



Софийски университет „Свети Климент Охридски“
Факултет по химия и фармация
Катедра Физикохимия

Димитър Николаев Шандурков

СПЕКТРАЛНИ И ФИЗИКОХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА АЕРОГЕЛНИ КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ

Автореферат

към дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен
„доктор“ по научна специалност 4.2 – „Химия“ – Физикохимия

Научен ръководител: проф. д-р Стоян Иванов Гуцов

София

2024

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от катедрен съвет на Катедра Физикохимия на Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ проведен на

Дисертационната работа съдържа 120 страници, 51 фигури, 43 уравнения и 9 таблици в 3 глави, цели и задачи, заключение, приноси и литература. Библиографията обхваща 205 заглавия.

Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата отговаря на тази в дисертацията.

Съдържание

- 1. Увод.**
- 2. Цели и задачи на дисертацията.**
- 3. Литературен обзор.**
 - 3.1. Аерогелни материали.
 - 3.1.1. Методи за получаване.
 - 3.1.2. Повърхностно модифициране на аерогелни материали.
 - 3.1.3. Физикохимични свойства.
 - 3.2. Аерогелни композитни материали, съдържащи лантанидни комплекси.
 - 3.2.1. Функционализиране на аерогелни гранули и прахове.
 - 3.3. Спектрални методи за охарактеризиране на оксидни зол-гелни материали.
 - 3.3.1. Инфрочервена спектроскопия.
 - 3.3.2. Инфрочервена спектроскопия на SiO_2 . Модел на централните сили.
 - 3.3.3. Физични основи на процесите абсорбция и емисия на светлина.
 - 3.3.4. Абсорбция и емисия на йоните Eu^{3+} и Tb^{3+} .
 - 3.3.5. Луминесцентна спектроскопия.
 - 3.3.6. Квантов добив.
 - 3.4. Физични методи за охарактеризиране на порьозни материали.
 - 3.4.1. Ниско температурни изотерми на абсорбция-десорбция на газ.
 - 3.5. Преглед на литературата – композитни и луминесцентни материали.
- 4. Експериментална част.**
 - 4.1. Получаване и охарактеризиране на аерогелни прахове и гранули.
 - 4.1.1. Получаване на аерогелни гранули от SiO_2 с различна степен на хидрофобност.
 - 4.1.2. ИЧ спектроскопия – структура и хидрофобност.
 - 4.1.3. ВЕТ изотерми – морфология.
 - 4.2. Получаване, фотофизични свойства и структура на луминесцентни композитни материали на база $\text{SiO}_2:\text{[Eu(phen)}_2\text{](NO}_3\text{)}_3$ и $\text{SiO}_2:\text{[Tb(phen)}_2\text{](NO}_3\text{)}_3$.
 - 4.2.1. Получаване.
 - 4.2.2. UV-Vis-NIR спектри в режим на дифузно отражение.
 - 4.2.3. Спектри на емисия и възбуждане. Квантов добив.
- 5. Изводи.**
- 6. Приноси в дисертацията.**
- 7. Публикации, включващи резултати от дисертацията.**
- 8. Участия с доклади на конференции, включващи резултати от дисертацията.**
- 9. Цитати на публикации, включени в дисертацията.**
- 10. Използвана литература.**

1. Увод.

Като най-голям двигател в човешката история определяме развитието на материалите и технологиите. Макар и развитието на модерното материализмание да започва в края на XIX – началото на XX век, епохите в историята носят имената на най-използваните материали в съответния период. Първите направени сечива и инструменти са от материали, които могат да бъдат лесно намерени директно в природата – камъни, глина, дърво и кости. Най-старите намерени инструменти са направени от кремък и са оценени на около 300 000 години. Първото развитие в материалознанието е развитието на нови технологии за обработка на материалите. Това е отворило възможността за използване на други камъни за сечива и направата на по-здрави и остри каменни брадви. Заедно с тези нови знания и умения, комбинирани с човешката креативност и сложни взаимоотношения, водят до появата на първите артисти – „художници“ и „бижутери“. Най-старите рисунки запазени в пещери са датирани на 50 000 години, а най-древните накити и бижута са оценени 30 000 години и са направени от различни глини, керамики и камъни. За пигменти са използвани стрити материали, които могат да се намерят в природата или лесно направени като червена и жълта охра, хематит манганов оксид и въглен. Първото сериозно развитие в технологиите идва когато хората започват да използват огъня на обработка на материали, а не само за отопление, готвене и осветление. Внедряването на термичните методи в материалознанието отваря вратите на първите грънчари. Най-ранните керамични съдове и фигурки са намерени в Япония и са оценени на около 16 500 години. Следващият голям скок в развитието на материалите и технологиите идва, когато откриваме, че след термична обработка, от някои скали и минерали се получават метали. Първият метал, който получаваме и използваме масово за направата на инструменти е медта. Тя се появява около 6000 години преди Христа.

Следващите хилядолетия се откриват и развиват най-различни сплави на медта и калая, най-общо наречени бронз. В различните региони са използвани различни сплави с различни съотношения на двата метала и различни легиращи добавки в зависимост, най-вече, от наличието в околностите и целта, за която се използват съответните инструменти. Появата на тези нови материали улеснява не само ловуването, во/ването и земеделието като създава по-здрави и надежни инструменти, оръжия, брони и сечива, но дава и голямо развитие на медицината. Тогава се създават медицински инструменти ножове, скалпели, шипки и други, които по форма и функция много наподобяват модерните. Най-старите огнеупорни материали са композитни тухли и тъкани на базата на азбест, направени от древните гърци. Първите стъкла са получени преди 12 000 години на територията на близкия изток. Девет века по-късно в Римската република се силно се развиват методите за получаване и обработка на стъкла. Там за първи път са развити методите на стъклодуване и използване на калъпи за получаване на различни крайни форми. Модерното бистро содено стъкло е направено за първи път през средата на XV век, а първите стъклени оптични лещи се появяват чак края на XVI век в Нидерландия. Те за първи път ни позволяват да наблюдаваме малки обекти, както и да изучаваме заобикалящия ни космос. Най-ранните стъкла за

прозорци са направени като е изливана стопилка върху плоскости от глина или пясък. През III век преди Христа за първи път е получено желязо. Няколко века след това започват да се развиват методи за получаване на стомана чрез използване на въглища в специални пещи. През новата ера основно се развиват методи за получаване на нови материали и нови техники за тяхната обработка. Развиват се леярството, ковачеството и студената обработка на по-меки метали. През вековете са разработени най-различни пещи за топене на метали. От затворен тип – изкоп, покрит с глина или пръст, през средновековието са направени първите пещи, които разчитат на продухване на въздух. Установява се, че методът на обработка и получаване оказва голямо влияние върху крайните свойства на металното изделие. Леярските сплави се оказват подходящи за конструкционни цели, докато кованите метали и сплави като Дамаската стомана са използвани предимно за оръжия и сечива. Открити са методи за получаване на цветни стъкла и глазиране на керамични изделия. С развитието на цивилизацията, са се появявали все по-големи населени места – градове, а по-късно и цели мегаполиси. Изпраздането им е голямо инфраструктурно предизвикателство. Жилищните и стопанските постройки са били изградени от различни камъни, дърво, метал и тухли направени от глини и керамики. Много важен аспект за поддържането на тези населени места е водоснабдяването. Първите тръби за пренасяне на вода на големи разстояния са правени от снадени керамични сегменти и лесни за обработка метали като оловото. Сега най-често се използват метални тръби или такива от синтетични полимери. Края на XVIII е описана първата медно-цинкова батерия. През XIX откриват вулканизираната гума, заваряването чрез термитна смес и първите фотографии. През голямата част от човешката история, отделните открития са оставали използвани основно локално. Много познания не са се разпространявали поради културни и икономически причини, но най-вече поради трудностите при предаване на информация на големи разстояния. Много дълго време хартията и пигментите, с които могат да се изобразят неща върху нея остават прекалено скъпи за широка употреба. Развитието на дигиталните носители решава тези проблеми. Появата на магнитни носители на информация като касети и дискети увеличава значително плътността на информация, която може да бъде съхранявана и пренасяна. Модерните оптични, магнитни и полупроводникови уреди за съхраняване на информация позволяват работата с колосални количества информация съдържаща не само текст и изображения, а и различни звуци, инструкции и програми. Пренасянето на информация също е еволюирало заедно с напредването на материалите и технологиите. От устно предаване, през пощенски услуги до телеграфите и модерните електрически и оптични кабели, с които вече може в реално време да се пренася информация до практически всяка точка на Земята.

Емпиричните и алхимичните методи, които са използвани преди са донесли много познания от Каменната епоха до сега, но липсата на система за анализ на резултатите не позволява бързото развитие на нови технологии и материали. Края на XIX и началото на XX век се появяват първите институции, чиято цел е да систематизират и обобщават получените знания и информация. Много университети и институти създават различни отдели и катедри, които да се занимават с определен клас материали. С развитието на математика, химията и физиката се създават първите теоретични инструменти, с които да се дава описание на наблюдаваните резултати. Това отваря вратите за по-добро разбиране

на природата и нейните закони, което значително ускорява научния прогрес през миналия век. За първи път, през изминалия XX век, теоретичното развитие изпреварва емпиричното материалознание. Търсенето на теории, за да се обяснят наблюдаваните физични феномени води до развитието на две от най-значимите теории в човешката история – Теория на относителността и Квантовата механика. Развитието на физиката и химията, както и изчислителната техника позволява не само описание, но и предсказване на редица свойства на материали, които все още не са получени и изследвани. Откритието на полупроводниковите материали се е оказало толкова значимо, че епохата, в която живеем в момента е кръстена на един такъв материал – силиция. Оптималното използване на този тип материали би било невъзможно без теоретичните познания, които имаме. Квантовата механика е помогнала за концепционализирането, получаването и изследването на огромен брой материали, без които животът ни би имал съвсем друг вид – полупроводници, течни кристали, луминесцентни материали и други. Те дават началото на модерната изчислителна техника, която вече намира приложение във всеки един аспект от ежедневието ни – телефони и компютри, системи за управление и сензори.

Опознаването на различните метали и техните свойства е позволило създаването на огромен брой сплави за всевъзможни приложения. Здрави сплави за строителството, високоякостни стомани и сплави, издържащи на големи натоварвания, химически устойчиви материали за химическата и хранителновкусовата промишленост и корозионно устойчиви стомани за корабостроенето. Развитието на леките алуминиеви и титанови сплави и композитни материали измества дървото като основен материал в строенето на самолети. Началото на XX век се появява първият синтетичен полимер – бакелита. Пласмасите се оказват евтини, лесни за получаване и обикновено доста по леки от металите. Това позволява комерсиализацията и появата на много нови продукти. Разработени са керамики и стъкла с приложения в най-различни сфери. От строителни материали до огнеупорни тухли за изграждане на пещи, порести керамики за топло- и звукоизолация, електроизолатори по дребни електроелементи и големи електропреносни съоръжения и керамики с луминесцентни свойства, намиращи употреба в осветителните тела.

Модерните материали успяват коренно да променят начина, по който се осветяваме. Изгарянето на животинска и растителна мазнина в керамични лампи, горенето на течни въглеводороди и използването на свещи е отдавна изместено от електрически крушки (нагреваема метална жица в инертна атмосфера), лампи с метални пари (натриеви, живачни лампи), метал-халогенно лампи, лампи с газови разряди (благородни газове, деутерий и др.), LED материали, луминесцентни материали, квантови точки и много други. Натрупаните познания по химия и физика ни позволяват да контролираме и цвета на излъчената светлина. Така са получени цветни лампи и дисплеи способни да произведат милиони различни цветове.

