

Температурная зависимость люминесценции салицилатов Tb и Eu

Temperature dependence of the luminescence of Tb and Eu salicylates

Алексеева Мария
Михайловна

11 класс

ГБОУ «Курчатовская
школа»

г. Москва, Россия

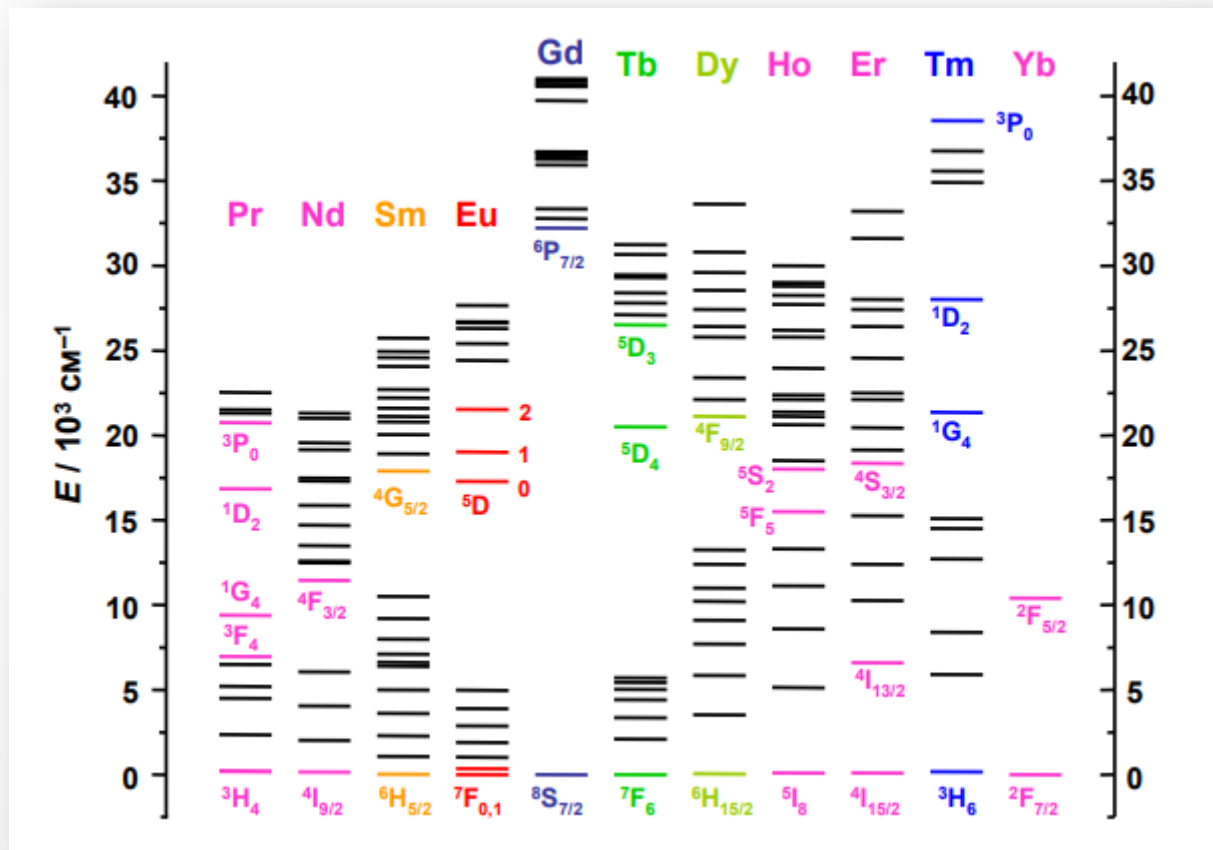
Научный руководитель:

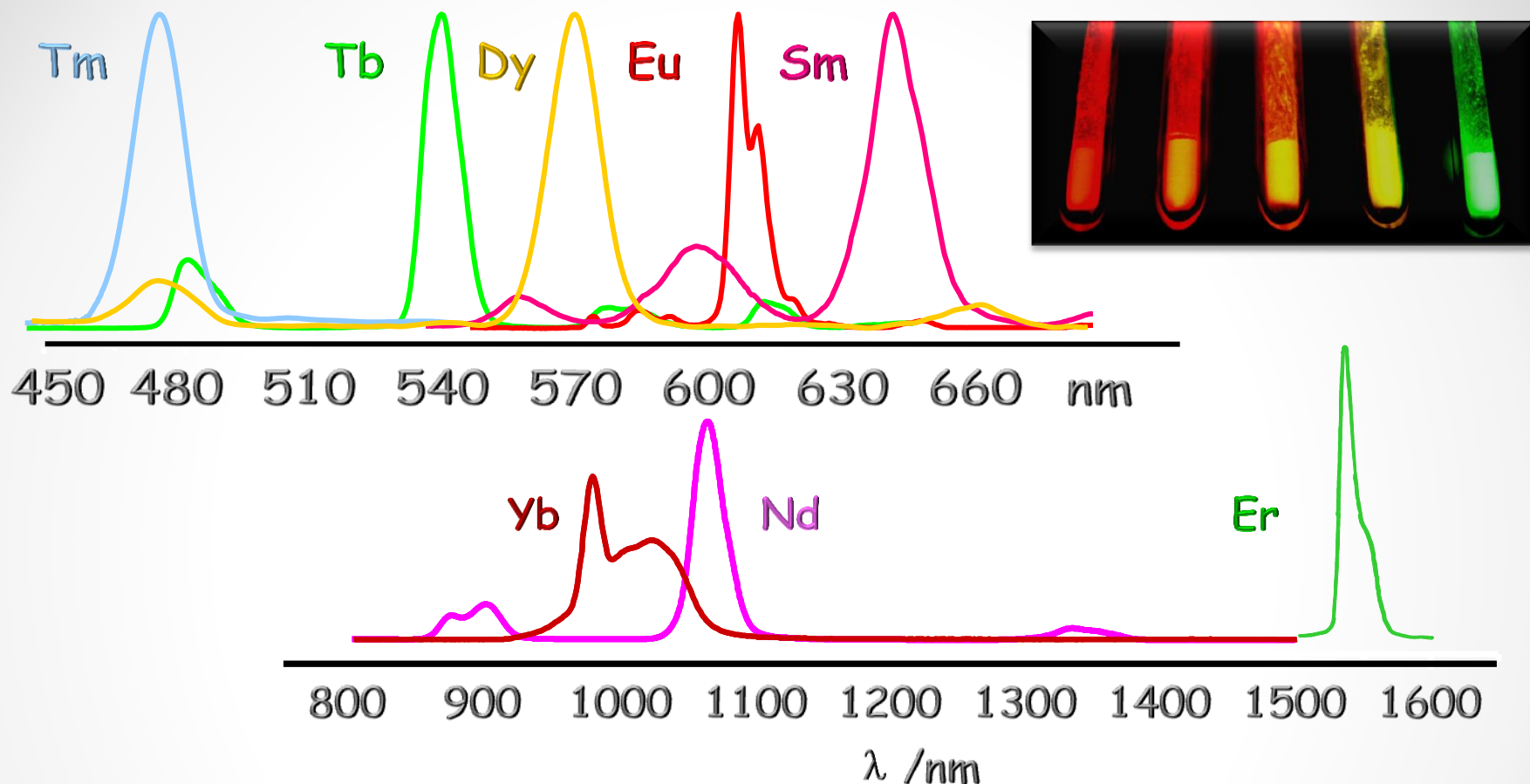
Кузьмина Наталия
Петровна, МГУ имени
Ломоносова, ведущий
научный сотрудник,
профессор

