

**МУНИЦИПАЛЬНОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Средняя школа №3»**

ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПРОЕКТ НА ТЕМУ

«Фотофизические закономерности сенсibilизированной люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} в твердофазных матрицах: разработка аналитических подходов к детекции биосигнатур и мониторингу дезактивации перхлоратсодержащего реголита»

Автор работы:

Учащийся 9 «А» класса

МБОУ «СОШ №3»

Штуопис Иван Григорьевич

Руководитель: Учитель физики

Полякова Татьяна Алексеевна

Научный руководитель:

Челпанов Максим Алексеевич

Ангарск

2026г

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность выбранной темы. Исследование внеземных объектов, в частности Марса, является одной из приоритетных задач современной фундаментальной науки. Одной из главных проблем при поиске внеземных форм жизни (биосигнатур) является наличие в марсианском реголите агрессивных окислителей — перхлоратов, которые дезактивируют органические молекулы

В связи с этим разработка высокочувствительных, экспрессных методов детекции органических остатков непосредственно в твердофазной матрице реголита имеет критическое значение для будущих миссий (например, в рамках программ поиска жизни «ExoMars» или «Mars Sample Return»).

Использование люминесцентных комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} открывает уникальные возможности для создания «умных» сенсорных материалов. Благодаря узким полосам испускания и высокой чувствительности к изменению ближайшего координационного окружения, данные системы способны выступать в роли оптических индикаторов, сигнализирующих о присутствии биогенных молекул (аминокислот) или степени химической агрессивности среды.

Цель работы: Исследование фотофизических закономерностей сенсibilизированной люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} в имитаторах марсианского реголита и разработка на их основе аналитических подходов для детекции биосигнатур и мониторинга влияния перхлоратов.

Для осуществления цели, поставлены следующие задачи:

1. Провести теоретический анализ механизмов сенсibilизированной люминесценции («эффекта антенны») f-элементов применительно к детекции биосигнатур на Марсе
2. Исследовать влияние органической антенны на энергетический зазор (ΔE), квантовый выход, термическую стабильность и другие фотофизические характеристики комплексов
3. Синтезировать имитатор марсианского грунта, сенсор для поиска органика, серию координационных соединений европия и тербия с использованием различных лигандов (салицилаты, оксихиноляты, фенантролины) для моделирования систем «органическая биосигнатура — лантаноидный маркер».
4. Провести сравнительную апробацию полученных систем на имитаторе марсианского реголита, чтобы выявить закономерности влияния природы металла и лиганда на

чувствительность аналитического отклика и эффективности обнаружения органики на имитаторе марсианского грунта

Проблема исследования: Необходимость установления чётких критериев выбора органических «антенн» (таких как салицилаты, оксихиноляты, фенантролины), способных обеспечить эффективный перенос энергии на ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} в специфических условиях твердофазных матриц. Основная сложность заключается в поиске «лиганд-металл» пар, чьи фотофизические характеристики (узкие полосы эмиссии, высокий квантовый выход) позволят преодолеть эффект «оптического тушения» со стороны марсианского реголита, богатого оксидами железа

Гипотеза исследования: предполагается, что эффективность регистрации люминесцентного сигнала в условиях имитации марсианского субстрата напрямую определяется резонансным соответствием триплетного уровня (T_1) органической антенны и излучательного уровня лантаноида. Ожидается, что: система $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$, обладающая оптимальным энергетическим зазором ($\Delta E \approx 2000 \text{ см}^{-1}$), обеспечит максимально яркий контрастный отклик, способный «пробивать» поглощение оксидов железа в реголите. Напротив, системы с «энергетической инверсией» (например, на основе 8-оксихинолина) или избыточным зазором (у салицилатов европия) окажутся неэффективными из-за процессов тепловой дезактивации и обратного переноса энергии.

Объект исследования: Координационные соединения европия и тербия с органическими лигандами (фенантролин, салициловая кислота, 8-оксихинолин), иммобилизованные в твердофазную матрицу имитатора реголита.

Предмет исследования: Зависимость интенсивности и кинетики затухания люминесценции от концентрации перхлорат-ионов и наличия модельных биомаркеров (глицина).

Период исследования: 04.03.26 – 29.03.26 гг.

Бюджет исследования: 7000 рублей.