Тази дисертация е фокусирана върху особен клас материали – луминесцентни композитни материали. Композитните материали са клас материали, който представлява комбинация от поне два други с коренно различни свойства. За разлика от смесите и разтворите, при композитните материали, различните компоненти остават фазово

разделени. Примери за широкоизползвани синтетични композитни материали са стоманобетона, автомобилните гуми, пластмаси и сплави подсилени със стъклени влакна, шперплат. В природата също се срещат различни композитни материали като дървесината и животинските кости. Те комбинират твърд компонент – целулоза или хидроксилапатит с мек и гъвкав полимер – лигнин, при растенията и колаген, при животните.

Композитните материали могат да се разгледат и като замразени дисперсии (твърди коливни разтвори), като дисперсната фаза може да е микро – или наноразмерна, под формата на влакна или слоеве, за разлика от твърдите разтвори, в които дотиращият примес е диспергиран на молекулно ниво. Контролът на химичния състав и микроструктурата на дисперсната фаза става лост за развиване на функционалността на композитите.

За целите на тази дисертация са получени хибридни композитни материали на база силикатни аерогелове и луминесцентните комплекси бис-фенантролин европиев тринитрат $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и бис-фенантролин тербиев тринитрат $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$. Основната цел е да се получат материали, които да комбинират химическата устойчивост на силикатите, ниската термопроводимост на аерогелите и да предоставят матрица, която да защитава луминесцентните компоненти от околната среда – влага, температура и различни механични въздействия.

Аерогелите са много широк и добре изучен клас съединения за топло-, звуко- и електроизолация, но голямата им порьозност позволява вграждането на други компоненти в порите им. Луминесцентните свойства на европиевите и тербиевите йони са подробно изучени и описани. Известни са много хибридни комплекси, керамики и стъкла, дотирани с тези елементи, които имат луминесцентни свойства. Повечето изследвания са фокусирани върху чистите луминесцентни компоненти или техни разтвори. Подробно са описани съединенията и свойствата на редкоземните йони с 1,10-фенантролина, както и редица негови производни. Избрани са точно тези комплексни съединения поради лесното им получаване. Ниската им разтворимост във вода и етанол позволява те да се получават чрез минимална химическа подготовка. Смесването на разтвори на редкоземните йони и лиганда 1,10-фенантролин води до бързото утаяване на микрокристали от съответните лантанидни комплекси. Точно това е използвано от Гуцов и съавтори, когато за първи път получават *in situ* и описват този клас композитни материали.

Настоящата дисертация развива въпроси, свързани с връзката между свойства и структура на аерогелни гранули, съдържащи комплекси на редкоземни йони с фенантролин, като се фокусира върху влиянието на матрицата върху луминесцентните свойства на композитните материали. Синтезирани са серия аерогелни матрици от силициев диоксид с различна степен на хидрофобност. За първи път е разработена спектроскопска методика за изследване хидрофобността на обемни силикагелни материали и са охарактеризирани текстурните свойства на различните матрици чрез физични методи. Получена е нова по-ефективна методика за функционализиране на аерогелните гранули и са направени две серии: различните матрици дотирани с европиев и с тербиев комплекс. Фотофизичните свойства на получените луминесцентни композитни материали са подробно изследвани и описани като функция на степента на хидрофобност на матрицата.

Следващите глави ще запознаят читателите подробно с информация за свойствата, развитието, както и различни методи за получаване и охарактеризиране на силикатни аерогелни материали. Разгледани са физични методи за анализ на порьозността на материалите и е показано как може да се извлече максимално информация от тях – специфична повърхнина, разпределение по размер на порите, изследване на текстурата, морфология и формата на порите както и повърхностните фрактални коефициенти на повърхнината на гелове. Показани са основните луминесцентни свойства на европиевите и тербиевите йони. Дадени са теоретичните основи на фотофизичните процеси абсорбция и емисия на свтлина (електромагнитно лъчение в честотния диапазон $10^{12} - 10^{16}$ Hz). Показано е как може да се прави структурен анализ чрез спектроскопски методи. След това са изложени експерименталните процедури, резултати и подробно тълкуване на всички получени данни. Използван е рентгеноструктурен анализ, за да се потвърдят спектроскопските структурни изследвания. Оказва се, че хидрофобността на матрицата оказва силно влияние върху луминесцентните свойства на вградените хибридни комплекси в порите на гелове. Разработената методика се оказва изключително подходяща за „настройването“ на квантовия добив и цвета на емисията на материалите. Получени са материали с квантови добиви в до 35% и многоцветна емисия. В бъдеще това може да доведе до получаването на нови стандарти за измерване на ниски квантови добиви, осветителни тела с по-малко компоненти или различни сензори.

2. Цели и задачи на дисертацията.

Основните цели на този дисертационен труд са намиране на възпроизводим метод за синтез, хидрофобизация и функционализиране на силикатни аерогелни гранули и изследване зависимостта на текстурните и спектралните им свойства от степента на хидрофобизация. Получените системи са серия порьозен аморфен SiO_2 с различна степен на хидрофобност и хибридни композити на тяхна база с комплексите $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$.

За изпълнение на тези цели са поставени следните задачи:

- Намиране на възпроизводим физикохимичен метод за получаване и хидрофобизиране на силикатни аерогелни гранули.
- Охарактеризиране на силикатната матрица чрез IR спектроскопия и нискотемпературни изотерми на абсорбция и десорбция.
- Разработване на методика за получаване на хибридни композити на базата на $\text{SiO}_2:[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $\text{SiO}_2:[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$.
- Детайлно изследване и описание на спектралните свойства на получените композити чрез спектри в режим на дифузно отражение и спектри на емисия и възбуждане.
- Изследване влиянието на хидрофобността на матрицата върху квантовия добив на получените композитни материали.
- Изследване на микроструктурата на получените нанокомпозити чрез дифракционни и микроскопски методи

3. Литературен обзор.

3.1. Аерогелни материали.

3.1.1 Методи за получаване.

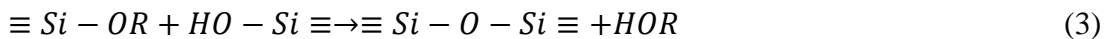
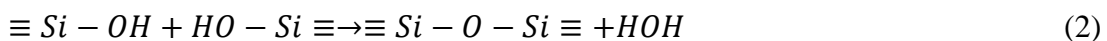
Първият успешно синтезиран аерогел е получен от Кистлер, още началото на тридесетте години на ХХ век [1,2]. Заедно със своите сътрудници, той успява да изсуши мокър силика гел без да разруши системата му от пори, което би довело до неговото свиване и напукване. За целта е разработен суперкритичен метод за сушене на пробите. Друго важно откритие, което правят е възможността за смяна на разтворителя в мокрия гел. Условието, да се замени един разтворител с друг, е двете течности да се смесват помежду си. В противен случай, се образува фазова граница между двете течности и се създават напрежения в матрицата, които биха довели до разрушаване на порьозната структура на гела. Правилният подбор на разтворител, води до улесняване на сушенето на пробата и провеждане на процеса при по-ниски температура и налягане. Кистлер успешно прилага този процес и получава аерогелове освен от SiO_2 и от Al_2O_3 , никелов тартарат, калаен оксид, волфрамов оксид, желатин, агар, целулоза, нитроцелулоза и яйчен албумин.

С това Кистлер дава началото на нов клас функционални материали, който продължава да се развива и до наши дни. Скоро след публикациите на Кистлер, много други автори и научни колективи успяват да получат разнообразни аерогелове. Teichner и съавтори успяват да синтезират разнообразни силикатни аерогелове, както и различни оксидни и смесени оксидни гелове [3,4]. В Sandia National Laboratories получават първите боратни аерогелове [5], а Pekala създава първия резорцинол-формалдехиден аерогел, който при пиролиза се овъглява до въглероден гел, който е електропроводящ [6–8].

Силикатни гелове се получават най-често с помощта на зол-гелния метод чрез хидролиза на различни силициеви алкоксиди. Процесът преминава през две основни реакции, а именно, хидролиза на алкоксида и поликондензация на частично или напълно хидролизирани видове. Реакцията на хидролиза протича като нуклеофилно заместване на алкоксиден остатък:



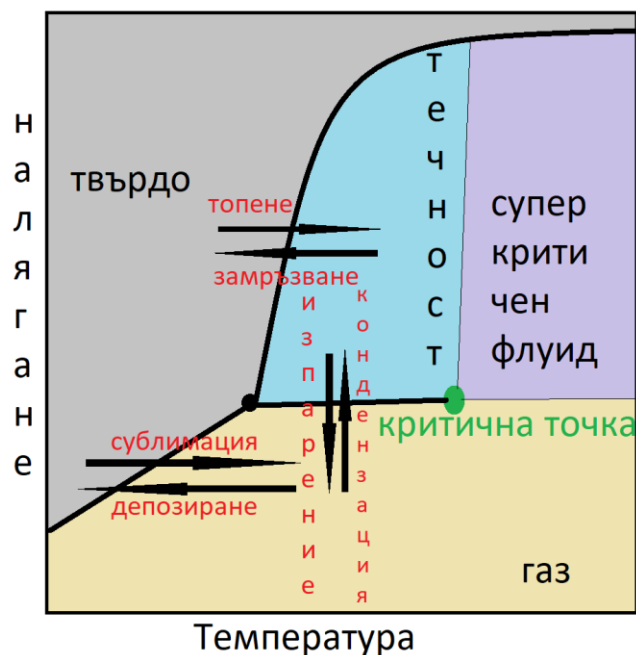
Кислороден атом от водна молекула или хидроксилна група атакува частично положително заредения силициев атом ($\delta^+_{\text{Si}}=0.32$ за TEOS) [9], при което напуска молекула алкохол и се образува силанолова група (Si-OH), която може да участва в реакция на кондензация с друга Si-OH или Si-OR група.



При реакцията на поликондензация се образуват силоксанов мост (Si-O-Si) и нискомолекулен продукт – вода или алкохол. Именно този процес води до образуването на силикатни олигомери. При това се повишава вискозитета на зола докато олигомерите или отделни частици не се свържат по между си и образуват гел. При процесът на гелиране се наблюдава рязък скок във вискозитета на системата. Реакциите на хидролиза и кондензация обикновено се катализират от минерални киселини, основи, амоняк, оцетна киселина или флуориди. Скоростта на реакциите се влияе силно от рН на средата, молно отношение вода:прекурсор, температура, разтворител както и от самия прекурсор. Реакцията на хидролиза на TEOS може да се разглежда като термично активиран Арениусов процес. Кинетични експерименти показват, че привидната активираща енергия на неговата хидролиза е 36.4 kJ/mol. Обикновено, в кисела среда се благоприятства реакцията на хидролиза и нейната скорост е по-висока от тази на реакцията на поликондензация [3,10–15]. По този начин се получават гелове с морфология по-близка до тази на органични полимерни гелове. От друга страна, в алкална среда реакцията на кондензация протича с по-голяма скорост [15–17]. Така се получават силикатни частички, които в последствие могат да агломерират и да се получи колоиден гел [8].

Важна стъпка, преди сушенето на гела, е неговото зреене (aging). По време на стареенето на гела се завършват реакциите на хидролиза и поликондензация. Гелът се уплътнява, средният размер на порите му нараства и механичните му свойства се подобряват. Зреенето на гела може да бъде улеснено ако към него се добави вода и/или още мономерни звена (TEOS), които да реагират с нехидролизирани алкоксидни групи или Si-OH групи [11,18]. Зреенето на геловите използва явленията синереза и Оствалдово зреене като се променя състава на течната фаза на мокрия гел. В следствие, протичат допълнителни реакции на поликондензация, с участието на нереагирани хидроксилни групи от повърхността на гела. Възможно е да се наблюдават процеси на разтваряне и преципитация на силикатни частици. Тези процеси водят до увеличение на привидната плътност и на средния диаметър на порите. Скоростта зависи силно от рН и вида на използваните разтворители. Изследвания показват, че физичните свойства твърдост, еластичен модул, модул на приплъзване, топлинен капацитет и др. се повишават [8]. След зреенето на гела могат да се извършат редица модификации на повърхността му, които ще бъдат разгледани в следващата секция.

