

На правах рукописи
УДК 531.135.4+541.49

Петушкин Антон Анатольевич

**Особенности состояния и люминесценции соединений
европия(III) в пористом стекле и перфторсульфоновой
мемbrane**

Специальность: 02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



**Санкт-Петербург
2006**

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии
Государственного образовательного учреждения высшего
профессионального образования "Российский государственный
педагогический университет имени А.И.Герцена"

Научный руководитель: **доктор химических наук, профессор
Пак Вячеслав Николаевич**

Официальные оппоненты: **доктор химических наук, профессор
Чежина Наталья Владимировна**

**доктор химических наук, профессор
Ежовский Юрий Константинович**

Ведущая организация: **Научно-исследовательский
и технологический институт
оптического материаловедения**

Зашита состоится 01 июня 2006 г. в 16³⁰ ч на заседании диссертационного совета Д 212.199.22 Российского государственного педагогического университета имени А.И.Герцена по адресу: 191186, Санкт- Петербург, наб. р. Мойки, 48, факультет химии, корп.2, ауд.251.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета имени А.И.Герцена. Отзывы и замечания, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 191186, Санкт- Петербург, наб. р. Мойки, 48, Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, факультет химии, Ученому секретарю Диссертационного совета Д 212.199.22.

Автореферат разослан "27" апреля 2006 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
Д 212.199.22,
кандидат химических наук, доцент

Ю.Ю. Гавронская

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Разработка способов капсулирования и изучение особенностей состояния "гостевых" веществ (интеркалятов) в конденсированныхnanoструктурированных средах представляет собой самостоятельное, быстро развивающееся научное направление. При этом в литературе, посвященной оптическим материалам с размерно-зависимыми свойствами, широко представлено использование пористых носителей - силикагелей, цеолитов, опалов, пленок, полученных золь-гель методом, в меньшей степени - пористых стекол. В качестве включаемых веществ в основном апробированы чистые и легированные сульфиды цинка и кадмия, органические красители, в ограниченном числе работ - комплексные соединения переходных металлов. Вместе с тем, круг подобных систем может быть существенно расширен путем включения в него новых носителей и потенциальных интеркалятов. Так, слабо изученными в качестве носителей оптически активных компонентов являются перфторсульфоновые мембранны (ПФСМ); вместе с тем они сочетают в себе высокую прозрачность, развитую пористую структуру, химическую стойкость и катионообменную способность. Что касается гостевых веществ, то на их роль обоснованно претендуют мало исследованные в этом состоянии соединения редкоземельных элементов, обладающие ярко выраженной люминесценцией, миллисекундным диапазоном времени жизни возбужденного состояния, фиксированным положением полос электронных переходов. Таким образом, остаются не изученными интеркаляты различных форм соединений РЗЭ как в ПФС-мембранных, так и пористых стеклах (ПС). Вместе с тем, они могут оказаться полезными в качестве компонентов фото- и электро-люминесцентных, светопреобразующих и сенсорных устройств. При этом пористые носители, выполняя функции нанореакторов, определяют размерную специфику химических процессов, сопровождающих капсулирование, и свойства получаемых в результате материалов.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР РГПУ им. А.И.Герцена по приоритетному направлению №17 «Физическая химия конденсированных сред и их поверхностей» и в рамках темы «Исследование механизмов формирования и размерно-зависимых свойств nanoструктур в пористых носителях» (ЗН-22/4).

Цель работы заключалась в апробации методов капсулирования ряда соединений европия(III) в пористом стекле и перфторсульфоновой мемbrane, изучении оптических и адсорбционных свойств полученных систем, выявлении размерного и концентрационного факторов, влияющих на особенности люминесценции интеркалятов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установление особенностей ионообменного закрепления и люминесценции Eu^{3+} в перфторсульфоновой мемbrane;



- выявление специфики состояния и оптических свойств β -дикетонатных комплексов европия(III) в ПФСМ и пористом стекле (ПС);
- определение роли размерного и концентрационного факторов в адсорбционном поведении и характере люминесценции хлорида европия(III) в ПС; исследование возможности сенсибилизации люминесценции Eu^{3+} в ПС оксидом титана(IV);
- исследование процессов тушения и активации водой люминесценции интеркалятов в ПС и ПФСМ.

Объектами исследования служили: ионообменно закрепленная форма Eu^{3+} , капсулированные β -дикетонатные комплексы $\text{Eu}(\text{L})_3\text{-phen}$ (где L – бензоилацетон (BA), дibenзоилметан (DBM), теноилтрифторацетон (TTA), phen – 1,10-фенантролин), кластеры EuCl_3 и наноразмерные интеркаляты, сенсибилизированные оксидом титана(IV), в пористом стекле и перфторсульфоновой мемbrane.