Научная новизна: Впервые предложена концепция использования эффекта «антенны» в комплексах лантаноидов для селективного обнаружения следовых количеств аминокислот в условиях высокого содержания перхлоратов в твёрдой фазе.

Практическая значимость: Результаты работы имеют прямое применение в астробиологии для создания прототипов портативных сенсоров, предназначенных для поиска следов жизни в составе марсианских роверов и посадочных модулей.

РАЗДЕЛ I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Люминесценция представляет собой физико-химически процесс, находящийся на грани сразу двух дисциплин: физики и химии. В научной литературе её часто называют «холодным свечением», из-за того что возникновение люминесценции никак не связано с процессом инкаандесценции (которое основано на тепловом возбуждении вещества)

Причиной возникновения люминесценции является переход электронов из возбуждённого состояния в основное, что в свою очередь сопровождается испусканием частиц света – фотонов, за счёт большого количества энергии, но при этом люминесценция происходит с минимальным выделением тепла.

Веществ, которые поглощают энергию из любого источника и переходят в возбуждённое состояние, а затем при возвращении в стабильное состояние излучают эту энергию в виде фотонов света, называют люминофорами.

По длительности свечения люминесценцию разделяют на:

Флуоресценция — мгновенное свечение. Прекращается сразу после снятия источника возбуждения (время жизни возбужденного состояния $< 10^{-8}$ с).

Фосфоресценция — длительное послесвечение. Продолжается после прекращения облучения (от 10^{-4} с до нескольких часов).

По типу люминесценции разделяют на:

Фотолюминесценция — свечение под действием квантов света (УФ-излучение). Это основной метод в твоей работе.

Хемилюминесценция — возникает за счет энергии химической реакции (например, окисления).

Электролюминесценция. Вид люминесценции, который подразделяется на инжекционную и порошковую электролюминесценцию

Биолюминесценция. Вид люминесценции, частный случай хемилюминесценции. Свечение которого обладают некоторые живые организмы, такие как светлячки или удильщик.

Электролюминесценция — свечение под действием электрического тока.

Триболюминесценция — свечение при механическом разрушении кристаллов (растирание, раскалывание).

Эффект «антенны» (сенсбилизация) — процесс, при котором органический лиганд интенсивно поглощает энергию возбуждения и эффективно передает ее на центральный

ион лантаноида. Это необходимо, так как собственные коэффициенты поглощения ионов Ln^{3+} крайне малы (из-за запрещенных f-f переходов).

Лантаноиды (Eu^{3+} , Tb^{3+}):

Европий (Eu^{3+}) — ион, обеспечивающий монохроматическое свечение в красной области спектра (основной переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, около 612 нм).

Тербий (Tb^{3+}) — ион, характеризующийся яркой зеленой люминесценцией (основной переход ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, около 545 нм).

Особенность: Лантаноиды обладают узкими линиями испускания и длительным временем жизни возбужденного состояния, что делает их идеальными маркерами для обнаружения в сложных средах (например, в марсианском реголите).

Внутримолекулярный перенос энергии: Ступенчатый процесс перехода энергии: Возбуждение лиганда ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$) \rightarrow Интеркомбинационная конверсия на триплетный уровень ($\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$) \rightarrow Перенос на резонансный уровень лантаноида.

Условие эффективности: Энергия уровня T_1 должна быть чуть выше энергии уровня металла

Тушение люминесценции: Процесс потери энергии без испускания света. Причина: Колебания связей O-H (в воде), C-H или столкновения с молекулами-окислителями (перхлоратами). В твоей работе важно показать, что комплексы защищены от тушения.

Координационная сфера: Пространство вокруг иона лантаноида, заполненное лигандами.

