

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына

На правах рукописи

Чеброва Анастасия Юрьевна

**СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ $\text{Eu}(\text{fod})_3$, ВВЕДЕННЫХ
В ПРОЗРАЧНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ ЧЕРЕЗ РАСТВОР
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына
Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Рыбалтовский Алексей Ольгердович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Смирнов Валерий Алексеевич

доктор химических наук,
профессор
Леменовский Дмитрий Анатольевич

Ведущая организация: Институт проблем лазерных и
информационных технологий РАН,
Россия, 140700, Московская область,
г. Шатура, ул. Святоозерская 1.

Защита состоится " 04 " июня 2008 г. в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, НИИЯФ МГУ, 19 корпус, ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М. В. Ломоносова и научной библиотеке НИИЯФ МГУ.

Автореферат разослан " 28 " апреля 2008 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 501.001.45 при МГУ имени М. В. Ломоносова
кандидат физико-математических наук

Вохник О. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Работа направлена на решение одной из важнейших задач, связанной с получением легированных полимерных материалов, и разработкой метода управления их оптическими свойствами. Актуальность создания прозрачных материалов, легированных металлоорганическими соединениями (МОС) обусловлена появлением у них уникальных физико-химических свойств, которые могут найти применение в медицине, сенсорной технике и оптоэлектронике. Экологичность, наличие ряда преимуществ по сравнению с методом жидкостной пропитки диэлектриков МОС, а также эффективность и простота метода пропитки в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO₂) (по-другому, метод СК импрегнации), определили интерес к использованию именно этой технологии для введения МОС в матрицы.

Известно, что комплекс Eu(fod)₃ (fod – 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандионат) обладает фотолюминесценцией (ФЛ) ионов Eu³⁺ в видимом диапазоне, ее накачка осуществляется через широкие полосы органической составляющей комплекса, расположенные в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне, а интенсивность этой ФЛ зависит от температуры. Подобные спектральные характеристики оказываются перспективными и удобными с прикладной точки зрения. Поскольку в литературе отсутствовали данные о спектроскопических особенностях полимеров, легированных молекулами Eu(fod)₃ методом СК импрегнации, то актуальной оказывается задача изучения этих материалов, а также исследования влияния метода внедрения МОС и различных внешних воздействий на оптические свойства полученных материалов.

Цель работы. Целью работы является изучение спектроскопических особенностей молекул Eu(fod)₃, легированных в различные прозрачные диэлектрики с помощью их пропитки в СК CO₂, и влияния на них таких внешних воздействий, как УФ облучение, изменение температуры в диапазоне 20-90 °С и условий хранения (влажности и температуры окружающей среды). Для достижения поставленной задачи требовалось:

- исследовать спектры поглощения, ФЛ и ее возбуждения в поликристаллическом (ПК) порошке Eu(fod)₃, растворах этанола и СК CO₂ с Eu(fod)₃ и диэлектриках (полиметилметакрилате (ПММА), полидиметилсилоксане (ПДМС), сшитом олигоуретанметакрилате (ОУМ), полипропилене (ПП), а также пористом стекле Vycor), легированных Eu(fod)₃ методом пропитки в СК CO₂;
- изучить воздействие УФ излучения на деградацию спектров поглощения и ФЛ при облучении исследуемых образцов с помощью УФ светодиода ($\lambda_{\text{изл}} = 380 \text{ нм}$) Eu(fod)₃;
- рассмотреть влияние атмосферы, в частности, влажности и температуры среды на спектральные характеристики легированных образцов;
- исследовать влияние температуры на обратимое изменение интенсивности ФЛ ионов Eu³⁺ в диапазоне температур 20-90 °С.

Научная новизна работы. Впервые исследуются спектроскопические особенности полимеров, легированных молекулами Eu(fod)₃ методом пропитки готовых образцов через раствор СК CO₂. Получены данные о влиянии УФ излучения, температуры и влажности на спектральные характеристики диэлектриков,

легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$, и предложены модели механизмов этих воздействий. Получены экспериментальные данные о влиянии матрицы на спектры ФЛ ионов Eu^{3+} комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и их температурную чувствительность в диапазоне 20-90 °С. На основе этих особенностей предложен вариант использования ПП (как чувствительной матрицы) и ОУМ (как матрицы, имеющей собственную, малозависимую от температуры ФЛ, которую можно использовать в качестве опорного сигнала), легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$, для создания температурного датчика для медицинских целей.

Практическая значимость. Материалы, обладающие люминесцентными характеристиками в «красной» области спектра, находят широкое применение в оптоэлектронике в качестве оптических усилителей и генераторов, микроэлектромеханических устройств, устройств трехмерной памяти, а также в сенсорной технике в виде люминесцентных датчиков и дозиметров в химических и биомедицинских исследованиях. Особенно интересной кажется возможность использования термочувствительности ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) в легированных молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$ пленках диэлектриков при создании датчиков температуры в диапазоне 20-90 °С для медицинских целей. Создание таких материалов дешевым, эффективным и экологически чистым способом, таким как пропитка в СК CO_2 , имеет достаточно высокую практическую ценность.

Защищаемые положения.

1. Установлена эффективность модификации оптических свойств диэлектриков молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$ методом пропитки в сверхкритическом диоксиде углерода, определено влияние матрицы на полученные в результате спектроскопические характеристики комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

2. Представлена модель фоторазрушения молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в диэлектриках под действием УФ облучения, согласно которой объяснены наблюдаемые изменения кинетики спада ФЛ в зависимости от способа возбуждения, температуры и концентрации примеси.

3. Предложен механизм, позволяющий объяснить изменения формы полос ФЛ и поглощения образцов, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$, за счет встраивания молекул воды, попадающих из окружающей среды, в первую координационную сферу Eu^{3+} . Кроме того, предложен механизм деградации спектров ФЛ и поглощения в результате диффузии молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ из матрицы, интенсивность которой увеличивается с температурой образца.

4. Установлено наличие обратимого изменения интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$ под действием температуры в диапазоне от 20 до 90 °С и предложены варианты использования этого свойства в ПП и ОУМ для создания температурного датчика.

Достоверность результатов обеспечивается проработкой методик и тщательностью спектральных измерений, которые проводились на современной и качественной аппаратуре, а также многократностью проведения экспериментов и отсутствием противоречий между полученными результатами и результатами других исследовательских групп, приведенными в цитируемой литературе.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: ВНКСФ-10, Москва, 2004 г.; Ломоносов-2005, Москва; XXIII съезд по спектроскопии, Звенигород, 2005 г.; «Новые

информационные технологии в медицине, биологии, фармакологии и экологии», Гурзуф, 2005 и 2006 гг.; «Оптика – 2005» и «Оптика – 2007», Санкт-Петербург.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех содержательных глав, заключения и списка литературы из 166 наименований. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 47 рисунков и 11 таблиц.

Личный вклад. Все изложенные в диссертации результаты получены лично Чебровой А. Ю. или при определяющем вкладе с ее стороны.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы, задачи, решение которых позволяет достичь цели, новизна полученных результатов и их практическая значимость.

