ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) В НАНОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ

Рассматриваются методы получения молекулярных, ионных и кластерных форм соединений европия(III) в перфторсульфоновых мембранах и пористом стекле. Совокупность оптических и адсорбционных характеристик полученных систем позволяет судить о размерных особенностях состояния интеркалятов и механизмах сенсибилизации и тушения люминесценции.

S. Shilov

SPECTRAL LUMINESCENT PROPERTIES OF EUROPIUM (III) COMPOUNDS IN NANOPOROUS CARRIERS

A reliable procedure for europium(III) compounds synthesis in molecular, ionic and cluster forms in perfluorosulphonic membranes and porous glasses has been worked out. The systems' optical and adsorption properties are in a good agreement with the intercalates' dimensional peculiarities as well as their luminescence activation and quenching.

Разработка способов капсулирования и изучение особенностей состояния «гостевых» веществ (интеркалятов) в конденсированных наноструктурированных средах представляет собой самостоятельное, быстро развивающееся научное направление [1–3]. В частности, при получении оптических материалов с размерно-зависимыми свойствами используются пористые носители — силикагели, пористые стекла, цеолиты, опалы, пленки, получаемые золь-гель-методом. Внутреннее наноразмерное пространство носителей выполняет при этом функцию нанореактора, определяя размерную специфику химических процессов, сопровождающих капсулирование, и свойства получаемых в результате материалов. В качестве интеркалятов апробированы чистые и легированные сульфиды цинка и кадмия, органические красители, комплексные соединения переходных металлов и ряд других веществ [4–7]. Круг подобных наносистем постоянно расширяется. Так, перспективными материалами в качестве носителей оптически активных компонентов могут служить перфторсульфоновые мембраны [8], сочетающие в себе высокую прозрачность, развитую пористую структуру, химическую стойкость и катионообменную способность. Что касается гостевых веществ, то на их роль среди прочих обоснованно претендуют соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающие ярко выраженной люминесценцией, миллисекундным диапазоном времени жизни возбужденного состояния, фиксированным положением полос электронных переходов [9, 10]. Композиты на их основе могут оказаться приемлемыми в качестве компонентов фото- и электролюминесцентных, светопреобразующих и сенсорных устройств.

Ниже приведена сводка результатов, частично отраженных в наших работах [11–16] по синтезу и исследованию люминесцентно-спектральных свойств соединений европия(III) в пористых стеклах (ПС) и перфторсульфоновых мембранах (ПФСМ). Выяснению подлежали: особенности ионообменного закрепления и люминесценции Eu³⁺ в ПФС-мембранах; специфика состояния и оптических свойств β-дикетонатных комплексов европия(III) в ПФСМ и ПС; роль размерного и концентрационного факторов в адсорбционном поведении и характере люминесценции Eu³⁺ оксидом титана(IV); процессы тушения и активации люминесценции интеркалятов в присутствии воды.

