

Лекции №7. Люминесценция ионов лантанидов(III).

В лекции рассмотрены типы электронных переходов, которые могут проявлять трехзарядные ионы лантанидов (раздел 1), особенности механизма люминесценции их координационных соединений (раздел 2), а также основные принципы и подходы к дизайну люминесцентных материалов на основе комплексов лантанидов(III) (раздел 3).

1. Особенности люминесценции ионов лантанидов(III)

Трехзарядные ионы лантанидов(III), обладая электронной конфигурацией $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0 - 14$), проявляют три типа электронных переходов.

1. Разрешенные переходы, связанные с переносом заряда, как с лиганда на металл (ligand-to-metal charge transfer, *LMCT*), так и с металла на лиганд (metal-to-ligand charge transfer, *MLCT*). Энергия этих переходов обычно довольно высока ($\sim 40000 \text{ см}^{-1}$), и только для Ln^{III} , которые легко восстанавливаются до степени окисления +2 (Sm^{III} , Eu^{III} , Tm^{III} , Yb^{III}) или окисляются до +4 (Pr^{III} , Tb^{III}) широкие полосы переходов могут наблюдаться при $\sim 30000 \text{ см}^{-1}$.

2. Разрешенные *f-d* переходы, энергия которых сильно зависит от окружения иона, поскольку 5d орбитали являются внешними и непосредственно взаимодействуют с орбиталями лиганда. Но энергия этих переходов также обычно довольно высока ($> 40000 \text{ см}^{-1}$). На рис. 3-44 представлено изменение энергии f-d переходов по ряду лантанидов. Для Ce^{III} характерны интенсивные f-d переходы, длина волны испускания которых может варьироваться от 290 до 500 нм.

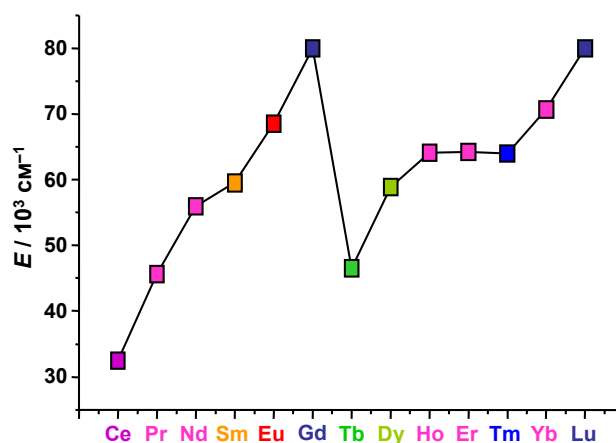


Рис. 3-44. Изменение энергии f-d переходов по ряду лантанидов.

3. Запрещенные и, следовательно, имеющие низкие коэффициенты поглощения ($< 10 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), *f-f* переходы. Благодаря экранированию 4f орбиталей от внешнего воздействия замкнутыми $5p^6$ и $6s^2$ орбиталями (рис. 3-45), для этих переходов характерна узкая ширина линий и независимость энергии центра масс электронного перехода от окружения иона

лантанида(III). f-f переходы легко распознаваемы и, как следствие, ионы лантанидов(III) являются идеальными кандидатами для люминесцентных меток, принимая во внимание то, что детальное изучение расщепления полос f–f переходов с использованием теории групп может дать точную информацию о симметрии ближайшего окружения Ln^{III} .

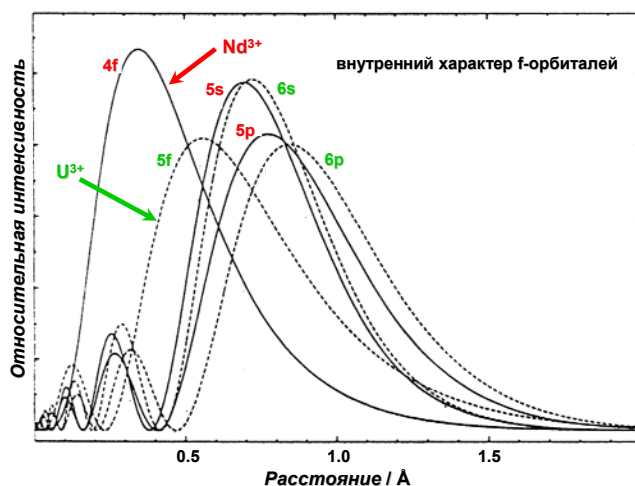


Рис. 3-45. Волновые функции для свободных ионов Nd^{3+} и U^{3+} .

