**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ**

**На правах рукописи**

**ЦАРЮК ВЕРА ИВАНОВНА**

**ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ**

**СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ**

**Специальность 01.04.05 - "Оптика**

**Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наУк \_**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

**Введение 5**

**1. Электронно-колебательные спектры соединений европия**

**с молекулярной структурой 19**

**1Л. Влияние лигандов на спектры ионов Ln3+. ЭК взаимодействие в соединениях лантанидов 19**

**1.2. ЭК спектры гексагидрата нитрата европия Еи(И0з)з.6Н20 30**

**1.3. Факторы, влияющие на ЭК спектры соединений европия**

**с плоскими тригональными анионами NO3’, СО^ ВО3' 41**

**1.4. Электронно-колебательная спектроскопия связанной воды**

**в кристаллогидратах европия 55**

**Выводы к главе 1 67**

**2. Электронно-колебательные спектры Еи3+ и Nd3+ в**

**соединениях с сетчатой структурой 69**

**2.1. ЭК спектры оксидов и гранатов лантанидов и**

**иттрия, активированных ионами Еи3+ 71**

**2.2. ЭК спектры оксисульфидов и оксигалогенидов лантанидов**

**и иттрия, активированных ионами Еи3+ 79**

**2.3. ЭК спектры соединений с тетраэдрическими анионами,**

**активированных ионами Nd3+ (гранатов, молибдатов, вольфраматов, фосфатов) 88**

**2.4. Колебательные и ЭК спектры вольфраматов и молибдатов**

**лантанидов с различными типами координационного полиэдра вольфрама и молибдена 97**

**2.5. Особенности проявления динамики и кинематики кристаллических решеток с молекулярной и сетчатой**

**структурой через ион Еи3+ как "примесный центр" 103**

**Выводы к главе 2 119**

**3. Влияние эффективных зарядов лигандов на спектры**

**нитратов и карбоксилатов европия 121**

**3.1. Спектры и особенности строения нитратов европия с**

**производными 1,10-фенантролина Eu(N03)3.Phn2 123**

**3.2. Спектры и особенности строения нитратов европия с**

**2,2'-бипиридином Eu(N03)3.Bpy2 и Еи(140з)з.Вру3 131**

**3.3. ЭК спектры нитратов европия с сульфоксидами**

**и фосфиноксидами 143**

**3.4. Спектры и особенности строения алифатических**

**карбоксилатов европия с производными 1,10- фенантролина Eu(RCOO)3.Phn 155**

**Выводы к главе 3 168**

**4. Взаимное влияние лигандов в (З-дикетонатах европия**

**с гетероциклическими дииминами и его проявление в спектрах ... 171**

**4.1. Влияние донорно-акцепторных свойств лигандов и стерического фактора на спектры люминесценции Р-дикетонатов европия ... 173**

**4.2. Особенности возбуждения Р-дикетонатов европия 182**

**4.3. Влияние радикалов лигандов на колебательные ИК, КР**

**и ЭК спектры Р-дикетонатов европия 193**

**Выводы к главе 4 204**

**5. Строение ароматических лигандов и эффекты возбуждения люминесценции соединений европия и**

**тербия. Эффективность люминесценции 206**

**5.1. Особенности возбуждения люминесценции пиридин-**

**карбоксилатов европия и тербия 207**

**5.2. Особености возбуждения бензоатов и фуран- карбоксилатов европия и тербия. Роль нитро-группы**

**в деградации энергии возбуждения 219**

**5.3. Влияние донорных и акцепторных радикалов на**

**эффективность люминесценции антранилатов и салицилатов европия и тербия. 8-оксихинолинаты 229**

**5.4. Блокировка возбуждения люминесценции встроенными**

**в лиганд мостиками 240**

**Выводы к главе 5 254**

**6. Резонансный электронно-колебательный эффект 256**

**6.1. Слабое резонансное ЭК взаимодействие (на примере**

**нитратов Eu(N03)3.nS0R2) 259**

**6.2. ЭК спектры соединений европия с антипирином**

**[Еи(АР)б]Хз. Сильное резонансное ЭК взаимодействие 263**

**6.3. Резонансный ЭК эффект в карбоксилатах европия 271**

**Выводы к главе 6 277**

**Заключение 279**

**Приложение Исследуемые соединения. Аппаратура и методы**

**исследования 284**

**Литература 291**

Заключение

Основные результаты и выводы диссертационной работы

Методами оптической спектроскопии проведено комплексное исследование связи спектров и особенностей строения соединений европия (и некоторых других лантанидов). Проанализированы ЭК спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, поглощения и колебательные ИК и КР спектры широкого круга соединений с различными типами структур. Получена информация о строении координационного узла, об особенностях ЭК взаимодействия, о процессах

Д I

возбуждения, диссипации и передачи энергии на ионы Ln , о монохроматичности и эффективности люминесценции. Результаты исследования могут быть использованы для целенаправленного поиска и разработки материалов на основе соединений лантанидов для квантовой и молекулярной электроники, обладающих высокой эффективностью люминесценции.

