

## Температурные изменения люминесценции смешанных комплексов тербия и самария с органическими лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов

А.В. Харчева,<sup>1,\*</sup> К.Д. Шмельков,<sup>1</sup> Ю.Г. Соколовская,<sup>1</sup> А.В. Иванов,<sup>2</sup> Н.Е. Борисова,<sup>3</sup> С.В. Пацаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 10  
(Поступила в редакцию 25.03.2024; после доработки 24.0.2024; подписана в печать 24.05.2024)

В работе исследованы растворы в ацетонитриле трех смешанных комплексов редкоземельных элементов (тербия и самария) с органическими лигандами с различными пиридиновыми заместителями. С помощью метода спектрофотометрического титрования определены соотношения лигандов и металлов в образовавшихся комплексах, а также рассчитаны константы устойчивости комплексов самария. Проведены измерения спектров поглощения, испускания и возбуждения люминесценции, кинетики люминесценции растворов смешанных комплексов редкоземельных элементов при избытке металла по отношению к лиганду при различных температурах в диапазоне 298–328 К. Впервые обнаружено увеличение интенсивности люминесценции иона самария в комплексах при нагревании. Получены зависимости квантового выхода и времени жизни люминесценции смешанных комплексов от температуры. Предложен термометрический параметр — отношение интегральных интенсивностей люминесценции ионов самария и тербия, и определен коэффициент температурной чувствительности этого параметра для разных комплексов.

PACS: 33.50.Dq, 32.50.+d. УДК: 535.35, 535.37, 535.343.32

Ключевые слова: смешанные комплексы редкоземельных элементов, органические лиганды, спектры люминесценции, спектры поглощения, время жизни люминесценции, квантовый выход люминесценции, относительная чувствительность термометрического параметра.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.79.2440402](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2440402)

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся активные работы по поиску новых эффективных датчиков температуры, которые широко используются во многих сферах жизни человека: в медицине, метеорологии, сельском хозяйстве, производстве и т.д. [1–4]. Ввиду необходимости создания миниатюрных и/или бесконтактных датчиков температуры все чаще встречается использование оптических датчиков, цвет излучения которых напрямую зависит от температуры окружающей среды [5]. В качестве таких датчиков все чаще выступают люминесцирующие соединения, содержащие в своем составе ионы редкоземельных элементов [6–9]. Такие соединения могут обладать хорошей химической стабильностью при изменении внешних условий, а наличие узких полос испускания и высокие значения квантового выхода люминесценции позволяют достичь высокой чувствительности при измерении температуры [10].

В работе [11] в качестве температурного оптического сенсора предлагается трехмерный координа-

ционный полимер, имеющий в своем составе ионы трехвалентного тербия. Интенсивность люминесценции в спектрах испускания и возбуждения материала уменьшается с ростом температуры, что авторы объясняют колебательными движениями атомов в молекулах, приводящими к уменьшению интенсивности люминесценции, а также обратным переносом энергии фотовозбуждения с иона тербия. В качестве оптико-термометрического параметра предлагается использовать отношение интегральных интенсивностей полос люминесценции лиганда на 400 нм и иона тербия на 545 нм (соответствует энергетическому переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). Обнаружено, что значения оптического термометрического параметра имеют тенденцию к увеличению с температурой, достигая максимума при 320 К. В качестве альтернативного термометрического параметра предлагается использовать соотношение времен жизни люминесценции лиганда и иона тербия. Однако хотя отношение времен жизни люминесценции является чувствительным к температуре параметром, оно показывает неоднозначную зависимость — уменьшается при нагревании до  $\sim 75$  К, а затем, наоборот, увеличивается. Данный факт ограничивает применение предложенного параметра для рассматриваемого соединения.

\* E-mail: [harcheva.anastasiya@physics.msu.ru](mailto:harcheva.anastasiya@physics.msu.ru)

В работах по измерению температуры с помощью оптических материалов часто описываются соединения, содержащие в своем составе одновременно два люминесцирующих редкоземельных иона, например европия и тербия, так называемые «хамелеоны», так как они меняют цвет свечения в зависимости от температуры за счет изменения отношения интенсивностей люминесценции разных ионов. Так, например, в работе [12] исследуются композитные пленки на основе полиметилметакрилата, допированного комплексами европия и тербия. Авторы установили, что при увеличении содержания ионов тербия в образцах происходит значительное увеличение квантового выхода люминесценции иона тербия. При исследовании свойств материала в физиологическом диапазоне температур 296–363 К обнаружено, что максимальная относительная температурная чувствительность достигает 5.44%/К, что превышает чувствительность всех ранее описанных температурных сенсоров, содержащих в своем составе ионы редкоземельных элементов.

Авторы работы [13] описывают ратиометрический люминесцентный термометр, который представляет ионы лантаноидов (европия и тербия), инкапсулированные в металлоорганический каркас. В таком образце происходит перенос энергии от иона тербия к европию. Представленные материалы могут использоваться в качестве датчиков температуры, так как при увеличении температуры интенсивность люминесценции каждого из излучающих центров уменьшается с разной скоростью и отношение интенсивностей люминесценции тербия и европия выступает термометрическим параметром в физиологическом диапазоне температур с относительной температурной чувствительностью около 2.5%/К.