Большинство ионов лантанидов обладают люминесцентными свойствами (рис. 3-46), проявляя характеристическую флуоресценцию в ИК области (Pr^{III} , Nd^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Yb^{III}) или фосфоресценцию¹ (оранжевый Sm^{III} , красный Eu^{III} , Gd^{III} , люминесцирующий в УФ области, зеленый Tb^{III} , желтый Dy^{III} и синий Tm^{III}).

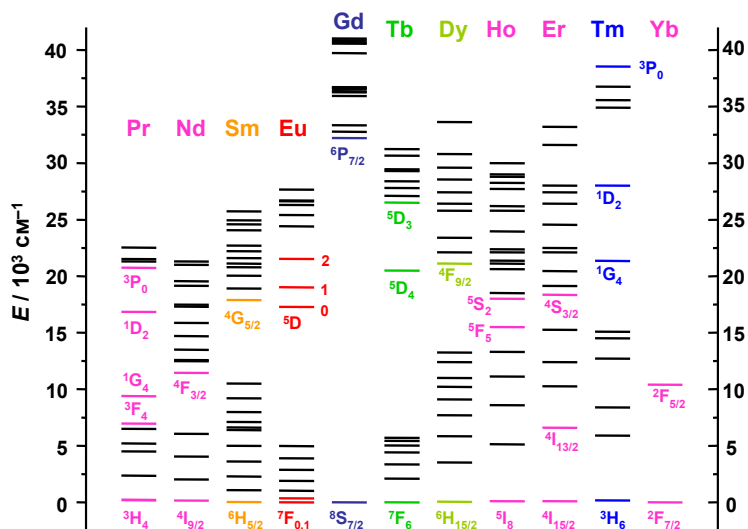


Рис. 3-46. Диаграмма расположения энергетических уровней трехзарядных ионов лантанидов.

Длины волн излучения Ln^{III} покрывают весь спектральный диапазон: от УФ, к видимому и ближнему инфракрасному (0.3–2.2 мкм), а узкая ширина линий (рис. 3-47, 3-48) позволяет получать “чистые” цвета и открывает возможности применения ионов лантанидов в качестве эмиссионных слоев при создании в частности ЭЛВ. Ионы La^{III} , из-за отсутствия 4f-

¹ Здесь термины “флуоресценция” и “фосфоресценция” используются только для того, чтобы подчеркнуть различие во временах жизни; часто в литературе говорят просто о “люминесценции”, обусловленной переходами внутри f-оболочки.

электронов, и Lu^{III} , из-за полностью заполненной 4f-оболочки, не проявляют f–f переходов и не обладают люминесцентными свойствами.

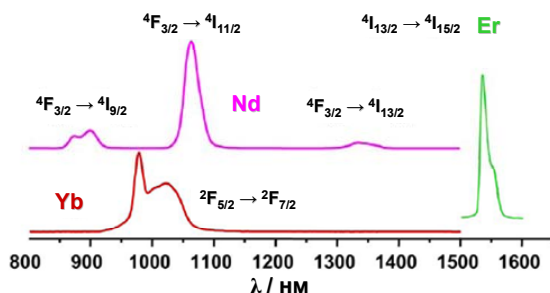


Рис. 3-47. Типичные спектры люминесценции соединений Nd^{III} , Yb^{III} , Er^{III} , испускающих в ИК-области спектра.