Первая глава. Обзор литературы

Литературный обзор посвящен спектроскопическим особенностям β -дикетонатов редкоземельных ионов (РЗИ), находящихся в различных матрицах, и влиянию на них внешних воздействий, таких как процесс СК импрегнации, УФ излучение и повышение температуры. Обсуждаются механизмы переноса энергии в комплексах β -дикетонатов РЗИ в первой координационной сфере ионов и влияния на них окружения, в котором оказывается МОС. Представлены данные об особенностях и преимуществах метода пропитки материалов с помощью СК CO_2 . Рассмотрены основные фотохимических реакции и их спектральные проявления, которые встречаются в литературе для β -дикетонатов РЗИ под действием УФ излучения. Дан обзор возможных механизмов релаксации энергии с уровня $^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} в β -дикетонатах Eu^{3+} при повышении температуры, в результате чего наблюдается изменение интенсивности и времени жизни ФЛ ионов Eu^{3+} .

Вторая глава. Методика проведения эксперимента

Обсуждаются исследуемые материалы (МОС, растворители и матрицы), методы их синтеза (пропитка в СК CO_2), проведения измерений и анализа данных.

Материалы

В работе исследовался β -дикетонат Eu^{3+} : $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (fod – 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандионат) (Aldrich, США). Общая структурная формула представлена на рис.1, где $\text{R}_1=(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{R}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Для сравнения оптических характеристик в некоторых случаях использовались другие β -дикетонаты Eu^{3+} , имеющие такую же общую структурную формулу.

В качестве растворителей использовался этанол (96 %) и CO_2 марки ОСЧ, ГОСТ 8050-85 (CO_2 – 99,998%, O_2 – 0,0002%, H_2O – 0,001%). В качестве легируемых диэлектриков были выбраны: пористое стекло Vycor марки Porous Vycor (Bioanalytical Systems

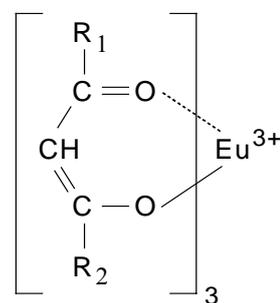


Рис. 1. Общая структурная формула исследуемых β -дикетонатов, где R_1 и R_2 – концевые группы атомов

Inc., США, средний размер пор $\sim 45 \text{ \AA}$), ПММА (Германия) и ПДМС (Италия) взяты в готовом виде; ПП (Aldrich, США) и ОУМ (ИХФ РАН) получены путем литьевого прессования исходных материалов в ИХФ РАН.

Описание экспериментальных установок и оборудования

Для проведения процесса импрегнации диэлектриков методом их пропитки в СК CO_2 использовался лабораторный комплекс, основные элементы которого представлены на схеме (рис. 2). Конструкция позволяла проводить эксперименты с участием СК среды при давлении до 300 атм и температуре до $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

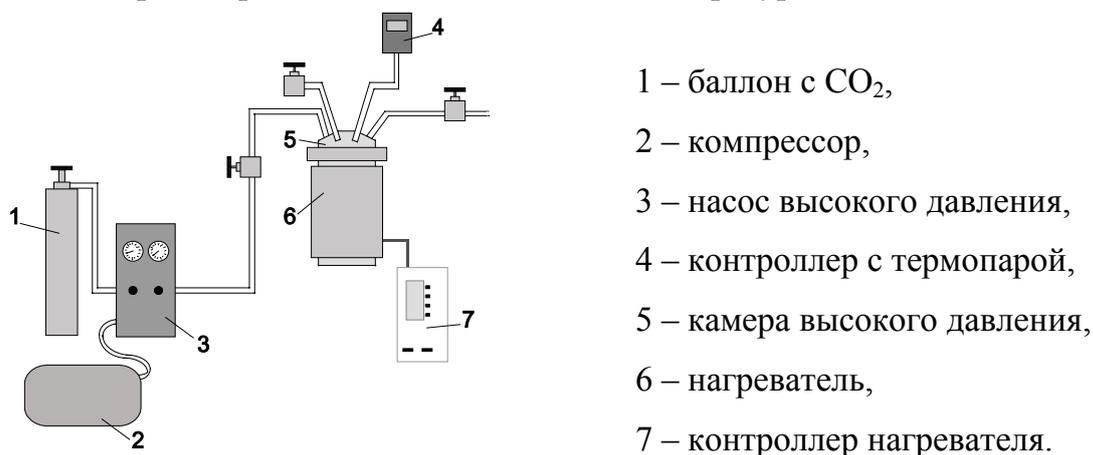


Рис. 2. Схема установки для СК импрегнации

Поликристаллы исследуемых веществ и легируемые матрицы помещались в камеру высокого давления (объем камеры составлял 7 см^3), заполняли ее CO_2 , затем постепенно доводили температуру и давление до специально подобранных величин ($T = 50$ или $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 130$ или 250 атм), выше критических. При этих условиях образцы выдерживали определенное время (30, 60 или 120 мин), затем камеру охлаждали до комнатной температуры и постепенно сбрасывали давление (5-30 мин).

Для проведения спектроскопических исследований в атмосфере СК CO_2 применялась специально сконструированная цилиндрическая камера, в торцах которой имелось два окна, выполненных из плавленого кварца. Во внутреннем объеме камеры, не превышающем 1 см^3 , можно поддерживать давление газа до 100 атм и температуру до $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Это позволило получить раствор двуокиси углерода, содержащий данный МОС, в сверхкритическом состоянии. После получения раствора камера помещалась в рабочий отсек спектрофотометра «Spectord M40», на котором затем производились измерения спектров поглощения.

Для получения спектров поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ исследуемых образцов, кроме СК растворов, использовался спектральный автоматизированный комплекс, созданный на базе монохроматоров МДР-6 (спектральное разрешение $0,2\text{-}0,3 \text{ нм}$) и МДР-12 (спектральное разрешение $13,6 \text{ нм}$), включающий в себя четыре источника света: дейтериевые лампы ДДС-30 и ЛДД-400, лампу накаливания и УФ светодиод NSHU590 (Nichia Corporation, Япония, $\lambda_{\text{макс}} = 380 \text{ нм}$, полуширина $0,1 \text{ эВ}$, плотность мощности в месте нахождения образца $0,1 \text{ Вт/см}^2$), а также приемник излучения – фотоумножитель ФЭУ-100. Измерение интенсивности излучения производилось через специальный интерфейс в автоматическом режиме с помощью компьютера. Эта установка использовалась также при исследовании фотохимических

процессов в образцах. Для этого в качестве источника облучения использовался УФ светодиод NSHU590.

Для исследования кинетик затухания фотолюминесценции в качестве импульсного источника возбуждения использовался азотный лазер ИЛГИ-503 с длиной волны излучения 337,1 нм и максимальной длительностью импульса 10 нс. Система детектирования состояла из ФЭУ R-300 (Hamamatsu), предварительного усилителя, каналирующего излучение волоконного световода и набора цветных светофильтров. Регистрация кинетик осуществлялась с помощью цифрового запоминающего осциллографа Tektronix TDS1012.

Нагревательный элемент (фен) при изучении температурных зависимостей ФЛ ионов Eu^{3+} исследуемых образцов располагался таким образом, чтобы осуществлялся их равномерный обдув горячим воздухом. Рядом с исследуемым образцом помещалась термопара. Температура воздушного потока и образца контролировалась с помощью калорифера, управляемого пропорциональным интегрально-дифференциальным регулятором.