В наших предыдущих работах [14, 15] мы представили смешанные комплексы европия и тербия с органическим лигандом на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксиамида в качестве оптического датчика температуры. В экспериментах обнаружено, что при увеличении температуры происходит уменьшение интенсивности люминесценции ионов тербия и увеличение интенсивности люминесценции иона европия, что позволяет достигать высоких значений температурной чувствительности соединений при использовании в качестве температурного параметра соотношения интенсивностей этих двух ионов.

В настоящей работе мы исследуем соединения похожей структуры [16], но в качестве излучающих центров используем ионы тербия и самария, испускающие люминесценцию в зеленой и красной области спектра соответственно. Так как комплексы европия и тербия с пиридин-замещенными лигандами показали хорошую эффективность люминесценции с высоким квантовым выходом (по сравнению с другими соединениями близкой структуры), длительным временем жизни люминесценции, однозначную зависимость люминесцентных параметров соединения от температуры, мы предполагаем,

что замена иона европия на ион самария в смешанных комплексах редкоземельных элементов может привести к достижению большей температурной чувствительности люминесценции за счет сравнимых интенсивностей люминесценции ионов самария и тербия. Набор представленных пиридин-замещенных лигандов с небольшими отличиями в заместителях помогает ответить на вопрос, как сильно положение пиридинового кольца, и добавление метильного заместителя приведет к изменению их спектрально-люминесцентных характеристик при различных температурах.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 1.1. Приготовление смешанных комплексов тербия и самария

В работе проводились спектральные исследования трех лигандов (рис. 1) и их смешанных комплексов тербия и самария в ацетонитриле. Синтез представленных соединений описан в [16]. Синтез смешанных комплексов тербия и самария проводился путем смешивания раствора лиганда в ацетонитриле (концентрация  $3 \times 10^{-5}$  моль/л) и растворов гидратов солей тербия ( $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) и самария ( $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) в ацетонитриле той же концентрации, в результате чего получался раствор смешанных комплексов тербия и самария с мольным отношением 1:1:1 (концентрации  $1 \times 10^{-5}$  моль/л).

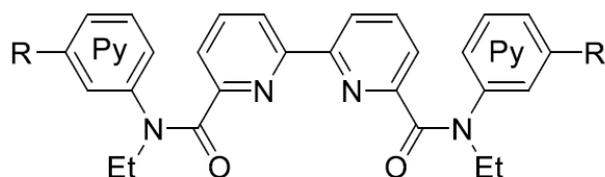


Рис. 1. Структура исследуемых лигандов (4Py-R=H; 2Py-R=H; 6Me2Py-R=Me)

### 1.2. Спектрофотометрическое титрование

Спектрофотометрическое титрование исследуемых лигандов проводилось на спектрофотометре Hitachi U-1900 при температуре  $293 \pm 1$  К. Спектры поглощения растворов в ацетонитриле регистрировались в диапазоне 200–500 нм в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Для проведения эксперимента по спектрофотометрическому титрованию готовили раствор лиганда концентрации  $(1-2) \times 10^{-5}$  моль/л. Раствор титранта — соли металла  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в концентрации  $(1-2) \times 10^{-3}$  моль/л — получали путем ее растворения в растворе лиганда. Константы устойчивости образовавшихся комплексов рассчитывали с помощью нелинейного регрессионного анализа мето-

дом наименьших квадратов с помощью программы NupSpec2014 [17].

### 1.3. Измерение спектров поглощения

Спектры поглощения растворов смешанных комплексов тербия и самария измерялись на спектрофотометре Solar PB 2201 с термостатируемым кюветным отделением в диапазоне температур 293–333 К относительно чистого ацетонитрила. Измерения проводились в стандартных кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см.

### 1.4. Измерение спектров и кинетики затухания люминесценции

Люминесцентные измерения растворов смешанных комплексов тербия и самария проводили на люминесцентном спектрометре Solar CM 2203 с термостатируемым кюветным отделением в диапазоне температур 293–333 К в 90°-геометрии в стандартных кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см. Спектры испускания люминесценции регистрировались в спектральном диапазоне 330–700 нм при возбуждении светом 320 нм. Спектры возбуждения люминесценции измерялись в спектральном диапазоне 250–500 нм при регистрации люминесценции на длинах волн 546 нм (люминесценция иона тербия) и 649 нм (люминесценция иона самария). Проводилась корректировка спектров люминесценции на эффект внутреннего фильтра в соответствии с формулой:

$$I_{\text{корр}} = I_0 \times 10^{\frac{D_{\text{возб}} + D_{\text{рег}}}{2}}, \quad (1)$$

где  $I_{\text{корр}}$  и  $I_0$  — скорректированная и регистрируемая интенсивность люминесценции соответственно,  $D_{\text{возб}}$  и  $D_{\text{рег}}$  — оптическая плотность раствора на длине волны возбуждения и регистрации люминесценции соответственно.