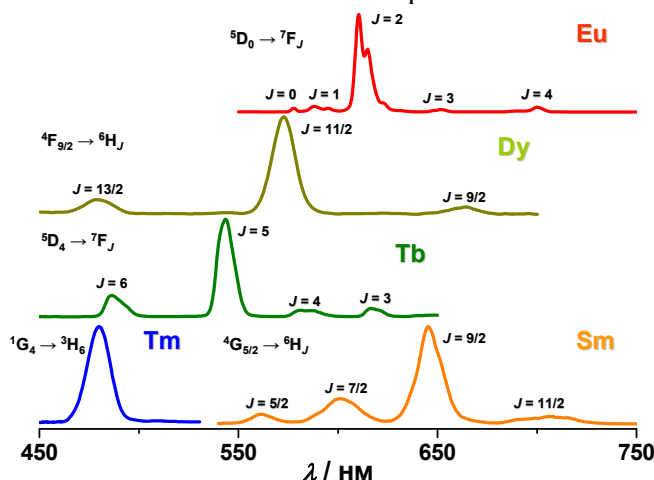


Рис. 3-48. Типичные спектры люминесценции лантанидов, испускающих в видимой области спектра.

2. Механизм люминесценции координационных соединений лантанидов(III).

f–f переходы Ln^{III} происходят внутри одной и той же электронной конфигурации, при этом не изменяется орбитальный угловой момент и электрический дипольный момент иона лантанида(III). Поэтому интенсивность f–f переходов мала, что связано с запретом по четности. Запрет может быть частично снят при: 1) взаимодействии с колебательными состояниями, которые могут временно изменять геометрическое окружение иона и, таким образом, его симметрию; 2) JJ' -смешивании² и 3) смешивании с электронными конфигурациями противоположной четности (5d орбитали, орбитали лиганда или состояния с переносом заряда). Однако вследствие экранирования 4f орбиталей сила взаимодействия между ними и окружающими лигандами, а, следовательно, степень перекрывания колебательных, электронных состояний и 4f волновых функций, мала. Таким образом, прямое возбуждение ионов лантанидов(III) только в редких случаях может привести к

² При близком расположении энергетических уровней Ln^{III} с различными полными угловыми моментами J нужно учитывать матричные элементы оператора кристаллического поля, недиагональные по J (JJ' -смешивание). Кристаллическое поле будет смешивать состояния, имеющие одинаковые типы симметрии.

получению материалов с высоким квантовым выходом люминесценции. Решение проблемы состоит в использовании непрямого возбуждения или “эффекта антенны”, который был впервые обнаружен *Вейсманом* в 1942 году для комплексов лантанидов(III) с органическими лигандами и дополнен впоследствии *Ваном* и *Кросби*. Процесс протекает в три стадии (рис. 3-49, 3-50): 1) свет поглощается ближайшим окружением иона; 2) энергия переносится на ион Ln^{III} через, главным образом, триплетное состояние лиганда и 3) происходит испускание характеристического излучения иона. Возможна также сенсбилизация люминесценции ионов лантанидов через состояния с переносом заряда (для Sm^{III} , Eu^{III} и Yb^{III}) и энергетические уровни ионов переходных d-элементов (для Nd^{III} , Yb^{III}).

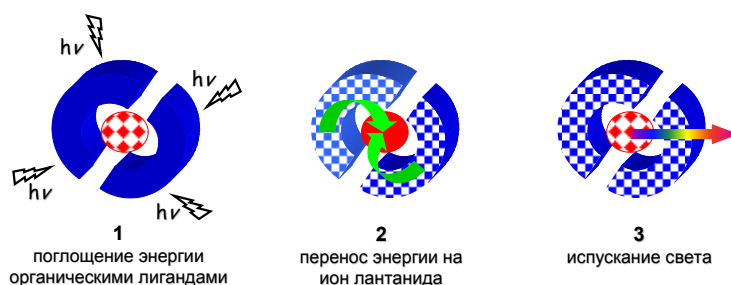


Рис. 3-49. Схема сенсбилизации люминесценции иона Ln^{III} в координационных соединениях.