Научная новизна.

Разработаны методы капсулирования молекулярных и кластерных форм соединений европия(III) в ПФС-мембранах и пористом стекле. Совокупность оптических и адсорбционных характеристик полученных систем позволяет судить о размерных особенностях состояния интеркалятов и механизмах сенсибилизации и тушения люминесценции.

В ходе увеличения содержания EuCl_3 в пористом стекле реализуются стадии равномерного распределения низкоразмерных солевых кластеров на поверхности носителя и их укрупнения, что определяет первоначальный рост интенсивности люминесценции и последующее ее концентрационное тушение.

Осуществлена сенсибилизация люминесценции европия(III) оксидом титана(IV) в составе кластеров смешанного состава в ПС. Оптимизирован состав интеркалята, обеспечивающий максимальную яркость свечения при минимальном его тушении водой.

Сорбция EuCl_3 ПФС-мембраной сопровождается ионообменным закреплением европия на сульфогруппах с образованием поверхностных группировок состава $(-\text{SO}_3-)_3\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n$. Предварительная термообработка мембран существенно изменяет вид спектра люминесценции, обеспечивая повышение ее интенсивности при меньшем содержании европия.

Высокая яркость свечения комплексных соединений $\text{Eu}(\text{L})_3\text{-phen}$, капсулированных в ПС и ПФСМ, определяется переносом энергии возбуждения π -электронов лигандов на 5D_0 состояние европия(III). В ряде случаев наблюдается значительное повышение интенсивности люминесценции интеркалятов в результате капиллярной конденсации воды в поровом пространстве носителей. Обнаруженный эффект связан с поляризующим влиянием воды на лиганды, приводящим к усилению их сенсибилизирующего действия.

Теоретическая значимость.

Спектроскопические и структурно-адсорбционные свойства впервые полученных интеркалятов соединений европия(III) в пористом стекле и перфторсульфоновой мемbrane расширяют теоретические представления о состоянии "гостевых" веществ в наноструктурированном поровом пространстве носителей и способствуют развитию методов направленного синтеза композиционных систем с заданными оптическими свойствами.

Практическая значимость результатов.

Впервые полученные в работе системы, обладающие хорошо выраженной красной люминесценцией, расширяют круг материалов оптического назначения и могут оказаться полезными в качестве дисперсных и пленочных фотолюминофоров с приемлемыми яркостными характеристиками при низком содержании европия в качестве активного компонента.

Значительное повышение адсорбции воды пористым стеклом в результате его модификации сверхмалыми количествами хлорида европия открывает перспективы разработки высокоеемких осушителей на основе промышленных кремнеземных адсорбентов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- методы капсулирования молекулярных и кластерных форм соединений европия(III) в ПФС-мембранах и пористом стекле;
- выявление размерных факторов влияния на состояние, оптические и адсорбционные свойства интеркалятов;
- механизмы сенсибилизации и тушения люминесценции соединений европия(III) в пористом стекле и ПФС-мемbrane;
- эффект усиления фотолюминесценции β -дикетонатных комплексов европия, капсулированных в пористых средах, в присутствии воды.

Апробация работы. Результаты исследования докладывались и обсуждались на 4-й Международной конференции "Химия высокоразвитых органических веществ и научные основы нанотехнологии" (Санкт-Петербург, 2004 г.), Международной конференции "Nanoparticles, Nanostructures & Nanocompounds" (Санкт-Петербург, 2004 г.), XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, 2005 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 3 тезисах докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 109 страницах, включает 33 рисунка, 7 таблиц и библиографию из 94 наименований.

Основное содержание работы

Во введении отражены актуальность темы исследования, его цели, задачи и определяемая ими структура диссертации.

В главе I (литературный обзор) приведены особенности строения поверхности и пространственная структура носителей – пористых стекол и перфторсульфоновых мембран, общие люминесцентно-спектральные свойства соединений европия(III). Проведен анализ литературных сведений о состоянии и размерно-зависимых оптических свойствах интеркалятов в прозрачных средах. Рассмотрены результаты немногочисленных работ по изучению капсулированных соединений европия(III).