В качестве носителей использованы ПС (удельная поверхность S_{vo} = = 80 м²/г, объем пор V_п = 0,16 см³/г и их преобладающий радиус r_n = 4,5 нм) и ПФС-мембрана МФ-4СК ($V_{II} = 0.20 \text{ см}^3/\Gamma$, содержание сульфогрупп [-SO₃H] = = 0.84 ммоль/г). Капсулирование EuCl₃ в ПС осуществляли путем пропитки носителя (до насыщения) водными растворами соли варьируемой концентрации. С целью получения интеркалятов смешанного состава проводили пропитку ПС растворами с различным соотношением EuCl₃ и тетрабутилтитана (ТБТ) в 1-бутаноле; затем осуществляли подъем температуры со скоростью 2 °/мин и по достижении 400 °C — прокаливание образцов на воздухе в течение 6 часов. С целью определения содержания и состава интеркалятов осуществляли их перевод в раствор кипячением в соляной кислоте с последующим фотометрическим анализом европия(III) в виде комплекса с арсеназо, а титана(IV) — с перекисью водорода. Комплексы Eu(L)₃·phen (где L: бензоилацетон — BA, дибензоилметан — DBM, теноилтрифторацетон — TTA) получали при постепенном подщелачивании водноэтанольных растворов, содержащих EuCl₃, соответствующий β-дикетон и 1,10-фенантролин в мольном отношении 1:3:1; капсулирование осуществляли путем пропитки ПС ацетоновыми растворами комплексов. Модифицирование ПФС-мембран ионами Eu³⁺ проводили, выдерживая их в 0,01М водном растворе EuCl₃ до установления равновесия, контролируемого измерением рН раствора. Комплексные интеркаляты в ПФСМ получали следующим образом: мембраны, содержащие ионообменно закрепленные катионы Eu³⁺, погружали в 3·10⁻³М этанольные растворы Н-форм β-дикетонов и фенантролина в молярном соотношении 3:1, затем раствор подщелачивали до pH = 10 и выдерживали в нем мембраны, контролируя протекание и завершение комплексообразования измерениями оптической плотности раствора.

Спектры поглощения растворов и мембран записывали на спектрофотометре СФ-2000. Люминесценцию в видимой области регистрировали при комнатной температуре на установке КСВУ-1; в качестве источника возбуждения использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм, $\tau = 10$ нс). Спектры возбуждения люминесценции снимали в максимуме основной полосы свечения $Eu^{3+}\lambda_{\text{макс}} = 612$ нм на спектрометре СДЛ-2.

Адсорбцию воды исходными и модифицированными носителями исследовали весовым методом в интервале относительного давления пара $p/p_0 = 0,1...0,95$, задаваемого эксикаторным методом с использованием растворов серной кислоты.

Ионный обмен и люминесценция катионов Eu³⁺ в перфторсульфоновой мембране

Данные аналитических определений свидетельствуют о существенном влиянии условий предварительной дегидратации ПФСМ на количество сульфогрупп, принимающих участие в ионообменном процессе. Так, в случае мембран, высушенных над фосфорным ангидридом, достигается практически полное замещение протонов сульфогрупп на катионы европия. В отличие от этого, термическая дегидратация при 100–110 °C вызывает сокращение общего содержания определяемых сульфогрупп на ~ 10% и заметное снижение их доли, принимающей участие в ионном обмене. Причинами потери обменной активности мембран являются снижение свободного пространства пор (V_n) в результате термообработки и вызванная этим недоступность части сульфогрупп для EuCl₃. С использованием аналитических методов установлен преимущественный способ закрепления Eu³⁺ в ПФСМ с полной компенсацией заряда катионов

$$3 (-SO_3H) + EuCl_3 + nH_2O \rightarrow (-SO_3-)_3 Eu(H_2O)_n + 3HCl;$$

установленная возможность определяется равномерностью распределения и подвижностью обменных центров (гибкостью фторуглеродных цепочек, связывающих сульфогруппы с *σ*-остовом мембраны).

В спектрах люминесценции модифицированных мембран регистрируются пять полос, отвечающих переходам Eu³⁺ из низшего возбужденного (⁵D₀) — в основные состояния (⁷F_{0,1,2,3,4}) [9, 10]. Катионы, закрепленные в мембранах, прошедших дегидратацию при комнатной температуре, сохраняют высокую степень симметрии координационного окружения, о чем свидетельствует отношение интенсивностей полосы сверхчувствительного перехода (СЧП) ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ к магнитодипольному (МДП) ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂, меньшее единицы. В отличие от этого, в спектре Eu³⁺ в мембранах, подвергнутых термообработке, наблюдается обращение указанного соотношения интенсивностей основных полос; при этом, несмотря на меньшее содержание европия, существенно возрастает общая яркость свечения и время жизни возбужденного состояния. Причиной наблюдаемого служит уменьшение числа молекул воды в координационной сфере Eu³⁺, определяющих основной вклад в тушение люминесценции, и связанное с этим понижение симметрии окружения катиона в прогретой мембране.