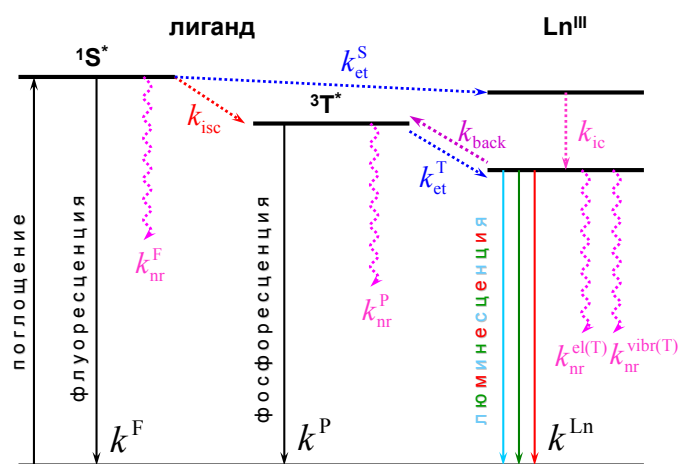


Рис. 3-50. Диаграмма основных путей миграции энергии в координационных соединениях лантанидов(III) (back = обратный перенос энергии, el = электронный, vibr = колебательный, nr = безызлучательный, (T) = зависит от температуры).

Перенос энергии на уровни лантанида может осуществляться и через синглетные состояния лиганда (k_{et}^S , рис. 3-50), однако, так как время жизни $1S^*$ мало, этот процесс считается неэффективным. Процессы миграции энергии на уровень Ln^{III} могут быть также инициированы колебаниями. Таким образом, сенсбилизация люминесценции ионов лантанидов в координационных соединениях является сложным процессом, включающим

множество различных констант скоростей на каждой стадии процесса переноса энергии (рис. 3-50)³.

Обычно для координационных соединений лантанидов рассматривается упрощенный путь миграции энергии $^1S^*$ (лиганд) \rightarrow $^3T^*$ (лиганд) \rightarrow Ln^* . В рамках этих предположений квантовый выход люминесценции при непрямом возбуждении (через лиганд) может быть представлен выражением:

$$Q_L^{Ln} = \eta_{sens} Q_{Ln}^{Ln} = \eta_{isc} \eta_{et} Q_{Ln}^{Ln}, \quad (3-1)$$

где η_{isc} , η_{et} – эффективность интеркомбинационной конверсии и внутримолекулярного переноса энергии, соответственно; Q_{Ln}^{Ln} – квантовый выход при прямом (непосредственном) возбуждении иона лантанида. Из фотохимии органических соединений известно, что эффективная интеркомбинационная конверсия протекает, если $\Delta E(^1S^* - ^3T^*) \geq 5000 \text{ см}^{-1}$. Эффективность же внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, оптимизацией энергетического зазора между $^3T^*$ и резонансным уровнем иона лантанида(III). Поскольку положение триплетного уровня зависит от природы органического лиганда, то возможно варьирование люминесцентных свойств комплекса за счет изменения природы лиганда, а экспериментальное определение положения триплетного уровня⁴ является очень важной задачей для дизайна материалов, обладающих люминесцентными свойствами. Теоретически процессы переноса энергии с участием триплетного уровня лиганда описываются в рамках теории Джадда-Офелта и включают три основных механизма: 1) диполь-мультипольный, 2) диполь-дипольный (или Ферстера) и 3) обменный (или Декстера) (см. также лекцию № 2). Обменный механизм включает двойной перенос электрона и, таким образом, предполагает хорошее перекрывание между орбиталями металла и лиганда, в то время как в диполь-дипольном механизме дипольный момент, связанный с $^3T^*$ уровнем органического лиганда перекрывается с дипольным моментом $4f$

³ На рис. 3-50 представлена только упрощенная схема, поскольку в ней не учтено влияния межмолекулярных процессов (миграции энергии между близкорасположенными ионами в твердых образцах, взаимодействия с молекулами растворителя в растворе и т.д.).