По спектрам испускания люминесценции и поглощения для каждого из образцов рассчитывались значения квантового выхода люминесценции ( $Q$ ) методом эталонного красителя в соответствии с формулой

$$Q = \frac{I}{I_{\text{эт}}} \cdot \frac{D_{\text{эт}}}{D} \cdot Q_{\text{эт}}, \quad (2)$$

где  $I$  и  $I_{\text{эт}}$  — интегральные интенсивности люминесценции исследуемого образца и эталона соответственно,  $D$  и  $D_{\text{эт}}$  — оптические плотности на длине волны возбуждения люминесценции (320 нм) исследуемого образца и эталона соответственно,  $Q_{\text{эт}}$  — квантовый выход люминесценции эталона. В качестве эталона выбран раствор комплекса 4РуЕи с известным значением квантового выхода люминесценции при 25°C [14, 16].

Измерение кинетики люминесценции ионов тербия и самария в смешанных комплексах проводилось при возбуждении светом с длиной волны

320 нм и регистрацией на длинах волн 546 нм (для иона тербия) и 649 нм (для иона самария). Время жизни люминесценции ( $\tau$ ) рассчитывалось по формуле

$$\tau = \frac{t}{\ln I(0) - \ln I(t)}, \quad (3)$$

где  $I(0)$  и  $I(t)$  — интенсивность люминесценции ионов тербия или самария в начальный момент времени и момент времени  $t$  соответственно.

Относительная температурная чувствительность ( $S_r$ ) люминесцентных параметров смешанных соединений самария и тербия рассчитывалась по формуле [18]

$$S_r = \left| \frac{1}{\left(\frac{I(\text{Sm})}{I(\text{Tb})}\right)} \times \frac{d\left(\frac{I(\text{Sm})}{I(\text{Tb})}\right)}{dT} \right| \times 100\%, \quad (4)$$

где  $I(\text{Sm})/I(\text{Tb})$  — соотношение интенсивностей люминесценции ионов самария и тербия,  $T$  — температура.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Спектрофотометрическое титрование и спектры поглощения комплексов

Спектры поглощения растворов лигандов в ацетонитриле имеют максимум в области 275–295 нм (4Ру на длине 291 нм, 2Ру — 278 нм и 6Ме2Ру — 279 нм), что соответствует  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу пиридиновых колец (рис. 2). Таким образом, наличие атома азота в положении 2 пиридинового заместителя лиганда приводит к более коротковолновому максимуму поглощения по сравнению с присутствием атома азота в положении 4 пиридинового заместителя, причем добавление метильного заместителя в лиганде 6Ме2Ру не приводит к существенному смещению максимума поглощения. При добавлении аликвот соли металла происходит постепенное уменьшение пика лиганда и постепенное появление нового пика в спектре поглощения с максимумом в районе 320 нм, соответствующего поглощению света образовавшимся комплексом. Наличие изобестических точек и монотонное изменение спектров поглощения наблюдалось в процессе титрования всех лигандов.

Аналогично работам по титрованию представленных систем нитратами европия и тербия [15, 19] в процессе титрования исследуемых лигандов нитратом самария обнаружено образование двух типов комплексов с различной стехиометрией: LM и LM2, причем формирование комплексов второго типа (с двумя ионами самария) возможно только в концентрированных растворах. Константы устойчивости комплексов самария и тербия с исследуемыми лигандами представлены в таблице.

Таблица. Константы устойчивости комплексов с лигандами в ацетонитриле

Лиганд	Стехиометрия	Самарий	Тербий
4Py	1:1	$6.30 \pm 0.03$	$6.17 \pm 0.04$ [15]
	1:2	$7.27 \pm 0.03$	$8.07 \pm 0.04$ [15]
2Py	1:1	$6.14 \pm 0.04$	$6.30 \pm 0.03$ [19]
	1:2	$6.67 \pm 0.04$	$7.27 \pm 0.03$ [19]
6Me2Py	1:1	$6.18 \pm 0.06$ [16]	$6.84 \pm 0.02$ [19]
	1:2	–	$6.91 \pm 0.03$ [19]