Завершение формирования ближайшего окружения катионов Eu³⁺ в ходе адсорбции воды происходит на начальном участке изотермы и сопровождается быстрым «выравниванием» спектроскопических характеристик модифицированных мембран. Соответственно основное снижение интенсивности люминесценции и времени жизни возбужденного состояния Eu³⁺ наблюдается в интервале относительного давления $p/p_0 = 0,1...0,2$; дальнейшее увеличение влажности приводит к совпадению параметров спектров модифицированных мембран.

Люминесценция β-дикетонатных комплексов европия(III) в перфторсульфоновой мембране

Состав комплексных интеркалятов, полученных в ПФСМ



близко соответствует ожидаемому мольному соотношению европия, β-дикетонов и 1,10-фенантролина — 1:3:1. Гидрофобность лигандов определяет значительное подавление адсорбции воды на основных участках изотерм модифицированных мембран. Сокращение порового пространства мембран (на 57-62%) в результате его заполнения комплексами позволяет оценить эффективный объем, приходящийся на одну формульную единицу интеркалятов, величинами 0,74, 0,75 и 0,80 нм³ для комплексов с ВА, ТТА и DBM соответственно, что дает в приближении шаровой модели близкие значения диаметра комплексных частиц D ~ 1,1 нм. Несмотря на приближенность оценки, следует отметить сопоставимость порядка D и средних значений поперечных размеров полостей ПФС-мембран, что служит причиной пространственных затруднений при формировании комплексов. Именно стерическими препятствиями ограничивается возможность модифицирования мембран путем их непосредственной пропитки растворами комплексов Eu(L)₃·phen: обеспечиваемое в этом случае содержание интеркалятов составляет всего лишь ~ 5-7% от достигаемого в результате двухступенчатого синтеза.

Ярко-красное свечение модифицированных мембран при их облучении ксеноновой лампой наблюдается визуально, несмотря на низкую концентрацию включенных комплексов. Доминирующей в спектрах люминесценции (рис. 1) является дублетная полоса сверхчувствительного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Характерным свойством спектров, свидетельствующим о низкой симметрии координационного окружения Eu^{3+} , является слабое проявление (в виде дублета 591–598 нм) полосы МДП ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (высокое отношение $I_{CЧП}/I_{MДП}$). Влияние носителя проявляется в существенном снижении времени жизни возбужденного состояния (τ^*) капсулированных комплексов по сравнению с их поликристаллическим состоянием: 500 \rightarrow 360 мкс, 600 \rightarrow 465 мкс и 1000 \rightarrow 700 мкс в случае $Eu(BA)_3$ ·phen, $Eu(TTA)_3$ ·phen и $Eu(DBM)_3$ ·phen соответственно. Тем не менее, несмотря на малое содержание оптически активных интеркалятов в носителе (2,86·10⁻⁴ моль/г), интенсивность красного свечения полученных пленочных люминофоров сопоставима с таковой в случае чистых комплексов.

Эффективность сенсибилизирующего действия β -дикетонов определяется высокими коэффициентами экстинкции внутрилигандных $\pi \to \pi^*$ переходов и близостью энергии разрыхляющих π^* -уровней к нижнему возбужденному состоянию 5D_0 европия, что обеспечивает основной маршрут его заселения электронами.



Рис. 1. Спектры люминесценции $\Pi \Phi C$ -мембран, модифицированных комплексами: $1 - \text{Eu}(\text{BA})_3$ ·phen, $2 - \text{Eu}(\text{TTA})_3$ ·phen и $3 - \text{Eu}(\text{DBM})_3$ ·phen

Следует подчеркнуть значительное длинноволновое уширение полос и высокую оптическую плотность в области поглощения β-дикетонов в составе капсулированных комплексов, что свидетельствует о сильном возмущении электронной структуры лигандов под действием носителя. Обнаруженное свойство не дает возможности выявления в этих случаях максимумов, надежно регистрируемых в спектрах растворов нейтральных водородных HL-форм лигандов, что является следствием стерически затрудненного, «плотноупакованного» состояния комплексов в ограниченном поровом пространстве мембран, определяющего интенсивные межмолекулярные взаимодействия.