⁴ Для экспериментальной оценки энергии $^3T^*$ используют спектры люминесценции комплексов гадолиния(III), измеренные при температуре 77 К. Выбор иона Gd^{III} обусловлен в основном двумя причинами: 1) высоким положением резонансного уровня (32000 см^{-1}) по сравнению с $^3T^*$ лигандов, что делает невозможным перенос энергии от органической части комплекса к иону лантанида(III); 2) присутствием тяжелого парамагнитного иона, что увеличивает эффективность интеркомбинационной конверсии за счет смешения синглетных и триплетных уровней (“парамагнитный эффект”) и, следовательно, отношение квантового выхода фосфоресценции к квантовому выходу флуоресценции (> 100). На положение триплетного уровня, помимо природы лиганда, оказывает влияние агрегатное состояние вещества (твердое, раствор), а также природа растворителя. Следует также отметить возможность существования конкуренции между процессами флуоресценции и фосфоресценции даже в присутствии тяжелого парамагнитного иона. За энергию $^3T^*$ принимают положение 0–0 перехода в спектре люминесценции комплекса гадолиния(III), что приводит к возникновению трудностей при оценке в случае отсутствия хорошо разрешенной колебательной структуры спектра. Поэтому при экспериментальном определении положения триплетного уровня необходимо учитывать все вышеперечисленные факторы.

орбиталей (рис. 3-51). Из-за преимущественно ионного характера связи и экранирования 4f орбиталей, для ионов лантанидов перенос энергии обычно описывается механизмом Ферстера.

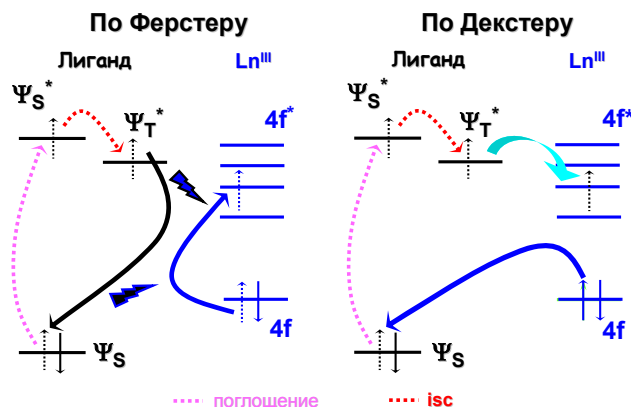


Рис. 3-51. Возможные механизмы переноса энергии с органического лиганда на ион лантанида(III). Если принять, что единственным механизмом переноса энергии является диполь-дипольный механизм, то эффективность внутримолекулярного переноса энергии может определена из уравнения:

$$\eta_{et} = \left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right) = \left[1 + \left(\frac{R}{R_0} \right)^6 \right]^{-1}, \quad (3-2)$$

где τ и τ_0 – времена жизни донора (лиганда) в присутствии и в отсутствии акцептора (иона лантанида), R – расстояние между донором и акцептором, R_0 – расстояние, при котором возможна передача 50% энергии. Последняя величина является характеристической для данной пары донор-акцептор, и может быть оценена из спектроскопических данных (см. лекцию № 2, выражение (1-19)).

Анализ данных литературы показал, что для осуществления эффективного переноса энергии для иона европия(III) разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным 5D_0 уровнем $\Delta E(^3T^* - ^5D_0)$ должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см^{-1} , а для тербия(III), $2500 < \Delta E(^3T^* - ^5D_4) < 4000 \text{ см}^{-1}$.

Конечно, величина энергетического зазора – это только один из факторов, определяющих эффективность процесса переноса энергии с органических лигандов на металл. Интеграл перекрытия между спектром испускания донора ($^3T^*$ состояние лиганда) и акцептора (уровни Ln^{III}) должны также приниматься во внимание. Степень этого взаимодействия зависит от ширины спектра испускания донора и ориентации органического лиганда по отношению к иону лантанида(III). Кроме того, необходимо учитывать расстояние между лигандом и ионом Ln^{III} , так как эффективность переноса энергии по диполь-дипольному механизму уменьшается по закону $(R_{\text{DA}})^{-6}$ (R_{DA} – расстояние между донором и акцептором энергии).

