonate complex // *Org. Electron. physics, Mater. Appl. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 15, № 3. P. 798–808.
 259. Peng X.W. et al. Eu(III)- and Tb(III)-coordination polymer luminescent thermometers constructed from a π -rich aromatic ligand exhibiting a high sensitivity // *Dye. Pigment. Elsevier Ltd*, 2019. Vol. 162, № Iii. P. 405–411.
 260. Zhou X. et al. Multifunctional Luminescent Material Eu(III) and Tb(III) Complexes with Pyridine-3,5-Dicarboxylic Acid Linker: Crystal Structures, Tunable Emission, Energy Transfer, and Temperature Sensing // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, № 6. P. 3780–3788.
 261. Pan Y. et al. A stable mixed lanthanide metal-organic framework for highly sensitive thermometry // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 11. P. 3723–3729.
 262. Mara D. et al. Novel tetrakis lanthanide β -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing // *J. Lumin.* 2019.
 263. Chuasaard T. et al. Lanthanide Coordination Polymers of Mixed Phthalate/Adipate for Ratiometric Temperature Sensing in the Upper-Intermediate Temperature Range // *Inorg.*

- Chem. 2018. Vol. 57, № 5. P. 2620–2630.
264. Wang H. et al. A Eu/Tb-mixed MOF for luminescent high-temperature sensing // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2017. Vol. 246, № December 2016. P. 341–345.
 265. Zareba J.K. et al. Three-Photon Absorption of Coordination Polymer Transforms UV-to-VIS Thermometry into NIR-to-VIS Thermometry // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019.
 266. Yang D. et al. Flexible and transparent films consisting of lanthanide complexes for ratiometric luminescence thermometry // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 519. P. 11–17.
 267. Kaczmarek A.M. et al. Grafting of a Eu³⁺-tfac complex on to a Tb³⁺-metal organic framework for use as a ratiometric thermometer // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 46, № 37. P. 12717–12723.
 268. Zhou Y., Yan B., Lei F. Postsynthetic lanthanide functionalization of nanosized metal-organic frameworks for highly sensitive ratiometric luminescent thermometry // *Chem. Commun.* 2014.
 269. Zhou Y., Yan B. Lanthanides post-functionalized nanocrystalline metal-organic frameworks for tunable white-light emission and orthogonal multi-readout thermometry // *Nanoscale*. 2015.
 270. Popelensky T.Y., Utochnikova V. V. How does the ligand affect the sensitivity of luminescent thermometers based on Tb-Eu complexes // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2020. P.
 271. Kovalenko A. et al. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(aryloyl)hydrazones - universal luminescent materials // *Chem. Mater.* 2019. P. [acs.chemmater.8b03675](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03675).
 272. Mott N.F. On the Absorption of Light by Crystals // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1938. Vol. 167, № 930. P. 384–391.
 273. Seitz F. An interpretation of crystal luminescence // *Trans. Faraday Soc.* 1939. Vol. 35. P. 74.
 274. Kaczmarek A.M. et al. Developing Luminescent Ratiometric Thermometers Based on a Covalent Organic Framework (COF) // *Angew. Chemie*. 2020. Vol. 132, № 5. P. 1948–1956.
 275. Yue D. et al. Ratiometric near infrared luminescent thermometer based on lanthanide metal-organic frameworks // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2016. Vol. 241. P. 99–104.
 276. Lian X. et al. A near infrared luminescent metal–organic framework for temperature sensing in the physiological range // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 100. P. 17676–17679.
 277. Zhao D. et al. A highly sensitive near-infrared luminescent metal–organic framework thermometer in physiological range // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 8259–8262.
 278. Marciniak L. et al. Enhancing the sensitivity of a Nd³⁺,Yb³⁺:YVO₄ nanocrystalline luminescent thermometer by host sensitization // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 21, № 20. P. 10532–10539.
 279. Trejgis K. et al. Near-Infrared-to-Near-Infrared Excited-State Absorption in LaPO₄:Nd³⁺-Nanoparticles for Luminescent Nanothermometry // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. Vol. 3, № 5. P. 4818–4825.
 280. Al-Juboori A.Z.M. Rare earth (Sm³⁺ and Dy³⁺)-doped gadolinium oxide nanomaterials for luminescence thermometry // *Phys. Scr.* 2013. Vol. T157.
 281. Chepyga L.M. et al. High-temperature thermographic phosphor mixture YAP / YAG : Dy³⁺ + and its photoluminescence properties // *J. Lumin. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 188, № December 2016. P. 582–588.
 282. Vijayalakshmi L., Naveen Kumar K., Vijayalakshmi R.P. Energy transfer based photoluminescence spectra of co-doped (Dy³⁺ + Sm³⁺): Li₂O-LiF-B₂O₃-ZnO glasses for orange emission // *Opt. Mater. (Amst). Elsevier Ltd*, 2016. Vol. 57. P. 125–133.
 283. Teo R.D., Termini J., Gray H.B. Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy // *J. Med. Chem.* 2016. Vol. 59. P. 6012–6024.

284. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
285. Utochnikova V. V. et al. Luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides by surface complex formation with aromatic carboxylates // *J. Lumin.* 2015. Vol. 170. P. 633–640.
286. Xiaorui Gao M.H. et al. Terephthalic acid // *Chem. Commun.* 2010.
287. Solodukhin N.N. et al. Mixed-ligand terbium hydroxyaromatic carboxylates with o-phenanthroline: Luminescence quenching at 300 and 77 K // *Mendeleev Commun. Elsevier Srl*, 2014. Vol. 24, № 2. P. 91–93.
288. Khudoleeva V. et al. Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand? // *J. Lumin.* 2018.
289. Kalyakina A.S. et al. Lanthanide Fluorobenzoates as Bio-Probes: a Quest for the Optimal Ligand Fluorination Degree // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 59. P. 14944–14953.
290. Wang X.D., Wolfbeis O.S., Meier R.J. Luminescent probes and sensors for temperature // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, № 19. P. 7834–7869.
291. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission” // *Opt. Mater. (Amst). Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 74. P. 201–208.
292. Bünzli J.C.G. et al. Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, № 21–22. P. 2623–2633.
293. Grishko A.Y. et al. Unusual Luminescence Properties of Heterometallic REE Terephthalates // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 10.
294. Siafaka P.I., Üstünda N. Surface Modified Multifunctional and Stimuli Responsive Nanoparticles for Drug Targeting: Current Status and Uses // *Int. J. Mol. Sci.* 2016. Vol. 17. P. 1440 – 1480.
295. Wang H. et al. Effect of surface coating of KYb 2 F 7 : Tm 3 + on optical properties and biomedical applications // *Nanotechnology. IOP Publishing*, 2016. Vol. 27, № 38. P. 1–8.
296. Cornelia G., Ludovic B., Bejenaru E. Polymeric protective agents for nanoparticles in drug delivery and targeting // *Int. J. Pharm. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 510, № 2. P. 419–429.
297. Sangeetha J. et al. Functionalization of Iron Oxide Nanoparticles with Biosurfactants and Biocompatibility Studies // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2013. Vol. 9, № 5. P. 751–764.
298. Li C. et al. Shape controllable synthesis and upconversion properties of NaYbF₄/NaYbF₄:Er³⁺ and YbF₃/YbF₃:Er³⁺ microstructures // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 1353–1361.
299. Shuvaev S. et al. Novel terbium luminescent complexes with o-phosphorylated phenolate ligands // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 20. P. 73–76.
300. Mohapatra S. et al. Terbium(III), europium(III), and mixed terbium(III)-europium(III) mucate frameworks: Hydrophilicity and stoichiometry-dependent color tunability // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 9. P. 4891–4893.
301. Matthes P.R. et al. Luminescence tuning of MOFs via ligand to metal and metal to metal energy transfer by co-doping of 2∞[Gd₂Cl₆(bipy)₃]·2bipy with europium and terbium // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 20. P. 10179.
302. Shuvaev S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. // *Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 43, № 8. P. 3121–3136.
303. Kalyakina A.S. et al. OLED thin film fabrication from poorly soluble terbium o-phenoxybenzoate through soluble mixed-ligand complexes // *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* 2016. Vol. 28. P. 319–329.

304. Utochnikova V. V. et al. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics. Part II: Luminescence Enhancement by p-Substituent Variation // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016.
305. Utochnikova V. V. et al. Mixed-ligand terbium terephthalates: Synthesis, photophysical and thermal properties and use for luminescent terbium terephthalate thin film deposition // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2013. Vol. 253. P. 72–80.
306. Utochnikova V. V., Kuzmina N.P. Photoluminescence of Lanthanide Aromatic Carboxylates // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. Vol. 42, № 10. P. 679–694.
307. Utochnikova V. V. et al. Europium 2-benzofuranoate: Synthesis and use for bioimaging // *Opt. Mater. (Amst).* 2017. P. 1–6.
308. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection // *Org. Electron. physics, Mater. Appl. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 44. P. 85–93.
309. An B.L. et al. Synthesis, structure and luminescence properties of samarium (III) and dysprosium (III) complexes with a new tridentate organic ligand // *J. Mol. Struct.* 2004. Vol. 687, № 1–3. P. 1–6.
310. Yan B., Zhou B. Photophysical properties of dysprosium complexes with aromatic carboxylic acids by molecular spectroscopy // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2005. Vol. 171, № 2. P. 181–186.
311. Utochnikova V. V. et al. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 28. P. 12660–12669.
312. Glover P.B. et al. Fully Fluorinated Imidodiphosphate Shells for Visible- and NIR-Emitting Lanthanides: Hitherto Unexpected Effects of Sensitizer Fluorination on Lanthanide Emission Properties // *Chem. Eur. J.* 2007. Vol. 13. P. 6308–6320.
313. Kovalenko A. et al. Lanthanide Complexes with 2-(Tosylamino)-benzylidene- N-(aryloyl)hydrazones: Universal Luminescent Materials // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, № 3. P. 759–773.
314. Seitz F. An interpretation of crystal luminescence // *Trans. Faraday Soc. The Royal Society of Chemistry*, 1939. Vol. 35, № 0. P. 74–85.
315. Mott N.F. On the absorption of light by crystals // *Proc. R. Soc. A.* 1938. Vol. 167. P. 384–391.
316. Peter S. et al. Fluorescence enhancement of dysprosium , europium and terbium using sodium benzoate-trioctylphosphine // *Science (80-.)*. 1992. Vol. 240. P. 135–141.
317. Solodukhin N.N. et al. Mixed-ligand terbium hydroxyaromatic carboxylates with o-phenanthroline: Luminescence quenching at 300 and 77 K // *Mendeleev Commun. Elsevier Srl*, 2014. Vol. 24, № 2. P. 91–93.
318. Kerbellec N. et al. An unprecedented family of lanthanide-containing coordination polymers with highly tunable emission properties // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, № 7. P. 2837–2843.
319. Meza O. et al. Cooperative pair driven quenching of Yb³⁺ emission in nanocrystalline ZrO₂:Yb³⁺ // *J. Nano Res.* 2009. Vol. 5, № 1. P. 121–134.
320. Cañibano H. et al. Spectroscopic properties and quenching mechanisms of Yb³⁺- doped garnet crystals // *J. Phys. IV Fr.* 119. 2004. Vol. 119, № June. P. 143–144.
321. Hasegawa R. et al. Two-dimensional gas-phase temperature measurements using phosphor thermometry // *Appl. Phys. B.* 2007. Vol. 88, № 2. P. 291–296.
322. Omrane A. et al. Simultaneous 2D flow velocity and gas temperature measurements using thermographic phosphors // *Appl. Phys. B.* 2008. Vol. 92, № 1. P. 99–102.
323. Rothamer D.A., Jordan J. Planar imaging thermometry in gaseous flows using upconversion excitation of thermographic phosphors // *Appl. Phys. B.* 2012. Vol. 106, № 2. P. 435–444.
324. Fond B. et al. Simultaneous temperature, mixture fraction and velocity imaging in turbulent