Един от най-важните етапи при получаването на аерогелове е тяхното сушене. При него се цели отстраняване на разтворителя в порите, без те да бъдат разрушени. Наличието на течно-газов менискус в порите на гела, неминуемо води до силни механични напрежения, които могат да доведат до разрушаване на порьозната структура на гела. За да се получи аерогел, сушенето трябва да се проведе по такъв начин, че да се получат минимално количество структурни изменения – счупвания и свивания на образеца. Разтворителят може да бъде отстранен като премине в газово или суперкритично състояние. Разработени са три основни метода за сушене според фазовия преход, който се осъществява. На фиг. 2. е показана фазова диаграма на еднокомпонентна система.



Фиг. 2. Фазова диаграма на еднокомпонентна система.

От диаграмата може да се заключи, че има три основни метода за сушене на гелове:

- Freeze-drying – сушене чрез замръзване и сублимация на разтворителя.
- Сушене чрез изпарение на разтворителя (преминаване на течно-газовото равновесие)
- Суперкритично сушене, при което се цели преминаване на суперкритичното налягане и температура.

Субкритични методи за сушене остават най-често използваните, при получаване на аерогелни проби. Те позволяват провеждане на сушенето при стайна температура, вакуум или атмосферно налягане, при което се получават големи количества прахове и гранули. Капилярните напрежения в порите на гела зависят от повърхностното напрежение, вискозитета на разтворителя в порите и пропускливостта на гела.

3.1.2 Повърхностно модифициране на аерогелни материали.

Добавката на различни агенти контролиращи сушенето (Drying Control Chemical Additives) може да повлияе на размера на порите на получения гел. Вещества като поливинилов алкохол (PVA), полиетилен гликол (PEG), глицерин, и различни повърхностно активни вещества могат да понижат напреженията при изпарение на разтворителя от порите [8]. Водните молекули могат да образуват силни водородни връзки с нереагирани –ОН групи от повърхността на гела, което води до силна адсорбция на вода от хидрофилни силикагели. Някои видове са даже хигроскопични. Забелязано е, че във влажна среда такива гелове могат да погълнат големи количества вода, в следствие, на което

да станат мътни, да се напукат и начупят, което значително влошава механични и изолационните им качества. Такъв гел вече не е подходящ за матрица в композитен материал, защото не предоставя добра защита от външни въздействия като влага и температурни промени [8]. Хидрофобизацията е ефективен метод за повърхностна модификация чрез добавяне на групи, които не участват в реакцията на хидролиза. Това може да се постигне като се използват силикатни прекурсори с нехидролизираща група или чрез силанизиране на вече готовия гел. По този начин се получават хидрофобни проби.

Други автори показват, че гелът може да бъде хидрофобизиран и след като бъде получен. Геловите могат да бъдат третирани с агенти като хексаметилдисилазан [19] или триметилхлоросилан (TMCS) [20–22]. Тези вещества реагират екзотермично с хидроксилни групи по повърхността на гела и ги заместват с хидрофобните $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Когато гелът се силанизира преди да бъде изсушен, се променя ъгълът на омокряне в порите, а от там се намаляват и капилярните напрежения. При сушене на силанизиран гел се наблюдава така наречения пружинен ефект, при който порите изцяло или частично си възвръщат формата и обема, след напускане на разтворителя от порите [8]

3.1.3 Физикохимични свойства.

Аерогеловите се отличават със своите забележителни физикохимични свойства. Плътността на скелета на силикатни гелове е близка до тази на обемния силициев диоксид (2.2 g/cm^3), но поради високата порьозност, аерогеловите са материалите с най-ниска плътност, които са ни познати ($0.001\text{-}0.5 \text{ g/cm}^3$) [8,23,24]. Обикновено обемната част на порите е над 95% от обема на монолита и най-често аерогеловите спадат към мезопорьозните материали, тоест с диаметър на порите между 5 и 100 nm. Този клас материали се отличават и с изключително добре развитата си специфична повърхност $250\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$, но са получени и такива със специфична повърхност повече от $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [8,13,25,26].

Аерогеловите имат много ниска термична проводимост. При стандартни температура и налягане (STP) тя е около 0.02 W/mK и е по-ниска от тази на въздуха – 0.025 W/mK [27–29]. Това ги прави едни от най-добрите изолационни материали. Теплопроводността λ на материал може да се даде със следната формула:

$$\lambda = C_p \rho L_p \langle v_p \rangle, \quad [5]$$

Където C_p е топлинният капацитет, ρ е плътността на гела, L_p е средният свободен пробег на фононите, а $\langle v_p \rangle$ е средната скорост на фононите. Порите с наноразмери водят до понижаване средния свободен пробег на газовите молекули.

Освен ниската си плътност и интересните термични свойства, аерогелите притежават нисък коефициент на пречупване на светлината (1.002), ниска скорост на звука (100 m/s) и ниска диелектрична константа (1.008 за 3-40 GHz) [8].

3.2 Аерогелни композитни материали, съдържащи лантанидни комплекси.

3.2.1 Функционализиране на аерогелни гранули и прахове.

Една от първите статии, свързани с аерогелни композити с лантанидни комплекси е на S. Gutzov et al, [21]. Разликата със зол-гелните композити е възможността за функционализиране на силикатните прахове след тяхното получаване, ниската им плътност, високата порьозност и наличието на огромна специфична повърхност. Предложен е метод за импрегниране, който директно повтаря известното от класическите зол-гелни системи с ниска порьозност [21,25,26]. В това първо изследване са останали отворени въпроси, като например обемите на разтвора на допанта, влиянието на матрицата и фотофизични характеристики на композитите, както и влиянието на степента на хидрофобизация на матрицата върху квантовия добив и времената на затихване на луминесценцията. Разгледани са няколко състава, като е търсено влиянието на концентрацията на активатора върху спектъра, следвайки логиката на „концентрационното гасене“ в луминофорите [30].

Тези въпроси са част от разглежданите в дисертацията. Ако погледнем класическите зол-гелни материали, основният метод за получаване на композити е методът на импрегнирането с разтвор на лантанидини йони. При това се работи с много ниски концентрации, и се разчита на равновесни адсорбционни изотерми. През 2012-2014 г. групата по Функционални оптични материали е развил метод на *in situ* дотиране, двустадийен процес, който е използван за европиеви комплекси.

3.3 Спектрални методи за охарактеризиране на оксидни зол-гелни материали.

3.3.1 Инфрачервена спектроскопия.

Инфрачервената (ИЧ) или вибрационната спектроскопия изследва взаимодействията на инфрачервената част от електромагнитния спектър с материята. Тези взаимодействия могат да бъдат абсорбция, емисия или отражение. Инфрачервената област обхваща грубо електромагнитните лъчения с енергия $10-14000\text{ cm}^{-1}$ и може да бъде условно разделена на три части. В далечната ИЧ област ($10-400\text{ cm}^{-1}$) се наблюдават високо енергетични молекулни ротации и нискоенергетични молекулни трептения и решетъчни трептения. Средната ИЧ област обхваща региона $400-4000\text{ cm}^{-1}$, където се намират характеристичните молекулни трептения. Тази област намира най-широко приложение в химичните анализи,

поради относително простите експериментални техники, лесна пробоподготовка и ясната интерпретация на спектрите на много функционални групи. Тя позволява анализ на известни и неизвестни химични съединения и смеси, определяне наличието на различни функционални групи в материали, изследване структурата и свързването в полимери, керамики и стъкла [31,32]. Различни експериментални техники позволяват определянето на поръзността и подредбата на структурните елементи на оксидни гелове, стъкла и керамики. Последната област от ИЧ спектъра е близката ИЧ област, която се намира в диапазона $4000-14000\text{ cm}^{-1}$. Там се наблюдават различни овертонове и комбинационни трептения на молекулите. Наличието на комбинационни трептения прави анализа на спектрите в близката ИЧ област труден. Този метод се оказва особено подходящ за проби с известен състав. Това улеснява определянето произхода на ивиците. Близката ИЧ спектроскопия позволява бързо определяне наличието на различни разтворители в пробата [31–33].

В ИЧ спектроскопията се наблюдават само преходи, които водят до промяна на диполния момент на молекулата. При по-голяма промяна на диполния момент, в следствие на съответното трептене, се очаква и по-голям относителен интензитет на съответния преход в ИЧ спектъра на молекулата. Преходи, които водят до промяна на поляризуемостта на молекулата са активни в Раман спектроскопията. Анализ на симетрията на изследваната молекула и поставянето и в определена група на симетрия може да олесни анализа на вибрационните и спектри. Има създадени справочници, в които е изведено всяка група на симетрия, колко разрешени прехода има, брой изродени състояния и кои са ИЧ и Раман активни [32].

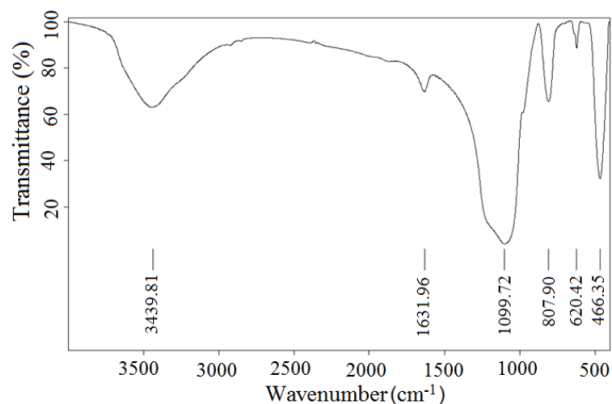
Пиковите в ИЧ спектроскопията не излизат като линии, а като ивици с определена ширина. Това се дължи на анхармоничности ефекти и нехомогенно уширение. Теоретично ИЧ ивиците се описват добре от Лоренцови криви, често случаи профилът се променя поради особености на оптичната система на спектрометъра и наслагване на повече криви до Гаусов или смесен профил [34].

3.3.2. Инфрачервена спектроскопия на SiO_2 . Модел на централните сили.

Силициевият диоксид е изграден от тетраедри SiO_4^{2-} , които се подреждат в различни структури – вериги и пръстени. Също така, се срещат останали некондензирани –ОН групи и водни молекули в обема на образците. Спектърът на аморфен силициев диоксид А- SiO_2 (фиг. 9.) има редица ивици, дължащи се на различните структури в материала и останала вода. Пикът при 1631 cm^{-1} се дължи на трептения на водни молекули, а широката ивица при 3440 cm^{-1} отговаря на разтеглянето на връзка –О-Н. Трептенията при $466, 620$ и 800 cm^{-1} са симетрични и антисиметрични вибрации на тетраедрите и хидроксилните групи [35–42].

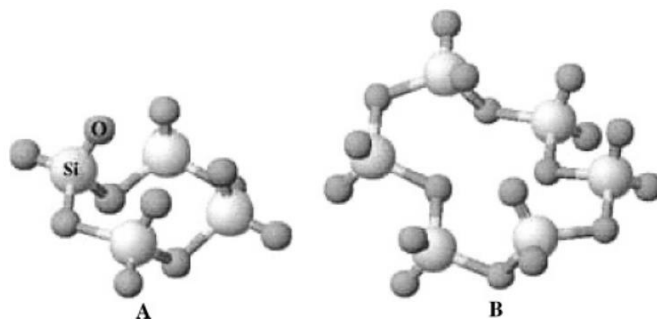
Широкият пик $1000-1250\text{ cm}^{-1}$ включва близки по енергия трептения на силициевия диоксид. В стъкла се наблюдават химични групи в различно химическо обкръжение. В аморфните материали липсва трансляционна симетрия, защото има разлики в дължините на

химичните връзки и валентните ъгли между структурните елементи, които ги изграждат. Това води до конволюцията на ивици от много и близки по позиция пикове. В спектроскопията това се нарича нехомогенно оширение на ивиците и е много явно в спектрите на аморфните материали.



Фиг. 9. ИЧ спектър на аморфен силициев диоксид [35].