Глава II (объекты и методы исследования). В качестве носителей в работе использованы пористое стекло (удельная поверхность $S_{y\delta} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $V_n = 0.16 \text{ см}^3/\text{г}$ и их преобладающий радиус $r_n = 4.5 \text{ нм}$) и перфторсульфоновая мембрана Nafion-120 с величиной порового объема $V_n = 0.20 \text{ см}^3/\text{г}$ и содержанием сульфогрупп $[-\text{SO}_3\text{H}] = 0.84 \text{ ммоль/г}$. Капсулирование EuCl_3 в ПС осуществляли путем его пропитки (до насыщения) водными растворами соли варьируемой концентрации. С целью получения интеркалятов смешанного состава проводили пропитку ПС растворами с различным соотношением EuCl_3 и тетрабутилтитана (ТБТ) в 1-бутаноле; затем осуществляли подъем температуры со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ 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 $\text{Eu}(\text{L})_3\text{-phen}$ получали при постепенном подщелачивании водно-этанольных растворов, содержащих EuCl_3 , 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 Eu^{3+} осуществляли путем их выдерживания в 0.01М водном растворе хлорида европия(III) до установления равновесия, контролируемого измерением pH раствора. С целью получения комплексных интеркалятов в ПФСМ мембранны, содержащие ионообменно закрепленные катионы Eu^{3+} , погружали в $3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ этанольные растворы Н-форм β -дикетонов и phen в молярном соотношении 3:1, раствор подщелачивали до $\text{pH} = 10$ и выдерживали в нем мембранны, контролируя протекание и завершение комплексообразования измерениями оптической плотности раствора.

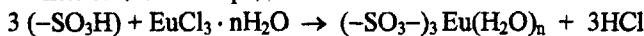
Спектры поглощения растворов и мембран записывали на спектрофотометре СФ-2000. Люминесценцию в видимой области регистрировали при комнатной температуре на установке КСВУ-1; в качестве источника возбуждения использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ нм}$, $\tau = 10 \text{ нс}$). 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 $p/p_0 = 0.1 \div 0.95$, задаваемого эксикаторным методом с использованием растворов серной кислоты.

Глава III. Результаты и их обсуждение

Ионный обмен и люминесценция катионов Eu^{3+} в перфторсульфоновой мембране. Данные аналитических определений свидетельствуют о существенном влиянии условий предварительной дегидратации мембран на количество сульфогрупп, принимающих участие в ионообменном процессе. Так, в случае мембран, высушенных над прокаленным цеолитом, достигается практически полное замещение протонов сульфогрупп на катионы европия. В отличие от этого, термическая дегидратация при 105°C вызывает сокращение общего содержания определяемых сульфогрупп на $\sim 10\%$ и заметное снижение их доли, принимающей участие в ионном обмене. Причинами потери обменной активности мембран являются снижение свободного пространства пор (V_p) в результате термообработки и вызванная этим недоступность части сульфогрупп для гидратированных частиц EuCl_3 . Преимущественный способ закрепления катионов Eu^{3+} с полной компенсацией их заряда



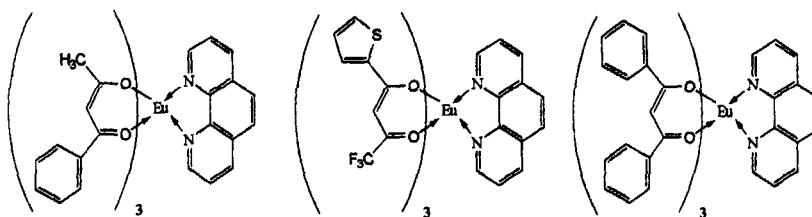
определяется равномерностью распределения и подвижностью обменных центров (гибкостью фторуглеродных цепочек, связывающих сульфогруппы с σ -остовом мембранны).

В спектрах люминесценции модифицированных ПФСМ присутствуют полосы, определяемые переходами из низшего возбужденного 5D_0 в основные $^7F_{0,1,2,3,4}$ состояния. Катионы Eu^{3+} , закрепленные в мембранах, прошедших дегидратацию при комнатной температуре, сохраняют высокую степень симметрии координационного окружения, о чем свидетельствует отношение интенсивностей полосы сверхчувствительного перехода (СЧП) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ к магнитодипольному (МДП) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, меньшее единицы. В отличие от этого, в спектре Eu^{3+} 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 Eu^{3+} , определяющих основной вклад в тушение люминесценции, и связанное с этим понижение симметрии окружения катиона в прогретой мембране.