- flows using thermographic phosphor tracer particles // *Opt. Express. OSA*, 2012. Vol. 20, № 20. P. 22118–22133.
325. Steenbakker R.J.L. et al. Sensor thermal barrier coatings: Remote in situ condition monitoring of EB-PVD coatings at elevated temperatures // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2009.
 326. Omrane A., Ossler F., Aldén M. Temperature measurements of combustible and non-combustible surfaces using laser induced phosphorescence // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2004. Vol. 28, № 7. P. 669–676.
 327. Hertle E. et al. Influence of codoping on the luminescence properties of YAG : Dy for high temperature phosphor thermometry Pr Tb Tm. 2017. Vol. 182. P. 200–207.
 328. Chepyga L.M. et al. Synthesis and photoluminescent properties of the Dy³⁺ doped YSO as a high-temperature thermographic phosphor // *J. Lumin. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 197, № September 2017. P. 23–30.
 329. Khalid A.H., Kontis K., Behtash H.Z. Phosphor thermometry in gas turbines: Consideration factors // *Proc. Inst. Mech. Eng. Part G J. Aerosp. Eng.* 2010. Vol. 224, № 7. P. 745–755.
 330. Aldén M. et al. Thermographic phosphors for thermometry: A survey of combustion applications // *Prog. Energy Combust. Sci. Elsevier Ltd*, 2011. Vol. 37, № 4. P. 422–461.
 331. Marciniak Ł. et al. Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on Nd³⁺ to Yb³⁺ energy transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 37. P. 24315–24321.
 332. Sandell J.L., Zhu T.C. NIH Public Access. 2012. Vol. 4. P. 773–787.
 333. Gontcharenko V.E. et al. Luminescent lanthanide-based sensor for H₂O detection in aprotic solvents and D₂O // *IEEE Sens. J.* 2019. P. 1–1.
 334. Kucera J. et al. Determination of deuterium oxide content in water based on luminescence quenching // *Talanta. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 184. P. 364–368.
 335. Dunning S.G. et al. A Sensor for Trace H₂O Detection in D₂O // *Chem.* 2017. Vol. 2, № 4. P. 579–589.
 336. Wehner T. et al. Composite materials combining multiple luminescent MOFs and superparamagnetic microparticles for ratiometric water detection // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 5, № 39. P. 10133–10142.
 337. Horrocks W.D., Al. E. Laser-induced metal ion luminescence: interlanthanide ion energy transfer distance measurements in the calcium-binding proteins, parvalbumin, and thermolysin. Metalloprotein models address a photophysical problem // *J. Am. Chem. Soc. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, № 10. P. 3650–3652.
 338. Supkowski R., Horrocks W. On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes // *Inorganica Chim. Acta - INORG CHIM ACTA*. 2002. Vol. 340. P. 44–48.
 339. Supkowski R.M., Horrocks W.D. Displacement of Inner-Sphere Water Molecules from Eu³⁺ Analogues of Gd³⁺ MRI Contrast Agents by Carbonate and Phosphate Anions: Dissociation Constants from Luminescence Data in the Rapid-Exchange Limit // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 1999. Vol. 38, № 24. P. 5616–5619.
 340. Choppin G.R., Peterman D.R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry // *Coord. Chem. Rev.* 1998. Vol. 174, № 1. P. 283–299.
 341. Dunning S.G. et al. A Sensor for Trace H₂O Detection in D₂O. 2017.
 342. Kalyakina A.S. et al. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates // *Chem. - A Eur. J.* 2016. Vol. 21, № 49. P. 17921–17932.
 343. Utochnikova V. V. et al. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics. Part II: Luminescence Enhancement by p-

- Substituent Variation // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. № 1. P. 107–114.
344. Koshelev D.S. et al. On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application // *Dye. Pigment.* Elsevier, 2019. Vol. 170, № April. P. 107604.
345. Bünzli J.C.G. et al. Lanthanide bimetallic helicates for in vitro imaging and sensing // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2008. Vol. 1130. P. 97–105.
346. Tremblay M.S., Sames D. Synthesis of luminescent heterometallic bis-lanthanide complexes via selective{,} sequential metallation // *Chem. Commun.* The Royal Society of Chemistry, 2006. № 39. P. 4116–4118.