Исследование влияния окружающей среды проводилось посредством сравнения спектров поглощения и ФЛ, полученных до и после хранения исследуемых материалов, в частности ПП, легированного молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$, в различных условиях: 1) с относительной влажностью воздуха 28 %; 2) с относительной влажностью воздуха 100 %; 3) в воде, а также при разных температурах (+2 °С, +21 °С, +45 °С и +60 °С). Для создания условий хранения с повышенной влажностью использовался эксикатор, на дно которого наливалась вода. Относительная влажность при одинаковой температуре в эксикаторе и на воздухе составила 100 % и 28 % соответственно. При исследовании деградации полос поглощения лиганда и ФЛ ионов Eu^{3+} в водной среде, образцы ПП помещались в дистиллированную воду различной температуры. Температура воды поддерживалась с помощью нагревателя (печи), управляемого пропорциональным интегрально-дифференциальным регулятором.

Методы анализа данных

Оценка концентрации МОС в исследуемых матрицах. Для оценки концентраций МОС (n [см⁻³]) в диэлектриках, полученных в результате СК импрегнации, было найдено соотношение между концентрацией n и поглощением α_λ [см⁻¹] на длине волны λ для данного прекурсора: $n = A\alpha_\lambda$, где $A = \frac{kN_A}{\mu}$ – коэффициент пропорциональности для данного МОС, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, μ – молекулярная масса (для $\text{Eu}(\text{fod})_3$ $\mu = 1037,49$ г/моль). Значения A были получены для спиртовых растворов $\text{Eu}(\text{fod})_3$ – $A = 7,7 \cdot 10^{15}$ при $\lambda = 300$ нм. В случае, если не удастся полностью прописать полосу поглощения лиганда ввиду больших концентраций или сильного поглощения матрицы в этой области, можно использовать оценку (но с еще большим приближением), исходя из интенсивности длинноволнового крыла полосы π - π^* внутрелигандного перехода.

Разложение на гауссоиды. При исследовании природы центров окраски исследуемых образцов применялся аппарат анализа спектров с помощью их разложения на гауссоиды. Для спектров β -дикетонатов Eu^{3+} , как будет показано далее, разложение на отдельные составляющие является важной характеристикой.

Например, число компонент, дающих суммарную полосу ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), показывает количество типов окружения иона Eu^{3+} . Это связано с тем, что основной (${}^7\text{F}_0$) и возбужденный (${}^5\text{D}_0$) уровни ионов Eu^{3+} являются невырожденными, то есть одному типу окружения Eu^{3+} должна соответствовать одна полоса ФЛ. Разложение проводилось для спектров, представленных в энергетической или частотной шкале.

При анализе серии спектров поглощения, полученных в одинаковых условиях для конкретного образца (например, серия изменения спектров поглощения ПП, легированного $\text{Eu}(\text{fod})_3$, со временем при хранении пленок ПП в определенных условиях), проводилось одновременное разложение спектров на компоненты с одинаковыми параметрами. Все спектры поглощения, входящие в одну экспериментальную серию, в энергетической шкале раскладывались на гауссоиды с одинаковыми максимумами и полуширинами полос. Количество гауссоид в разложении варьировалось от одного до трех. Наилучшим признавалось разложение, удовлетворяющее максимальному количеству спектров в серии. Такой метод позволил выяснить, сколько разных центров окраски дают вклад в полосу поглощения лиганда и адекватно описывает все трансформации спектра во время эксперимента.

Расчет нефелоксетического сдвига полосы ФЛ перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ионов Eu^{3+} . Спектральный сдвиг, вызванный перекрытием электронных оболочек лигандов и $4f$ -оболочки РЗИ, носит название нефелоксетического сдвига. Экспериментально нефелоксетический сдвиг определяется соотношением $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, где ν – наблюдаемая частота максимума полосы ФЛ перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ иона Eu^{3+} , ν_0 – частота максимума ФЛ этого же перехода «свободного» иона Eu^{3+} . Обычно ν_0 берут равной 17374 см^{-1} , что соответствует максимуму полосы ФЛ перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ иона Eu^{3+} в газовой фазе. Теоретически нефелоксетический сдвиг можно определить уравнением

$$\nu - \nu_0 = n_1 \cdot \delta_1 + n_2 \cdot \delta_2 + \dots + n_j \cdot \delta_j,$$

где δ_j – нефелоксетический параметр для атома типа j , а n_j – число атомов типа j . Атом j – это атом, принадлежащий определенной химической группе (например, атом кислорода β -дикетоната, атом кислорода молекулы воды и др.) и образующий химическую связь с ионом Eu^{3+} . Нефелоксетические параметры для теоретического расчета были взяты из работы [Frey S.T., Horrocks W.D. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V.229. P.383-390].

Расчет времени жизни люминесценции уровня ${}^5\text{D}_0$ и энергии активации. Для получения величины времени жизни ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 337,1 \text{ нм}$) ${}^5\text{D}_0$ уровня ионов Eu^{3+} в исследуемых образцах кинетика затухания ФЛ аппроксимировалась экспоненциальной зависимостью $I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\tau/t)$, где $I(\lambda)$ – интенсивность излучения в момент времени t , наблюдаемая на длине волны λ , $I_0(\lambda)$ – интенсивность излучения в начальный момент времени, τ – время жизни люминесценции.

Для получения величины энергии активации при анализе изменения времен жизни ФЛ ${}^5\text{D}_0$ уровня ионов Eu^{3+} , полученных для легированных образцов в интервале температур от $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $90 \text{ }^\circ\text{C}$, применялась феноменологическая модель Мотта, в которой скорость безызлучательных переходов равна:

$$1/\tau = A \cdot \exp(-E_A/kT),$$

где A – эмпирическая константа, E_A – энергия активации, определяющая разницу энергии между основным колебательным состоянием 5D_0 и точкой пересечения с параболой, определяющей высоту энергетического термального барьера, необходимого для перехода.

Третья глава. Оптическая спектроскопия комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$

Представлены подробные спектроскопические исследования комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$, находящегося в различном окружении: чистый ПК порошок $\text{Eu}(\text{fod})_3$, его спиртовой раствор, а также $\text{Eu}(\text{fod})_3$, легированный в матрицы (полимеры и пористое стекло Vycor) с помощью СК CO_2 . В некоторых случаях он сравнивается с другими β -дикетонатами. В результате этих исследований была установлена природа центров окраски, особенности первой координационной сферы ионов Eu^{3+} в молекуле $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и влияния на нее второй координационной сферы, а также определен круг перспективных полимеров для дальнейшего их использования при создании прикладных устройств.