Надежным свидетельством сенсибилизации красного свечения интеркалятов β -дикетонатными лигандами служат спектры возбуждения люминесценции. При их регистрации закрепляли монохроматором-анализатором люминесценции длину волны $\lambda_{\text{макс}} = 612,6$ нм СЧ-перехода и включали непрерывную развертку по λ возбуждения в области 300–500 нм. Хорошо выраженные максимумы в районе 390, 363 и 419 нм регистрируются в случае комплексов с ВА, DBM и TTA соответственно. Смещения наблюдаемых полос относительно максимумов поглощения свободных β -дикетонов отражают «возмущенное» состояние лигандов в поровом пространстве мембран. Хорошо известно, что включение молекул воды в координационную сферу катионов РЗЭ приводит к тушению люминесценции вследствие безызлучательной передачи энергии возбуждения на высокочастотные колебания v_{OH} . Однако в случае интеркалята Eu(BA)₃·phen в ходе адсорбции воды наблюдается значительная активация свечения (рис. 2).

Причинами этого необычного эффекта являются, во-первых, обеспечение надежной экранировки европия лигандами, препятствующее включению воды в

координационную сферу катиона, а, кроме того, значительное усиление лигандных $\pi \to \pi^*$ переходов в присутствии воды; последнее отчетливо наблюдается и в спектрах возбуждения люминесценции. При этом характерно, что по мере увеличения влажности регистрируется отчетливое гипсохромное смещение полосы возбуждения, что служит дополнительным подтверждением существенного влияния воды на состояние лигандов.

Отсутствие явно выраженного влияния адсорбции на интенсивность люминесценции мембраны, включающей комплекс Eu(TTA)₃·phen (рис. 2), является следствием компенсации вкладов воды в процессы активации и тушения, что также находится в соответствии и с характером спектров возбуждения. В свою очередь, подавление свечения мембраны, включающей Eu(DBM)₃·phen, наблюдается уже в на-



Рис. 2. Зависимость интенсивности сверхчувствительного ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ перехода в спектрах люминесценции комплексов: $l - Eu(BA)_{3}$ ·phen, $2 - Eu(TTA)_{3}$ ·phen и $3 - Eu(DBM)_{3}$ ·phen от относительной влажности

чальной стадии адсорбции; доминирующим в этом случае оказывается процесс тушения свечения молекулами воды, входящими в координационную сферу европия. Снижение эффективности экранировки центрального атома лигандами связано с пространственно затрудненным состоянием крупных комплексных частиц в порах мембраны.

Люминесцентные свойства наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле

Малые солевые частицы EuCl₃ приобретают под действием поверхности носителя специфические оптические свойства, отличающие их от поликристаллического аналога. Характерное отличие спектров люминесценции соли в капсулированном и массивном состояниях проявляется в соотношении интенсивности полос сверхчувствительного ${}^5D_o \rightarrow {}^7F_2$ и магнитодипольного ${}^5D_o \rightarrow {}^7F_1$ переходов (рис. 3). Резкое увеличение $I_{CЧП}/I_{MД\Pi}$ в случае интеркалятов свидетельствует о высокой симметрии координационного окружения катиона Eu³⁺. Размерными особенностями определяется и повышенная яркость свечения наночастиц в ПС: уже малое содержание оптически активного интеркалята

Q = 1,5 мкмоль/г (~ 0,02% мас.) обеспечивает заметно более высокую интенсивность люминесценции, чем в случае поликристаллической соли. Еще более отчетливо наноразмерное состояние EuCl₃ в ПС проявляется при измерении времени жизни возбужденного ⁵D₀-состояния, достигающего значения $\tau^* = 230$ мкс, существенно превышающего 80–90 мкс в случае массивного хлорида европия.



