

Введение В последнее время интенсивно исследуются материалы для органических светодиодов, оптических усилителей, световых панелей и источников света на основе композитов проводящих полимеров, допированных соединениями лантаноидов [1-2]. Использование композитов проводящих полимеров со светоизлучающими соединениями лантаноидов (европий, самарий, тербий) позволяет создавать гибкие органические световые панели с повышенной эффективностью электролюминесценции и низким энергопотреблением относительно известных источников света. Лантаноиды находят широкое применение в оптической промышленности, радиотехнике, медицине, химической технологии, производстве люминесцентных материалов, лазерной технике и т.д. [3-6]. Комплексные соединения лантаноидов, благодаря уникальности люминесцентных свойств, являются перспективными материалами для устройств отображения информации, гибких дисплеев, оптических усилителей и поляризованных источников света [7-8]. Ион самария, например, используется для определения лекарственных средств типа дифацинона [9], белков цистеинпротеаза 1, 3 и 6 [10], а также некоторых других белков (метод DELFIA)[11]. При использовании комплексов лантаноидов в качестве компонентов органических светодиодов (OLED) появляется возможность создавать источники света с монохроматическим излучением. Путем комбинирования ионов можно добиться любого цвета излучения, в том числе белого. Однако применение композитов на основе комплексных соединений лантаноидов с сопряженными полимерами в настоящее время ограничено низкой эффективностью люминесценции. Поэтому получение новых комплексов лантаноидов и изучение возможности их использования в качестве люминесцентных материалов является актуальной и практически важной задачей. Экспериментальная часть Спектры поглощения растворов PFO и $\text{Sm}(\text{CPDK5-Tio})_3\text{Bpy17-17}$ в толуоле были сняты на UV-Vis спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-35. Спектры люминесценции растворов и пленок с различным массовым процентным содержанием компонентов были сняты на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian. Пленки композитов были приготовлены с помощью метода напыления при вращении (spin-coating) из раствора в толуоле на установке Laurell WS-400-6NPP-LITE. В качестве подложки для пленок композитов использовались кварцевые стекла марки КУ-1. Результаты и обсуждение В работе была изучена возможность создания люминесцентных композиционных материалов на основе сопряженного полимера PFO поли(9,9-диоктилфлуорена) и синтезированного нами ранее комплекса самария (III) [12](рис. 1). Рис. 1 – Структурные формулы полимера PFO поли(9,9-диоктилфлуорена) и комплекса $\text{Sm}(\text{CPDK5-Tio})_3\text{Bpy17-17}$ Подбор компонентов в композите был обусловлен в первую очередь взаимным перекрытием спектра поглощения комплекса лантаноида и спектра излучения полимера [13]. Особенностью строения мезогенного комплекса [14,15] являлось наличие

длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию [16], что давало возможность широко варьировать соотношение компонентов в полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов. На рисунке 2 показано, что перекрывание спектров люминесценции полимера PFO и возбуждения комплекса Sm(CPDK5-Tio)3bpy17-17 имеет достаточно большую площадь. Рис. 2 – Спектр излучения полимера PFO и спектр возбуждения комплекса Sm(CPDK5-Tio)3bpy17-17. При изучении спектра возбуждения полимера в толуоле выявлено, что максимуму возбуждения соответствует длина волны не 386 нм, а 374 нм. Следовательно, для выяснения механизма переноса энергии с полимера на комплекс исследование люминесцентных свойств композита проводилось при длинах волн возбуждения равных 374 и 431 нм. Далее были получены растворы и пленки композитов с проводящим полимером PFO с различным массовым содержанием комплекса самария в полимере (0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%). Растворы были приготовлены в толуоле при неизменной суммарной массе растворенного вещества. Пленки были получены методом напыления при вращении из растворов в толуоле. Для установления процессов переноса энергии с полимера PFO на комплекс Sm(CPDK5-Tio)3bpy17-17 были записаны спектры растворов и пленок композитов с разным процентным соотношением компонентов. В растворе с концентрацией порядка 10^{-3} моль/л молекулы полимера и комплекса самария удалены друг от друга на довольно большие расстояния по сравнению с пленками, вследствие чего перенос энергии идет менее эффективно. Из спектра (рис.3) видно, что при уменьшении концентрации полимера и соответствующем увеличении концентрации комплекса самария практически линейно уменьшается интенсивность излучения полимера и увеличивается излучение комплекса самария соответственно. При сравнении спектров композита, содержащего 90% комплекса самария и чистого комплекса видно, что интенсивность люминесценции композита несколько выше, это связано со слабым переносом энергии с полимера на комплекс. В пленках, где расстояния между молекулами полимера и комплекса самария значительно меньше по сравнению с растворами, перенос энергии с полимера на комплекс самария более эффективен. Из спектра (рис.4) видно, что в композитах идет передача энергии с полимера PFO на комплекс самария. Наиболее эффективная передача энергии наблюдается для пленки композита с концентрацией комплекса самария (III) 40% масс. Рост интенсивности излучения объясняется отсутствием концентрационного тушения люминесценции или его существенным уменьшением. Концентрационное тушение может возникать вследствие того, что в концентрированной пленке как правило перенос энергии происходит до ближайшего центра стока энергии – кристаллов комплекса [17]. В разбавленной однородной системе (композите) такой механизм затруднен [18,19]. Рис. 3 – Спектры люминесценции растворов композитов с различным

содержанием комплекса $\text{Sm}(\text{CPDK5-Tio})_3\text{bpy17-17}$ в полимере PFO при длине волны возбуждения 431 нм Рис. 4 – Спектры корреляции излучения пленок композитов с различным содержанием комплекса $\text{Sm}(\text{CPDK5-Tio})_3\text{bpy17-17}$ в полимере PFO при длине волны возбуждения 431 нм

Заключение На основе проводящего полимера PFO получены и исследованы композиты с различным процентным содержанием комплексов самария (III). Показано, что при облучении пленок композита на длине волны возбуждения полимера PFO (374 нм), при содержании комплекса самария 10-40% наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции (более чем в 2,8 раза) по сравнению с индивидуальным комплексом. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладает композит, содержащий 40% комплекса самария (III)