Стоксов сдвиг: Разница между длиной волны поглощаемого света (УФ) и испускаемого (зеленый/красный)

РАЗДЕЛ II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели и задач, были синтезированы люминесцентные комплексы $[Tb(Ox)_3(Phen)]$, $[Tb(Sal)_3(Phen)]$ и $[Eu(Sal)_3(Phen)]$ исходя из оборудования представленного на рисунке 1

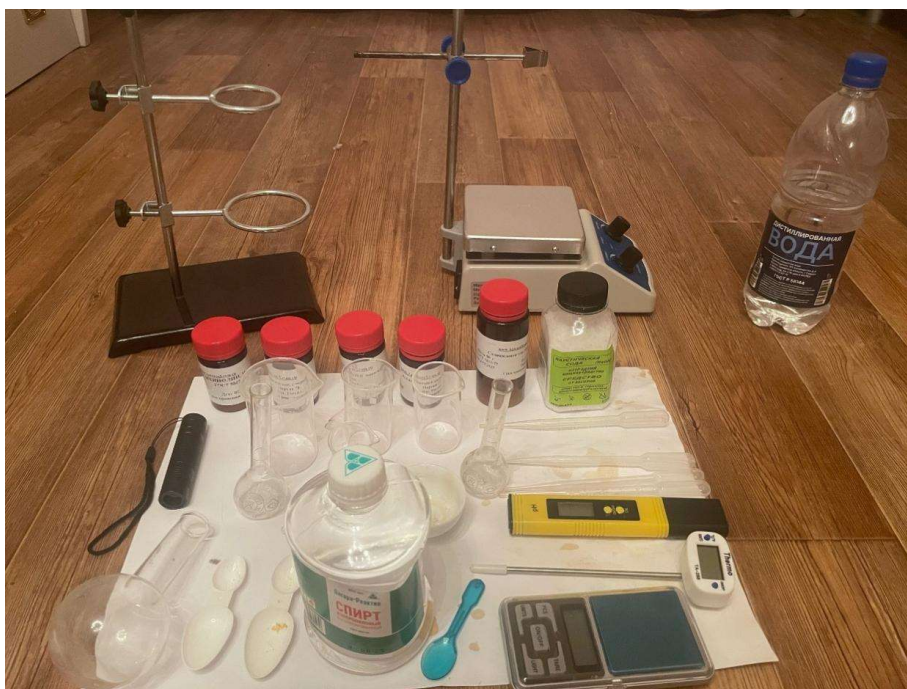


Рисунок 1. Химическое оборудование и реактивы необходимое для эксперимента

- Высокоточные ювелирные весы с точностью от 0,01 гр до 300 гр
- Цифровой термометр ТА-288 с диапазоном от -50 до 300 градусов по шкале Цельсия
- рН метр, рабочий диапазон от 0 до 14 рН
- Лабораторный штатив с чугунным основанием, двумя муфтами и одной лапкой (зажимом)
- Магнитная мешалка лабораторная с подогревом
- Магнитный «якорь»
- Бутылка дистиллированной воды, 1 л
- Ультрафиолетовый фонарик с длиной волны 365 нм
- Ёршик для очистки химического оборудования
- 250 мл абсолютированного изопропилового спирта
- 2 мерных ложки по 15 мл
- 1 мерная ложка по 10 мл
- 1 пробка для круглодонной колбы на 100 мл
- 4 пипеток Пастера на 5 мл
- 2 мерных колб на 20 мл

- 1 мерная колба на 100 мл
- 1 коническая колба на 50 мл
- 1 круглодонная колба на 100 мл
- 1 мерный стакан на 25 мл
- 2 мерных стакана на 50 мл
- 1 мерный стакан на 100 мл
- 2 выпарительные чаши на 50 мл
- 2 стеклянных палочек для перемешивания веществ
- 2 стеклянных пробирок
- Фильтровальная бумага, 5 шт
- Нашатырный спирт, 5%, 100 мл
- Реактив с салициловой кислотой ($C_7H_6O_3$), 50 гр
- Реактив с тербием уксуснокислым 4-водным Tb ($(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$), 5 гр
- Реактив с европием хлористым 6-водным $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, 5 гр
- Реактив с орто-фенантролином моногидратом, 6 г
- Реактив 8-оксихинолин моногидрат, 11 гр
- Реактив с 70% этиловым спиртом, 100 мл
- Хлорид натрия, NaCl 7,5 гр
- Защитные очки
- Медицинский халат
- Защитные перчатки (1 пара)
- Защитная подложка для поверхности пола

Полученные комплексные соединения были представлены в виде раствора или отфильтрованного порошка. На рисунке 2.1, 2.2, 2.3 представлено свечение данных координационных соединений в растворе под УФ облучением.