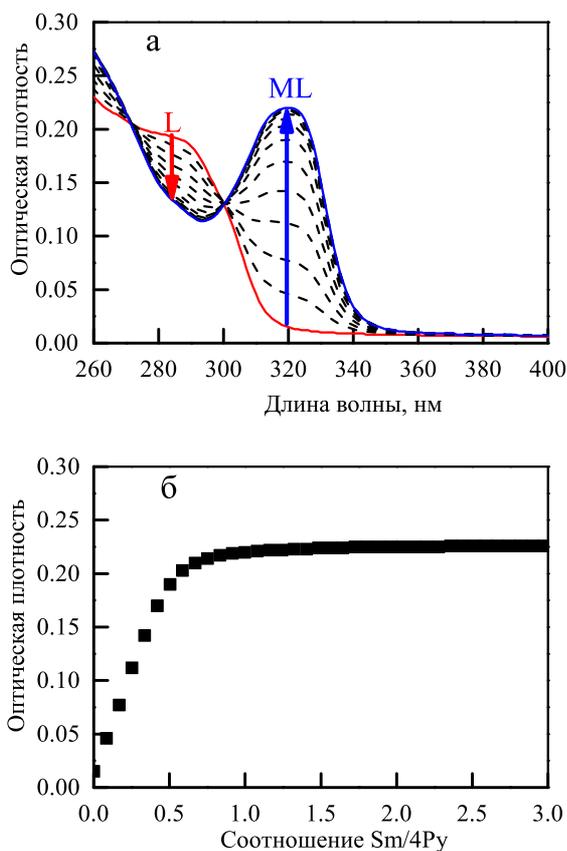


Рис. 2. Спектрофотометрическое титрование лиганда 4Py раствором  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетонитриле: *a* — изменение спектров поглощения растворов, где красная сплошная линия соответствует спектру поглощения лиганда, черные пунктирные линии — спектры поглощения при добавлении аликуот  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , синяя сплошная линия — спектр поглощения комплекса самария LSm; *b* — кривая титрования, построенная по данным спектров поглощения на длине волны 320 нм

Спектры поглощения смешанных комплексов тербия и самария имеют широкий пик с максимумом в области 325–330 нм (комплекс 4PyTbSm имеет максимум в спектре поглощения на длине волны 325 нм, 2PyTbSm — 327 нм, 6Me2PyTbSm — 328 нм, рис. 3), разница в длине волны максимума спектров поглощения данных комплексов зна-

чительно меньше по сравнению с соответствующими спектрами лигандов. При нагревании исследуемых комплексов не происходит значительных изменений в их спектрах поглощения. Таким образом, изменение температуры не приводит к изменению поглощательной способности смешанных комплексов тербия и самария.

## 2.2. Спектры испускания люминесценции

Спектры люминесценции смешанных комплексов тербия и самария с лигандами включают типичные полосы, соответствующие энергетическим переходам  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , где  $J = 6 - 3$ , с максимумами в области длин волн 485–500 нм, 540–555 нм, 580–595 нм и 680–710 нм соответственно для иона тербия [20] и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ , где  $J = 5/2 - 9/2$ , с максимумами в области длин волн 565–570 нм, 595–610 нм и 640–660 нм соответственно для иона самария [21, 22] (рис. 4). Интенсивность люминесценции ионов тербия исследуемых смешанных комплексов с лигандами 4Py и 2Py значительно выше по сравнению с люминесценцией ионов самария. В то же время в спектрах люминесценции смешанных комплексов тербия и самария с лигандом 6Me2Py интенсивность люминесценции разных ионов сравнима друг с другом ниже по сравнению с двумя другими комплексами (по интенсивности главных пиков). Перенос энергии между лигандом и ионами лантаноидов происходит наиболее эффективно в присутствии лиганда 4Py. Данный факт можно объяснить влиянием вторичной координационной сферы ионов редкоземельных элементов на интенсивность люминесценции ионов тербия и самария.

При нагревании растворов смешанных соединений тербия и самария интенсивность люминесценции ионов тербия уменьшается, в то время как интенсивность люминесценции ионов самария, наоборот, увеличивается. Похожий эффект ранее наблюдался в смешанных соединениях европия и тербия с лигандом 4Py [14, 15]. Уменьшение интенсивности люминесценции иона тербия с ростом температуры объясняется колебательной релаксацией энергии при нагревании и наличием обратного переноса энергии возбуждения на триплетный уровень лиганда. Увеличение интенсивности люминесценции

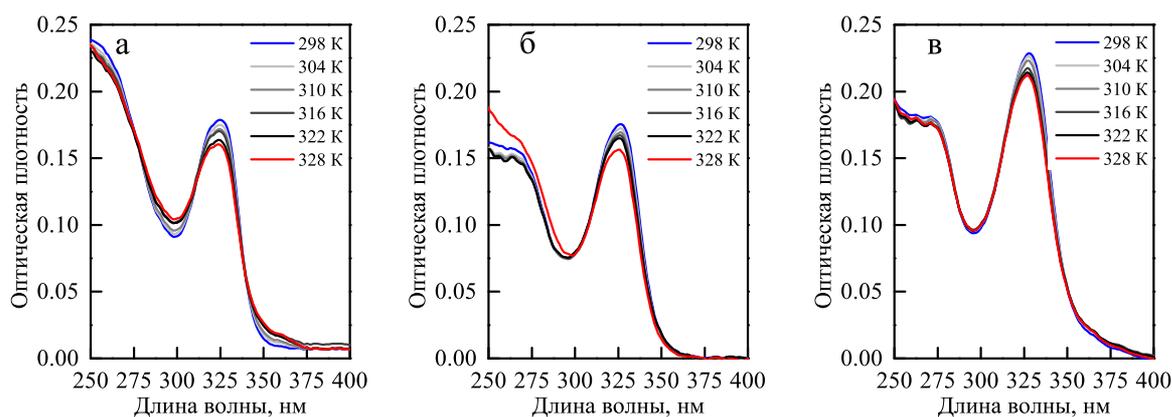


Рис. 3. Зависимость от температуры спектров поглощения смешанных комплексов тербия и самария с органическими лигандами: *а* — 4РyТbSm, *б* — 2РyТbSm, *в* — 6Me2РyТbSm