Редица автори създават модели, които да опишат теоретично спектрите на стъкла. Един такъв модел е моделът на централните сили приложен към стъкла със структурен елемент – тетраедри AX_4 , какъвто е силициевият диоксид [39,43]. Широкият пик при $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ се интерпретира като съставен от трептенията на различни силоксанови пръстени, основно четири и шест членни пръстени, съответно $(\text{Si-O})_4$ и $(\text{Si-O})_6$, фиг. 10 [42].



Фиг. 10. А) Четиричленни силоксанови пръстени и В) шестчленни силоксанови пръстени.

Трептенията в едно твърдо тяло могат да се разделят на напречни и надлъжни. Напречните трептения са вибрации перпендикулярни на вектора на разпространение на вълната, а надлъжните са успоредни на него. Така трябва да съществуват 2 напречни режима и един надлъжен. Един от широко разпространените модели на описание на ИЧ спектрите на силициев диоксид е моделът на централните сили на Sen и Thorpe отчита само взаимодействията между най-близки съседи и пренебрегва далечните Кулонови взаимодействия [36,39,43]. Моделът е много удачен за аморфни материали, в които близкият порядък доминира.

Моделът на централните сили не предсказва разцепването на ивицата на две – за напречните и надлъжното трептене. Напречните трептения се отместват към 1050 cm^{-1} , а надлъжното около 1200 cm^{-1} . Това води до допълнително уширяване на ивицата, спрямо спектъра на кристален силициев диоксид – кварц [20,35,42].

3.3.3 Физични основи на процесите абсорбция и емисия на светлина.

Процесите на абсорбция и емисия са физични процеси на поглъщане и отдаване на енергия под формата на електромагнитно лъчение. При абсорбция на фотон, електрон от активатора отива на по-високо енергетично ниво. Този процес е възможен само когато енергията на електромагнитното лъчение е равна на разликата в енергиите на двете енергетични нива ΔE .

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (13)$$

E_1 – енергия на основното състояние

E_2 – енергия на възбуденото състояние

h – константа на Планк

ν – честота на електромагнитното лъчение

Абсорбцията и емисията на електромагнитно лъчение могат да бъдат онагледени с помощта на конфигурационно координатната диаграма (E-R диаграма) [30]. Конфигурационните диаграми изобразяват потенциалната енергия на абсорбиращия център, като функция на конфигурационна координата. Най-простият модел разглежда неподвижен метален йон, лигандите, около който във фаза, се отдалечават или приближават към него. В този случай, диаграмата се опростява до две координати: E – потенциалната енергия и R – разстоянието между йона и лиганда. Основният недостатък на този модел е, че пренебрегва вибрациите на възбуденото състояние. На фиг. 11 е показана такава диаграма. С g и e са означени съответно кривите на основното и възбуденото състояние, а R_0 и R_0' са равновесните разстояния в двете състояния. Кривите на енергетичните нива са параболи, защото се приема, че вибрационното движение е хармонично, тоест законът на Хук се спазва. Възстановяващата сила F е пропорционална на отместването R от равновесното положение R_0 .

$$F = -k(R - R_0) \quad (14)$$

Кривата на възбуденото състояние отново се описва от параболола, но обикновено е отместена $R_0 \neq R_0'$, защото двете енергетични нива имат различна геометрия, поради промяна в химичните връзки [30]. Абсорционния процес има най-голяма вероятност да започне от минимума на потенциалната енергия $R=R_0$. Именно там се намира максимумът в абсорбиционния спектър. Абсорбцията може да започне и от $R=R_0 \pm \Delta R$, макар и с по-малък интензитет, този процес дава уширяване на спектралните ивици. Ако $R_0=R_0'$, двете параболи

се намират точно една над друга. Тогава ширината на оптичния преход изчезва и абсорбцията става тясна ивица. Този случай много добре описва директната абсорбция на фотони от тривалентните йони на редкоземните елементи (4f елементи) [51], и се нарича приближение на, слабото кристално поле. От гледна точка на спектроскопията този модел се характеризира с много малко Стоксово отместване, от порядъка на $50 - 200 \text{ cm}^{-1}$ и отчита, че Хамилтониант на кристалното поле H_{CF} е значително по-малък от този на спин-орбиталното H_{SO} , електрон-електронното взаимодействие H_{EE} и на взаимодействието между ядрото и електроните H_0 .

Оптичните преходи на конфигурационно-координатните диаграми са означени като вертикални преходи. Причината е, че вертикалните преходи в тези диаграми са електронни, а отместванията по хоризонталната ос съответстват на движение на атомни ядра. Поради по-голямата си маса, атомните ядра се движат много по-бавно от електроните и може да се приеме приближението, че електронни преходи се извършва в статична околна среда [30], приближение на Борн-Опенхаймер, а преходите са електронни.

Не всеки възможен електронен преход от конфигурационно-координатната диаграма е разрешен преход, налице са подборните правила [30] [66]:

- Spin selection rule – забранява електронни преходи между състояния с различно спиново състояние ($\Delta S \neq 0$).
- Parity selection rule – забранява електронни преходи между едни и същи по вид атомни орбитали, например s-s, p-p, d-d, f-f преходи.

Тези правила произлизат от запазването на ъгловия момент при даден процес и стойността на спина на фотоните, които има стойност единица. От тук могат да се направят заключения, че сумарния орбитален момент трябва да се променя с $\Delta L = 0, \pm 1$, а сумарният ъглов момент може да се променя с $\Delta J = 0, \pm 1$, но преходи с $J=0 \leftrightarrow J=0$ са забранени. Тук L, S, J са означенията от схемата на Ръсел-Саундърс за обозначаване на електронните термове в многоелектронните атоми.

Благодарение на сложни квантово физични ефекти и взаимодействия дължащи се на нехомогенности в матрицата, тези правила не винаги се спазват в твърдото състояние. Влияние оказват спин-орбитални взаимодействия, електрон-вибрационни взаимодействия и несиметрични взаимодействия с кристалното поле, както и смесването на състояния с различно J в Щарковите мултиплети (J-mixing), водещи до снемане на квантово-механични забрани [30,44,45].

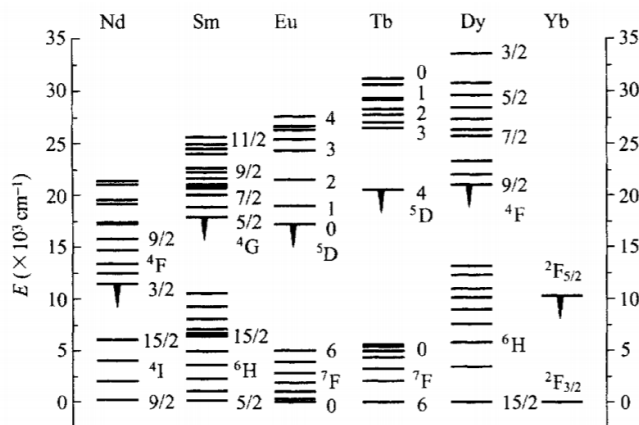
При тежките атоми (heavy metal) спин-орбиталните взаимодействия стават съизмерими или по-силни от спин-спиновите взаимодействия и това налага друга схема за описание на електронните нива и преходи. В този модел, квантовите числа S, L и J не дават добро описание на спина на системата и преходи с $\Delta S \neq 0$, например между синглетни и триплетни нива могат да бъдат разрешени [46].

3.3.4 Абсорбция и емисия на йоните Eu^{3+} и Tb^{3+}

Редкоземните елементи и техни хибридни комплекси са силно изучавани. В настоящата дисертация сме изследвали комплекси на йоните Eu^{3+} и Tb^{3+} поради значителното им практическо приложение. Луминесцентните материали, базирани на тези йони, се отличават с тесни и интензивни емисионни ивици, които водят до получаването на ярки и чисти зелен и червен цвят. Това се дължи на слабото разцепване на f-f линиите. Оптичните свойства на редкоземните елементи се определят от частично запълнения им 4f електронен слой ($4f^0$ за La^{3+} до $4f^{14}$ за Lu^{3+}). Той е добре екраниран от запълнените $5s^2$ и $5p^6$ атомни орбитали. Поради това, матрицата, в която се намира йонът, оказва много слабо, но значимо, влияние върху конфигурацията на 4f орбиталите. Електронните термове в лантанидните йони се описват според схемата на Ръсел-Саундерс и се представят във вида $(^{2S+1})L_J$, където S е общия спинов момент, $2S+1$ е мултиплетността, L – сумарния орбитален момент, а J е общия ъглов момен [30,47–49].

Първите описани луминесцентни координационни съединения (комплекси), при които един метален йон е обграден от една или повече органични молекули с електрондонорни свойства, са описани през 40-те години от Weissman 1942. Той наблюдава, че абсорбцията на светлина в интервала 320-440 nm от органичната компонента на съединението, води до типичните f-f емисионни ивици на йона Eu^{3+} . Изучавайки редица хелатиращи агенти като бета-дикетонати, салицилати, бензоати и пикрати, Weissman заключава, че ефективността на възбуждането силно се влияе от природата на органичния лиганд, разтворителя и температурата [50]. Сега този процес на енергиен трансфер от лиганда към активаторния йон е известен като „антена ефект“ [51]. Crossby и съавтори доказват, че триплетното състояние на лиганда оказва силно влияние върху процеса на енергиен трансфер [48,52,53].

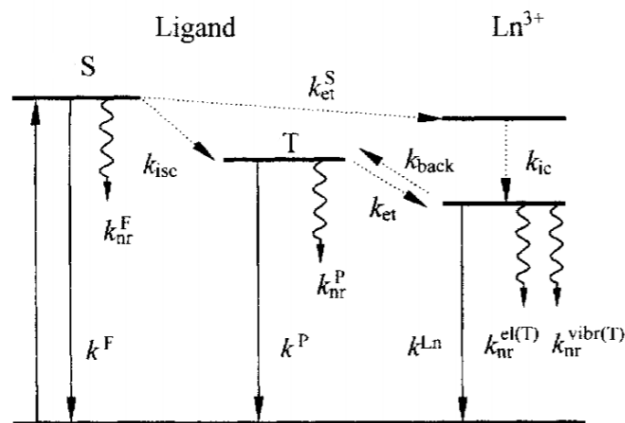
Повечето лантанидни йони имат луминесцентни свойства. Интензитетът и цветът на емитираното лъчение зависят от енергетичната разлика между най-ниското възбудено ниво и основното състояние. За йоните Eu^{3+} и Tb^{3+} най-интензивните преходи са $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, които дават съответно характерния червен и зелен цвят на емисиите на двата йона. Енергията на прехода за тези йони е 12150 cm^{-1} и 14800 cm^{-1} . Gd^{3+} има много широка забранена зона (32000 cm^{-1}) и излъчва във ултравиолетовата област на електромагнитния спектър, затова негови комплекси не намират приложение сред луминесцентните материали. Dy и Sm излъчват жълта и оранжева светлина, а системи базирани на Nd, Ho и Yb емитират в близката инфрачервена област. На фиг. 12. са изобразени схематично енергетичните нива, на луминесциращи лантанидни йони, между които най-често се осъществяват електронните преходи при процесите на абсорбция и емисия на електромагнитно лъчение [48].



Фиг. 12. Енергетични нива на някои лантанидни йони [48].

Ако се изследва влиянието на температурата върху интензитета на даден електронен преход, може да се определи дали този преход е фононно асистиран. С понижаване на температурата, фононната енергия на матрицата намалява, а от там намалява и интензитета на съответния електронен преход. Количествено фононно – асистираните (вибронни преходи) се описват с модела $\coth(x)$, термодинамично приближение, следващо от фононната енергия на кристалите с температурата [54].