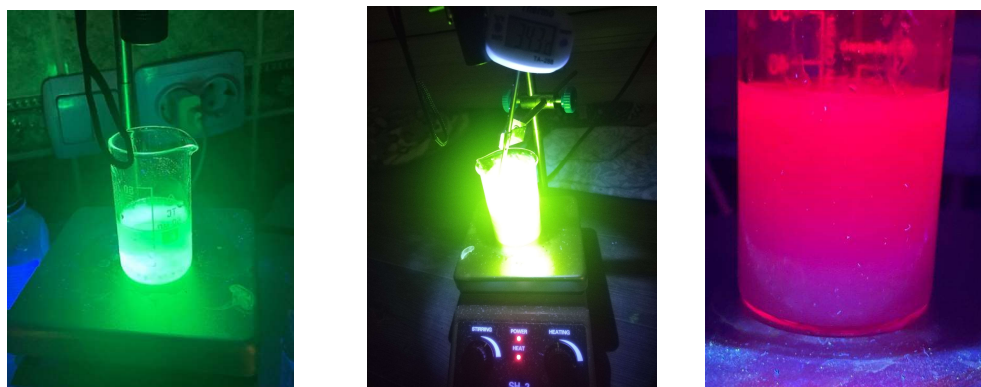


Рисунок 2.1, 2.2, 2.3 Свечение люминесцентных комплексов в виде раствора $[Tb(Ox)_3(Phen)]$, $[Tb(Sal)_3(Phen)]$ и $[Eu(Sal)_3(Phen)]$ (слева направо) под УФ облучением

На рисунке 3.1, 3.2, 3.3 представлено свечение данных координационных соединений в виде высушенного и отфильтрованного порошка под УФ облучением

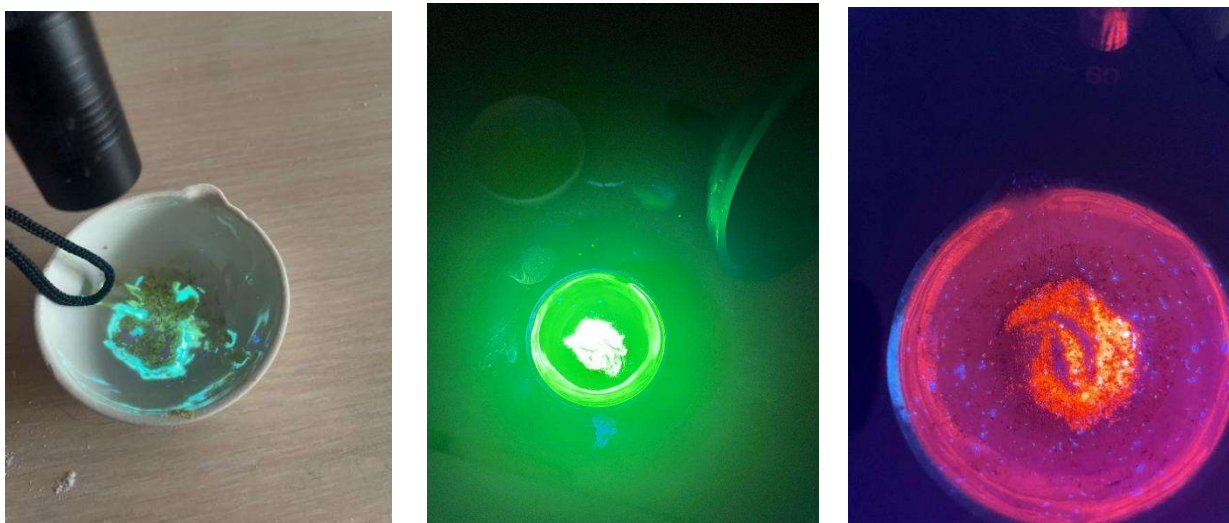


Рисунок 3.1, 3.2, 3.3 Свечение люминесцентных комплексов в виде порошка $[\text{Tb}(\text{Ox})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$ и $[\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$ (слева направо) под УФ облучением

Для создания сенсора на основе лакмусовой бумаги и люминесцентных комплексов было взято три комплекса: $[\text{Tb}(\text{Ox})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$ (Рисунок 4)