2020



Расположение энергетических уровней ионов лантанидов





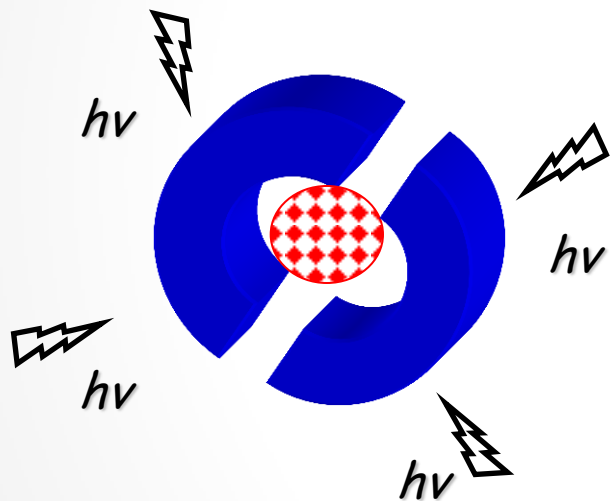
Особенности люминесценции ионов лантанидов:

- возбуждение в УФ, видимой области
- испускание покрывает видимую и ИК области
- необходимость сенсibilизации в следствие запрета Лапорта в $f-f$ переходах

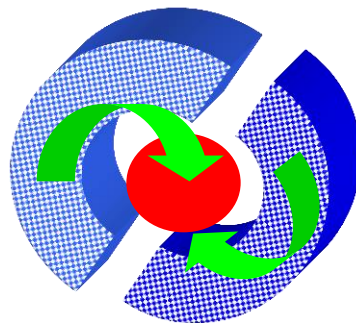


Координационные соединения европия как защитная метка денежных купюр

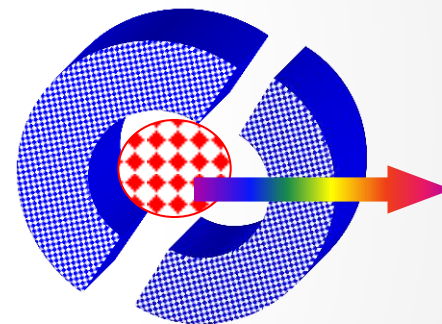
Схема сенсбилизации люминесценции в комплексах Ln^{III} с органическими лигандами



