

## Ультрабыстрая электронная спектроскопия 2-меркаптобензотиазолятов Eu, Gd, Tb и Yb

А.П. Пушкарев,<sup>a</sup> Т.В. Балашова,<sup>a</sup> К. Redeckas,<sup>b</sup> М. Vengris,<sup>b</sup> R. Augulis,<sup>b</sup> E. Songaila,<sup>b</sup> V. Gulbinas,<sup>b</sup> М.Н. Бочкарев<sup>a</sup>

*a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*

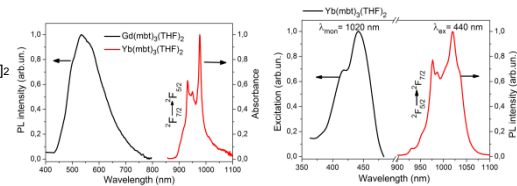
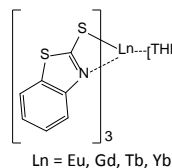
*b) Vilnius University, Department of Quantum Electronics, Laser Research Centre, Vilnius, Lithuania*

*в) Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania*

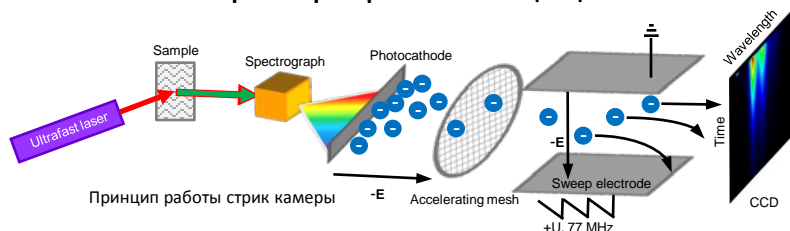
**Цель: обнаружение обратимого внутримолекулярного переноса электрона в 2-меркаптобензотиазолятах Eu и Yb оптическими методами.**

### Описание задачи и исследуемые объекты

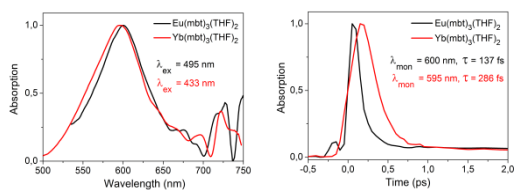
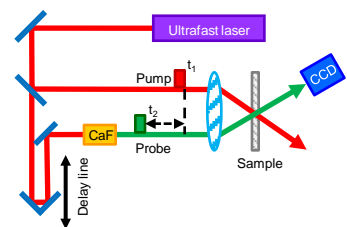
Передача энергии возбуждения с лиганда на ион Ln<sup>3+</sup> в комплексах лантаноидов, как правило, описывается традиционными механизмами Ферстера и Декстера. Оба механизма учитывают перекрытие спектров эмиссии лиганда и поглощения Ln<sup>3+</sup>, которое должно быть отлично от нуля в случае сенсibilизации металл-центрированной люминесценции. Однако, некоторые производные Yb показывают интенсивную эмиссию даже в случае нулевого спектрального перекрытия (V.A. Ilchev et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 11000), которую можно объяснить внутри-молекулярным обратимым переносом электрона с лиганда на металл (W.D. Horrocks et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 5972). Для изучения этого процесса были использованы методы ультрабыстрой спектроскопии.



### Ультрабыстрая фотолюминесценция



### Ультрабыстрая pump-probe спектроскопия



### Обсуждение результатов

По данным ультрабыстрой фотолюминесценции (ФЛ) тушение эмиссии <sup>1</sup>S<sub>1</sub> состояния Tb(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> происходит из-за взаимодействия лиганда с ионом металла по «синглетному» механизму Декстера. Свидетельством тому является более долгая флуоресценция комплекса Gd, где таких лиганд-металл взаимодействий быть не может, а тушение ФЛ связано с <sup>1</sup>S<sub>1</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1</sub> конверсией. Наиболее быстрая релаксация <sup>1</sup>S<sub>1</sub> состояния наблюдается для производных Eu и Yb. В случае Eu(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> <sup>1</sup>S<sub>1</sub> уровень опустошается за счет <sup>1</sup>S<sub>1</sub> → LMCT (состояние с переносом электронной плотности с лиганда на металл) безызлучательного перехода. Аналогичным образом релаксирует синглетное состояние Yb(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, но в ФЛ карте так же наблюдается более продолжительный сигнал <sup>3</sup>T<sub>1</sub> состояния. Появление этой полосы в спектре и ее кинетика обусловлены невозможностью взаимодействия <sup>3</sup>T<sub>1</sub> уровня лиганда с <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> уровнем Yb<sup>3+</sup> вследствие нулевого спектрального перекрытия и реализацией <sup>3</sup>T<sub>1</sub> → LMCT перехода. При исследовании соединений Eu и Yb обнаружено, что LMCT состояние не проявляет ФЛ и является основным источником заселения эмиссионного <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> уровня иттербия. Релаксация LMCT состояния в этих комплексах была изучена методом pump-probe спектроскопии: τ = 137 фс для Eu(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> и τ = 286 фс для Yb(mbt)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>. Мы предполагаем, что эти времена жизни LMCT уровней описывают скорость переноса электрона с лиганда на ионы Eu<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, соответственно. Необходимо отметить, что большая скорость перехода электрона с лиганда на Eu<sup>3+</sup> связана с большей вероятностью восстановления иона Eu<sup>3+</sup> до Eu<sup>2+</sup> (E<sub>p</sub> = -0.35 эВ), чем Yb<sup>3+</sup> до Yb<sup>2+</sup> (E<sub>p</sub> = -1.17 эВ).

**Благодарности:** РФФИ (№ 15-33-20296), Marie Curie Actions (PIRSES-GA-2013-612670).

**e-mail:** pushkarev@iomc.ras.ru