ПРИЛОЖЕНИЕ

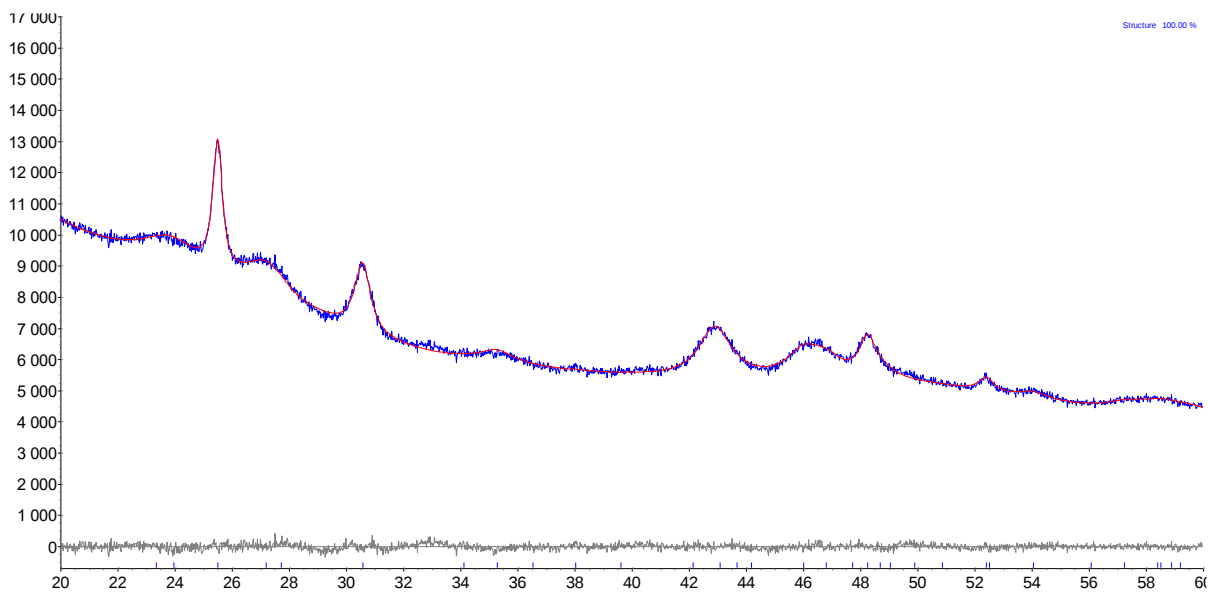


Рис. S 1 Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) порошковые картины для $\text{Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$, синтезированного по карбонатной методике, и их разностная кривая (серая кривая).

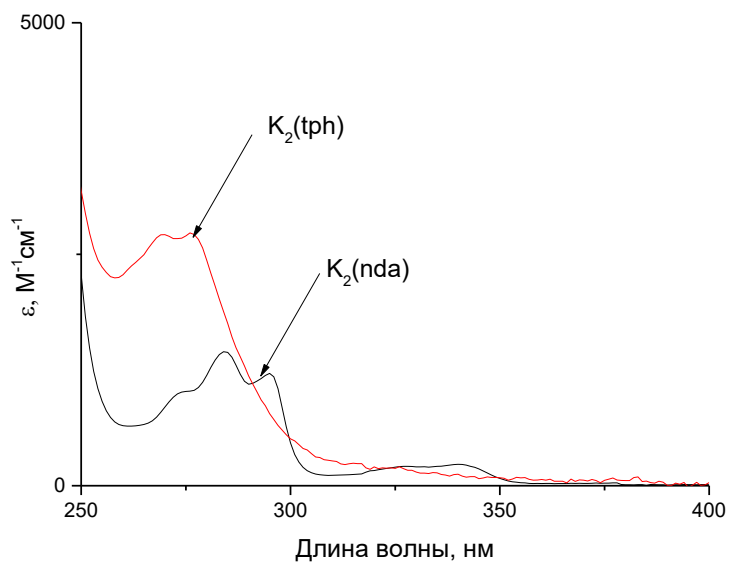
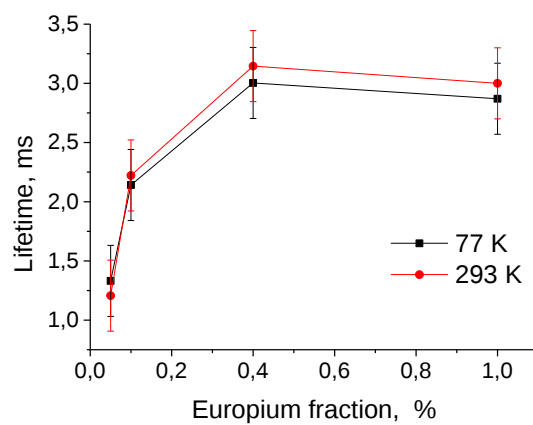
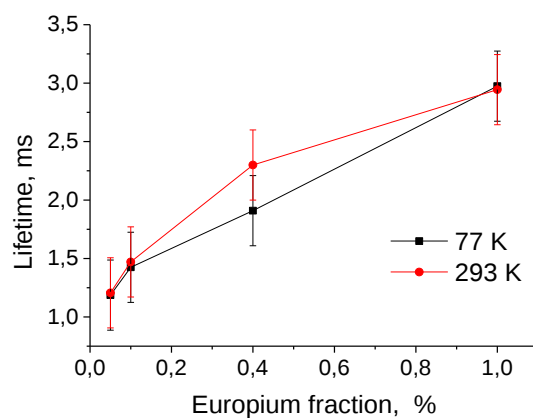


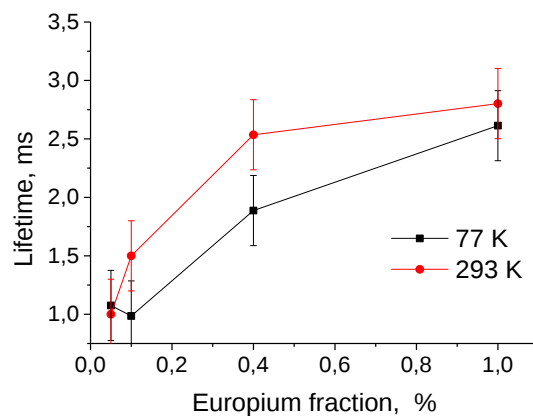
Рис. S 2 Спектры поглощения растворов $\text{K}_2(\text{tph})$ и $\text{K}_2(\text{nda})$



a)



б)



в)

Рис. S 3 Времена жизни возбужденного состояния 5D_0 европия (612 нм) при 293К и 77 К для а) $Tb_xEu_{1-x}F_3$, б) $bz@Tb_xEu_{1-x}F_3$ и в) $tph@Tb_xEu_{1-x}F_3$

Табл. S 1 Свойства выбранных солюбилизаторов

Солюбилизатор	Тип	Заряд	Потенциальное место связывания	Молекулярная масса, Да
<i>Поливинилпирролидон, PVP</i>	Синтетический полимер	Поликатион	Азот в гетероцикле	40 000
<i>Поливиниловый спирт</i>	Синтетический полимер	Нейтральный	ОН-группа	80 000
<i>Гликоль-хитозан, GC</i>	Полимер природного происхождения	Поликатион	NH ₂ - группа	60 000
<i>Цетилпиридиний, CP</i>	Сурфактант	Положительный	Азот в гетероцикле	340
<i>Pluronic-F 157</i>	Блоксополимер, плюроник	Нейтральный		12 500