1
поглощение энергии
органическими лигандами

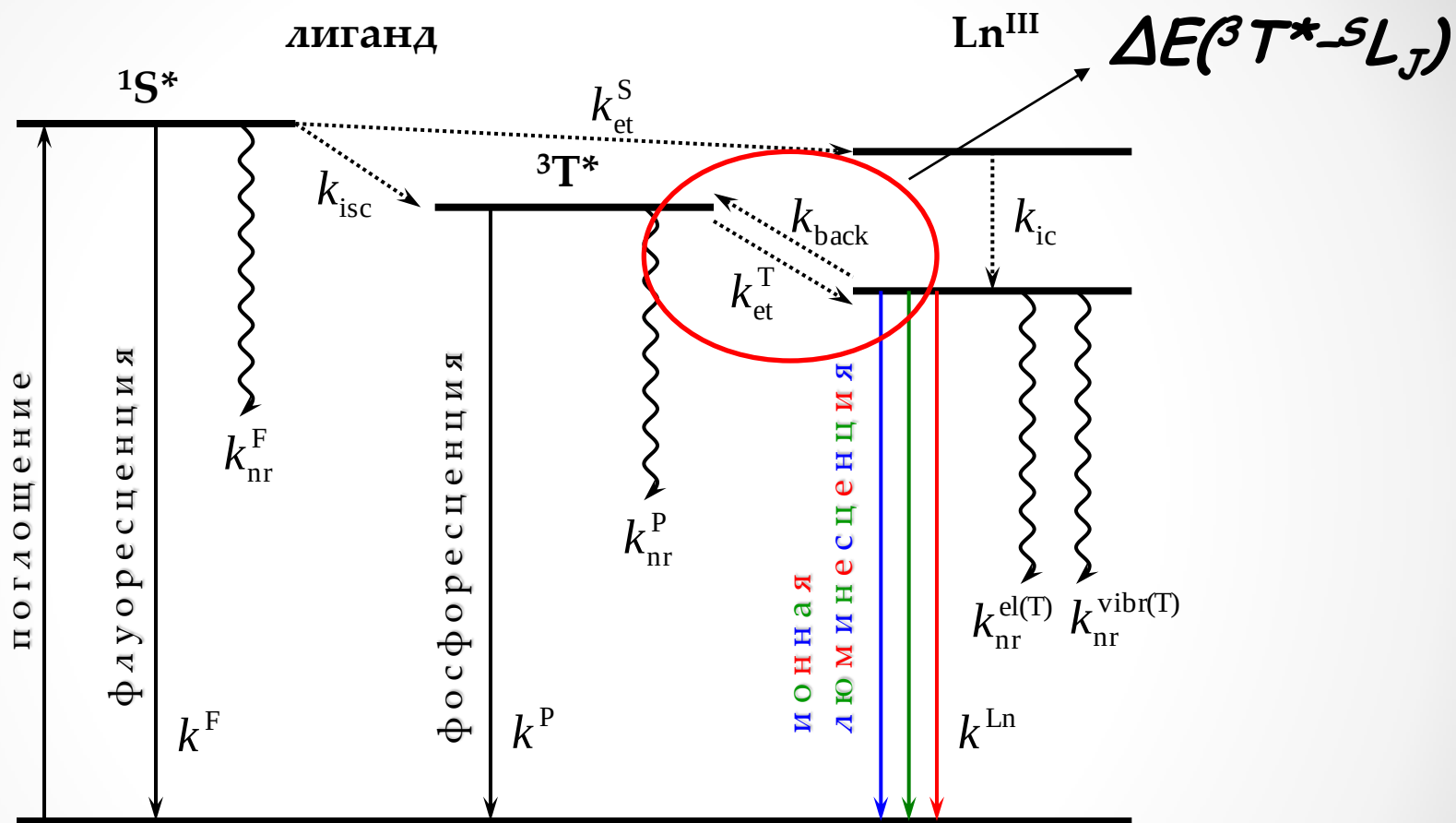


2
перенос энергии
на ион лантанида



3
испускание света

Схема переноса энергии в координационных соединениях лантанидов с органическими лигандами:



Для оптимального переноса энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень иона РЗЭ разница между соответствующими уровнями должна лежать в пределах **2500-3500 см⁻¹**. При меньших значениях энергетического зазора возможно осуществление обратного переноса энергии на триплетный уровень иона РЗЭ за счет теплового заселения. При больших же величинах существенно возрастает вероятность безызлучательной дезактивации через колебания связей.

Условие тушения

Для осуществления эффекта температурного тушения люминесценции необходимо обеспечить различную заселенность возбужденных уровней иона РЗЭ при различных температурах при условии:

$$E-T \geq 3500 \text{ см}^{-1}$$

$$E-T \leq 2500 \text{ см}^{-1}$$

где E – энергия резонансного уровня иона

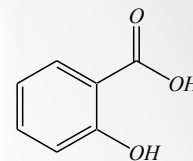
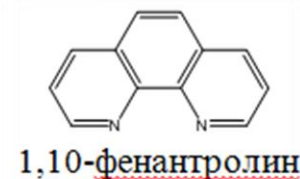
T - энергия триплетного уровня лиганда

Цель работы : изучить эффект температурного тушения люминесценции на примере салицилатов тербия и европия

Объекты исследования:

Комплексы состава $\text{LnSal}_3(\text{Phen})$ $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Phen}$

Обоснование выбора объектов исследования:



HSal

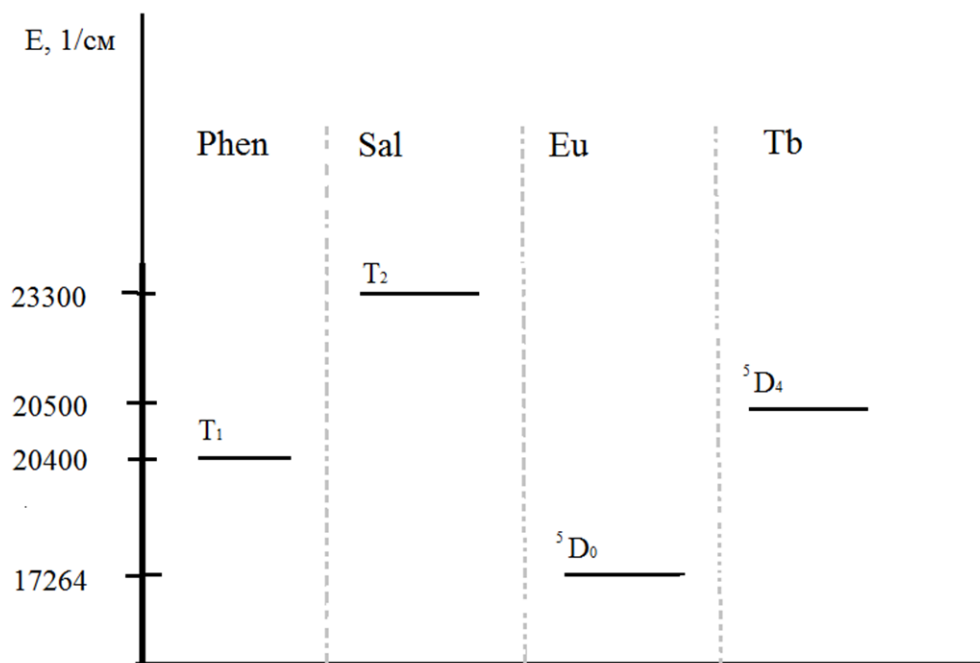
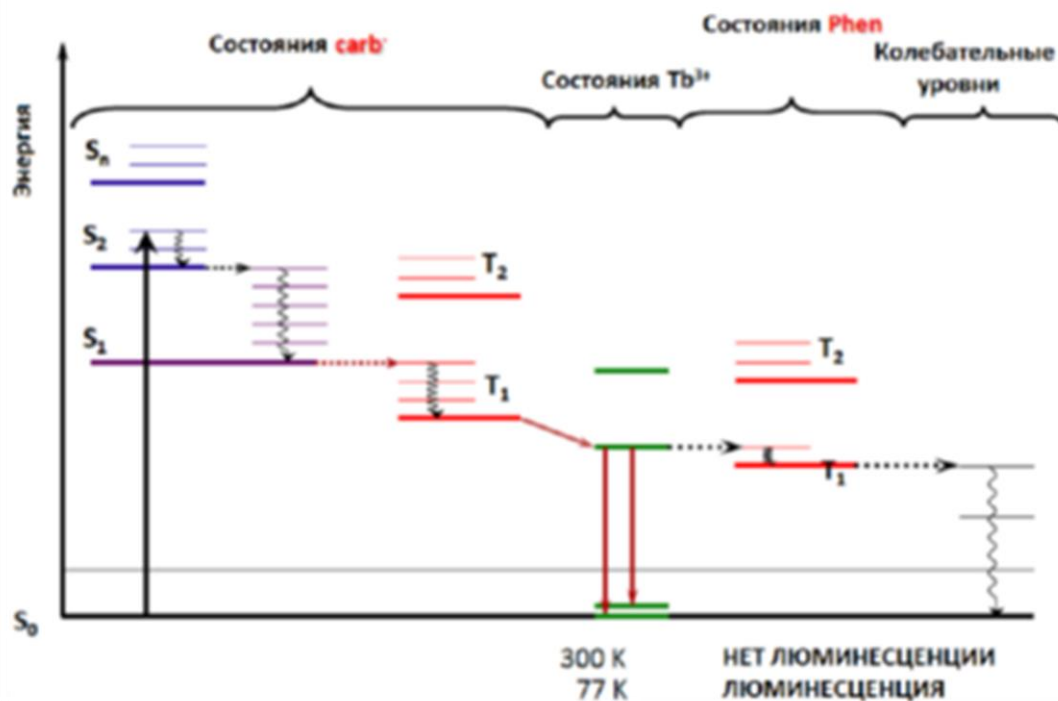


Диаграмма энергий триплетных уровней лигандов и резонансных уровней ионов Tb и Eu

Явление температурного тушения у комплекса Tb

Гашение люминесценции $\text{Tb}(\text{carb})_3(\text{Phen})$ при 300 K происходит благодаря передачи энергии на триплетный уровень Phen, энергия которого совпадает с энергией уровня тербия $^5\text{D}_6$ ($T_1 = 20400 \text{ cm}^{-1}$).