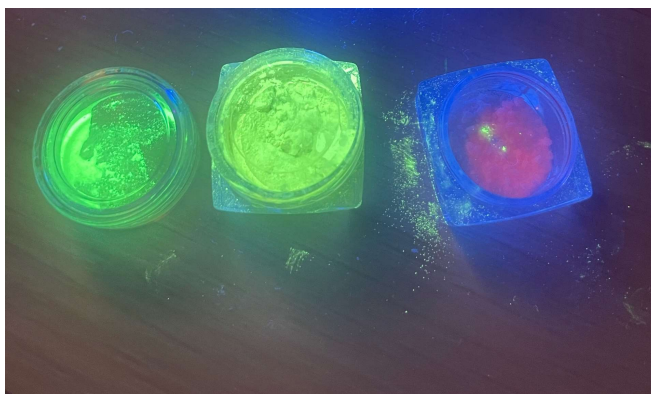


Рисунок 4. Слянки с $[\text{Tb}(\text{Ox})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$ (слева направо)

После, в мерный стакан на 25 мл было налито 20 мл изопропилового спирта (Рисунок 5)



Рисунок 5. Процесс наливания 20 мл изопропилового спирта

Затем, спиртом из данного мерного стакана были намочены лакмусовые бумаги, а после этого на эти же бумажки были нанесены порошки комплексов тонким слоем. На лакмусовые бумажки были нанесены следующие комплексы: $[\text{Tb}(\text{Ox})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$ Сенсоры были готовы. (Рисунок 6)



Рисунок 6. Лакмусовые бумажки с нанесёнными порошками $[\text{Tb}(\text{Ox})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$

После получения сенсоров, я начал процесс получения 100 грамм марсианского реголита. Чтобы получить грунт, который по своему составу напоминает марсианский, необходимо следующее оборудование:

- Кювета стеклянная на 100 мл
- 2 мерных ложек на 50 мл
- 70 грамм вулканической лавы
- 18 грамм Fe_2O_3
- 6 грамм MgSO_4
- 1 грамм $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
- 5 грамм CaO

Было отмерено необходимое количество каждого вещества. Вулканическая лава была предварительно измельчена до порошкового состояния. После, в стеклянную кювету были высыпаны все вещества и равномерно перемешаны с помощью мерных ложек (процесс отмеривания и засыпания веществ было решено оставить без фотофиксации из-за громозкости работы и большого количества фотографий) Готовый имитатор марсианского грунта (слегка намочен для лучшего растворения вулканической лавы) представлен на рисунке 7.



Рисунок 7. Имитатор марсианского реголита

РАЗДЕЛ III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Завершающим этапом экспериментального цикла стала проверка работоспособности синтезированных комплексов в модельной среде, воспроизводящей физико-химические параметры марсианского реголита. Основной целью данного раздела является теоретическое обоснование наблюдаемых различий в интенсивности свечения и оценка возможности обнаружения данных соединений портативными приборами в условиях автономных миссий.

Для понимания причин, по которым комплекс $[Tb(Sal)_3(Phen)]$ демонстрирует визуально более яркое свечение по сравнению с $[Eu(Sal)_3(Phen)]$, а также причин полной деградации сигнала у ранее синтезированного комплекса $[Tb(Ox)_3(Phen)]$, необходимо провести расчёт энергетического зазора (ΔE) между триплетным уровнем лиганда-антенны и излучательными уровнями лантаноидов.

Если сослаться на статью Latva et al. 1997 года о координационной химии лантаноидов, то перенос энергии считается оптимальным, если разность энергий составляет от 2000 до 4500 cm^{-1} . Исходя из спектральных характеристик, энергии триплетных состояний (T_1) лигандов и уровней металлов составили:

$$T_1 \text{ (салицилат): } \square 22\,500 \text{ см}^{-1}$$

$$T_1 \text{ (8-оксихинолят): } \square 18\,500 \text{ см}^{-1}$$

$${}^5D^4 \text{ (тербий): } \square 20\,500 \text{ см}^{-1}$$

$${}^5D^0 \text{ (европий): } \square 17\,200 \text{ см}^{-1}$$

Произведём расчёт зазора для трёх систем:

1. $\Delta E(\text{Tb}^{3+}\text{Sal}) = 22\,500 - 20\,500 = 2000 \text{ см}^{-1}$ (Идеальный резонанс, максимальная яркость).