Мы рассмотрели факторы, влияющие на эффективность заселения резонансных уровней иона лантанида, однако в выражение (3-1) входит также Q_{Ln}^{Ln} – квантовый выход при прямом (непосредственном) возбуждении иона лантанида, величина которого определяется, главным образом, вероятностью безызлучательных процессов. Для свободных ионов вероятность безызлучательных переходов тем меньше, чем больше энергетический зазор между резонансным уровнем иона лантанида(III) и первым уровнем основного мультиплета. Из диаграммы расположения энергетических уровней ионов лантанидов(III) (рис. 3-46) следует, что ионы Eu^{III} и Tb^{III} с наибольшими значениями $\Delta E = 12300$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$) и 14800 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$) см^{-1} , соответственно, должны проявлять наибольшую эффективность люминесценции. Представляют интерес также ионы Sm^{III} (7400 см^{-1} , $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$), Dy^{III} (7850 см^{-1} , $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{3/2}$) и Tm^{III} (5800 см^{-1} , $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$).

В координационных соединениях общая константа скорости дезактивации (обратно пропорциональна наблюдаемому времени жизни, $\tau_{\text{набл.}}$) описывается следующим уравнением:

$$k_{\text{набл.}} = k^r + \sum_n k_n^{nr} = \sum_i k_i^{\text{vibr}}(T) + \sum_j k_j^{\text{pet}}(T) + \sum_k k_k'^{nr} \quad (3-3)$$

где k^r и k^{nr} – константы скоростей излучательных и безызлучательных процессов, соответственно; vibr – относится к колебательным процессам, pet – к электронным процессам, k' – к остальным возможным безызлучательным переходам. Дезактивация через колебания окружающих ион Ln^{III} молекулярных групп встречается наиболее часто и вносит наибольший вклад. Так, например, в водных растворах взаимодействие с молекулами воды приводит к значительному тушению люминесценции через О–Н колебания ($\nu \sim 3600 \text{ см}^{-1}$) (рис. 3-52). Энергетическая диаграмма, показывающая пути миграции энергии через О–Н и О–D колебания для ионов европия(III) и тербия(III) представлена на рис. 3-52. Из этих данных следует, что чем больше зазор между резонансным уровнем иона и первым, лежащим ниже, тем меньшее влияние оказывают колебания. Так, для дезактивации люминесценции Eu^{III} через О–Н необходимо только 3 фонона, а для Tb^{III} – 4. Необходимо отметить также, что чем меньше энергия колебаний окружающих ион групп, тем меньше вероятность безызлучательной дезактивации. Это можно продемонстрировать, например, при замене О–Н ($\nu \sim 3600 \text{ см}^{-1}$) колебаний на О–D ($\nu \sim 2200 \text{ см}^{-1}$) (рис. 3-52). О–Н колебания оказывают наибольший вклад в процессы безызлучательной дезактивации ионов лантанидов, но возможна дезактивация и через N–H ($\nu \sim 3300 \text{ см}^{-1}$) и C–H ($\nu \sim 2900 \text{ см}^{-1}$) колебания. Безызлучательные процессы, оказывая отрицательное воздействие на эффективность люминесценции, могут быть использованы для изучения строения, определения констант

устойчивости комплексов лантанидов в растворах, а также для определения числа координированных молекул воды.