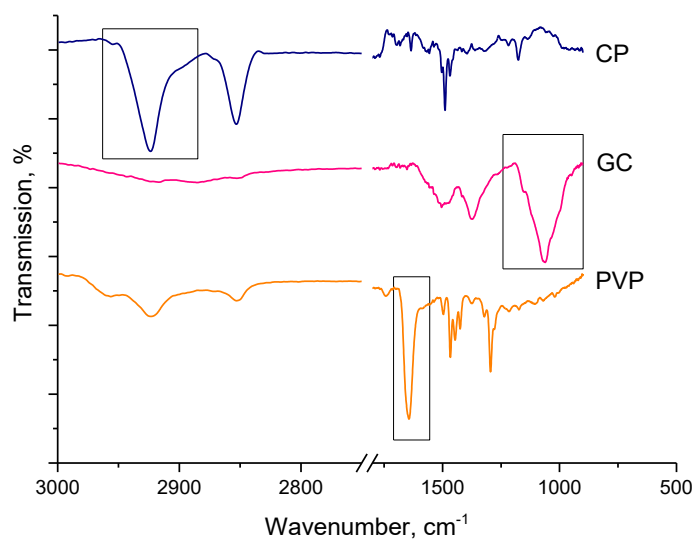


Рис. S 4 ИК спектры азот-содержащих солюбилизаторов

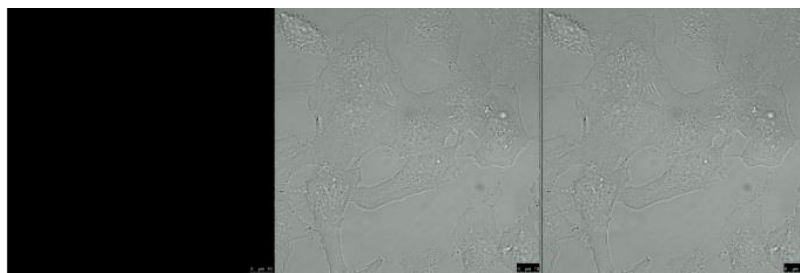


Рис. S 5 Конфокальная микроскопия контрольного образца

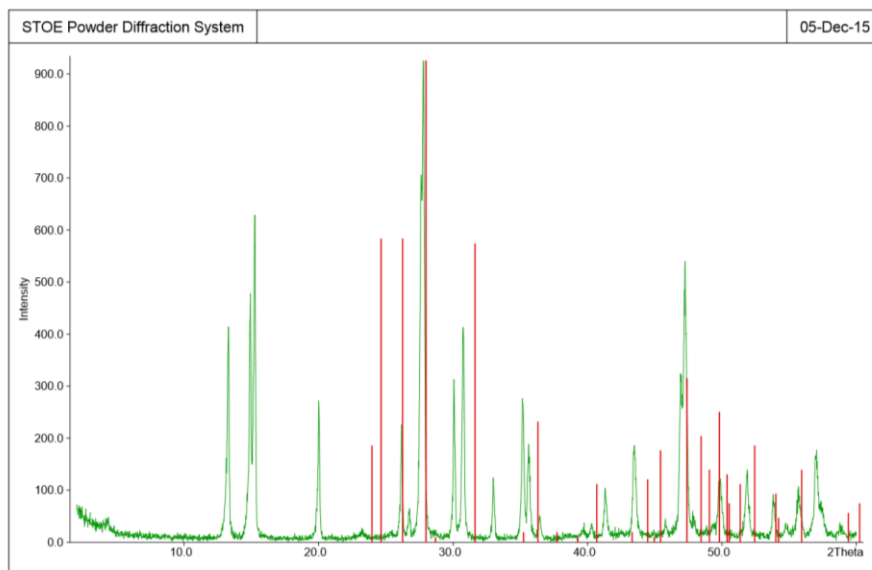
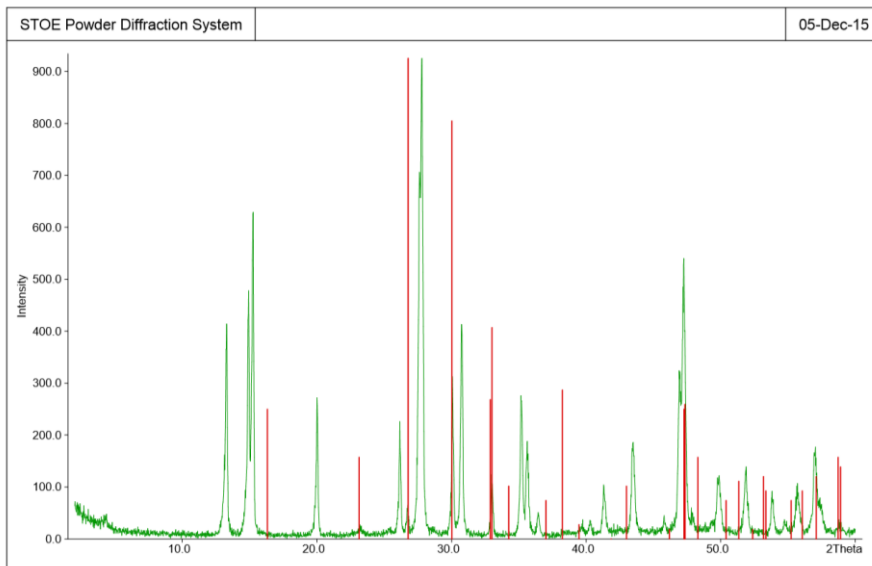
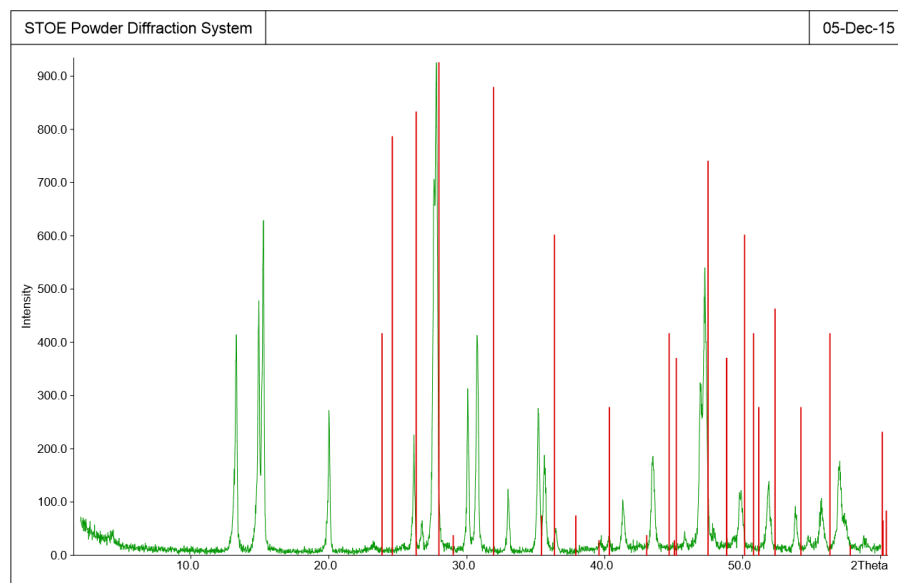