Прежде всего, были получены спектры поглощения, ФЛ и ее возбуждения в спиртовых растворах $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Спектр поглощения спиртового раствора молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (10^{17} см^{-3}) состоял из широкой полосы в УФ диапазоне, принадлежащей π - π^* внутрилигандному переходу, а также слабых ($< 1 \text{ см}^{-1}$) узких полос в видимой части спектра, принадлежащих f - f переходам ионов Eu^{3+} , которые становились видны при больших концентрациях растворов (порядка 10^{20} см^{-3}). Также по наличию крыла поглощения, наблюдаемого при больших концентрациях (начиная от 10^{19} см^{-3}), была идентифицирована полоса переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), которая тянется вплоть до 600 нм. В спектре ФЛ спиртового раствора $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (10^{18} см^{-3}) при возбуждении в максимум полосы поглощения, $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$, наблюдались узкие полосы, соответствующие переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (где $j = 0..4$). Наиболее интенсивной среди всех была полоса ФЛ, соответствующая переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Полученные экспериментальные данные по спектрам ФЛ и ее возбуждения для исследуемых $\text{Eu}(\text{fod})_3$ подтвердили, что возбуждение ФЛ происходит через широкие полосы поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$), расположенные в УФ диапазоне длин волн, и резонансно переносится на уровни Eu^{3+} через триплетное состояние молекулы. Было отмечено, что форма полосы поглощения и возбуждения ФЛ имеет сложную структуру. При сравнении спектров спиртовых растворов $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с аналогичными спектрами спиртовых растворов $\text{Eu}(\text{tta})_3$ (tta – 1-теноил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион) и $\text{Eu}(\text{btfa})_3$ (btfa – 4,4,4-трифтор-1-фенилбутан-1,3-дион) отмечен сдвиг всех полос, соответствующих лиганду, в длинноволновую область относительно тех же полос в $\text{Eu}(\text{fod})_3$. В этих случаях обнаружены различия в шарковской структуре полосы ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), которая является очень чувствительной к окружению иона Eu^{3+} . В результате исследований спектров спиртовых растворов установлено, что подобные МОС действительно удобны для получения «красной» ФЛ, поскольку накачка ФЛ для этих комплексов не требует больших интенсивностей и точного попадания в узкие полосы РЗИ.

Были исследованы спектры ФЛ исходного ПК порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$. В результате обнаружено наличие двух составляющих в полосе ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3$, которым в полосе ФЛ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода ионов Eu^{3+} соответствовало две серии шарковского расщепления. Поскольку переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

является невырожденным, присутствие двух пиков указывает на наличие двух типов окружения иона Eu^{3+} . На основании рентгенографических исследований, проведенных сотрудниками Химического факультета МГУ, было установлено, что в порошке наиболее вероятными молекулярными центрами, которые могут отвечать за различные пики в полосе ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) в порошке $\text{Eu}(\text{fod})_3$, являются димеры, $\text{Eu}_2(\text{fod})_6$, и гидратированный тип молекул, $\text{Eu}(\text{fod})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (в этом случае молекулы воды входят в первую координационную сферу иона Eu^{3+}) с координационным числом 8. Также обсуждаются различные экспериментально полученные доказательства этой гипотезы.

На следующем этапе исследований были получены спектры поглощения СК раствора $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и $\text{Eu}(\text{tta})_3$. Анализ данных показал, что $\text{Eu}(\text{fod})_3$ лучше $\text{Eu}(\text{tta})_3$ растворяется в СК CO_2 при температурах раствора от 40 до 52 °С. Сравнение спектров поглощения $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в СК CO_2 и этаноле показало, что форма полосы поглощения лиганда молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в этих средах заметно отличалась. Видимо, при растворении порошка в первую координационную сферу Eu^{3+} могут внедряться молекулы растворителя, образуя модифицированные центры $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{R}_2$, где R – молекулы этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в спиртовом растворе или диоксида углерода (CO_2) в СК растворе. Таким образом, в разных средах наблюдается переигрывание интенсивностей компонент полосы поглощения, соответствующих различным центрам. Наиболее вероятно, что в спиртовом растворе присутствуют модифицированные центры $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{R}_2$, где R – молекулы этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и воды (H_2O), а в СК растворе – гидратированные центры $\text{Eu}(\text{fod})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, димеры $\text{Eu}_2(\text{fod})_6$ и центры с молекулами CO_2 во внутренней сфере $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Исследование спектров ПК порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и его растворов показывает, что первая координационная сфера Eu^{3+} комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$ легко перестраивается под действием молекул окружения.

Далее представлены исследования спектров поглощения, ФЛ и ее возбуждения диэлектриков, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$ методом их пропитки в СК CO_2 .

В результате пропитки различных диэлектриков β -дикетонатами Eu^{3+} в СК CO_2 были зафиксированы зависимости величины полученной концентрации прекурсора $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в матрице от основных параметров импрегнации: от времени, температуры импрегнации, массы помещаемого изначально в камеру порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Помимо этого обнаружена зависимость нормированной концентрации ($N_{\text{обр}}/m$, где $N_{\text{обр}}$ – концентрация молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в диэлектрике, m – масса порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$, помещаемого в камеру для импрегнации) от типа матрицы. Было установлено, что чем больше поры и свободный объем в диэлектрике, тем больше величина $N_{\text{обр}}/m$ при пропитке в растворе СК CO_2 . Были выбраны оптимальные параметры импрегнации для пропитки диэлектриков молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$, подходящие для всех матриц: $t = 30$ мин, $P = 215$ атм, $T = 80$ °С. Далее в работе при упоминании материалов, легированных МОС, будут иметься ввиду образцы, легированные методом пропитки в СК CO_2 .

Для легированных диэлектриков были получены спектры поглощения, ФЛ и ее возбуждения, представленные на рис. 3-5. Из рис. 3 видно, что положение максимума полосы поглощения лиганда немного сдвигается в зависимости от матрицы. Вероятно, причиной смещения максимума в разных матрицах является

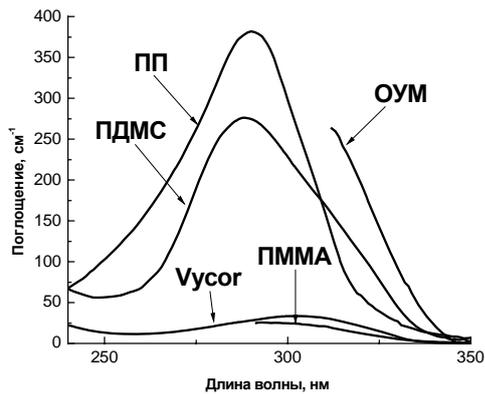


Рис. 3. Разностные спектры поглощения чистых и легированных молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$ диэлектриков.

перераспределение интенсивностей и положения полос, составляющих суммарную полосу поглощения. В спектрах возбуждения ФЛ (см. рис. 4) образцов более четко видна сложная структура полосы. Расчет нефелоксетических сдвигов полос ФЛ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ перехода ионов Eu^{3+} , а также анализ формы спектров поглощения лиганда, ФЛ ионов Eu^{3+} и ее возбуждения молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3$ указывает на присутствие различных центров в зависимости от матрицы. Предполагается, что в диэлектриках, также как и в растворах, возможно внедрение в первую координационную сферу иона Eu^{3+} различных химических групп, соответствующих материалу (например, свободные радикалы, концевые группы и элементы полимерной цепочки, различные примеси, такие как молекулы воды, которые могут находиться в междоузлиях решетки диэлектриков и др.). При этом из внутренней сферы, видимо, вытесняются присутствующие молекулы CO_2 или H_2O .