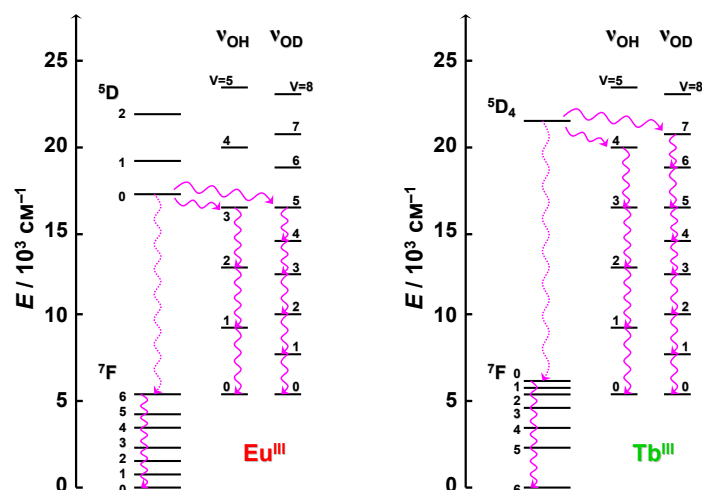


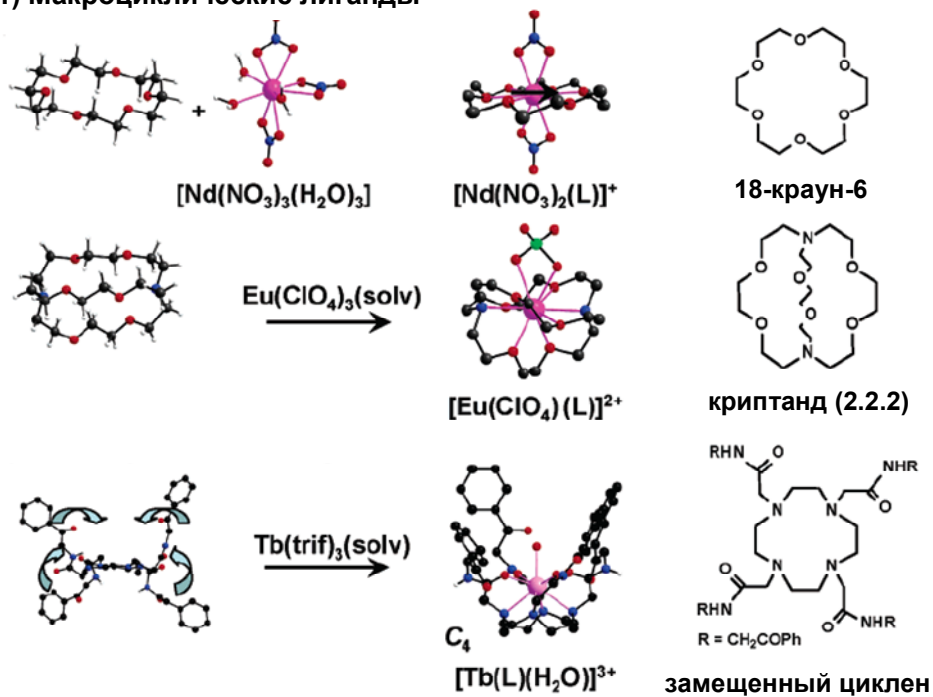
Рис. 3-52. Энергетическая диаграмма, демонстрирующая возможность безызлучательной дезактивации ионов Eu^{III} и Tb^{III} через О–Н и О–D колебаниями.

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что для дизайна координационных соединений, обладающих люминесцентными свойствами, необходимо: 1) создание “жесткого окружения” центрального иона без молекулярных групп, имеющих высокую энергию колебаний (О–Н, N–Н и др.); 2) минимизировать вероятность дезактивации через электронные процессы, связанные с восстановлением ионов Ln^{III} до Ln^{II} через состояния с переносом заряда, а также процессы обратного переноса энергии за счет выбора лиганда с подходящим ${}^3\text{T}^*$.

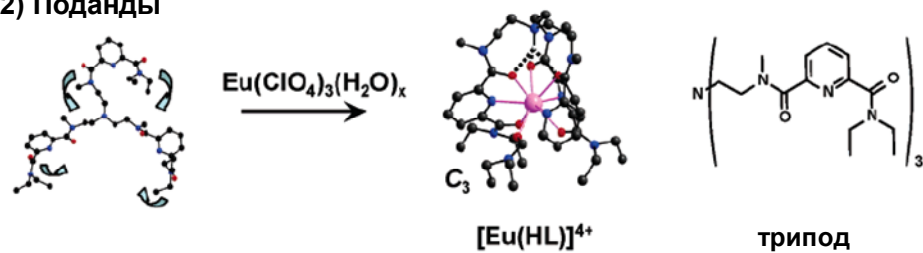
3. Дизайн координационных соединений лантанидов(III), обладающих люминесцентными свойствами.