Завершение формирования ближайшего окружения катионов 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 Eu^{3+} наблюдается в интервале относительного давления $p/p_o = 0.1 \div 0.2$, 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 nm^3 для комплексов с ВА, ТТА и DBM, соответственно, что дает в приближении шаровой модели близкие значения диаметра комплексных частиц $D \sim 1.1 \text{ nm}$. 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 $\text{Eu}(\text{L})_3\text{-phen}$ (обеспечиваемое в этом случае содержание интеркалятов составляет всего лишь $\sim 5\text{-}7\%$ 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 СЧ-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 $I_{\text{СЧП}}/I_{\text{МДП}}$). Влияние носителя проявляется в существенном снижении времени жизни

возбужденного состояния капсулированных форм комплексов по сравнению с их поликристаллическим состоянием: $500 \rightarrow 360$ мкс, $600 \rightarrow 465$ мкс и $1000 \rightarrow 700$ мкс в случае $\text{Eu(BA)}_3\text{-phen}$, $(\text{Eu(TTA)}_3\text{-phen})$ и $\text{Eu(DBM)}_3\text{-phen}$, соответственно. Тем не менее, несмотря на малое содержание оптически активных интеркалятов в носителе $2.86 \cdot 10^{-4}$ моль/г интенсивность красного свечения полученных пленочных люминофоров сопоставима с таковой в случае чистых комплексов.

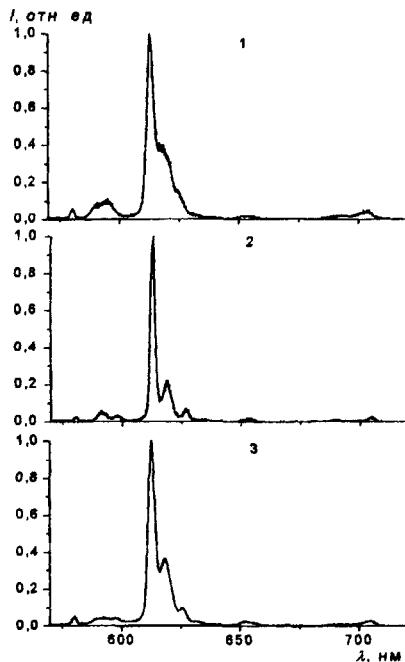


Рис. 1. Спектры люминесценции ПФС-мембран, модифицированных комплексами $\text{Eu(BA)}_3\text{-phen}$ (1), $\text{Eu(TTA)}_3\text{-phen}$ (2) и $\text{Eu(DBM)}_3\text{-phen}$ (3).

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

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 НЛ-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 бензоилацетоном, дibenзоилметаном и теноил-

трифторацетоном, 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 ν_{OH} . Однако, в случае интеркалята $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{-phen}$ 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 $\pi \rightarrow \pi^*$ 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

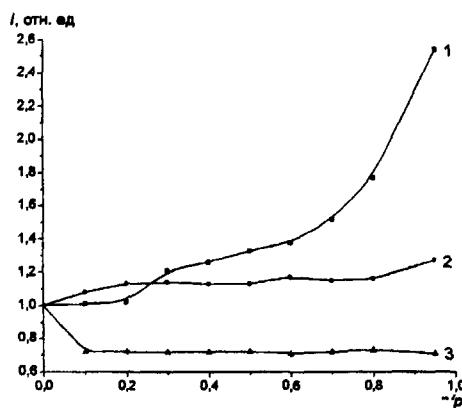


Рис. 2. Зависимость интенсивности сверхчувствительного $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ перехода в спектрах люминесценции комплексов $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{-phen}$ (1), $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-phen}$ (2) и $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{-phen}$ (3) от относительной влажности.

влияния адсорбции на интенсивность люминесценции мембранны, включающей комплекс $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-phen}$ (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 мембранны, включающей $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{-phen}$, наблюдается уже в начальной 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 мембранны.

Адсорбционные и люминесцентные свойства наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле. Малые солевые частицы EuCl_3 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_0

$\rightarrow ^7F_2$ и магнитодипольного $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ переходов (рис.3). Резкое увеличение $I_{\text{спл}}/I_{\text{МДП}}$ в случае интеркалятов свидетельствует об относительно высокой симметрии координационного окружения Eu^{3+} . Размерными особенностями определяется и повышенная яркость свечения наночастиц в ПС: уже малое содержание оптически активного интеркалята $Q = 1.5 \text{ мкмоль/г}$ ($\sim 0.02 \%$ мас.) обеспечивает интенсивность люминесценции, заметно большую, чем в случае поликристаллической соли. Еще более отчетливо наноразмерное состояние соли в ПС проявляется при измерении времени жизни возбужденного 5D_0 - состояния, достигающего значения $\tau^* = 230 \text{ мкс}$, существенно превышающего 80-90 мкс в случае массивного хлорида европия.

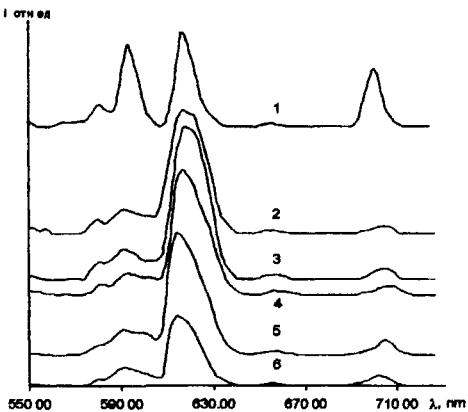


Рис. 3. Спектры люминесценции поликристаллического хлорида европия (1) и систем $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$ с содержанием капсулированной соли (мкмоль/г) 1.5 (2), 15 (3), 60 (4), 120 (5) и 150 (6).