Задача работы:

реализовать эффект температурного тушения люминесценции, сопровождающийся изменением цвета люминесценции при изменении температуры.

Синтез комплексов:

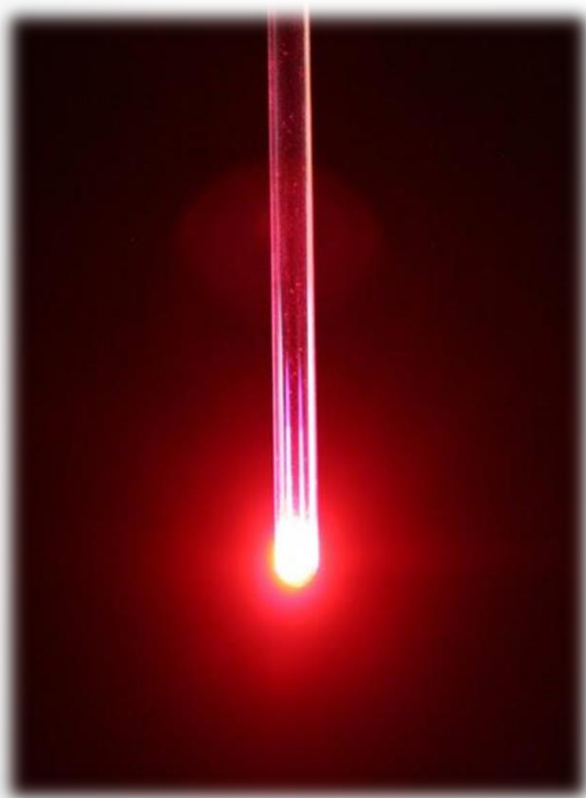
- $\text{HSal} + \text{NaHCO}_3 = \text{NaSal} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Phen} = \text{LnX}_3(\text{Phen})$
- $\text{LnX}_3(\text{Phen}) + 3\text{NaSal} = \text{LnSal}_3(\text{Phen}) + 3\text{NaCl}$

$\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}; \text{X} = \text{NO}_3 \text{ или } \text{Cl}$

- Гетерометаллический комплекс $[\text{Tb}_{0.97} + \text{Eu}_{0.03}(\text{sal})_3(\text{Phen})]$

Люминесцентные свойства лантанидов

Характерная люминесценция
Eu и его комплексов:

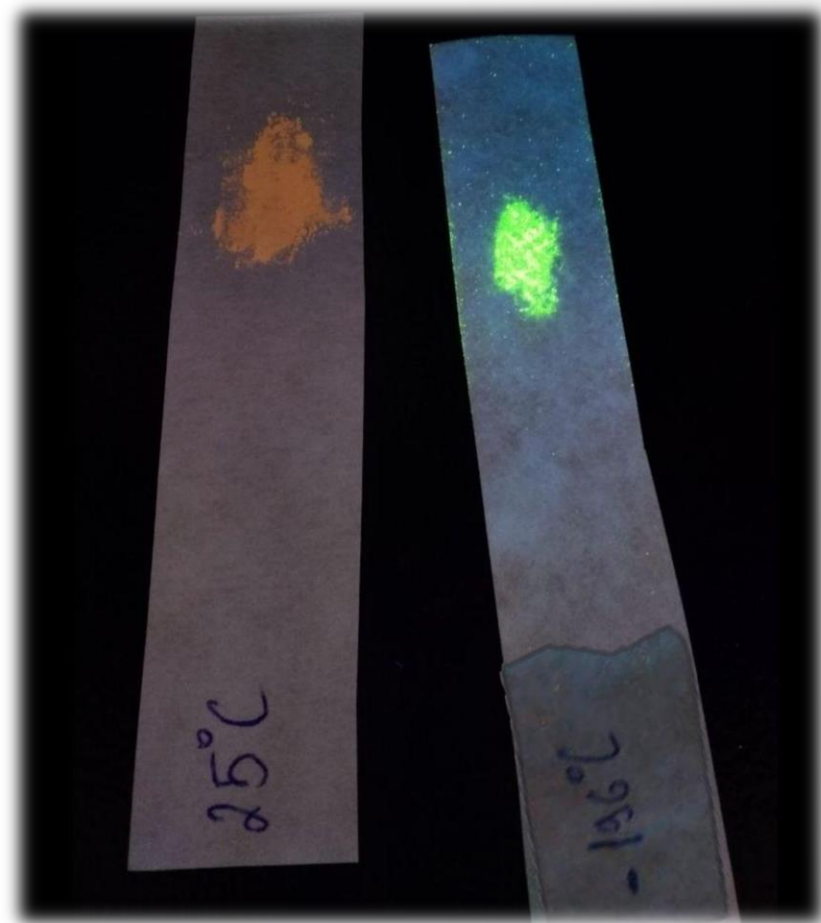


Характерная люминесценция
Tb и его комплексов:



Результат

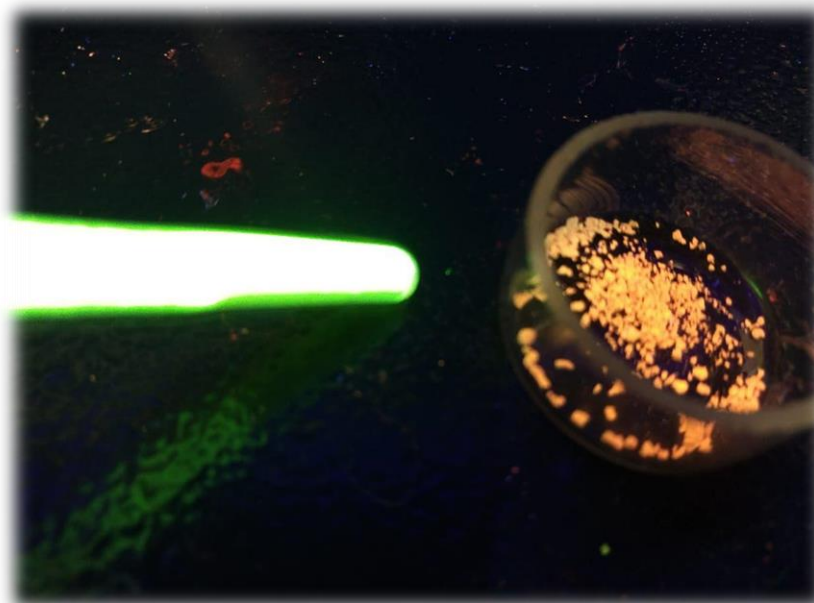
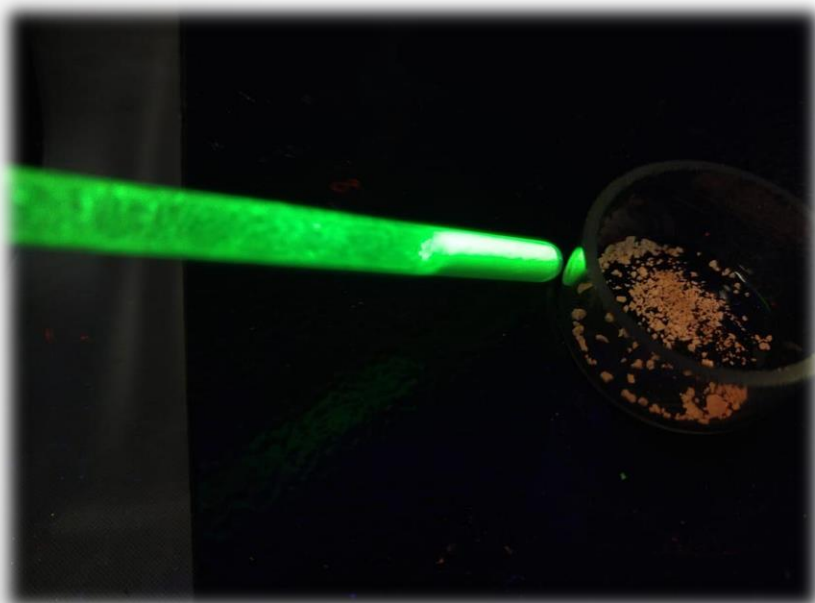
$[\text{Tb}_{0.97} + \text{Eu}_{0.03}(\text{sal})_3(\text{Phen})]$
до и после охлаждения
жидким азотом
под УФ-излучением.
Заметно гашение Tb
при комнатной
температуре и его
интенсивная
люминесценция при
 -196°C .