 Рис. 3. Спектры люминесценции: 1 — поликристаллического хлорида европия;
2-6 — систем EuCl₃ с содержанием капсулированной соли 1,5, 15, 60, 120 и 150

О характере роста и распределения солевых частиц на поверхности сквозных каналов стекла судили по изменению интегральной интенсивности (I) полосы ${}^{5}D_{o} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ перехода и времени жизни возбужденного состояния в ряду препаратов EuCl₃/ПС (рис. 3, 4). Увеличение содержания интеркалята (Q) сопровождается повышением I и значительным ростом τ^* с достижением максимума при Q = 30 мкмоль/г с последующим монотонным снижением определяемых величин. Начальный участок зависимостей отражает увеличение числа равномерно распределенных, изолированных центров свечения. При этом, однако, постепенно прогрессирует тенденция к их агре-

гации, так что при Q > 30 мкмоль/г концентрационное тушение люминесценции становится превалирующим фактором.

Известная величина удельной поверхности носителя S = 80 м²/г позволяет оценить «топографическую плотность» распределения интеркалята на кремнеземной поверхности в виде n = Q·N_A /S, где N_A — число Авогадро. Оценка n для



Рис. 4. Зависимость параметров полосы сверхчувствительного перехода от содержания $EuCl_3$ в пористом стекле: *а* — интенсивность; *б* — время жизни возбужденного состояния

Q = 30 мкмоль/г дает приблизительно одну формульную единицу (квазимолекулу) EuCl₃ на площадке в 500 Å². Наблюдаемое концентрационное тушение проявляется, таким образом, уже в области сверхнизких заполнений поверхности носителя. Можно полагать, что мерность возникающих при этом солевых кластеров представляет собой величину порядка нескольких молекулярных единиц.

Тушение люминесценции водой дает дополнительную информацию о размерах солевых наночастиц в ПС. Основной вклад в тушение достигается в начальной стадии адсорбции, что свидетельствует об активном включении молекул воды в координационную сферу катионов. Наблюдаемое в случаях Q = 1,5 и 15 мкмоль/г практически полное подавление свечения может быть реализовано лишь при условии низкой размерности кластеров, в составе которых все катионы доступны для молекул воды. Дальнейшее увеличение содержания интеркалята приводит к появлению и росту трехмерных наночастиц. В этом случае часть катионов Eu^{3+} оказывается экранированной от адсорбции, обеспечивая заметную остаточную люминесценцию, регистрируемую даже в области капиллярной конденсации воды в ПС.

Сенсибилизация люминесценции Eu³⁺ оксидом титана(IV) в составе наночастиц в пористом стекле

Исследование проведено на серии образцов с закрепленным содержанием европия $Q(Eu^{3+}) = 30$ мкмоль/г и переменным содержанием оксида титана $Q(TiO_2) = 15...375$ мкмоль/г в пористом стекле. Рис. 5 демонстрирует значительный рост интенсивности сверхчувствительной полосы люминесценции Eu³⁺ при увеличении содержания оксида титана в ПС. Максимум интенсивности



Рис. 5. Спектры люминесценции модифицированных пористых стекол и зависимость интенсивности полосы сверхчувствительного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ от содержания оксида титана в кластерах: *I*−5 — содержание оксида титана в образцах составляет 0, 15, 30, 150, 375 мкмоль/г при концентрации европия 30 мкмоль/г