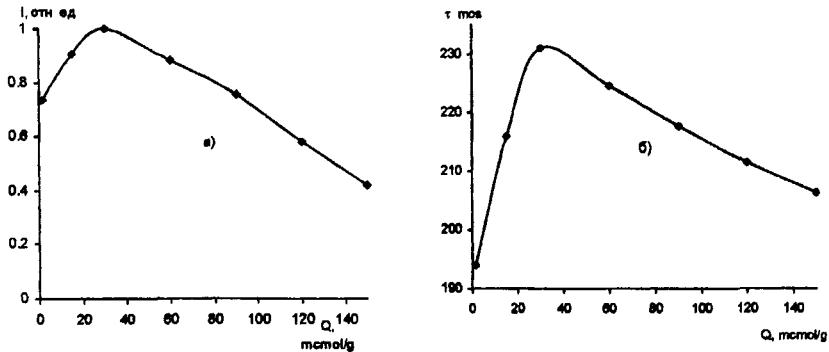


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы сверхчувствительного перехода (а) и времени жизни возбужденного состояния (б) от содержания EuCl_3 в пористом стекле.

О характере роста и распределения солевых частиц на поверхности сквозных каналов стекла судили по изменению интегральной интенсивности (I) полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ перехода и времени жизни возбужденного состояния в ряду препаратов $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$ (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 агрегации, так что при $Q > 30$ мкмоль/г концентрационное тушение люминесценции становится превалирующим фактором. Известная величина удельной поверхности носителя $S = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ позволяет оценить «топографическую плотность» распределения интеркалята на кремнеземной поверхности в виде $n = Q N_A / S$, где N_A – число Авогадро. Оценка n для $Q = 30$ мкмоль/г дает ~ 1 формульную единицу (квазимолекулу) EuCl_3 на площадке в 500 \AA^2 . 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.

При сохранении общего вида изотерм регистрируется существенное увеличение адсорбции модифицированными ПС на всем пологом участке $p/p_0 = 0.1 \div 0.8$. Численные значения, приведенные в таблице, дают представление о степени активации влагопоглощения, составляющей от 20 до 40% относительно исходного ПС. Полученный результат имеет практическое значение применительно к разработке осушителей газовых сред. Следует подчеркнуть, что повышение влагоемкости кремнеземного адсорбента достигается путем его модификации сверхмалыми количествами EuCl_3 порядка нескольких мкмоль/г. Таким образом, наноразмерные частицы хлорида европия, иммобилизованные на внутренней поверхности ПС, служат мощными центрами захвата молекул воды, обеспечивая протекание своеобразного процесса ее "островковой" конденсации. Характерно, что водные ансамбли наибольшего размера (до

242 молекул на катион Eu^{3+}) образуются в случае минимального содержания и, следовательно, наименьшего размера частиц интеркалята, причем в области низкого относительного давления. Увеличение размера частиц EuCl_3 сопровождается снижением величины избыточной адсорбции в пересчете на формульную единицу, поскольку в этом случае "внутренняя" часть атомов солевых кластеров оказывается исключенной из процесса адсорбции. Отмеченное обстоятельство в целом согласуется с рассмотренными выше особенностями тушения люминесценции.

Значения прироста адсорбции воды модифицированными ПС (Δa) и его мольное отношение к содержанию интеркалированного EuCl_3 ($\Delta a/Q$)

p/p_0	$Q = 1.5 \text{ мкмоль/г}$		$Q = 7.5 \text{ мкмоль/г}$		$Q = 15 \text{ мкмоль/г}$	
	Δa , мкмоль/г	$\Delta a/Q$	Δa , мкмоль/г	$\Delta a/Q$	Δa , мкмоль/г	$\Delta a/Q$
0.1	0,0066	242	0,0057	41	0,0076	28
0.2	0,0035	129	0,0042	30	0,0063	23
0.5	0,0051	189	0,0058	43	0,0077	28
0.8	0,0039	144	0,0047	34	0,0035	13