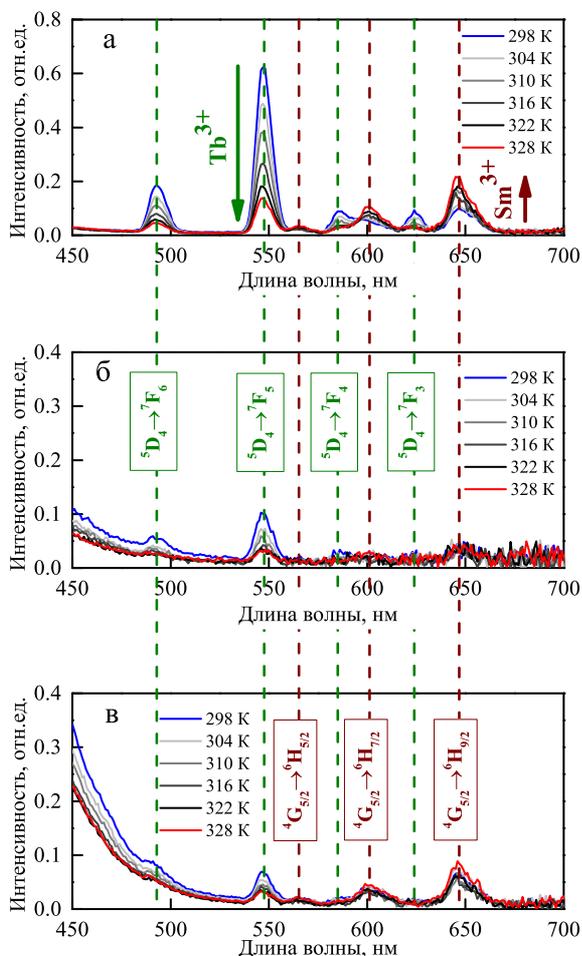


Рис. 4. Зависимость от температуры спектров испускания люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ нм}$ ) смешанных комплексов тербия и самария с органическими лигандами: *а* — 4РyТbSm, *б* — 2РyТbSm, *в* — 6Me2РyТbSm

ионов самария так же, как ранее это было обнару-

жено для ионов европия, связано с термической активацией более высоко расположенных энергетических уровней иона самария и переходом на близкое по энергии состояние комплекса с переносом заряда с последующим переходом на резонансный уровень  $^4G_{5/2}$  иона самария, что является дополнительной «накачкой» резонансного уровня иона самария и, следовательно, приводит к увеличению интенсивности люминесценции при нагреве.

Расчитаны соотношения интегральных интенсивностей люминесценции ионов самария и тербия в растворах смешанных соединений, построены их зависимости от температуры (рис. 5, *а*). Отношения интенсивностей полос люминесценции двух ионов редкоземельных элементов (самария и тербия) в смешанных растворах комплексов увеличиваются с ростом температуры. Данная закономерность связана с различием в изменении интенсивностей люминесценции различных ионов в растворах и тем фактом, что интенсивность люминесценции ионов самария с увеличением температуры растет, а интенсивность люминесценции иона тербия с ростом температуры падает. В случае измерений спектров люминесценции смешанных комплексов редкоземельных элементов в режиме с задержкой по времени (режим измерения фосфоресценции) данное соотношение значительно больше для раствора с лигандом 4Рy, что связано не только с излучательной способностью различных ионов редкоземельных элементов, но и с различием во временах жизни люминесценции этих ионов. Данное отношение интенсивностей может использоваться в качестве термометрического параметра, так как в рассматриваемом диапазоне температур носит непрерывный и однозначный характер. Относительная чувствительность данного параметра достигает достаточно высоких значений (рис. 5, *б*): около 5 %/К при использовании смешанного комплекса с лигандом 4Рy при измерении люминесценции в режиме без задержки по времени, от 5–15 %/К — при измерении в режиме с задержкой по времени; смешанные комплексы с лигандами 2Рy и 6Me2Рy имеют

достаточно низкую относительную температурную чувствительность в районе 310 К, но она значительно возрастает при уменьшении или увеличении температуры.