Рисунок S 6 а) Фаза YbF_3 в $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{0.9}\text{F}_3$



б) Фаза YbOF в $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{0.9}\text{F}_3$



в) Фаза LuF_3 в $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{0.9}\text{F}_3$

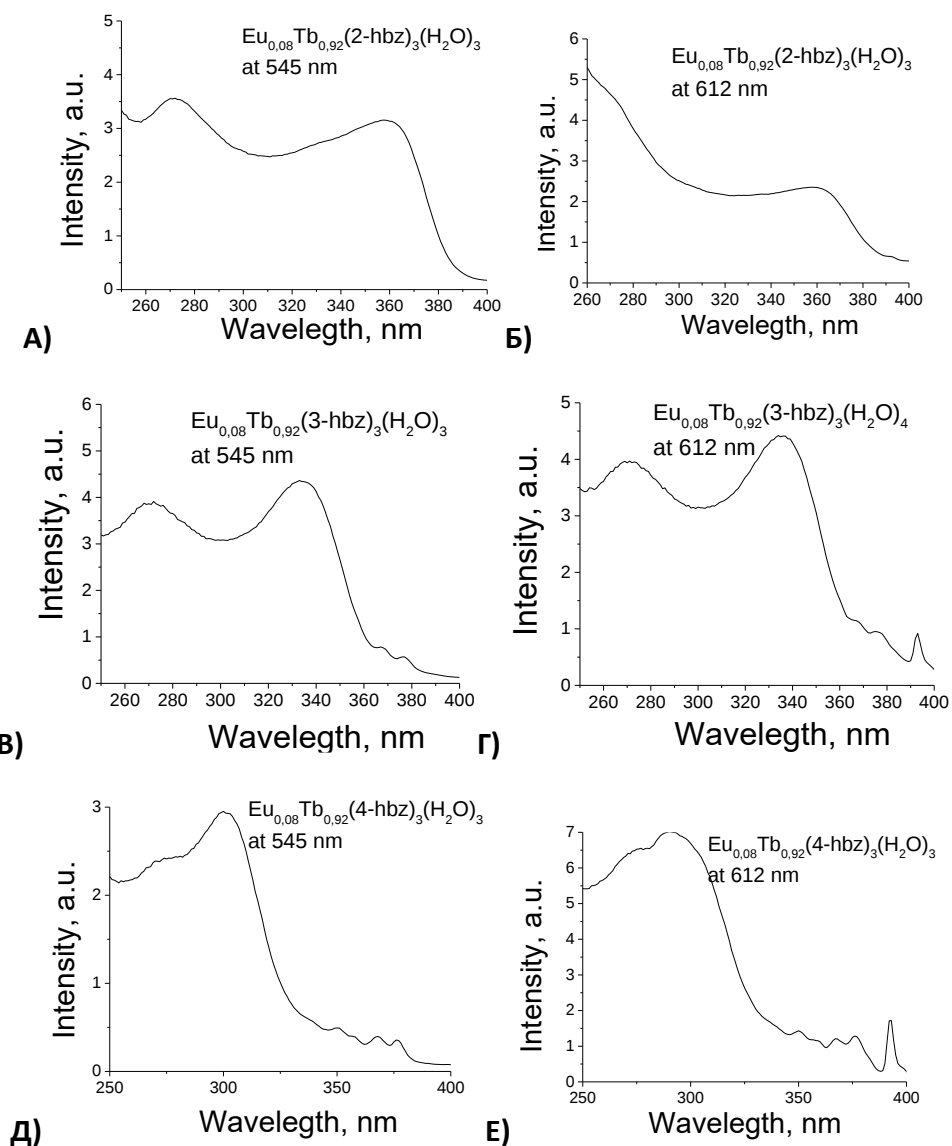


Рис. S 7 Спектры возбуждения а) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ при 545 нм, б) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ при 612 нм, в) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при 545 нм, г) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при 612 нм, д) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ при 545 нм, е) $\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.92}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ при 612 нм

Табл. S 2 Уточненные параметры ячейки для $\text{Dy}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $(\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и параметры $\text{Er}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, взятые из литературы

$\text{Dy}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Spacegroup	P-1
Cell Volume ($\text{\AA}^3$)	598.7 (2)
Lattice parameters	
a ($\text{\AA}$)	6.1713 (10)
b ($\text{\AA}$)	10.0977 (14)
c ($\text{\AA}$)	10.049 (3)
alpha ($^\circ$)	77.890 (9)
beta ($^\circ$)	101.348 (14)
gamma ($^\circ$)	88.310 (17)

$(\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Spacegroup	P-1
Cell Volume ($\text{\AA}^3$)	597.19 (11)
Lattice parameters	
a ($\text{\AA}$)	6.1656 (5)
b ($\text{\AA}$)	10.0810 (8)
c ($\text{\AA}$)	10.0445 (14)
alpha ($^\circ$)	77.975 (6)
beta ($^\circ$)	101.352 (7)
gamma ($^\circ$)	88.478 (8)