Сенсибилизация люминесценции Eu^{3+} оксидом титана(IV) в составе наночастиц в пористом стекле. Исследование проведено на серии синтезированных образцов с закрепленным содержанием европия $Q(\text{Eu}^{3+}) = 30 \text{ мкмоль/г}$ и переменным содержанием оксида титана $Q(\text{TiO}_2) = 15 \div 375 \text{ мкмоль/г}$ в пористом стекле. Рис.5 демонстрирует значительный рост интенсивности сверхчувствительной полосы люминесценции Eu^{3+} при увеличении содержания оксида титана в ПС. Максимум интенсивности достигается при $Q(\text{TiO}_2) \sim 150 \text{ мкмоль/г}$; дальнейшее увеличение молярного отношения $Q(\text{Eu}^{3+})/Q(\text{TiO}_2)$ 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 $\tau \sim 430 \text{ мкс}$. 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 $\text{Ti}-\text{O}$: $2p^x \rightarrow \sigma^*$. Увеличение содержания оксида титана(IV) сопровождается длинноволновым смещением полос ПЗ. В спектрах возбуждения люминесценции Eu^{3+} 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 $Q(\text{TiO}_2) = 150 \text{ мкмоль/г}$. По мере увеличения содержания оксида титана в

образцах тушение люминесценции европия водой становится все менее заметным. При достижении $Q(\text{TiO}_2) = 375$ мкмоль/г снижение интенсивности свечения в присутствии воды составляет лишь 18 % и в основном завершается уже в начальной стадии адсорбции воды $p/p_0 \sim 0.2$.

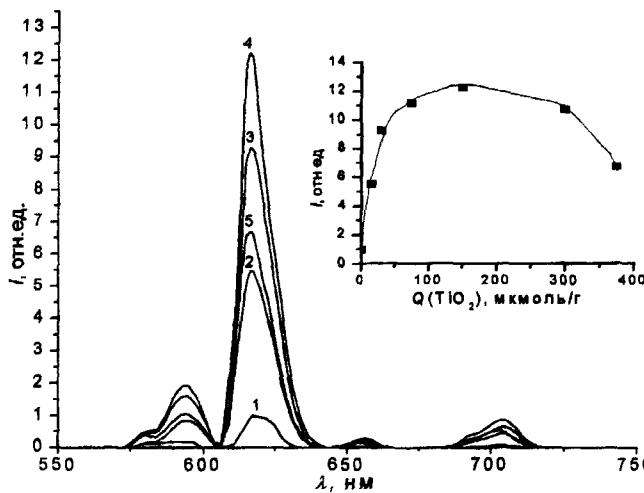


Рис. 5. Спектры люминесценции модифицированных ПС с содержанием европия 30 мкмоль/г и оксида титана (мкмоль/г) 0 (1), 15 (2), 30 (3), 150 (4), 375 (5) и зависимость интенсивности полосы сверхчувствительного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ от содержания оксида титана в кластерах.

Использование при синтезе препаратов гомогенных растворов с заданным соотношением хлорида европия(III) и тетрабутилтитана (ТБТ) обеспечивает равномерное распределение частиц, включающих оба компонента, на внутренней поверхности ПС в результате его пропитки и последующего удаления растворителя. В ходе дальнейшей термообработки на воздухе, по мере удаления спиртовых групп ТБТ и хлора EuCl_3 , протекает процесс совместной окислительной конденсации прекурсоров с образованием связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{Eu}$, 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 TiO_2 (рис. 5). Активирующее люминесценцию действие оксида титана отчетливо наблюдается уже при введении его малых количеств и прогрессирует вплоть до достижения мольного отношения $Q(\text{Eu}^{3+})/Q(\text{TiO}_2) =$

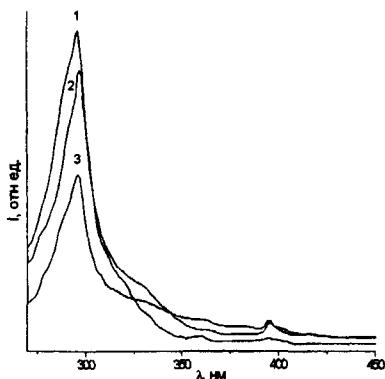


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции модифицированных пористых стекол с содержанием европия 30 мкмоль/г и оксида титана (мкмоль/г): 150 (1); 300 (2); 375 (3)

возбужденный уровень 5D_0 европия, с которого происходит высвечивание.