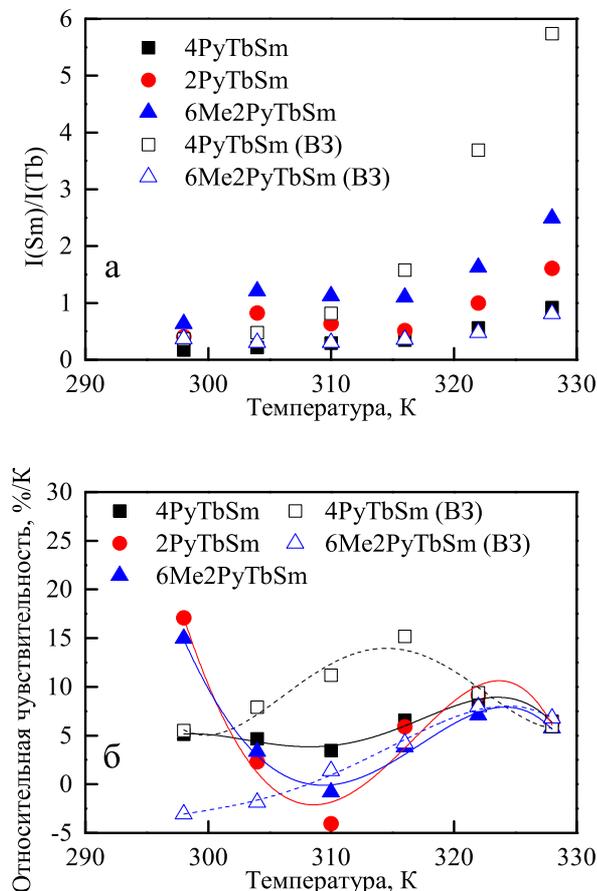


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции ионов самария и тербия в смешанных комплексах от температуры (а), зависимость относительной температурной чувствительности данного параметра от температуры (б) (измерения люминесценции в режимах без задержки по времени — заполненные точки, в режиме с задержкой по времени — пустые точки)

Зависимости квантового выхода люминесценции от температуры смешанных комплексов тербия и самария представлены на рис. 6. В зависимостях квантового выхода люминесценции смешанных комплексов тербия и самария с лигандами 4Руи 2Ру наблюдается уменьшение значения квантового выхода люминесценции при нагревании от 298 до 328 К (примерно на 35% от начального значения при комнатной температуре), что связано с уменьшением интенсивности люминесценции ионов тербия в растворах, и практически не зависит от люминесценции ионов самария, что связано с малой интенсивностью люминесценции ионов самария в растворах. Для третьего исследованного смешанного комплекса тербия и самария практически отсутствует зависимость данного параметра

от температуры, что объясняется примерно равным уменьшением интенсивности люминесценции иона тербия и увеличением интенсивности люминесценции иона самария.

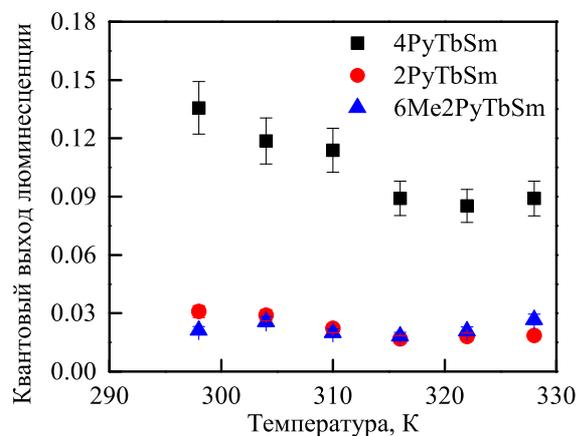


Рис. 6. Зависимость квантового выхода люминесценции смешанных соединений ионов тербия и самария в смешанных комплексах от температуры

### 2.3. Спектры возбуждения люминесценции

В ходе исследования температурных зависимостей люминесценции смешанных комплексов тербия и самария зарегистрированы спектры возбуждения люминесценции соответствующих ионов в растворах (рис. 7). Спектры возбуждения ионов самария и тербия в смешанных растворах имеют существенные различия. Спектры возбуждения ионов тербия по форме похожи на спектры поглощения соответствующих соединений с максимумом в области 325–330 нм, что говорит о прохождении в этих комплексах процесса переноса энергии по широко описанному в литературе пути: поглощение света на синглетный уровень лиганда, затем перенос энергии на триплетный уровень лиганда и перенос на резонансный уровень иона тербия с последующим характеристическим излучением. Спектры возбуждения ионов самария имеют значительное отличие по сравнению с ионами тербия: в них присутствует дополнительный пик с максимумом в районе 350 нм, соответствующий состоянию с переносом заряда. Аналогичная энергия состояния с переносом заряда в комплексах с теми же лигандами ранее была найдена для комплексов европия [19].

### 2.4. Время жизни люминесценции

На рис. 8 представлены зависимости времен жизни люминесценции ионов тербия и самария в исследуемых растворах от температуры. Определить времена жизни люминесценции ионов са-