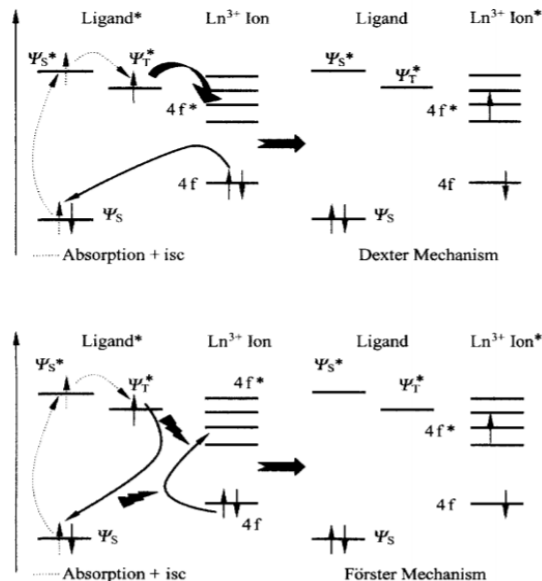
Директното възбуждане на f-f преходи рядко води до интензивна луминесценция, затова се използва антена ефекта за ефективно възбуждане на редкоземните йони [48]. Първо, ултравиолетови или сини фотони се абсорбират от близкото обкръжение на активатора (органичните лиганди), при което те преминават във възбудено синглетно състояние, най-често S1. След това органичните молекули релаксират до най-ниското вибрационни ниво на възбуденото синглетно състояние, от където могат да преминат в основно състояние чрез процеса на флуоресценция или да отидат в триплетно състояние T1 чрез intersystem crossing. Този преход е забранен по спин и затова триплетното състояние е с голямо време на живот. От триплетното състояние, лиганда може да премине в основно чрез фосфоресценция или да отдаде енергията си на лантанидния йон [48]. На фиг. 13. е представен схематично антена ефекта и преносът на енергия в системата Ln^{3+} -лиганд. Квантово-химични изчисления показват, че в някои системи, влияние оказват и по-високи триплетни състояния на органичния лиганд [55].



Фиг. 13. Антена ефект и пренос на енергия от лиганда към активатора. S – възбудено синглетно състояние, T- триплетно състояние на лиганда, F – флуоресценция, P – фосфоресценция [48].

Известни са два основни механизма за пренос на енергия от триплетното състояние на хромофора към активаторния йон. Първият, известен като механизъм на Dexter [56] или още обменен механизъм, включва обмен на два електрона. След възбуждане на електрон до първо синглетно състояние на лиганда и intersystem crossing до триплетно състояние, този електрон прескача в някое от възбудените нива на активатора, а електрон от основното състояние на активатора прескача към лиганда, за да запълни дупката създадена от фотовозбуждането. Този механизъм предполага запазване на сумарния спин на системата и добро прекриване между орбиталите на хромофора и активатора. Поради силното екраниране на 4f орбиталите, механизмът на Dexter е малко вероятен в системи базирани на лантанидни йони [48].

Вторият, по-широко застъпен механизъм, е предложен от Förster [57] и е известен като резонансен енергиен трансфер или дипол-диполен механизъм. При него, лиганда отново абсорбира фотон и преминава във възбудено синглетно състояние, след което чрез intersystem crossing преминава в триплетно състояние. Диполният момент, свързан с релаксацията на възбуденото състояние на лиганда, си взаимодейства с диполния момент на 4f орбиталите на лантанидния йон и се прехвърля енергия от донора към акцептора. На Фиг. 14. са показани схематично как протичат двата процеса на енергиен трансфер [48].



Фиг. 14. Обменен механизъм на Dexter (горе) и резонансен енергиен трансфер по механизъм на Förster (долу) [48].

3.3.5 Луминесцентна спектроскопия.

Луминесцентната спектроскопия е метод за изследване на емисията на материалите при различно възбуждане. От теоретична гледна точка, това е метод с които могат да се изучават електронни нива, които трудно се наблюдават в режим на абсорбция (забранение преходи или при ниски концентрации на активатора), ефективността на енергиен трансфер между лиганди и активаторния йон (спектри на възбуждане), механизмът на енергиен трансфер и квантов добив – съотношението между излъчвателна и безизлъчвателна релаксация на веществата. Последният ще бъде разгледан по-подробно в следваща секция.

Луминесцентни спектри се снемат като пробата се облъчва с лъчение с фиксирана дължина на вълната, а с помощта на монохроматор се анализира излъчената светлина от пробата. За рядкоземните елементи, спектрите им на абсорбция и емисия се влияят много слабо от обкръжението, поради екранирането от външните им електрони. При тях, обикновено, електронните преходи трудно се наблюдават в режим на абсорбция. Поради пренебрежимите Стоксови отмествания в спектрите на рядкоземните йони, луминесцентните спектри могат да се използва за определяне на енергията на съответните електронни нива.

Изхождайки от подборните правила, са разработени алгоритми за определяне обкръжението около йонът [58–60]. В луминесцентните спектри на лантанидните йони най-често се следят относителните интензитети между преходите, промяната на позицията на пиковите и броят Щаркови мултиплети и техните компоненти $2J+1$ на брой, които се наблюдават.

Спектрите на възбуждане се снемат като се следи интензитета на емисия на някой от пиковете в емисионния спектър (обикновено се избира най-интензивния пик), като се променя възбуждащото лъчение. Тези спектри обикновено се представят като се покаже интензитетът на емисията като функция на възбуждащото лъчение. Спектрите на възбуждане обикновено следват спектъра на абсорбция (ϵ), модулиран с ефективността на енергийния трансфер (η):

$$E_x = \epsilon * \eta \quad (34)$$

В спектрите на възбуждане на материали съдържащи редкоземни елементи се виждат широки ивици, свързани от абсорбцията на лиганда или матрицата и показващи енергиен трансфер. Понякога се наблюдават и много по-ниско интензивни ивици, отговарящи на директно поглъщане на светлина от редкоземния йон. Обикновено, спектрите на възбуждане имат сходна форма с тези на абсорбция, но променени интензитети. Ако липсва ивица в спектъра на възбуждане, най-вероятно този „електронен канал (excitation channel)“ не води до възбуждане на активаторния йон [58,59].

3.3.6 Квантов добив

Възбудено електронно състояние може да релаксира до основно чрез редица процеси, а именно, излъчвателно (флуоресценция и фосфоресценция) и безизлъчвателно (вибрационни и ротационни преходи). Също така, луминесценцията може да бъде „угасена“ от различни химични вещества или електронната енергия да бъде предадена на неемитиращ вид. Относителните интензитети на тези процеси се влияят силно от природата на активатора и от околната му среда. Затова измерването на квантовия добив е ценен подход при изследването на фотофизичните свойства на хромофори и ефекта на заобикалящата ги среда [61,62]. Квантовият добив (QY) се дефинира като отношението на броя емитирани фотони N_{em} към броя абсорбирани такива N_{abs} :

$$QY = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (35)$$

Съществуват два експериментални похвати за измерване на квантов добив, които най-просто могат да се разделят на сравнителен метод [61,63,64] и абсолютен метод [65–67]. При първия метод, квантовият добив на изследваната проба се получава като се сравни емисионния и спектър с този на известен стандарт. Този метод е много удобен за изследване на слабо поглъщащи изотропни системи, например разредени разтвори, но има сериозни недостатъци. Избраният луминесцентен стандарт трябва да има сходни оптични свойства (абсорбция и емисия) с изследвания материал. Сравнителният метод се оказва неподходящ за анизотропни проби, такива, при които ориентацията и позицията на пробата биха повлияли на измерването.

Квантовият добив се намира експериментално като се използва интегрираща сфера, която може да събере цялата емитирана светлина от пробата. Тази приставка позволява и

измерването на абсолютен квантов добив. При този метод се сравнява интензитета на емисията на пробата с намаляването на интензитета на възбуждащото лъчение без и с проба в сферата.

3.4 Физични методи за охарактеризиране на поръозни материали.

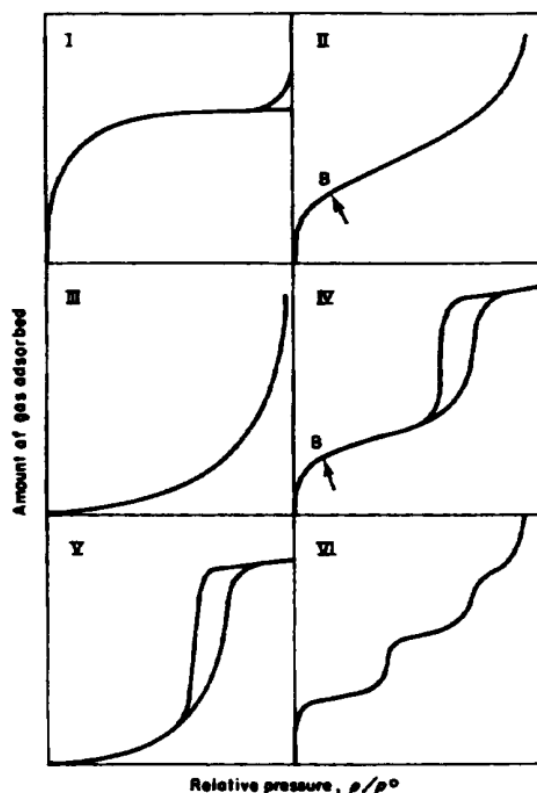
3.4.1 Ниско температурни изотерми на абсорбция-десорбция на газ.

Адсорбцията е спонтанен процес, при който се акумулират и концентрират молекули на адсорбат (течност или газ) върху твърда повърхност (адсорбент). Силите на привличане между двете се дължат на електродиполни, индуцирани диполи и квадруполни електростатични взаимодействия, по-известни като Van der Waal-сови сили. Адсорбцията на повърхност е възможна, защото повърхностната енергия на адсорбента е по-висока и адсорбцията понижава енергията на системата. В почти всички случаи адсорбцията протича като екзотермичен процес, с отделяне на топлина от порядъка на 10 – 40 kJ/mol, която е съизмерима с топлината на втечняване на повечето газове. Това може да се обясни термодинамично чрез свободната енергия на Гибс, за спонтанно протичащ процес $\Delta G < 0$. При адсорбция, молекулата на адсорбата губи поне една трансляционна степен на свобода. Тя може да се придвижва само по повърхността на адсорбента. Енергията на адсорбцията може да се изрази чрез потенциала на Lennard-Jones, който отчита близко действащи сили на отблъскване и далеко действащи сили на привличане между адсорбата и адсорбента. Минимумът в потенциалната крива съответства на топлината на адсорбция [68].

Ако разгледаме следната система: твърдо тяло, закачено на пружина и поставено в затворена среда, изпълнена с газ с известно налягане и обем, твърдото тяло започва да адсорбира газ, при което увеличава своята маса m , а налягането в съда намалява. След време ще се установи равновесие и количеството адсорбиран газ може да се определи от намаляването на налягането в съда или от увеличената маса на образеца. Количеството адсорбиран газ може да се изрази като функция на налягането, температурата, масата на адсорбента както и природата на адсорбента и адсорбирания газ [69]. Резултатите от адсорбционни експерименти могат да се групират към една от петте изотерми класифицирани от Brunauer, Deming, Deming и Teller [70] и специалната стъпаловидна изотерма. На фиг. 17. са показани шестте стандартни изотерми. Изотерма тип I се свързва с микропоръозни материали, тип III и V са адсорбция на водни молекули, а тип II с адсорбция върху непоръозни тела. От практическо и научно значение е изотерма тип IV, която се свързва с адсорбция в мезопоръозни материали. Изотерми тип IV и V притежават хистерезис. Долната част на кривата описва адсорбцията на газ, а горната десорбцията [69]. Стъпаловидната изотерма (тип VI) се наблюдава, когато адсорбцията се извършва върху еднородна повърхност [71]. Най-често се наблюдава за гладки материали като графен, върху които стъпаловидно се адсорбират отделни слоеве.