Люминесценция комплексов $\text{LnSal}_3(\text{Phen})$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) при 25°C и -196°C

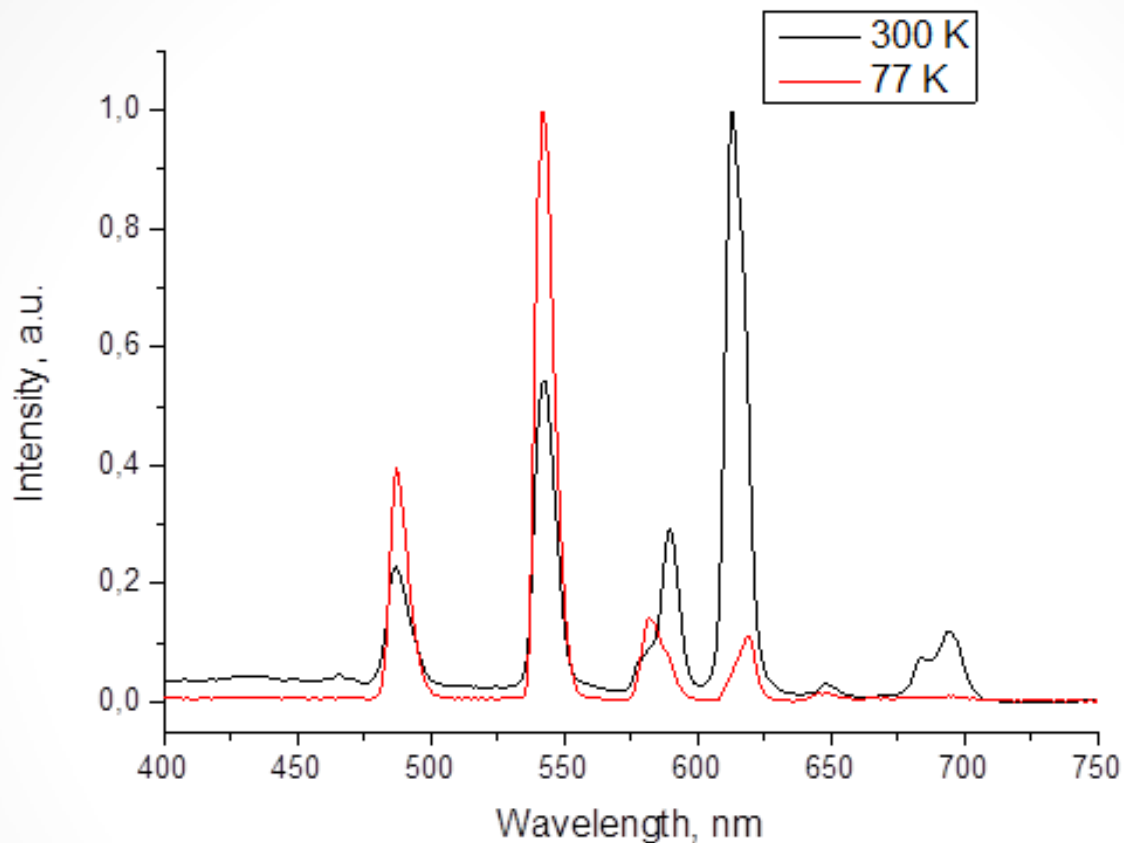
Зеленый – люминесценция Tb
и тушение Eu при -196°C

Красный – сенсibilизация
Eu и тушение Tb при 25°C



Измерения

Были измерены спектры возбуждения и люминесценции комплексов в диапазоне 400 -750 нм на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS55, кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.



Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны излучаемого света при различных температурах $[\text{Tb}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}(\text{sal})_3(\text{Phen})]$.

Теоретические предсказания подтвердились!

Заключение

На основе анализа теоретических положений о свойствах лантанидов было выдвинуто предположение о реализации на них явления температурного тушения люминесценции, что и было успешно реализовано.