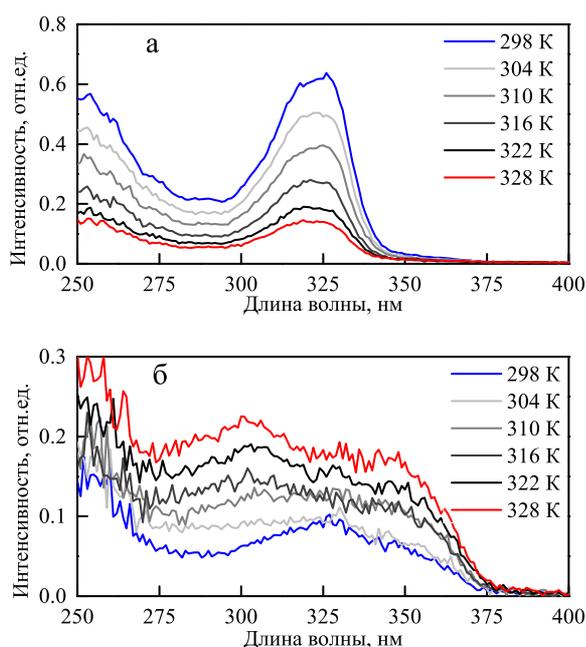


Рис. 7. Зависимость спектров возбуждения люминесценции смешанных комплексов тербия и самария с органическим лигандом 4Ру от температуры: *а* — ион тербия ( $\lambda_{\text{ex}} = 546$  нм), *б* — ион самария ( $\lambda_{\text{ex}} = 649$  нм)

мария в смешанных комплексах с лигандами 2Ру и 6Ме2Ру не удалось из-за слишком низкой интенсивности люминесценции ионов самария, а также малых значений времени жизни ионов самария. Обнаружено, что времена жизни люминесценции ионов тербия и самария в присутствии органического лиганда в растворах с одновременным содержанием двух типов ионов практически не зависят от температуры раствора. Таким образом, данную характеристику — время жизни люминесценции — нельзя использовать для определения температуры растворов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы растворы смешанных комплексов тербия и самария с органическими лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов с различными пиридиновыми заместителями в амидном фрагменте. Обнаружено, что в концентрированных растворах комплексы редкоземельных элементов с данными лигандами могут иметь стехиометрию 1:1 и 1:2, рассчитаны константы устойчивости комплексов с нитратом самария. Измерены спектры поглощения, испускания и возбуждения люминесценции, кинетика затухания люминесценции смешан-

ных комплексов тербия и самария при избытке металла по отношению к лиганду в диапазоне температур 298–328 К. Обнаружено, что спектры поглощения практически не изменяются в данном диапазоне температур. Интенсивность люминесцен-

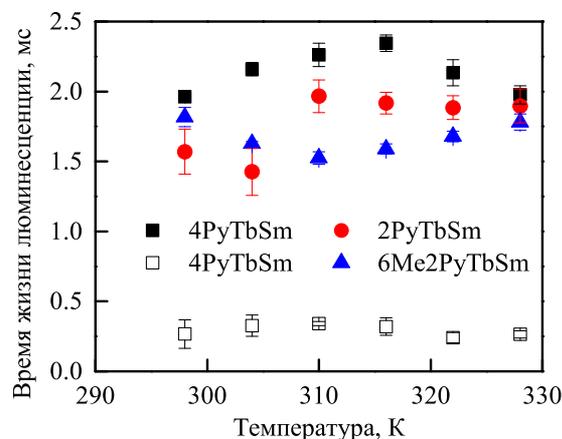


Рис. 8. Зависимость времени жизни люминесценции ионов тербия (заполненные точки) и самария (пустые точки) в смешанных комплексах тербия и самария от температуры

ции иона тербия с увеличением температуры уменьшается, что связано с колебательной релаксацией энергии и обратным переносом с иона тербия на лиганд; впервые обнаружено увеличение интенсивности люминесценции ионов самария с ростом температуры, что объясняется термической активацией высокоэнергетических уровней энергии иона самария и дополнительной «накачкой» при участии состояния с переносом заряда, что также подтверждается изменением спектров возбуждения люминесценции смешанных комплексов. В качестве термометрического параметра предложено отношение интенсивностей люминесценции ионов самария и тербия, которое заметно увеличивалось при нагревании исследуемых растворов, наиболее заметен данный эффект при измерении спектров люминесценции смешанного комплекса с лигандом 4Ру в режиме с задержкой по времени. Определена зависимость квантовых выходов люминесценции растворов смешанных комплексов редкоземельных элементов от температуры. Обнаружено, что время жизни люминесценции ионов тербия и самария в исследуемых комплексах практически не зависит от температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00103, <https://rscf.ru/project/23-22-00103>).

[1] Rai V.K. // *Applied Physics B*. 88, N 2. 297 (2007).