Кроме оптимизации процессов внутримолекулярного переноса энергии и минимизации вероятности процессов безызлучательной дезактивации, для создания люминесцентных проб/материалов важно получение комплексов лантанидов с достаточной термодинамической устойчивостью, кинетической инертностью, а также (за исключением особых целей) насыщенной координационной сферой центрального иона. Благодаря способности ионов лантанидов(III) проявлять большие (8–12) и переменные значения координационных чисел возможно целенаправленное варьирование функциональных свойств за счет использования различных приемов координационной химии. Из-за слабой комплексообразующей способности лантанидов(III) образование устойчивых комплексов возможно только для полидентатных хелатообразующих лигандов. В последние несколько десятилетий множество подходов и классов лигандов было предложено для синтеза устойчивых комплексов Ln^{III} .

1) Макроциклические лиганды



2) Поданды



3) Процесс самосборки

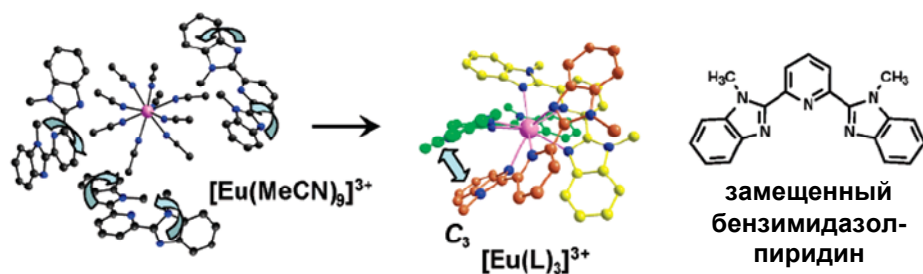


Рис. 3-53. Пути синтеза координационных соединений лантанидов(III).

Основные классы лигандов и подходы к созданию координационных соединений лантанидов(III).

1. Классический подход – ациклические полидентатные лиганды:

- полиаминокарбоновые кислоты,
- карбоновые кислоты,
- β-дикетоны,
- ациклические основания Шиффа и т.д.

2. Макроциклические рецепторы.

3. Поданды.

4. Процесс самосборки.

На рис. 3-53 на конкретных примерах представлены схемы основных синтетических подходов. Благодаря выигрышу в энтропии при десольватации иона, хелатному эффекту и образованию сильных внутри- и межмолекулярных связей использование вышеперечисленных полидентатных органических лигандов и подходов к синтезу приводит к образованию термодинамически устойчивых координационных соединений лантанидов(III). Дальнейший отбор органических лигандов определяется требованиями, предъявляемыми к свойствам комплексов лантанидов(III) как потенциальным материалам.

Задания для самостоятельной работы.

1. Каково электронное строение и координационные возможности f-элементов?
2. Обозначения электронных термов. Правила отбора при электронных переходах.

Рекомендуемая литература.

- [1] Дж. Хьюи *“Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность”* // 1987, Химия, Москва. 696 с.
- [2] J.-C. G. Bünzli *“Benefiting from the unique properties of lanthanide ions”* // Acc. Chem. Res. **39** (2006) 53–61
- [3] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet *“Taking advantage of lanthanide luminescent ions”* // Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 1048–1077
- [4] Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова *“Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов”* // **1989**, Наукова Думка, Киев. 256 с.
- [5] В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева *“Редкоземельный зонд в химии и биологии”* // **1980**, Наука, Москва. 350 с.

Контрольные вопросы.

1. Какие типы электронных переходов могут проявлять трехзарядные ионы лантанидов?
2. Как может быть частично снят запрет на f-f переходы в соединениях лантанидов?
3. Какой механизм люминесценции реализуется в координационных соединениях лантанидов?
4. Почему в координационных соединениях лантанидов внутримолекулярная конверсия чаще всего описывается в рамках механизма Ферстера? От каких факторов

зависит эффективность процесса переноса энергии с органических лигандов на резонансные уровни ионов лантанидов?

5. Чем определяется вероятность безызлучательных процессов ионов лантанидов?

6. Каковы основные принципы дизайна координационных соединений лантанидов, обладающих люминесцентными свойствами? Перечислите основные классы лигандов и пути синтеза координационных соединений лантанидов.