достигается при Q(TiO₂) ~ 150 мкмоль/г; дальнейшее увеличение молярного отношения Q(Eu³⁺)/Q(TiO₂) вызывает снижение интенсивности свечения. Время жизни возбужденного состояния сухих образцов модифицированных ПС оказывается практически не зависящим от содержания оксида титана и составляет в среднем значительную величину τ^{*} ~ 430 мкс. Собственное поглощение оксида титана в модифицированных стеклах регистрируется в спектрах диффузного отражения в виде мощных полос в УФ-области, вызванных разрешенными переходами с переносом заряда неподеленных пар кислорода на разрыхляющие состояния связей Ti–O: $2p^{H} \rightarrow \sigma^{*}$. Увеличение содержания оксида титана(IV) сопровождается длинноволновым смещением полос переноса заряда. В спектрах возбуждения люминесценции Eu³⁺ в составе модифицированных ПС (рис. 6) доминирует широкая полоса с максимумом при 300 нм. Увеличение содержания оксида титана в составе интеркалятов не вызывает смещения полосы возбуждения, но сопровождается значительным ростом ее интенсивности с достижением максимальной величины при Q(TiO₂) = 150 мкмоль/г. По мере увеличения содержания оксида титана в образцах тушение люминесценции европия водой становится все менее заметным. При достижении Q(TiO₂) = = 375 мкмоль/г снижение интенсивности свечения в присутствии воды составляет лишь 18% и в основном завершается уже в начальной стадии адсорбции воды р/р₀ ~ 0,2.

Использование при синтезе препаратов гомогенных растворов с заданным соотношением EuCl₃ и ТБТ обеспечивает равномерное распределение частиц, включающих оба компонента, на внутренней поверхности ПС в результате его пропитки и последующего удаления растворителя. В ходе дальнейшей термо-



Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции модифицированных пористых стекол с содержанием европия 30 мкмоль/г и оксида титана (мкмоль/г): 1 — 150; 2 — 300; 3 — 375

обработки на воздухе, по мере удаления спиртовых групп ТБТ и хлора EuCl₃, протекает процесс совместной окислительной конденсации прекурсоров с образованием связей Тi-O-Eu, приводящий к формированию оксидных частиц смешанного состава, отвечающего мольному соотношению компонентов в пропиточном растворе.

Центральным доводом при этом служит значительное повышение интенсивности свечения и времени жизни возбужденного состояния Eu^{3+} в присутствии TiO₂ (рис. 5). Активирующее люминесценцию действие оксида титана отчетливо наблюдается уже при введении его малых количеств и прогрессирует вплоть до достижения мольного отношения $Q(Eu^{3+})/Q(TiO_2) = 1/5$. По всей видимости, указанный состав обеспечивает реализацию максимального числа связей Ti-O-Eu, которые выполняют роль «каналов» передачи энергии возбуждения от оксида титана к европию. Дальнейшее увеличение содержания TiO₂ в составе кластеров является избыточным, приводящим к «непроизводительному» поглощению света УФ-диапазона при отсутствии передачи энергии возбуждения центрам свечения, что и определяет наблюдаемое снижение интенсивности люминесценции. Характер изменения интенсивности полос возбуждения (рис. 6) полностью согласуется с видом зависимости интенсивности свечения от содержания TiO₂. Возбуждение люминесценции реализуется, таким образом, за счет собственного поглощения оксида титана(IV) с последующей безызлучательной передачей энергии на нижний возбужденный уровень ⁵D₀ европия, с которого происходит высвечивание.

Прямым следствием увеличения содержания оксида титана в составе кластеров смешанного состава является осуществляемая им постепенная экранировка европия от адсорбции воды. В кластерах малого размера значительная часть катионов Eu^{3+} оказывается доступной для молекул воды, вызывающих тушение люминесценции. Постепенное укрупнение кластеров при увеличении содержания оксида титана обеспечивает возрастание числа катионов Eu^{3+} , не участвующих в адсорбции. Возрастающая при этом интенсивность свечения служит подтверждением равномерности распределения европия в оксиде титана. Незначительное тушение люминесценции, наблюдаемое даже при максимальном содержании TiO_2 , связано с присутствием конечной доли центров свечения на внешней части оксидных кластеров.