[2] Khanal S., Fulton J., Shearer S. // *Computers and*

- Electronics in Agriculture. **139**, 22 (2017).
- [3] DePodesta M., Bell S., Underwood R. // *Metrologia*. **55**, N 2. 229 (2018).
- [4] Vavrinsky E., Esfahani N.E., Hausner M., Kuzma A. et al. // *Biosensors*. **12**, N 21. 1 (2022).
- [5] Zhao Y., Wang X., Zhang Y., Li Y. et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. **817**, 152691. (2020).
- [6] Dramićanin M.D. // *Journal of Applied Physics*. **128**, N 4. 040902. (2020).
- [7] Hua Y., Qiu X., Sonne C., Brown R.J.C. et al. // *Chemosphere*. **303**, 2. 135150. (2022).
- [8] Wang C., Huang Y., Heydari E., Yang X. et al. // *Ceramics International*. **48**, N 2. 12578 (2022).
- [9] Wang Q., Yu X., Bao W., Wang T. et al. // *Ceramics International*. **49**, N 13. 22118 (2023).
- [10] Mara D., Artizzu F., Laforce B., Vincze L. et al. // *Journal of Luminescence*. **213**. 343 (2019).
- [11] Costa A.I., de Silva R.M.R., Botelho L.D.G., Coelho S.F.N. et al. // *Dalton Transactions*. **53**. 3994 (2024).
- [12] Galyametdinov Y.G., Krupin A.S., Knyazev A.A. // *Inorganics*. **10**, N 94. 1 (2022).
- [13] Viravaux C., Oms O., Dolbecq A., Nassar E. et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. **26**. 8323 (2021).
- [14] Божко А.А., Харчева А.В., Борисова Н.Е., Иванов А.В. и др. // *Оптика и спектроскопия*. **131**, № 6. С. 732 (2023). (Bozhko A.A., Kharcheva A.V., Borisova N.E., Ivanov A.V. et al. // *Optics and Spectroscopy*. **131**, №6. 690 (2023).)
- [15] Kharcheva A.V., Bozhko A.A., Sokolovskaya Yu.G., Borisova N.E. et al. // *Photonics*. **10**, N 1171. 1 (2023).
- [16] Borisova N.E., Ivanov A.V., Kharcheva A.V., SumyanovaTs.B. et al. // *Molecules*. **25**, N 62. 1 (2020).
- [17] Gans, P., Sabatini, A., Vacca, A. // *Talanta*. **43**, N 10. 1739 (1996).
- [18] Dramićanin M.D. // *Journal of Applied Physics*. **128**, 040902. (2020).
- [19] Borisova N.E., Kharcheva A.V., Shmelkov K.D. et al. // *Metals*. **13**, N 12. 1 (2023).
- [20] Hooda A., Dalal A., Nehra K., Singh D. et al. // *Chemical Physics Letters*. **794**, 139495. (2022).
- [21] Kharcheva A.V., Nikolskiy K.S., Borisova N.E., Ivanov A.V. et al. // *Proceedings of SPIE*. **9917**, 99172J (2016).
- [22] Mortensen S.S., Mielsen M.A.M., Nawrocki P., Swensen J. // *The Journal of Physical Chemistry A*. **126**. 8596 (2022).

## Temperature Changes in Luminescence of Mixed Complexes of Terbium and Samarium with Organic Ligands Based on 2,2'-bipyridyldicarboxamides

A.V. Kharcheva<sup>1,a</sup>, K.D. Shmelkov<sup>1</sup>, Yu.G. Sokolovskaya<sup>1</sup>, A.V. Ivanov<sup>2</sup>, N.E. Borisova<sup>3</sup>, S.V. Patsaeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of General Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

<sup>2</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University

<sup>3</sup>Department of Radiochemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University  
Moscow 119991, Russia

E-mail: <sup>a</sup>kharcheva.anastasiya@physics.msu.ru

Solutions in acetonitrile of three mixed complexes of rare earth elements (terbium and samarium) with organic ligands with various pyridine substituents were studied in this work. The ratios of ligands and metals in the resulting complexes were determined, and the stability constants of samarium complexes were calculated using the spectrophotometric titration method. Measurements of absorption, emission and excitation spectra of luminescence, luminescence kinetics of solutions of mixed complexes of rare earth elements with an excess of metal relative to the ligand were carried out at various temperatures in the range 298–328 K. An increase of luminescence intensity of a samarium ion in complex upon heating has been discovered for the first time. The dependences of the luminescence quantum yield and lifetime of mixed complexes on temperature were obtained. A thermometric parameter – the ratio of the integral luminescence intensities of samarium and terbium ions – was proposed, and the temperature sensitivity coefficient of this parameter was determined for different complexes.

PACS: 33.50.Dq, 32.50.+d

**Keywords:** mixed complexes of rare earth elements, organic ligands, luminescence spectra, absorption spectra, luminescence lifetime, luminescence quantum yield, relative thermometric parameter sensitivity.

Received 25 March 2024.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 4. Pp. 477–484.

### Сведения об авторах

- Харчева Анастасия Витальевна — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; e-mail: [kharcheva.anastasiya@physics.msu.ru](mailto:kharcheva.anastasiya@physics.msu.ru).
- Шмельков Кирилл Дмитриевич — студент магистратуры; e-mail: [shmelkov.kd18@physics.msu.ru](mailto:shmelkov.kd18@physics.msu.ru).
- Соколовская Юлия Глебовна — канд. физ.-мат. наук, ассистент; e-mail: [sokolovskaja.julija@physics.msu.ru](mailto:sokolovskaja.julija@physics.msu.ru).
- Иванов Алексей Владимирович — канд. хим. наук, доцент; e-mail: [phtthaliv@gmail.com](mailto:phtthaliv@gmail.com).
- Борисова Наталия Евгеньевна — доктор хим. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: [borisova.nataliya@gmail.com](mailto:borisova.nataliya@gmail.com).
- Пацаева Светлана Викторовна — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: [spatsaeva@mail.ru](mailto:spatsaeva@mail.ru).