Изотерма тип I се отличава от другите по добре оформеното плато и липсата на адсорбция при повишаване на налягането на газа в системата. Порите в нанопоръозни

материали са с диаметър $\ll 5$ nm и няма достатъчно голям обем за формиране на много слоеве. Предполага се, че при достигане на платото, адсорбционният монослой е напълно запълнен и не могат да бъдат адсорбирани повече молекули. Освен различни въглени, такава изотерма имат някои ксерогелове от силициев, титаниев, алуминиев и калаен оксид. Вторият тип изотерми се наблюдава при непорьозни проби. При тях, газовите молекули могат да се адсорбират само по повърхността, а не в обема на материалите. При тях липсва хистерезис и насищане на пробите, защото могат свободно да се образуват или изпаряват адсорбционни слоеве. Изотерма тип III се свързва с адсорбция на вода върху непорьозни материали. При нея анализът и геометричните модели са много сходни с тези на изотерма тип II. Изотерма тип V се наблюдава при адсорбция на вода в нанопорьозни и мезопорьозни материали. Платото на насищане се дължи на запълване на порите, а хистерезисът е следствие от закона на Келвин за капилярна кондензация.



Фиг. 17. Типове изотерми според класификацията на Brunaur, Deming, Deming и Teller [72].

Мезопорьозни материали, каквито са оксидните аеро- и ксерогелове, проявяват изотерма тип IV. Този тип изотерма се отличава със своите характерни хистерезиси. Количеството адсорбиран газ, при едно и също относително налягане p/p_0 , е винаги по-високо в клона на десорбция, от колкото в клона на адсорбция. Това е възможно благодарение на така наречената капилярна кондензация. Този ефект е описан за първи път от Zsigmondy, уповавайки се на закона на лорд Келвин. Законът на Келвин гласи, че

равновесното парно налягане p над вдлъбнат менискус е винаги по-ниско от парното налягане на течността при дадена температура.

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\sigma V_l}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (38)$$

Тук p/p_0 е относителното равновесно парно налягане над вдлъбнат менискус с радиус на кривината r_m , а σ и V_l са повърхностното напрежение и молния обем на течната фаза. С R и T са означени универсалната газова константа и абсолютната температура. Според Szigmondy повърхността на адсорбента се запълва с монослой от адсорбирани молекули, докато налягането не стане достатъчно, за да започне капилярна кондензация, първо в най-малките пори на материала. Капилярната кондензация започва при относителното налягане, при което се затваря хистерезиса. С увеличаване на налягането все по-големи пори се запълват, докато не се достигне насищане. Уравнението на Келвин позволява да се изчисли размерът на порите на материала, понеже налягането, при което ще се наблюдава кондензация в дадена пора p , зависи пряко от размера на пората r_m . Процесът на капилярна кондензация започва след като е запълнен монослой върху повърхността на пората, полученият резултат за радиуса на пората не отчита дебелината на този монослой [69].

3.5 Преглед на литературата – композитни и луминесцентни материали.

В тази секция са разгледани изследвания в областта на аерогелите, луминесцентните материали и хибридни композитни материали. Различни методи за получаване, охарактеризиране и настройване на свойствата на материалите са в основата на материалознанието. Връзката структура-свойства е важен метод за анализ в химията, когато става дума за твърдофазни системи.

Освен класическите приложения в топло- и звукоизолацията, аерогелите намират все по-широка употреба и в други сфери. Оптични материали за сензориката, биомедицински приложения, сорбция на органични замърсители и разлят петрол във вода, носители на катализатори – нанореактори в порите на гелите, защитни матрици за луминесцентни компоненти и много други.

Ниската топлопроводимост (<0.03 W/m.K) прави аерогелите едни от най-привлекателните изолационни материали в космическите технологии. Марсоходът на мисията PATHFINDER използва аерогелове за изолация на своите инструменти. Въпреки огромните денонощни температурни амплитуди от повече от 60 K, във вътрешността му се поддържа постоянна стабилна температура от 21 °C. Европейската космическа агенция прилага подобни технологии за своите сателити. Термоизолацията не е единственото приложение на аерогелите в космическите технологии. Програмата Stardust ги утилизира успешно за събиране на космически прах и частици. Аерогелове се използвани за защита на космически огледата и цистерни с горива [8].

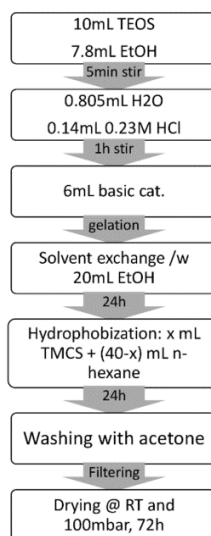
4. Експериментална част.

4.1. Получаване и охарактеризиране на аерогелни прахове и гранули.

4.1.1 Получаване на аерогелни гранули от SiO_2 с различна степен на хидрофобност.

За получаването на силикагелните гранули е използвана двустъпкова зол-гелна технология, описана в [20]. Методиката е модифициран вариант на развитата от Н. Данчова и съавтори [25] като основната разликата е, че всички стъпки са изпълнени при стайна температура. Използвани са следните реактиви: тетраетоксиортосилан (TEOS) (Sigma, St. Louis, MO, USA), абсолютен етанол (abs EtOH 99.6%) (Sigma), дестилирана вода (dH_2O), триметилхлоросилан (TMCS) (Sigma); ацетонът, n-хексанът, солната киселина и разтворът на амоняк са доставени от местни търговци. Всички използвани реактиви са с чистота ч.з.а и са използвани без допълнително пречистване.

Схемата за получаване на аерогелните гранули с различна степен на хидрофобизация е показана на фиг. 28. Първата стъпка е хидролизата на тетраетокси силан в кисела среда. В полипропиленово бурканче с капачка са смесени 10 mL TEOS и 7.8 mL abs EtOH. Разтворът се разбърква 5 минути с електромагнитна бъркалка, след което се добавят 0.805 ml dH_2O и киселинен катализатор на процеса на хидролиза – 0.140 mL 0.23M HCl. При тези условия молното отношение на TEOS и вода е $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.17$. Хидролизата се извършва за около 1 час под постоянно разбъркване. Втората стъпка е добавяния на 6 ml от алкалния катализатор (cat G), който представлява разтвор на амоняк във вода и етанол с $\text{pH}=11$. В неутрална и слабо алкална среда се промотира реакцията на поликондензация, която води до създаване на силоксанови мостове и получаване на олигомери, тяхното омрежване и свързване. Пробите гелират за 10 min. Пресните гелове се покриват с 20 mL abs EtOH и се провежда обмяна на разтворителя в порите и зреене на гела за 24 часа. По този начин се премахват част от нереагиралите молекули и образували се соли в порите на гела. Реакцията на поликондензация продължава и гелът става по-омрежен, което подобрява механичните му свойства.



Фиг. 28. Получаване на аерогелни гранули и прахове с различна степен на хидрофобност.

За да се получат хидрофобни прахове и гранули, трябва химически да се модифицира повърхността на гела. За целта се приготвя хидрофобизираща смес състояща се от TMCS и n-хексан. Получени са пет гела, които са хидрофобизирани с различни хидрофобизиращи смеси. Общият обем е фиксиран 40 mL, а се мени обемът (x) на TMCS в сместа. Така са приготвени 5 смеси със съдържание $x = 0, 2, 4, 6, 8$ mL TMCS и $40-x$ mL n-хексан. След зреенето на гела, етанолът се отдекантира, а гелът се натрошава на гранули и се залива с хидрофобизиращата смес. По този начин са получени пробите кръстени MJ0 – покрита с 40mL n-хексан, MJ2 – 2mL TMCS и 38mL n-хексан, MJ4 – 4mL TMCS и 36mL n-хексан, MJ6 – 6mL TMCS и 34mL n-хексан и MJ8 – 8mL TMCS и 32mL n-хексан. Триметилхлоросиланът реагира бурно с останали хидроксилни групи по повърхността на силикагела, при което се отделя газ хлороводород, а полярните хидрофилни –ОН групи се сменят с неполярните $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Геловите се държат 24 часа в хидрофобизиращата смес, след което се филтрират и промиват обилно с ацетон. Пробите са изсушени по субкритичен метод – стайна температура и вакуум. Използвана е вакуумна пещ, оборудвана с диафрагмена помпа с дебит 30 L/min. Обемът на пещта е 15 L. Пробите са държани 72 часа при налягане 100 mbar.

Поради тези причини, не са измерени контактни ъгли на водни капки с получените гранули и прахове. За целите на тази работа, степента на хидрофобност α на пробите MJ0-MJ8 е дефинирана като молното отношение на хидрофобизиращия агент TMCS към прекурсора TEOS.

$$\alpha = n_{\text{TMCS}}/n_{\text{TEOS}} \quad (44)$$

Изследваните свойства на пробите са обобщени като функция на така дефинираната степен на хидрофобност. В таблица 4. са дадени означенията на пробите, тяхната степен на хидрофобност и привидната им плътност (bulk density).

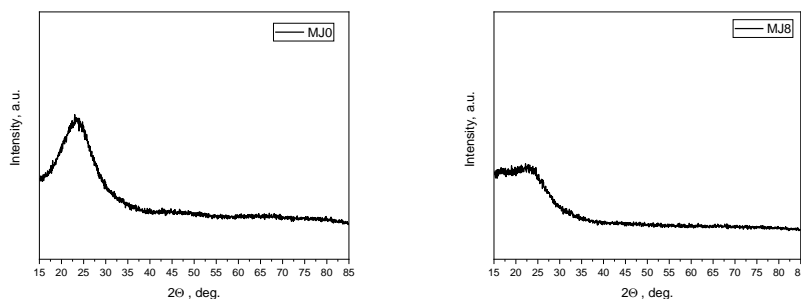
Sample	α	ρ , g/mL
MJ0	0	0,45
MJ2	0,352	0,33
MJ4	0,7	0,23
MJ6	1,055	0,18
MJ8	1,407	0,2

Таблица 4. Проби с различна степен на хидрофобност α и техните привидни плътности.

Забелязва се, че с повишаване степента на хидрофобност, плътността на пробите намалява, като се наблюдава насищане при $\alpha=1,055$ (MJ6). Това е добре известен феномен [73], който се дължи на денсификация на гранулите при сушене. При субкритично сушене, капилярното налягане в порите води до тяхното разрушаване и свиване на пробите. Като се модифицира повърхността, може да се промени ъгълът на омокряне на стените на гела от разтворителя, а от там да намалее капилярното налягане, следвайки уравнението на Юнг. От плътностите се забелязва, че степента на хидрофобизация има влияние върху физичните свойства на гелове. Хидрофилния гел MJ0 има плътност 0.45 g/mL, която е повече от два пъти по-голяма от тази на хидрофобните гелове MJ6 и MJ8 – 0.18 и 0,2 g/mL

Рентгеноструктурния анализ показва, че така получените проби са аморфни. Наблюдава се широко аморфно хало и липсват добре дефинираните дифракционни пикове, характерни за кристалните фази (фиг. 30). В следващите секции е разгледано как степента на хидрофобност влияе върху структурата и морфологията на пробите.

Чрез ИЧ спектроскопията може да се определят какви структурни елементи се срещат, както и тяхната подредба (силоксанови пръстени и вериги, валентните ъгли между изпраждащите тетраедри). От нискотемпературните изотерми може да се извлече допълнително информация за размера на порите, тяхната форма, микроструктура и морфология.