Прямыми 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 $Eu(DBM)_3\text{-phen}$ в ПС максимумы (нм) 580, (591, 597) - дублет, (612, 618) - дублет, 652 и 707 отвечают серии переходов с возбужденного 5D_0 на основные уровни 7F_j ($j = 0, 1, 2, 3, 4$); доминирующей является дублетная полоса сверхчувствительного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. 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

1/5. По всей видимости, указанный состав обеспечивает реализацию максимального числа связей $Ti-O-Eu$, выполняющих роль «каналов» передачи энергии возбуждения от оксида титана к европию. Дальнейшее увеличение содержания TiO_2 в составе кластеров является избыточным, приводящим к "непроизводительному" поглощению света УФ - диапазона в 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 TiO_2 . Возбуждение люминесценции реализуется, таким образом, за счет собственного поглощения оксида титана(IV) с последующей безызлучательной передачей энергии на нижний

увлажненных образцов в свете ксеноновой лампы наблюдается визуально, несмотря на низкую концентрацию комплекса в носителе. Отсутствие тушения люминесценции очевидно связано с завершенностью координационного окружения Eu^{3+} крупными лигандами, экранирующими его от молекул воды. Что касается вызываемого адсорбцией усиления люминесценции Eu^{3+} , 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/p_0 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 5D_0 состояния Eu^{3+} в интеркаляте на уровне $\tau^* = 500 \mu\text{s}$ независимо от величины адсорбции. Обнаруженное постоянство τ^* позволяет считать, что основной причиной усиления люминесценции в результате конденсации воды в ПС является увеличение электронной заселенности возбужденного 5D_0 состояния, что служит дополнительным свидетельством принципиальной роли лигандов в определении особенностей поведения комплекса $\text{Eu(DBM)}_3\text{-phen}$ в пористом стекле.

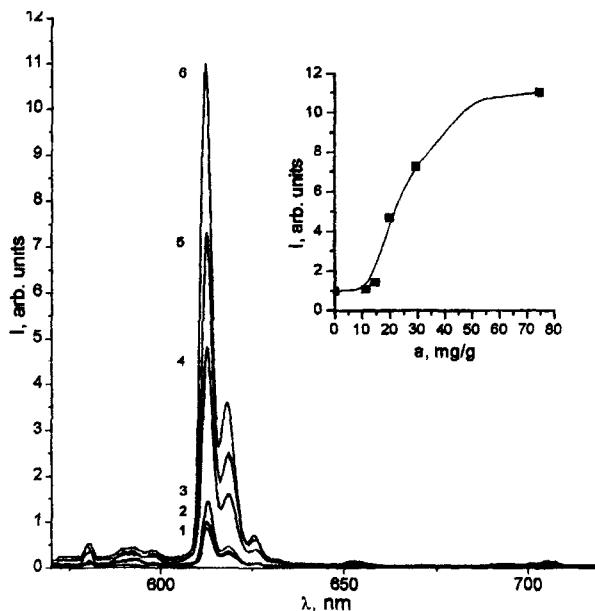


Рис. 7. Влияние относительной влажности (%) 0 (1), 10 (2), 20 (3), 50 (4), 80 (5), 95 (6) на спектры люминесценции системы $\text{Eu(DBM)}_3\text{-phen/PS}$ и зависимость интенсивности полосы сверхчувствительного перехода от адсорбции воды.

Заслуживает внимания диаметрально различное влияние воды на люминесценцию $\text{Eu(DBM)}_3\text{-phen}$ в пористом стекле и перфторсульфоновой мемbrane. Основываясь на структуре комплексов (с.8), можно полагать, что дibenзоилметановые лиганды в наибольшей степени способны эффективно экранировать катион Eu^{3+} от молекул воды. При этом, однако, в поровом пространстве ПФС-мембранны 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.

Сравнение изотерм адсорбции воды пористым стеклом, модифицированным комплексами $\text{Eu(DBM)}_3\text{-phen}$ и $\text{Eu(TTA)}_3\text{-phen}$, дает отчетливое указание на меньшую степень гидрофобизации в последнем случае, что служит основанием для предположения о возможности тушения водой люминесценции комплекса с теноилтрифторацетоном. Действительно, уже в области низких давлений ($p/p_0 = 0.1$) интенсивность СЧ-полосы снижается почти вдвое; дальнейшее повышение влажности сопровождается снижением интенсивности на порядок от исходной величины. Очевидно, в данном случае координационная сфера европия оказывается проницаемой для молекул воды, присоединение которых к катиону вызывает тушение люминесценции. Подавление сенсибилизирующего действия лигандов в присутствии воды надежно подтверждается согласованным снижением интенсивности полос в спектрах возбуждения люминесценции. Тушение как превалирующий фактор отражается и на времени жизни возбужденного состояния: по мере повышения влажности значение τ^* снижается от 500 до 80 мкс, свидетельствуя об интенсивной передаче энергии возбуждения на молекулы воды. Характерно, что в случае капсулирования комплекса $\text{Eu(TTA)}_3\text{-phen}$ в ПФС-мемbrane конкуренция процессов активации и тушения определяла незначительное изменение интенсивности свечения в присутствии воды. Таким образом, именно в отсутствии стерических препятствий при размещении комплекса $\text{Eu(TTA)}_3\text{-phen}$ в пористом стекле лигандное окружение катиона не в состоянии обеспечить его надежную экранировку от молекул воды.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы следующие выводы:

1. Сопоставление спектроскопических и адсорбционных характеристик соединений европия(III), капсулированных в пористых носителях, позволяет судить об особенностях состояния интеркалятов и механизмах сенсибилизации и тушения люминесценции.