Возможно, что наблюдаемое изменение формы полосы ФЛ ионов Eu^{3+} (переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) в диэлектриках связано с перераспределением интенсивностей компонент, соответствующих разным штарковским сериям полос. Судя по всему, основной причиной различий формы полос ФЛ иона Eu^{3+} (переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) в разных матрицах является присутствие гидратированных центров (серия полос с максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм, см. главу 4). Присутствие молекул воды в первой координационной сфере ионов Eu^{3+} , вероятно, уменьшает влияние самой матрицы на комплекс $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и его ФЛ. Таким образом, по форме полосы ФЛ иона Eu^{3+} (переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) в диэлектриках, по интенсивности серии полос с $\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм, можно судить о степени влияния матрицы на комплекс $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

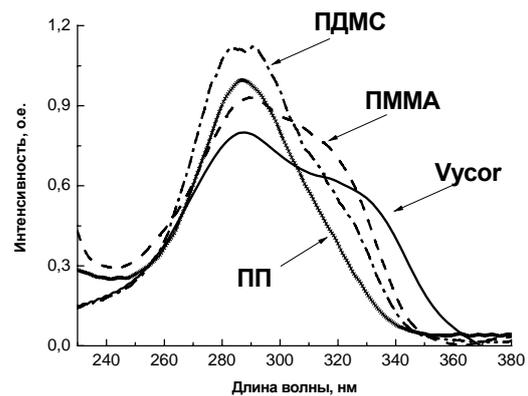


Рис. 4. Спектры возбуждения ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм) различных матриц, легированных молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

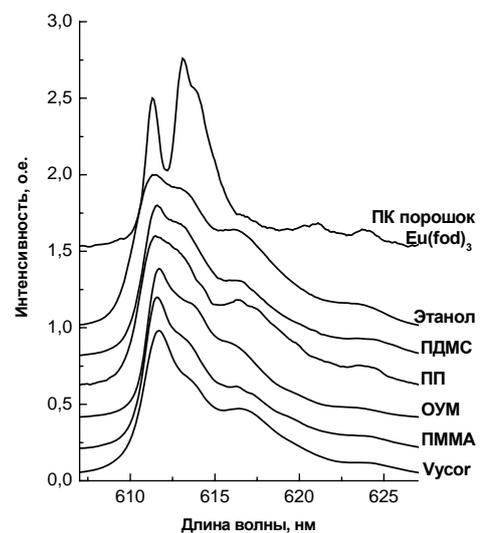


Рис. 5. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}}=300$ нм) ПК порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$, его спиртового раствора (10^{18}), а также различных матриц, легированных молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

В заключении главы 3 проведено сравнение некоторых свойств исследуемых диэлектриков, характеризующих их с прикладной точки зрения, таких как оптическая прозрачность, наличие структурных изменений при СК импрегнации, стойкость ФЛ примеси с течением времени и др. В результате было выбрано два полимера для дальнейших исследований чувствительности материалов к различным воздействиям, которые впоследствии предполагалось использовать в прикладных целях: ПП, как наиболее удовлетворительный по всем показателям, и ОУМ, обладающий собственной ФЛ, которую можно использовать в качестве опорного сигнала при создании температурного датчика.

Четвертая глава. Влияние различных воздействий на спектроскопические характеристики диэлектриков, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$ через СК CO_2

Представлены результаты исследования различных внешних воздействий: УФ облучения, температуры и влажности окружающей среды, – на характеристики спектров поглощения и ФЛ диэлектриков, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Исследование фоточувствительности комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в матрицах. В этом параграфе приводятся результаты исследования фотохимических процессов в полимерах, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$, иницированных воздействием УФ светодиода NSHU590 ($\lambda_{\text{макс}} = 380$ нм, полуширина 0,1 эВ, плотность мощности в месте нахождения образца 0,1 Вт/см²), который является удобным источником возбуждения ФЛ в данных материалах. Предполагается, что в этом случае излучение попадает не только в край полосы поглощения, но и в полосу ПЗЛМ. Прежде всего, изучается фоточувствительность полосы поглощения молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ($S_0 \rightarrow S_1$ переход) под воздействием излучения УФ светодиода в ПП и ОУМ, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$. В обоих случаях наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения лиганда, что свидетельствует о том, что в результате фотохимических реакций в данных образцах наблюдается распад молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Далее исследуется кинетика изменения интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) при облучении УФ светодиодом в ПП и ОУМ с различной концентрацией молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и при разных температурах. Для обеих матриц наблюдается двухстадийная кинетика спада ФЛ, включающая в себя «быструю» (τ_1) и «медленную» (τ_2) компоненты. Обе стадии спада для полимеров имеют характерные времена τ_1 и τ_2 , которые зависят от концентрации примеси и практически не зависят от типа матрицы (см. табл. 1).

Опираясь на данные, полученные в этой работе, а также ранее полученные в нашей лаборатории (эти результаты будут помечаться «*») и представленные в [Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О. и др. // Квантовая электроника. 2006. Т.36, №8. С.791-796.], были выявлены основные закономерности падения интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} :

1) при возбуждении в максимум синглетной полосы поглощения ($S_0 \rightarrow S_1$ переход), которое проводилось с помощью ртутной лампы* ДРШ-500 (суммарное излучение двух соседних линий 312,6 и 313,2 нм, плотность мощности 0,1 Вт/см²), проявляется одностадийная кинетика распада ФЛ, а при возбуждении в полосу ПЗЛМ с помощью УФ светодиода и Ag-лазера* (суммарное излучение двух линий 351,1 и 363,8 нм, плотность мощности 1,5 Вт/см² или 8 Вт/см²) – двухстадийная кинетика;

Табл. 1. Данные по зависимостям времен падения интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{набл}} = 611,6$ нм) при облучении УФ светодионом для ПП и ОУМ с разной концентрацией $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и при различной температуре.

Матрица, легированная $\text{Eu}(\text{fod})_3$	$N \cdot 10^{18}, \text{см}^{-3}$	T, °C	Этап облучения	$\tau_1, \text{мин}$	$\tau_2, \text{мин}$
ОУМ	3.1	20	I	0.75	33.7
			II	0.22	46.3
ОУМ	6.2	20	I	1.1	78
ПП	2.7	20	I	0.53	32.6
			II	0.48	41.9
ПП	2	20	I	0.15	18.5
ПП	0.7	20	I	-	5.7
ПП	1.6	20	I	0.77	21.0
ПП	1.6	60	I	0.81	15.7
ПП	1.6	70	I	2.23	13.3

2) при облучении УФ светодионом наблюдается эффект частичной обратимости интенсивности ФЛ (обнаружен при повторном облучении одного и того же образца – I и II этапы облучения), при этом с увеличением времени облучения или мощности* облучения этот эффект пропадает;

3) рост концентрации легирующей примеси приводит к замедлению кинетики распада молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$;

4) с ростом температуры наблюдается с одной стороны уменьшение времени спада «медленной» составляющей, а с другой – рост времени спада «быстрой» составляющей кинетических кривых изменения интенсивности ФЛ.