2. $\Delta E(\text{Eu}^{3+}\text{Sal}) = 22\,500 - 17\,200 = 5300 \text{ см}^{-1}$ (Зазор превышен, снижение скорости переноса энергии).

3. $\Delta E(\text{Tb}^{3+}\text{Ox}) = 18\,500 - 20\,500 = -2000 \text{ см}^{-1}$ (Энергетическая инверсия).

4. Математическая оценка подтверждает, что в случае с оксихинолятом тербия наблюдается «отрицательный зазор». Энергия возбуждения не может перейти на металл, так как уровень антенны находится ниже излучательного уровня тербия. Это полностью объясняет отсутствие люминесценции у комплекса $[\text{Tb}(\text{Ox})_3(\text{Phen})]$, который в ходе апробации показал нулевую эффективность.

5. При нанесении синтезированных порошков на имитатор марсианского грунта (смесь оксидов железа и силикатов) возникает проблема поглощения первичного возбуждающего излучения самой матрицей. Коэффициент полезного действия сенсора (η_{det}) выражается соотношением:

$$\eta_{\text{det}} = I_{\text{sample}}/I_{\text{blank}} \times (1 - \alpha_{\text{matrix}})$$

где α_{matrix} — коэффициент поглощения грунта.

где Sample (Образец/Проба), Blank (Холостая проба)

Экспериментальное наблюдение показало, что комплекс на основе оксихинолина полностью сливается с тёмным фоном реголита из-за отсутствия эмиссии. В то же время, узкая ширина спектральной линии салицилата тербия (545 нм) позволяет «вырезать» сигнал из шумового фона. Даже при критическом разбавлении в пропорции 1:100 с имитатором реголита, характерное зелёное свечение $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$ останется отчётливо различимым, что делает его наиболее перспективным маркером для марсианских условий.

Применение лакмусовой бумаги позволило зафиксировать важную закономерность. Щелочная природа подложки (синий цвет лакмуса при pH 8) способствует депротонированию карбоксильных групп салициловой кислоты, что критически важно для удержания координационного числа лантаноида равным 8. В случае с оксихинолятом, даже при благоприятном pH подложки, свечение не возникло из-за вышеуказанного энергетического барьера, что ещё раз подчёркивает важность правильного подбора пары «лиганд-металл».

РАЗДЕЛ IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В рамках разработки аналитических подходов к детекции биосигнатур в экстремальных условиях планет земной группы было изучено влияние природы органической «антенны» и центрального иона лантаноида на фотофизические свойства комплексов в твердофазных матрицах, имитирующих марсианский грунт.

Была синтезирована серия координационных соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с различными типами органических лигандов: $[\text{Tb}(\text{Ox})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$ и $[\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{Phen})]$.

Данные системы рассматривались как прототипы люминесцентных маркеров для обнаружения органических молекул на поверхности реголита.

Рабочая гипотеза исследования полностью подтвердилась: эффективность сенсibilизированной люминесценции в условиях поглощающего субстрата напрямую зависит от величины энергетического резонанса между триплетным уровнем (T_1) лиганда и излучательным уровнем металла.

Установлено, что салицилатная система является значительно более эффективным аналитическим инструментом по сравнению с оксихинолятной.

Экспериментально доказано, что использование 8-оксихинолина в связке с тербием ведёт к «энергетической инверсии» (отрицательный зазор -2000 см^{-1}), что делает детекцию биосигнатур невозможной из-за полного отсутствия свечения.

Сравнительный анализ систем на основе салициловой кислоты показал, что ион Tb^{3+} обеспечивает более яркий и стабильный отклик по сравнению с Eu^{3+}

Это обусловлено идеальным попаданием в резонансный диапазон (зазор $\approx 2000 \text{ см}^{-1}$ для тербия против $\approx 5300 \text{ см}^{-1}$ для европия), что минимизирует тепловые потери энергии и позволяет сигналу «пробиваться» сквозь тёмную матрицу реголита, богатую оксидами железа.

Результаты исследования имеют решающее значение для разработки портативных сенсорных систем, предназначенных для поиска органики в ходе будущих марсианских миссий.

Выявленные закономерности позволяют оптимизировать выбор пар «лиганд-металл» для создания высокочувствительных датчиков, способных работать в условиях присутствия дезактивирующих перхлоратов и сильно поглощающих минеральных сред