1) Исследована ЭК структура и ряд закономерностей ЭК взаимодействия в спектрах люминесценции и возбуждения соединений европия и других лантанидов с узкими и широкими фононными зонами, в частности:

• Использование последовательного тушения излучения с 5DJ -уровней ионов Еи3+ и ТЬ3+ в оксисульфидах и оксигалогенидах при нагревании образцов позволило выделить ЭК крылья электронных переходов в спектрах люминесценции. С помощью цепочечной модели качественно объяснены общие закономерности ЭК взаимодействия в обеих группах соединений, связанные с квазислоистым строением.

• Показано, что относительная интегральная интенсивность ЭК крыла

сверхчувствительного перехода 4l9/2-2G7/2,4G5/2 в соединениях неодима зависит от

11

симметрии ближайшего окружения иона Nd : она уменьшается на порядок при повышении позиционной симметрии от Q, С2 (конденсированные фосфаты) до S4, D2 (шеелит и гранат).

• В ЭК спектрах координационных соединений с ионной связью одного из лигандов с Ln3+ продемонстрировано преимущественное влияние природы электронного перехода (правила отбора по полному угловому моменту J) на интенсивность ЭК спутников по сравнению с позиционной симметрией иона Ln3+ и способом координации лиганда.

• В ЭК спектрах соединений с высокой ковалентностью связи одного из лигандов с Ln3+ найдена качественная корреляция между интенсивностью ЭК спутников и относительной величиной эффективных зарядов на атомах лиганда, координированных ионом лантанида.

• Продемонстрировано соответствие между типом координационного полиэдра вольфрама и молибдена (М'042', М'054', М'066') в вольфраматах и молибдатах с изолированными и сочлененными полиэдрами и особенностями (частотами и распределением интенсивности) колебательных и ЭК спектров.

• Продемонстрировано влияние кинематики на величину ЭК взаимодействия. Уменьшение диссипации энергии возбуждения люминесценции при введении тяжелого изотопа может быть связано не только с понижением частоты колебания, но и с ослаблением ЭК взаимодействия.

• Экспериментально определен критерий применимости молекулярной модели к описанию ЭК спектров, заключающийся в отсутствии зависимости

I I

частот колебаний "металл-лиганд" в ЭК спектре Ln -активатора от массы иона лантанида кристаллической матрицы и в отсутствии зависимости частот колебаний "металл-лиганд" в ЭК спектрах системы твердых растворов от соотношения концентраций двух лантанидов.

2) На примере нескольких семейств соединений европия с N- и 0- донорными лигандами (нитратов, карбоксилатов и р-дикетонатов) рассмотрены закономерности спектров, характеризующие чувствительность координационного узла к варьированию радикалов лигандов при изменении К.Ч. иона Ln3+ от 8 до 10. Рассмотрено влияние на координационный узел взаимного поворота гетероколец молекул 2,2'-бипиридина и встраивания в кристаллическую решетку внешнесферной молекулы бипиридина.

•Найдено, что степень влияния лигандов на координационный узел: появление небольших искажений ближайшего окружения иона Ln3+ в ряду ацетатов Eu(CH3COO)3.Phn (К.Ч.= 9), значительных искажений в ряду (3- дикетонатов Еи(р)з.РЬеп (К.Ч.= 8), образование двух структурных групп в

семействах дипивалоилметанатов Eu(DPM)3.Phn (К.Ч.= 8) и нитратов

EU(N03)3.3R2S0 (К.Ч.= 9), Eu(N03)3.Phn2 (К.Ч.= 10) определяется, кроме координационного числа иона Ln3+, числом лигандов двух типов, донорно¬акцепторной способностью лигандов, их размерами и лабильностью.

• В нитратах и ацетатах европия с производными 1,10-фенантролина наибольшее перераспределение эффективных зарядов на координированных атомах лигандов (при максимальном ослаблении связей Eu-N) обусловлено стерическим фактором в случае тетраметил- и дифенилфенантролина и сильной акцепторной способностью радикалов нитрофенантролина.