На основании этих результатов предлагается модель фотохимических процессов под действием УФ облучения. Согласно этой модели, при возбуждении в полосу ПЗЛМ (крыло полосы поглощения в УФ диапазоне) происходит перераспределение зарядов между лигандом и редкоземельным ионом (молекула переходит в состояние пары комплексный ион – свободный радикал $[\text{Eu}(\text{fod})_2 \dots \text{fod}^{\cdot}]$). Данное превращение отвечает за «быстрый» спад ФЛ. Из этого состояния, которое является промежуточным (состояние В), система может релаксировать либо в исходное состояние А термическим путем (наблюдается эффект возврата интенсивности ФЛ после выключения источника излучения на время порядка 15 мин), либо перейти в более устойчивое состояние С, например, за счет перехода радикала с лиганда на молекулы (M^{\cdot}), которые составляют основу данной матрицы. Предложенная модель объясняет изменения в кинетике падения интенсивности ФЛ в зависимости от концентрации молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в матрице и при повышении температуры. С ростом концентрации под действием УФ облучения возрастает вероятность обратных рекомбинационных процессов, в которых участвуют комплексы $[\text{Eu}(\text{fod})_2 \dots \text{fod}]$ и M^{\cdot} , в результате чего восстанавливаются первоначальные молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3$. При нагреве облучаемых образцов, согласно предложенной модели, также должно наблюдаться увеличение вероятности обратных рекомбинационных процессов и, следовательно, замедление спада интенсивности ФЛ. Такая закономерность наблюдается для «быстрой» стадии распада. Для «медленной» наблюдается обратный эффект. Этот эффект может быть связан, во-

первых, с увеличением вероятности перехода радикала с лиганда на молекулы матрицы, и во-вторых, за счет уменьшения вероятности рекомбинационных процессов из-за обеднения образца молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в результате их диффузии в окружающую среду (об этом пойдет речь в следующем параграфе).

Необратимое влияние внешних условий среды на спектроскопические характеристики $\text{Eu}(\text{fod})_3$. В данном параграфе представлены основные результаты по исследованию влияния двух источников внешнего воздействия, а именно, влажности и температуры окружающей среды, на спектры поглощения и ФЛ ПП, легированного $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Было обнаружено, что на скорость падения интенсивности поглощения и ФЛ материалов, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$, влияют: тип матрицы (чем больше размер пор или величина свободного объема, тем интенсивнее деградация); толщина материала (чем толще пленка, тем скорость падения поглощения меньше); влажность окружающей среды; температура окружающей среды.

Для исследования влияния молекул воды, поступающих из внешней среды, на спектральные характеристики легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$ пленок ПП толщиной ≈ 100 мкм, проводились сравнительные измерения спектров поглощения и ФЛ образцов, находящихся при следующих условиях хранения: комнатные, с относительной влажностью 28 %; эксикатор, с относительной влажностью 100 % и водная среда. Во всех случаях температура среды хранения составляла 21 °С. Было обнаружено, что при хранении образцов в условиях с повышенным содержанием воды (влажность 100 % и водная среда) происходит заметное изменение формы полосы поглощения лиганда. А при хранении в комнатных условиях, где, как предполагается, концентрация молекул воды вокруг пленки ПП значительно меньше, наблюдается равномерная деградация полосы поглощения (без изменения формы). Аналогичная трансформация формы происходит и в спектрах ФЛ. Изменение спектров поглощения было проанализировано с помощью их одновременного разложение на компоненты с одинаковыми параметрами, который был описан во второй главе диссертации. Таким способом в ПП было обнаружено существование, по крайней мере, трех типов окружения ионов Eu^{3+} , соответствующих трем обнаруженным компонентам полосы поглощения лиганда. Предполагается, что компонента полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 310$ нм относится к гидратированному типу молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, а два других ($\lambda_{\text{макс}} = 270$ нм и 295 нм) – различным центрам, модифицированным матрицей $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{R}_2$ или молекулами диоксида углерода. Также было получено наглядное доказательство того, что изменение формы полосы связано с тем, что одни центры могут превращаться в другие (а точнее, «модифицированные» центры в гидратированные). Таким образом, в условиях повышенной концентрации молекул воды, последние проникают в поверхностный слой ПП и разрушают неустойчивую связь в лиганде, внедряясь в первую координационную сферу ионов Eu^{3+} . Затем процесс перехода модифицированных типов центров в гидратированные прекращается. Возможно, это связано с тем, что вода создает защитный барьер или с тем, что все наиболее слабые связи оказываются разрушены. Далее происходит общее уменьшение поглощающих центров, которое наблюдается при любых условиях хранения. Предполагается, что основной причиной уменьшения количества молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ является их выход с поверхности образца в окружающую среду.

По форме полос ФЛ видно, что в случае хранения ПП, легированного $\text{Eu}(\text{fod})_3$, в воде, происходит изменение штарковской структуры спектров, то есть, виден рост серии полос, приписываемых гидратированному типу центров с главным максимумом на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм.

В отличие от влажности, которая большее влияние оказывает на изменение формы спектров поглощения и ФЛ образцов ПП, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$, температура среды при их хранении оказывает заметное влияние на скорость процессов деградации интенсивности спектров. Причем, с повышением температуры больше всего скорость падения интенсивности поглощения увеличилась в условиях хранения на воздухе с относительной влажностью 28 %, а меньше всего в условиях хранения на воздухе с относительной влажностью 100 %. Подобные зависимости изменения спектров при повышении температуры могут быть связаны с увеличением: 1) скорости процессов диффузии молекул воды внутрь матрицы; 2) скорости процессов диффузии молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ к поверхности матрицы; 3) скорости испарения молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с поверхности матрицы при температурах выше 45 °С; 4) скорости протекания химических процессов, в результате которых происходит переход одних типов молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в другие за счет молекул воды, диффундирующих во внутрь образца.

В предложенную модель вписываются зависимости скорости изменения полос поглощения внутрелигандного перехода от толщины и вида матрицы образца, а также необратимые изменения ФЛ, которые наблюдались для ПК порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$ при нагревании до 80 °С и последующем охлаждении обратно до комнатной температуры. При увеличении толщины ПП все описанные механизмы замедляются, что связано с затруднением процессов проникновения молекул воды вглубь ПП пленок и выхода молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ из глубины ПП пленок. А большой размер пор матрицы облегчает те же самые процессы. При нагревании ПК порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$ до 80 °С с последующим охлаждением обратно до комнатной температуры наблюдается изменение формы полос ФЛ переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. В этом случае интенсивность ФЛ (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) обоих типов молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$, восстанавливается не полностью, причем наибольшей устойчивостью обладает полоса, отнесенная нами ранее к гидратированному центру ($\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм). Падение интенсивности ФЛ, в данном случае, может быть связано с тем, что часть молекул переходит в газообразное состояние при температурах выше 45 °С, часть преобразуется из димеров (полоса димеров сильнее разрушается после нагревания) в гидратированный или другие типы молекул (наблюдается уширение полосы ФЛ ионов Eu^{3+} перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$).

Влияние температуры на ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) в комплексе $\text{Eu}(\text{fod})_3$. В этом параграфе проводится исследование обратимого влияния температуры на ФЛ свойства комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в различных матрицах. Экспериментально установлено, что исходный ПК порошок $\text{Eu}(\text{fod})_3$, а также $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в различном окружении, обладают эффектом обратимого температурного тушения ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), что подтверждает имеющиеся литературные данные. В диапазоне температур 20-80 °С интенсивности двух пиков ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм) ионов Eu^{3+} для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ПК порошка, соответствующих димерам ($\lambda_{\text{макс}} = 611,6$ нм) и гидратированной форме ($\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм) молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$, падают

по-разному. Серия полос, отнесенных к гидратированному типу центров, падает быстрее. Изменение формы полосы ФЛ под действием температуры подтверждает предложенную в третьей главе гипотезу.