2. Взаимодействие хлорида европия(III) с ПФС-мембраной протекает по механизму ионного обмена Eu^{3+} на сульфогруппах при соблюдении мольного отношения $[\text{Eu}^{3+}]/[-\text{SO}_3^-] = 1/3$. Предварительная термическая обработка мембран, несмотря на сокращение порового пространства и обменной емкости по отношению к Eu^{3+} , приводит к усилению люминесценции закрепленных катионов.

3. Предложен способ капсулирования комплексов $\text{Eu}(\text{L})_3\text{-phen}$ путем ионообменного модифицирования ПФСМ катионами Eu^{3+} с последующим включением в их координационную сферу лигандов. Эффективная сенсибилизация люминесценции достигается за счет переноса энергии возбуждения лигандных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов на 5D_0 состояние европия(III).

4. Обнаружен эффект значительной активации люминесценции комплексных интеркалятов во влажной среде; причинами усиления свечения являются экранировка Eu^{3+} лигандами и поляризующее действием на них воды.

5. Размерно-зависимым свойством является высокая яркость свечения наночастиц EuCl_3 в ПС. Увеличение содержания интеркалята сопровождается накоплением равномерно распределенных кластеров; в дальнейшем доминирует тенденция к их агрегации, определяющая концентрационное тушение люминесценции.

6. Установлено существенное (до 40%) повышение адсорбции воды в области низких и умеренных давлений в результате модифицирования пористого стекла сверхмалыми ~ 1.5 мкмоль/г количествами EuCl_3 .

7. 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. Увеличение содержания TiO_2 обеспечивает экранировку центров свечения, в значительной степени снижающую тушение люминесценции адсорбированной водой.

8. Установлено влияние носителей на состояние и оптические свойства капсулированных комплексных соединений европия(III). Различное поведение интеркалятов является следствием особенностей их состояния - свободного в пористом стекле и пространственно-затрудненного в перфторсульфоновой мемbrane.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. А.А.Петушкив, С.М.Шилов, М.В.Пузык, В.Н.Пак. Адсорбционные и люминесцентные свойства наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле // Физика и химия стекла. 2004. Т.30. № 4. С. 452 – 457 (0.375/0.09 п.л.).
2. А.А.Петушкив, С.М.Шилов, В.Н.Пак. Размерные особенности люминесценции наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле // Письма в Журнал технической физики. 2004. Т. 30. № 21. С. 15 – 20 (0.375/0.125 п.л.).
3. A.A.Petushkov, S.M.Shilov and V.N. Pak. Ion exchange and luminescence of Eu^{3+} in Nafion membranes. // Journal of Luminescence. 2006. V. 116, № 1-2. P. 127-131 (0.313/0.104 п.л.).
4. А.А.Петушкив, С.М.Шилов, М.В.Пузык, В.Н.Пак. Активация водой фотолюминесценции β -дикетонатного комплекса европия(III) в пористом стекле. // Письма в Журнал технической физики. 2006. Т. 32. № 9. С. 65 – 70 (0.375/0.09 п.л.).
5. А.А.Петушкив, С.М.Шилов, В.Н.Пак. Особенности тушения люминесценции наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле» // Сборник материалов 4-й Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». С-Петербург. 2004. С. 267-268 (0.125/0.041 п.л.).
6. A.A.Petushkov, S.M.Shilov, V.N. Pak. Luminescence of europium(III) chloride nanoparticles confined in porous glass. // Book of Abstracts. International Conference «Nanoparticles, Nanostructures & Nanocompounds», S.-Petersburg. 2004. P. 166. (0.063/0.021 п.л.).
7. А.А.Петушкив, С.М.Шилов. Люминесценция европия(III) в наночастицах $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ в пористом стекле". // Сборник материалов XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Кишинев. 2005. С. 458-459 (0.125/0.063 п.л.).

2006 A
15132

№ 15132

Подписано в печать 21.04.2006

Объем: 1,0 п. л. Тираж 100 экз. Заказ № 957

Отпечатано в типографии ООО «КОПИ-Р», С-Пб, пер. Грибцова 6б
Лицензия ПЛД № 69-338 от 12.02.99г.