Фотолюминесценция *β*-дикетонатных комплексов европия(III) в пористом стекле

Наблюдаемые в спектрах люминесценции комплекса Eu(DBM)₃·phen в ПС максимумы (в нанометрах) 580, (591, 597) — дублет, (612, 618) — дублет, 652 и 707 отвечают серии переходов с нижнего возбужденного ${}^{5}D_{0}$ на основные уровни ${}^{7}F_{j}$ (j = 0, 1, 2, 3, 4); доминирующей является дублетная СЧ-полоса ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. Высокая яркость свечения и значительное время жизни возбужденного состояния $\tau^{*} = 500$ мкс свидетельствуют об эффективной сенсибилизации люминесценции. Адсорбция воды приводит к уверенно регистрируемому усилению люминесценции более чем на порядок (рис. 7); ярко-красное свечение увлажненных образцов в свете ксеноновой лампы наблюдается визуально, несмотря на низкую концентрацию комплекса в носителе.

Отсутствие тушения люминесценции, очевидно, связано с завершенностью координационного окружения Eu³⁺ крупными лигандами, экранирующими его от молекул воды. Что касается вызываемого адсорбцией усиления люминесценции Eu³⁺, то оно определяется повышением эффективности действия основного канала ее возбуждения через лиганды. Показательна в связи с этим близость характера изменения спектров люминесценции и ее возбуждения в ходе адсорбции воды. По мере увеличения p/p₀ наблюдается рост интенсивности и значительное уширение полосы возбуждения в области 350...450 нм, связанной с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряженной электронной системе дибензоилметана. Заслуживает внимания сохранение величины радиационного времени жизни ⁵D₀ состояния Eu³⁺ в интеркаляте на уровне $\tau^* = 500$ µs независимо от величины адсорбции. Обнаруженное постоянство τ^* позволяет считать, что основной причи-



Рис. 7. Влияние относительной влажности (%): *I* — 0; *2* — 10; *3* — 20; *4* — 50; 5 — 80; 6 — 95 на спектры люминесценции системы Eu(DBM)₃·phen/ПС и зависимость интенсивности полосы сверхчувствительного перехода от адсорбции воды

ной усиления люминесценции в результате конденсации воды в ПС является увеличение электронной заселенности возбужденного ⁵D₀-состояния, что служит дополнительным свидетельством принципиальной роли лигандов в определении особенностей поведения комплекса Eu(DBM)₃·phen в пористом стекле.

Заслуживает внимания различное влияние воды на люминесценцию $Eu(DBM)_3$ phen в ПС и ПФСМ. Основываясь на структуре комплексов, можно полагать, что DBM-лиганды в наибольшей степени способны эффективно экранировать катион Eu^{3+} от молекул воды. При этом, однако, в поровом пространстве ПФС-мембраны комплекс находится в стерически затрудненном «сжатом» состоянии; нарушение симметрии координационного окружения катиона делает его доступным для молекул воды. В отличие от этого, в пористом стекле с радиусом каналов 4,5 нм комплексные частицы размещаются свободно, и экранирующая функция лигандов реализуется в полной мере.

Сопоставление спектроскопических и адсорбционных характеристик соединений европия(III), капсулированных в пористых носителях, позволяет судить об особенностях состояния интеркалятов и о механизмах сенсибилизации и тушения люминесценции. Так, взаимодействие хлорида европия(III) с ПФСмембраной протекает по механизму ионного обмена Eu³⁺ на сульфогруппах при соблюдении мольного отношения [Eu³⁺]/[-SO₃-] = 1/3. Предварительная термическая обработка мембран, несмотря на сокращение порового пространства и обменной емкости по отношению к Eu³⁺, приводит к усилению люминесценции закрепленных катионов. Капсулирование комплексных форм Eu(L)₃·phen может быть осуществлено в два этапа: путем ионообменного модифицирования ПФСМ катионами Eu³⁺ с последующим включением в их координационную сферу лигандов. Эффективная сенсибилизация люминесценции достигается в этих случаях за счет переноса энергии возбуждения лигандных $\pi \to \pi^*$ переходов на излучательное ⁵D₀-состояние европия(III). В полученных системах впервые обнаружен необычный эффект значительной активации люминесценции комплексных интеркалятов во влажной среде; причинами усиления свечения являются экранировка Eu³⁺ лигандами и поляризующее действие на них воды.