На рис. 6 представлены кривые зависимости интенсивности ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм, $\lambda_{\text{набл}} = 611,6$ нм) от температуры $I(T)$ для исходного ПК порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и различных диэлектриков, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Интересно отметить, что $I(T)$ для ПК порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и пористого стекла Vycor описывается экспоненциальным законом, а для всех легированных полимеров до 70°C наблюдается спад, который хорошо аппроксимируется линейной зависимостью. Факт присутствия линейной зависимости падения интенсивности ФЛ в полимерах может оказаться полезным при градуировке, если учитывать возможность дальнейшего использования этих материалов в качестве температурных датчиков. Среди полимеров, имеющих линейную зависимость $I(T)$ до 70°C , максимальное падение интенсивности ФЛ получено в ПДМС и ПП.

В МОС обратимое температурное тушение может быть вызвано различными механизмами переноса энергии, связанными как с уменьшением заселенности триплетного уровня T_1 лиганда, так и с обеднением уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} при увеличении температуры. В ПП, легированном $\text{Eu}(\text{fod})_3$, и ПК порошке $\text{Eu}(\text{fod})_3$ исследовались кинетики ФЛ ($\lambda = 337,1$ нм) уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} в диапазоне температур $20-90^\circ\text{C}$. На начальных стадиях кинетик ФЛ наблюдается участок с ее разгоранием. Разгорание ФЛ легко объясняется тем, что заселение излучательного уровня происходит с долгоживущего триплетного состояния молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3$. В исследуемом диапазоне температур от 20 до 90°C в ПП, легированном $\text{Eu}(\text{fod})_3$, скорость разгорания ФЛ практически не изменяется, а в ПК порошке $\text{Eu}(\text{fod})_3$ наблюдается ее рост. Время жизни ФЛ в обоих случаях считалось по конечным стадиям кинетик, стадиям затухания ФЛ.

В ПП, легированном $\text{Eu}(\text{fod})_3$, кривая температурной зависимости вероятности безызлучательных переходов с уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} в диапазоне $20-70^\circ\text{C}$ аппроксимировалась экспоненциальным уравнением. В результате, согласно модели Мотта (см. главу 2), в ПП, легированном $\text{Eu}(\text{fod})_3$, была посчитана энергия активации, которая составила $4221,5 \text{ см}^{-1}$. Оценив величины энергетических барьеров между уровнями, через которые возможно обеднение 5D_0 состояния, можно сделать вывод, что среди механизмов обеднения уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} в ПП с повышением температуры могут иметь место следующие: заселение уровней $f-f$ переходов ионов Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^5D_{1,2}$), триплетного уровня лиганда, перенос энергии на уровень ПЗЛМ, а также дезактивация ОН-осцилляторами. В ПК порошке $\text{Eu}(\text{fod})_3$ кривая изменения

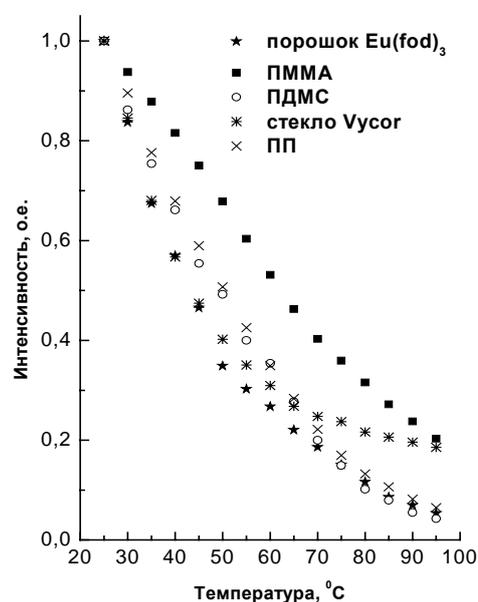


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) в порошке $\text{Eu}(\text{fod})_3$ и диэлектриках, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм, $\lambda_{\text{набл}} = 611,6$ нм).

вероятности безызлучательных переходов с уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} имела более сложный характер и не укладывалась в модель Мотта. Скорее всего, это связано с существованием нескольких различных механизмов тушения ФЛ ионов Eu^{3+} . Наличие в порошке $Eu(fod)_3$ температурозависимого разгорания ФЛ, возможно, указывает на присутствие «дополнительного» механизма тушения ФЛ, связанного с заселенностью триплетного возбужденного уровня лиганда.

Отличия температурных зависимостей падения ФЛ, наблюдаемые в диэлектриках и ПК порошке $Eu(fod)_3$, могут быть вызваны: 1) различной степенью влияния молекул воды (ОН-осцилляторов) в матрицах, 2) улучшением условий внутренней дезактивации за счет сближения электронных уровней возбужденного и невозбужденного состояний в результате деформации молекул при увеличении температуры. Концевые группы матрицы, встраиваясь в первую координационную сферу ионов Eu^{3+} , создают такие условия, когда молекула $Eu(fod)_3$ уже не может сама по себе менять конфигурацию, то есть деформироваться со сближением уровней возбужденных и невозбужденных состояний. «Жесткая» матрица с помощью своих групп, встроенных в молекулу, ограничивает вероятность таких деформаций. Причем, эти два механизма оказываются взаимосвязанными, поскольку внедрение химических групп, принадлежащих решетке матрицы, будет вытеснять молекул воды из внутренней сферы иона Eu^{3+} и тем самым уменьшать влияние ОН-осцилляторов, а следовательно уменьшать тушение ФЛ ионов Eu^{3+} .

Отмечается связь шарковской структуры спектра ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) (Рис. 5) в полимерах, легированных $Eu(fod)_3$ с чувствительностью ФЛ к изменению температуры (Рис. 6). Оказывается, что, чем интенсивнее шарковская серия полос ФЛ с максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм, приписываемая гидратированным центрам, тем сильнее интенсивность ФЛ ($\lambda_{\text{набл}} = 611,6$) падает при увеличении температуры от 20 до 90 °С. С другой стороны, как отмечалось в третьей главе, форму полосы ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) можно связать со степенью влияния матрицы на комплекс $Eu(fod)_3$. Максимальное влияние среди полимеров на окружение ионов Eu^{3+} наблюдается в ПММА. Это совпадает с тем, что для ПММА отмечается наименьшая чувствительность ФЛ к изменению температуры. Исключением из этого правила является образец пористого стекла Vycor, легированный $Eu(fod)_3$. В этом случае наблюдается кинетика падения интенсивности ФЛ, больше похожая на кинетику, полученную для порошка $Eu(fod)_3$.