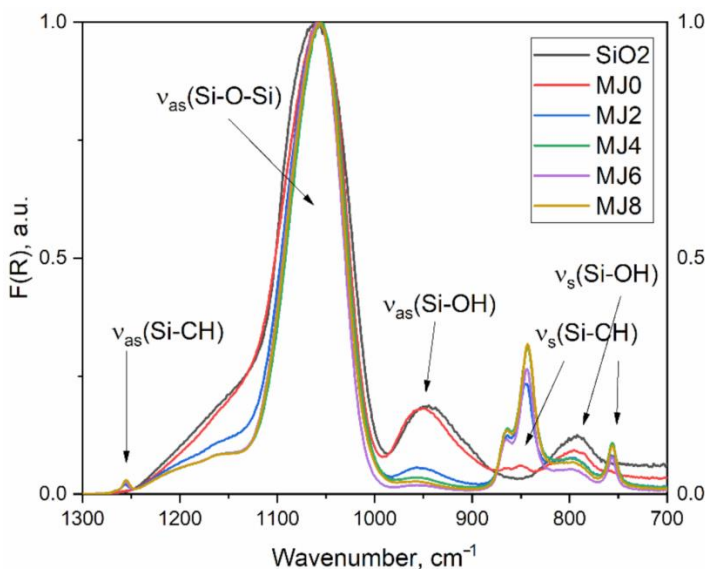


Фиг. 30. Рентгенограма на хидрофилен гел MJ0 и хидрофобен MJ8.

4.1.2 ИЧ спектроскопия – структура и хидрофобност.

Всички ИЧ спектри са снети на Bruker ALPHA II Platinum (Billerica, MA, USA)—ATR спектрофотометър, оборудван с диамантена приставка. Резолюцията на спектрите е 1 cm^{-1} и са направени 64 скана за проба. За по-лесно сравняване на спектрите, те са нормализирани спрямо най-интензивния пик при 1080 cm^{-1} . Спектрите на получените силикагелни гранули са математически третираны с нелинейно напасване по метода на най-малките квадрати с 5 или 6 Гаусови криви в региона $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. В стъкла и други аморфни материали силите на връзките (силовите константи) на едни и същи химични връзки се различават поради нехомогенности и други локални ефекти. Поради тази причина, вибрациите от едни и същи химически групи могат да се опишат като Гаусово разпределение на честоти от Лоренцови осцилатори.

Нехомогенното уширяване на пиковете води до Гаусова форма (shape) на ивиците [34], както е дискутирано в предишните раздели. По този начин са намерени позициите и относителните интензитети, отговарящи на антисиметричното трептене $\nu_{\text{as}}(\text{Si-C-H})$ при 1260 cm^{-1} , напречните и надлъжните трептения на четири- и шестчленните силоксанови пръстени, изграждащи матрицата и антисиметричното $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$ при 950 cm^{-1} . Спектрите на проби MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8 са показани на фиг. 31. Използван е плътен, аморфен силициев диоксид за стандарт.



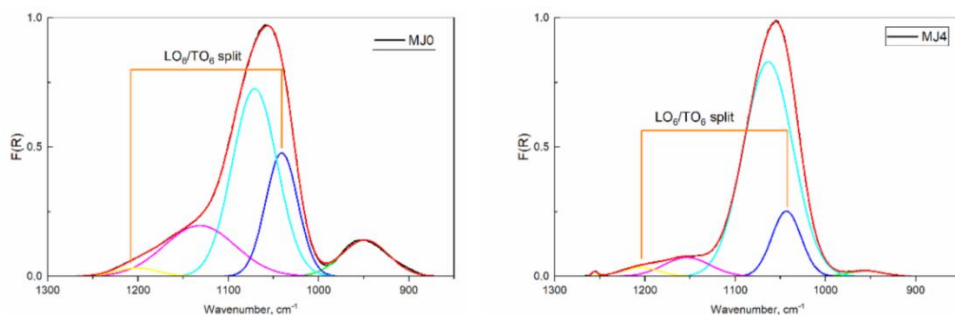
Фиг. 31. ATR-IR спектри на проби MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8 и аморфен силициев диоксид.

Основният анализ е направен върху региона наречен „пръстов отпечатък“ от $700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Извън него могат да се намерят малко пикове. Най интензивен, от които е широка ивица около $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Също така, могат да се видят и пикове при 1630 и 1274 cm^{-1} , които отговарят, съответно на трептения на водната молекула и на етанола. Те могат да се наблюдават, ако пробата не е достатъчно добре изсушена. Регионът може да се използва, за

да се анализира структурата на силикатни материали. Можем допълнително да разделим този региона на два, а именно този от 1300–900 cm^{-1} , в който се намират антисиметричните $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-H})$ и този от 700 до 900 cm^{-1} , в който се срещат пикове, отговарящи на симетричните трептения $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{Si-CH}_3)$. Широката ивица в интервала 1000-1200 cm^{-1} се състои от четири припокриващи се ивици, които съответстват на напречните (TO_4 и TO_6) и надлъжните трептения (LO_4 и LO_6) на четири- и шестчленните силоксанови пръстени в структурата на гелове - $(\text{SiO})_4$ и $(\text{SiO})_6$ (показани на фиг. 10.) [38,74,75]. Разцепването на напречни и надлъжни компоненти се дължи на далечни Кулонови взаимодействия. Важен пик, който се наблюдава в тази област е ниско интензивния пик при 1260 cm^{-1} , който се дължи на антисиметрични $\nu_{\text{as}}(\text{Si-C-H})$. Този пик се наблюдава само при хидрофобизираните проби: MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8 и се дължи на заместване на хидроксилни групи с хидрофобните $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. В чистата проба от SiO_2 също не се наблюдава този пик при 1260 cm^{-1} . Този слаб, но важен пик показва хидрофобизацията на пробата без да носи информация за промяната на структурата на силикатната мрежа при хидрофобизация.

Друг пик, чиито интензитет зависи силно от състава, е този при 950 cm^{-1} . Той отговаря на вибрации на Si-OH групи. Забелязва се, че неговият интензитет силно намалява при хидрофобизация на пробата. Дори при проба MJ8, която е с коефициент на хидрофобност $\alpha=1.405$, неговият интензитет не е нулев. Това показва, че не всички хидроксилни групи са заместени при хидрофобизацията. Хидрофобните $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ са прекалено обемисти, за да заместят всички налични хидроксилни групи. Поради стерични причини ако има прекалено близки хидроксилни групи, няма да могат да бъдат заместени всичките. Интензитетът на ивицата при 800 cm^{-1} също намалява с повишаване степента на хидрофобност на пробите. Тя се дължи на симетрични трептения на Si-OH групи. За сметка на това, се появяват интензивни ивици при 760 и 860 cm^{-1} , които се дължат на симетрични трептения на Si-C-H групи. Спектърът на хидрофилната проба MJ0 много добре се припокрива с този на аморфния силициев диоксид. Всички проби имат широка и интензивна ивица в региона 1000-1200 cm^{-1} с максимум при 1080 cm^{-1} .

За да се извлече повече информация от спектрите е направена нелинейна деконволюция на региона 900-1300 cm^{-1} . За проба MJ0 са използвани пет Гаусови функции, с които да се опишат пика центриран при 950 cm^{-1} , отговарящ на трептенията на хидроксилните групи и четири функции за широката ивица 1000-1200 cm^{-1} , където се намират напречните и надлъжните трептения на четири- и шестчленните силоксанови пръстени (TO_4 и TO_6 , LO_4 и LO_6). За останалите проби, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8, са използвани по шест функции, за да се опишат същите пикове, както и този при 1260 cm^{-1} , дължащ се на хидрофобизацията. На фиг. 32. са показани резултатите след деконволюцията на спектрите на хидрофилната проба MJ0 и хидрофобната MJ4. Математически този подход води до много висок корелационен коефициент R^2 между 0.99 и 0.999, което е индикатор за достоверността му. Броят ивици следва логиката на “Модела на централните сили”, а единствения фиксиран параметър на фитата е $y_0=0$; $y = y_0 + A/(w*\sqrt{\pi/(4*\ln(2))}) * \exp(-4*\ln(2)*(x-x_c)^2/w^2)$.



Фиг. 32. Нелинейна деконволюция с пет Гаусови криви на хидрофилната проба MJ0 и с шест Гаусови криви на хидрофобната MJ4. Червената крива е сумарната спектрална крива, площта и е сума от площите на съставните криви.

На фигурата са показани и разцепванията на напречни и надлъжни трептения. За шестчленните силоксано пръстени надлъжните трептения (LO_6) излизат при 1220 cm^{-1} , а напречните (TO_6) при 1050 cm^{-1} . Разцепването при четиричленните пръстени е по-малко и техните надлъжни вибрации (LO_4) излизат при 1150 cm^{-1} , а напречните (TO_4) при 1080 cm^{-1} . Разцепването (LO_6 - TO_6) при шестчленните пръстени е 160 cm^{-1} , а при четиричленните (LO_4 - TO_4) е 80 cm^{-1} . Шестчленните пръстени са по-малко напрегнати със среден ъгъл между съседни тетраедри (SiO_4^{2-}) около 140 градуса, докато в по-малките пръстени той е около 120 градуса. Поради това четиричленните пръстени са по-напрегнати и по термодинамично неизгодни, но се формират по-бързо по време на хидролизата и поликондензацията на TEOS. В следващата таблица 5. са обобщени данните от нелинейната деконволюция на спектъра в региона 900 - 1300 cm^{-1} .

За всяка проба са дадени разцепването LO_6 - TO_6 , произхода на съответния пик, интегралната му площ, ширината при половината височина (FWHM), интензитет (височина), центъра (позицията на максимума) и относителния интензитет (площта като процент от общата площ на пиковите). Разцепването LO - TO за шестчленните пръстени е по-близко до това на α -кварц 160 cm^{-1} , отколкото до това на аморфен силициев диоксид 140 cm^{-1} .

Проба; TO6/LO6 разцепване	Индекс на пика	Произход	Интеграционна площ	FWHM cm-1	Интензитет -	Център cm-1	Площ %
MJ0 160.3 cm^{-1}	1	$v_{as}(Si-OH)$	9,10	60.82	0.14	948.81	9,40
	2	TO6	21.36	42.05	0.48	1040.84	22,06
	3	TO4	45.10	58.38	0.73	1070.83	46.58
	4	LO4	19.37	92.53	0.20	1131.65	20.01
	5	LO6	1,90	54.55	0.03	1201.10	1,96
	6	$v_{as}(Si-C-H)$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MJ2 163.8 cm^{-1}	1	$v_{as}(Si-OH)$	2,10	55.53	0.04	956.01	2.64
	2	TO6	31,03	44.99	0.65	1045.12	38.58
	3	TO4	35.47	52.48	0.63	1075.94	44.10

	4	LO4	10,79	94.36	0.11	1143.47	13.42
	5	LO6	0.95	42.67	0.02	1208.96	1.18
	6	$\nu_{as}(\text{Si-C-H})$	0.09	6,84	0.01	1256.28	0.11
MJ4	1	$\nu_{as}(\text{Si-OH})$	1,06	45.96	0.02	955.75	1.42
161.8 cm^{-1}	2	TO6	10,25	38.17	0.25	1043.31	13.71
	3	TO4	56.78	64.25	0.83	1063.39	75.93
	4	LO4	4,72	60.74	0.07	1153.59	6.31
	5	LO6	1,81	49.63	0.03	1205.14	2.42
	6	$\nu_{as}(\text{Si-C-H})$	0.16	7,89	0.02	1255.53	0.21
MJ6	1	$\nu_{as}(\text{Si-OH})$	0.53	46.40	0.01	957.00	0.72
165.7 cm^{-1}	2	TO6	14.51	38.01	0.36	1045.07	19.82
	3	TO4	50.91	59.74	0.80	1068.75	69.53
	4	LO4	5,86	72.22	0.08	1155.84	8.00
	5	LO6	1,27	44.57	0.03	1210.80	1.73
	6	$\nu_{as}(\text{Si-C-H})$	0.15	7,57	0.02	1255.78	0.20
MJ8	1	$\nu_{as}(\text{Si-OH})$	0.85	48.67	0.02	958.34	1.13
159.1 cm^{-1}	2	TO6	9,93	37.15	0.25	1044.92	13.30
	3	TO4	57.41	64.44	0.84	1065.19	76.92
	4	LO4	4,24	55.74	0.07	1154.85	5.68
	5	LO6	45384,00	50.21	0.04	1204.04	2.73
	6	$\nu_{as}(\text{Si-C-H})$	0.18	7,89	0.02	1255.29	0.24

Таблица 5. Обобщени данни от нелинейната Гаусова деконволюция на ИЧ спектрите в региона 900-1300 cm^{-1} . До името на пробата е показан параметъра TO6-LO6 на разцепването.