Размерно-зависимым свойством является высокая яркость свечения наночастиц EuCl₃ в ПС. Увеличение содержания капсулированной формы сопровождается накоплением равномерно распределенных кластеров; в дальнейшем доминирует тенденция к их агрегации, определяющая концентрационное тушение люминесценции.

Сенсибилизация Eu^{3+} оксидом титана отчетливо проявляется в спектрах возбуждения люминесценции и зависимостях интенсивности свечения и времени жизни возбужденного состояния от соотношения компонентов в кластерах смешанного состава. Увеличение содержания TiO_2 обеспечивает экранировку центров свечения и в значительной степени снижает тушение люминесценции адсорбированной водой.

Существенное влияние на оптические свойства капсулированных комплексных соединений европия(III) оказывает пористая структура носителей, определяющая различное состояние интеркалятов — «свободное» в пористом стекле и «пространственно-затрудненное» в перфторсульфоновой мембране.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Бучаченко А. Л.* Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419–437.

2. Бронштейн Л. М., Сидоров С. Н., Валецкий П. М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 542–557.

3. *Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А.* Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 974– 998.

4. *Li X. H., Wu L. Z., Zhang L. P., Tung C. H., Che C. M.* Luminescence and photocatalytic properties of a platinum (II)-quaterpyridine complex incorporated in Nafion membrane // Chem. Comm. 2001. № 21. P. 2280–2281.

5. *Mazzetto S. E., de Carvalho I. M. M., Gehlen M. H.* Inhomogeneous decay kinetics of Ru(bpy)²⁺₃ incorporated into Nafion film // J. Luminescence. 1998. V. 79. № 1. P. 47–53.

6. Watanabe C. N., Gehlen M. H. Luminescence quenching of uranyl ion adsorbed in nafion membrane by alcohols and vinyl monomers // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003. V. 156. N_{2} 1–3. P. 65–68.

7. *Maas H., Currao A., Calzaferri G.* Encapsulated lanthanides as luminescent materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 14. P. 2495–2497.

8. *Heiter-Wirguin C*. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications // J. Memb. Sci. 1996. V. 120. № 1. P. 1–33.

9. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев, 1989.

10. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972.

химия

11. Петушков А. А., Шилов С. М., Пузык М. В., Пак В. Н. Адсорбционные и люминесцентные свойства наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 4. С. 452–457.

12. Петушков А. А., Шилов С. М., Пак В. Н. Размерные особенности люминесценции наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 21. С. 15–20.

13. Petushkov A. A., Shilov S. M., Pak V. N. Ion exchange and luminescence of Eu³⁺ in Nafion membranes // J. Luminescence. 2006. V. 116. № 1–2. P. 127–131.

14. *Петушков А. А., Шилов С. М., Пузык М. В., Пак В. Н.* Активация водой фотолюминесценции β-дикетонатного комплекса европия(*Ш*) в пористом стекле // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 9. С. 65–70.

15. Петушков А. А., Шилов С. М., Пузык М. В., Пак В. Н. Люминесценция β-дикетонатных комплексов европия(III) в перфторсульфоновой мембране Nafion // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 4. С. 710–714.

16. Петушков А. А., Шилов С. М., Пузык М. В., Пак В. Н. Сенсибилизация люминесценции Eu³⁺ оксидом титана(IV) в составе наночастиц в пористом стекле // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. №3. С. 416–422.