$\text{Er}_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$

Spacegroup	P-1
Cell Volume ($\text{\AA}^3$)	587.366
Lattice parameters	
a ($\text{\AA}$)	6.1356 (3)
b ($\text{\AA}$)	9.9896 (5)
c ($\text{\AA}$)	10.0170 (5)
alpha ($^\circ$)	102.170 (3)
beta ($^\circ$)	91.433 (4)
gamma ($^\circ$)	101.189 (3)

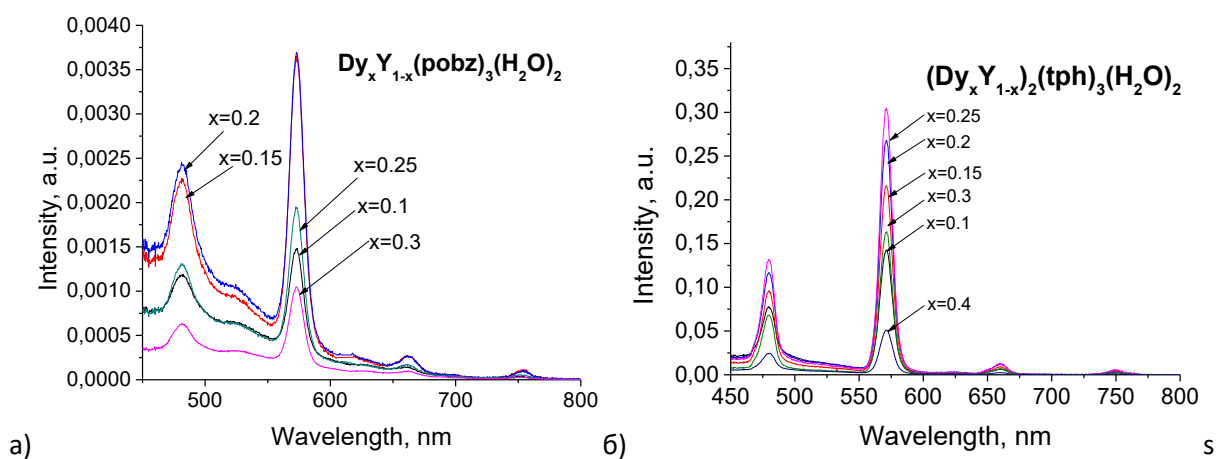


Рис. S 8 Спектры люминесценции а) $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x = 0.1-0.3$); б) $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($x = 0.1-0.4$)

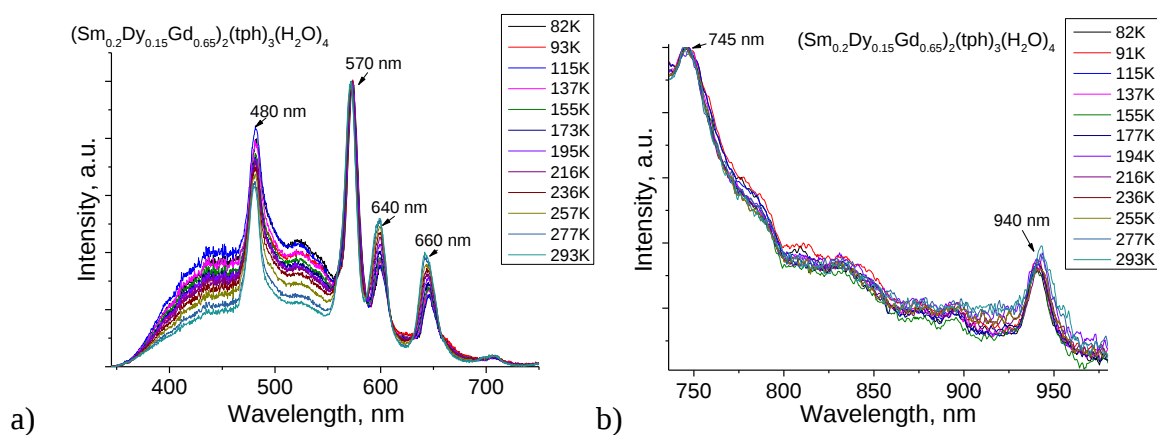


Рис. S 9 Спектры люминесценции $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ в Видимом (а) и ИК (б) диапазонах при пониженных температурах