В итоге обсуждается возможность использования свойства обратимого изменения интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) комплекса $Eu(fod)_3$ введенного в ПП и ОУМ в прикладных целях. Показано, что, основываясь на линейной зависимости изменения интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) комплекса $Eu(fod)_3$ от температуры в ПП и ОУМ в диапазоне от 25 до 70 °С, возможно создать датчик температуры для медицинских целей. Обнаружено, что материал для создания датчика на основе ПП, легированного $Eu(fod)_3$ и салицилатом натрия, значительно превышает по чувствительности материал, созданный на основе ОУМ с $Eu(fod)_3$. С другой стороны, ОУМ обладает собственным люминесцентным источником опорного сигнала. Полученные результаты относительного изменения интенсивностей ФЛ для двух вариантов датчиков показаны на рис. 7, 8.

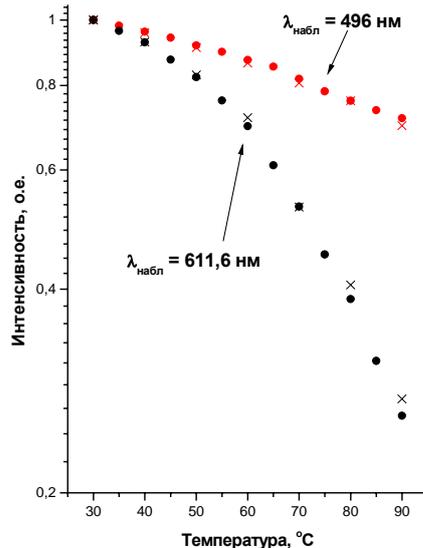
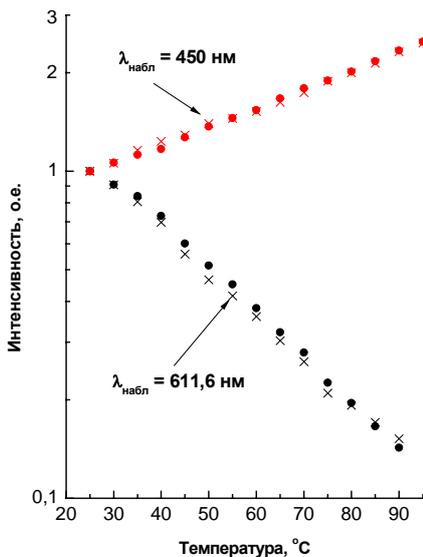


Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{набл}} = 611,6$ нм) и ФЛ салицилата натрия ($\lambda_{\text{набл}} = 450$ нм) в ПП.

Рис. 8. Температурная зависимость интенсивности ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{набл}} = 611,6$ нм) и собственной ФЛ ($\lambda_{\text{набл}} = 496$ нм) в ОУМ.

В **заключении** изложены **основные результаты работы.**

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ:

1. Продемонстрирована возможность эффективной модификации оптических свойств прозрачных диэлектриков, а именно: полиметилметакрилата (ПММА), полидиметилсилоксана (ПДМС), сшитого олигоуретанметакрилата (ОУМ), полипропилена (ПП), а также пористого стекла Vycor, с помощью их пропитки в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2), содержащем молекулы $\text{Eu}(\text{fod})_3$.
2. Изучены спектроскопические характеристики комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$, находящегося в различных матрицах (поликристаллического порошка $\text{Eu}(\text{fod})_3$, его растворов в этаноле и СК CO_2 , а также диэлектриков, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$). Предполагается, что, в зависимости от окружения, образуются центры $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{R}_2$ (где R – концевые группы полимерных цепей, радикалы, примесные молекулы, в том числе молекулы воды и диоксида углерода), что отражается на форме полос поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов.
3. Предложена модель фоторазрушения молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в диэлектриках под действием УФ облучения. В рамках модели объяснены наблюдаемые изменения кинетики распада ФЛ ионов Eu^{3+} в зависимости от способа возбуждения, от температуры и концентрации примеси.
4. Обнаружено влияние влажности и температуры среды на изменение формы, интенсивности полос ФЛ ионов Eu^{3+} и поглощения $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в исследуемых образцах. Предполагается, что на форму полос оказывают влияние молекулы воды из окружающей среды, которые встраиваются в первую координационную сферу Eu^{3+} , а на уменьшение интенсивности – процесс диффузии молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ из матрицы, которая увеличивается с температурой образца.
5. Установлено наличие обратимой деградации интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) под действием температуры в диапазоне от 20 до 90 °С в образцах, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Обнаружено, что в полимерах в диапазоне от 20 до 70 °С зависимость изменения интенсивности ФЛ от температуры носит линейный характер. Основываясь на этом свойстве материалов, предлагается создать неинвазивный и высокочувствительный датчик температуры для

медицинских целей с использованием в качестве исходных материалов ПП и ОУМ.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. *Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Рыбалтовский А.О.* Спектроскопические исследования молекул $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в пористых стеклах и полимерах // Сборник тезисов Десятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-10). Москва, 2004. Ч.1. С.630-631.
2. *Тараева А.Ю.* Температурная чувствительность интенсивности люминесценции $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в пористых полимерах // Сборник тезисов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам, секция «Физика» (Ломоносов-2005). Москва, 2005. Т.1. С.141-142.
3. *Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н.* Оптическая спектроскопия комплекса $\text{Eu}(\text{fod})_3$, импрегнированного в свободный объем нанопористого стекла и полиметилметакрилата с помощью сверхкритической двуокиси углерода // Оптика и спектроскопия. 2005. Т.98, №4. С.616-620.
4. *Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю., Баграташвили В.Н., Цыпина С.И.* Термочувствительные оптические полимеры, легированные β -дикетонатами европия // Материалы XIII Международной конференции «Новые информационные технологии в медицине, биологии, фармакологии и экологии». Приложение к журналу «Открытое образование». Гурзуф, 2005. С.144-146.
5. *Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю.* Модификация оптических свойств полимеров методом сверхкритической импрегнации // Тезисы докладов XXIII съезда по спектроскопии, Звенигород, 2005. С.206-207.
6. *Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О.* Спектроскопические особенности полимерных материалов, легированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с помощью сверхкритического CO_2 // Сборник трудов IV Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2005». Санкт-Петербург, 2005. С.210-211.
7. *Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю.* Температурное тушение фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в комплексе $\text{Eu}(\text{fod})_3$ // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т.73, №3. С.315-319.
8. *Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О.* Влияние внешних воздействий на изменение спектральных характеристик некоторых полимерных материалов, легированных хелатами европия // Материалы XIV Международной конференции «Новые информационные технологии в медицине, биологии, фармакологии и экологии». Приложение к журналу «Открытое образование». Гурзуф, 2006. Т.1. С.128-130.
9. *Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О.* Воздействие внешней среды на спектральные характеристики пленок полипропилена, легированного молекулами $\text{Eu}(\text{fod})_3$ // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т.74, № 1. С.42-47.
10. *Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Соловьева А.Б.* Фоточувствительность нанопористых стекол и полимеров, легированных β -дикетонатами Eu^{3+} // Сборник трудов V Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2007». Санкт-Петербург, 2007. С.389-390.
11. *Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н.* Оптические характеристики прозрачных полимеров, импрегнированных $\text{Eu}(\text{fod})_3$ с помощью сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т.3, №1. С.59-66.

Фамилия Тараева изменена на фамилию Чеброва в связи с замужеством.

Напечатано с готового оригинал-макета

Издательство ООО “МАКС Пресс”

Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

Подписано к печати 24.04.2008 г.

Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ 200.

Тел. 939-3890. Тел./Факс 939-3891.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.