• Наблюдается сильное стерическое влияние объемных ароматических радикалов карбоксилат-анионов на координационный узел в димерных соединениях Eu(RCOO)3.Phen, приводящее к асимметрии димера и двуцентровости спектра люминесценции.

• Показано, что новое соединение Eu(N03)3.Bpy3 содержит внешнесферную молекулу бипиридина. Изменение жесткости каркаса молекул Вру и прочности связей Eu-N и Еи-0 при встраивании Вру во внешнюю координационную сферу приводит к сходству ближайшего окружения иона Еи3+ в Eu(N03)3.Bpy3 и Eu(N03)3.Phen2.

• Продемонстрировано, что взаимный поворот гетероколец молекул бипиридина обусловливает более высокую симметрию координационного узла.

• Обнаружены два способа влияния на координационный узел в р- дикетонатах Eu(P)3.Phn, приводящие к одинаковым изменениям штарковского расщепления уровней Еи3+ и величины ЭК взаимодействия: усиление донорной способности заместителей одного типа лигандов и усиление акцепторной способности заместителей второго типа лигандов (вероятно, при участии стерического фактора).

3) Изучены способы оптимизации яркости соединений европия и тербия с помощью модификации лигандов, позволяющей варьировать относительные энергии триплетных состояний лигандов, состояний переноса заряда "лиганд-

Л I

металл", состояний внутрилигандного переноса заряда и 5d-состояний Ln .

Обнаружен ряд эффектов, сопровождающих возбуждение и влияющих на эффективность люминесценции:

• На примерах карбоксилатов европия и нитратов европия с сульфоксидами продемонстрировано блокирующее влияние метиленовых мостиков, разделяющих на две части л-электронную систему лиганда, на эффективность возбуждения и люминесценции ионов Ln3+.

• Обнаружены каналы диссипации энергии возбуждения через л\*-п переход ЫОг-группы в карбоксилатах и NO3' -группы в нитратах, а также через л\*-я переходы ароматической системы лиганда в карбоксилатах.

• Низкая эффективность люминесценции антранилатов и салицилатов европия, в том числе, их аддуктов с фенантролином, связана с участием состояний переноса заряда "карбоксилат - металл" в процессах деградации энергии возбуждения.

• На примере Р-дикетонатов европия с гетероциклическими дииминами Еи(Р)з.РЬп показано, что относительный вклад двух типов лигандов в спектры возбуждения Еи3+ изменяется в соответствии с изменением относительной прочности связывания этих лигандов с ионом металла. Участие состояний переноса заряда "Р-дикетонат - европий" в процессах деградации энергии возбуждения возрастает с упрочнением связей Еи-0 при усилении донорной способности радикалов Р-дикетона или при ослаблении связей Eu-N(Phn).

• Установлена связь между положением полосы внутрилигандного переноса заряда в спектрах возбуждения пиридин-карбоксилатов европия и тербия и позицией карбоксильной группы в гетероциклическом лиганде.

• Низкочастотный сдвиг f-d полос ТЬ3+ в пиколинатах свидетельствует об усилении донорно-акцепторного взаимодействия лиганда с ионом ТЬ3+, которое препятствует внутрилигандному переносу заряда и увеличивает эффективность возбуждения люминесценции через 5d-состояния иона ТЬ .

4) Обнаружен и экспериментально исследован резонан/сный ЭК эффект в соединениях европия, приводящий к перераспределению интенсивности и сдвигам линий в области электронных переходов иона Еи3+ в спектрах люминесценции.

• Рассмотрены проявления слабого и сильного резонансного ЭК взаимодействия, когда заимствование интенсивности составляет ~ 10% (нитраты европия) и ~ 50% (центросимметричные соединения европия с антипирином), соответственно, а также проявления обоих типов резонансного ЭК взаимодействия одновременно (карбоксилаты европия).

• Экспериментально доказана преимущественно электронная природа и принадлежность к Eg -типам симметрии двух вибронных состояний в области 7F2 - мультиплета соединений европия с антипирином.

Результаты исследований, представленных в диссертации, можно рассматривать как новое крупное научное достижение:

Выявлены и исследованы спектроскопические особенности и эффекты, обусловленные деталями строения различных классов соединений европия и других лантанидов, облегчающие оптимизацию оптических свойств люминесцентных редкоземельных материалов, предназначенных для использования в приборах квантовой и молекулярной электроники