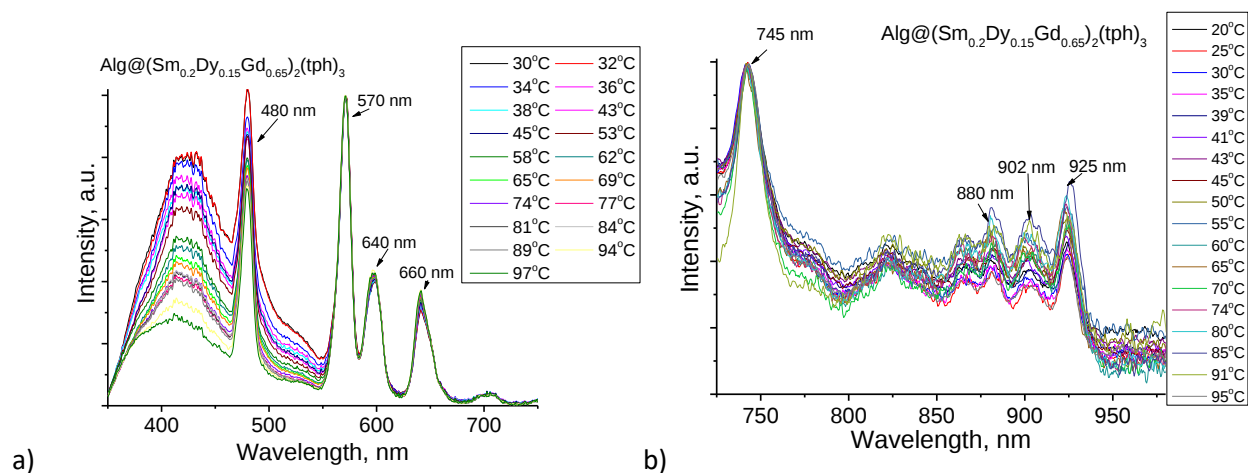
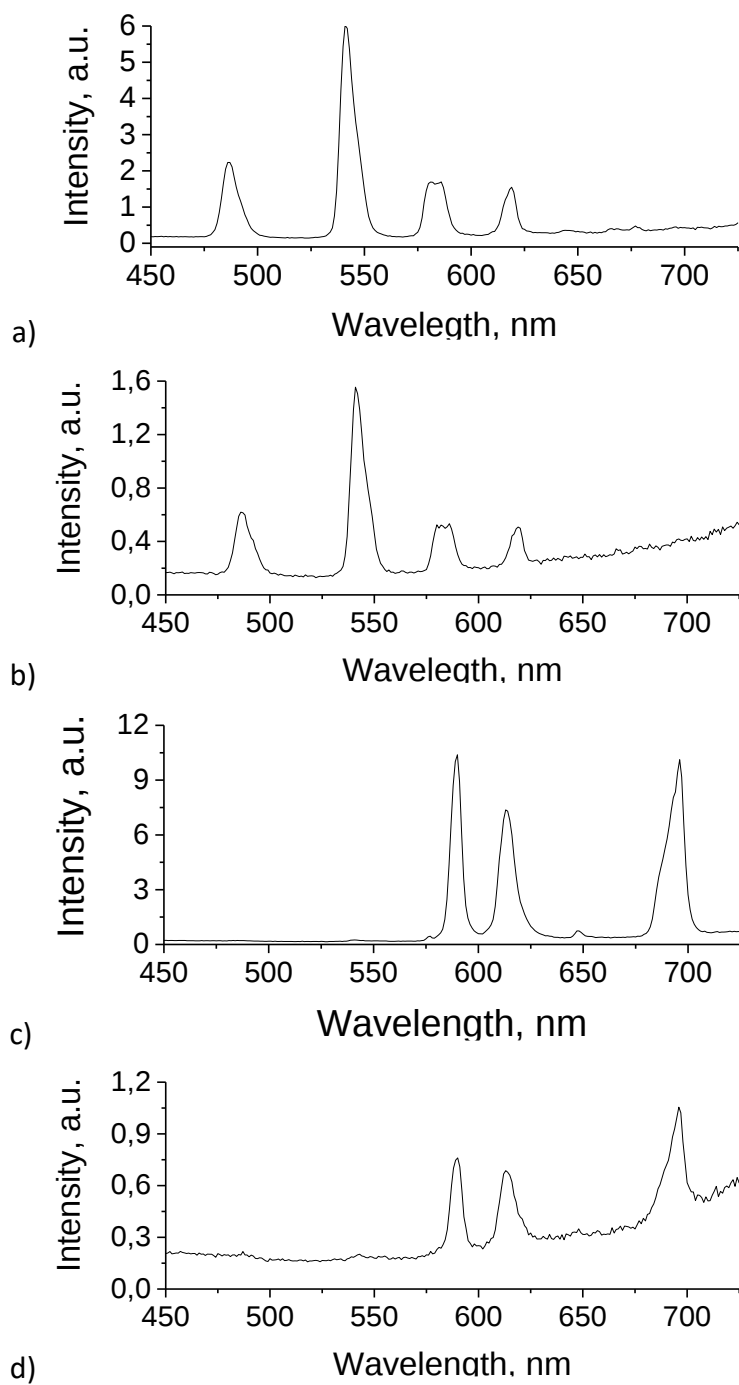
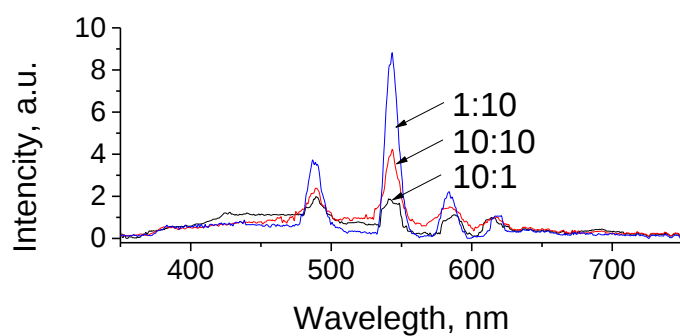


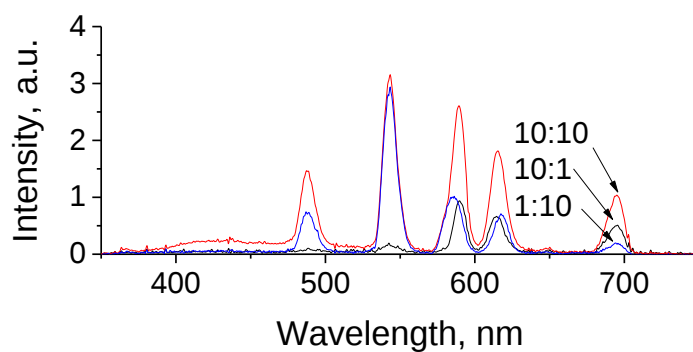
Рис. S 10 Спектры люминесценции $\text{Alg} @ (\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3$ в видимом (а) и ИК (б) диапазонах



**Рис. S 61 Спектры люминесценции 25мм растворов а) $\text{Tb}(\text{pfb})_3$ в D_2O , б) $\text{Tb}(\text{pfb})_3$ в H_2O ,
 в) $\text{Eu}(\text{pfb})_3$ в D_2O , г) $\text{Eu}(\text{pfb})_3$ в H_2O (Длина волны возбуждения 300 нм)**



a)



b)

Рис. S 1 Спектры люминесценции 25 mM растворов $[\omega\text{Eu}(\text{pfb})_3 + (1-\omega)\text{Tb}(\text{pfb})_3]$ с разным Eu:Tb $\omega:(1-\omega)$: а) в H_2O б) в D_2O . (Длина волны возбуждения 337 нм)