Надлъжните трептения (LO) са по-чувствителни към околната среда от напречните (TO). Това може да се покаже с промяната в позициите на пиковите. Позициите на надлъжните трептения варират с около 10 cm^{-1} за LO₆ и 20 cm^{-1} за LO₄. Докато, TO₄ и TO₆ варират съответно с 5 и 10 cm^{-1} . С повишаване степента на хидрофобност на пробите се намалява интензитета на рамото към по-високите енергии. По-драстично намалява интензитетът на LO₆ вибрацията, а се повишава този на TO₄. Сумарната площ на пиковите на шестчленните силкосанови пръстени намалява с повишаване хидрофобността на пробите от 23,26 до 11,97, но този на четиричленните пръстени почти не се променя. Това много ясно се вижда на фиг. 33., където са изнесени относителните интензитети на пиковите в диапазона 900-1300 cm^{-1} .

4.1.3 BET изотерми – морфология.

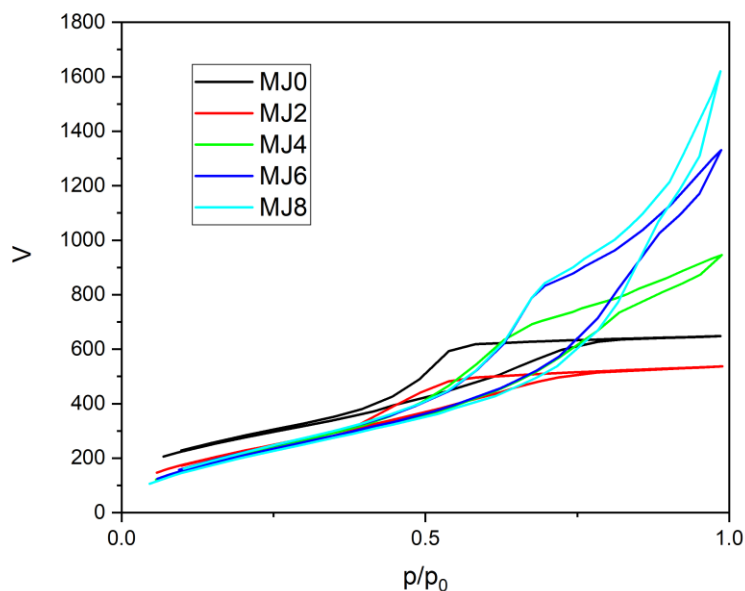
Текстурните свойства на получените проби с различна хидрофобност MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8 са анализирани с помощта на нискотемпературни изотерми на адсорбция-десорбция на азот. Изотермите са снети на апарат Quantachrome Instruments NOVA 1200e (Boynnton Beach, FL, USA) при 77.4 К. Получените изотерми са обработени с помощта на уравнението на Brunauer–Emmett–Teller (BET), за да се получи информация за специфичната повърхност S_{BET} на пробите. Специфичният обем V_t на порите и средният им диаметър D_{av} са определени при относителни налягания p/p_0 близки до 0,99. Разпределението по размер на порите е конструирано с помощта на нелокална теория на плътност на функционала (Nonlocal Density Functional Theory - NLDFТ), използвайки равновесни модели на цилиндрични пори. Фракталната много слойна изотерма на Frenkel–Halsey–Hill е използвана, за да се определи повърхностния фрактален коефициент на пробите [76–78]. Изчисленията са направени с вградения софтуер на апарата. От анализа на формата на хистерезисите е направено заключение за формата и геометрията на порите на гелове [79]. Преди снемане на изотермите, всичките проби са дегазирани при 150 °С за 16 часа.

Получените нискотемпературни изотерми на проби MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8 са показани на фигура 34. Всички проби имат изотерма тип IV, който според класификацията на IUPAC е свързан с мезопорести материали (разпределение на диаметрите на порите между 2 и 50 nm) [42]. Хидрофилната проба MJ0 и слабо хидрофобната проба MJ2 имат ниска точка на затваряне на хистерезиса. Поради това тезният хистерезисен цикъл е класифициран като тип H2. Този тип е често срещан при аморфни стъкла и гелове. Геометрични модели свързват хистерезис тип H2 с пори тип бутилка за мастило, тоест затворена пора с тясно гърло и много по-широко тяло. Капилярната кондензация започва в по-малките пори, при налягания по-ниски от равновесното за съответната температура. Следователно, при процеса на десорбция, първо се изпарява кондензирания азот от по-големите пори. Когато пората има форма на бутилка, течността от нея се изпарява само когато се достигне достатъчно ниско налягане, при което се изпарява течността през тясното „гърло“ на пората, след което цялото съдържание на пората я напуска.

Затова при кривата на десорбция не се наблюдава намаляване на масата на пробата, докато не се достигне достатъчно ниско критично относително налягане, при което има рязко отделяне на газ и се наблюдава почти стъпаловидно спадане на масата на пробата, която се анализира [72,80]. Вече е известно, че тези геометрични модели дават прекалено опростена картина, но дават добра представа за геометрията на изследваните материали.

Хидрофобните проби MJ4, MJ6 и MJ8, от своя страна, имат хистерезис тип H3. При тях не се наблюдава насищане на пробите над определено относително налягане на азота. Този тип хистерезисен цикъл се наблюдава, когато порите са цепнати между пластинкообразни частици. Тази геометрията позволява на частиците да се движат една спрямо друга и да се раздалечат. Това позволява, пробите да адсорбират повече азот, от колкото е реалния обем на порите при нормални условия [20,72,81–83]. От тук може да се

заклучи, че хидрофобността на пробите и молното отношение TMCS/TEOS имат силно значение за крайната геометрия и морфология на порите.



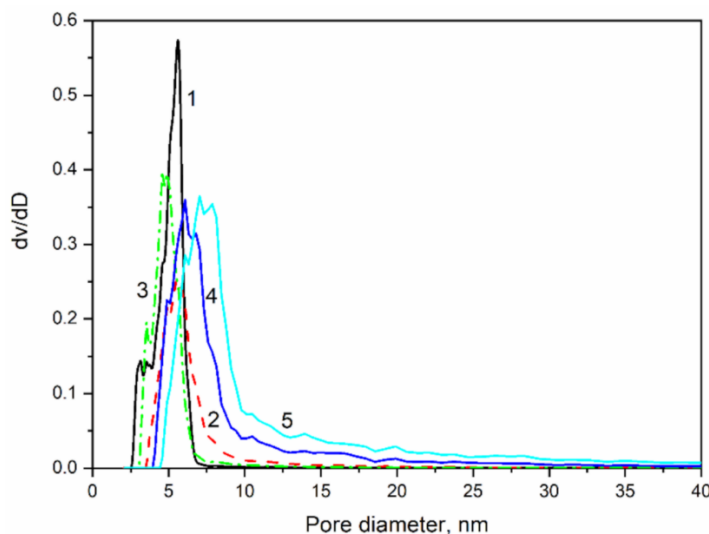
Фиг. 34. Нискотемпературни изотерми на адсорбция-десорбция на азот при 77 K на проби с различна степен на хидрофобизация MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8.

В таблица 6. са обобщени данните за $S_{\text{ВЕТ}}$, V_t и $D_{\text{ав}}$ спрямо степента на хидрофобизация α на пробите MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8, намерени от анализа на нискотемпературните ВЕТ изотерми. Наблюдава се намаляване на специфичната повърхност $S_{\text{ВЕТ}}$ на пробите с нарастване степента на хидрофобност. Специфичната повърхност намалява много бързо от 1008 m^2/g при хидрофилната проба MJ0 до 860-890 m^2/g при останалите проби. Като цяло, специфичният обем V_t и средният диаметър $D_{\text{ав}}$ на порите нарастват с нарастване хидрофобността на пробите. Специфичният обем на пробите може да нарастне повече от два пъти при хидрофобизация. При хидрофилната проба MJ0 той е 1,1 cm^3/g , докато при хидрофобната MJ8 е 2.5 cm^3/g . Средния диаметър на порите следва сходна зависимост. Той нараства монотонно от 4 nm за проба MJ0 до 7 nm за хидрофобните проби MJ6 и MJ8. Хидрофобизацията на порите води до по-ниски междуфазови напрежения в порите по време на сушенето. По-ниските напрежения по време на сушене не разрушават толкова много пори и крайният материал е с по-ниска плътност. Специфичният обем на порите на пробите е в добро съотношение с измерените обемни плътности на получените гранули. По-хидрофобните проби имат по-голям среден диаметър на порите и разпределение на порите с рамо към големите диаметри (фиг. 35). По-малките пори (проба MJ0) са свързани с по-добре развита повърхност $S_{\text{ВЕТ}}$. В хидрофобните проби MJ6 и MJ8 най-малките пори може да са запълнени от обемистите групи $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. За сравнение са дадени измерените данни за търговски продукт хидрофобни аерогелни гранули на фирма САВОТ™. Те са получени по суперкритичния метод, но имат по-ниска

специфична повърхност $<700 \text{ m}^2/\text{g}$, която е с около 20% по-ниска от тази на хидрофобните гелове MJ4, MJ6 и MJ8. За сметка на това, неговата плътност е с 35% по-ниска от тази на най-лекия хидрофобен гел от серията – MJ8. Средния диаметър на порите е много по-голям от тези на серия MJ.

Sample	α	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ m}^2/\text{g}$	$V_t, \text{ cm}^3/\text{g}$	$D_{\text{av}}, \text{ nm}$
MJ0	0	1008	1,1	4.0
MJ2	0.352	888	0.83	4,6
MJ4	0.7	860	1,47	6.0
MJ6	1.055	872	2,06	7.0
MY8	1.407	862	2,51	7.0
CABOT	NA	699	3.8	21

Таблица 6. Обобщени данни за за $S_{\text{ВЕТ}}$, V_t и D_{av} спрямо степента на хидрофобизация α на пробите MJ0-, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8, изчислени от нискотемпературните изотерми на адсорбция-десорбция на азот при 77К.



Фиг. 35. Разпределение по диаметър на порите на проби: 1-MJ0, 2-MJ2, 3-MJ4, 4-MJ6 и 5- MJ8.

Проби MJ0, MJ2 и MJ4 имат по-тесни разпределения на диаметрите на порите. При пробите MJ6 и MJ8 разпределението е по-широко и има рамо към големите диаметри. Също така, при тях се забелязва, че практически няма пори с диаметри по-малки от 4 nm.

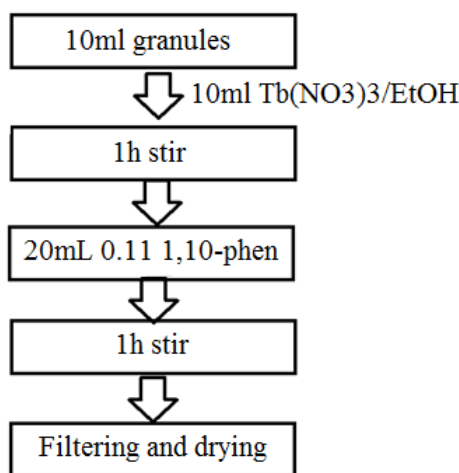
4.2 Получаване, фотофизични свойства и структура на луминесцентни композитни материали на база $\text{SiO}_2:[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $\text{SiO}_2:[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$.

4.2.1 Получаване.

В редица публикации е изследвано успешно получаването на функционализирани аерогелни гранули и прахове с луминесцентни хибридни комплексни съединения на европий (III) и тербий (III), изследват и сравняват свойствата на чистите материали и на получените композитни материали [21,84,85].

В тази глава е подробно описано влиянието на матрицата върху фотофизичните свойства на крайните композитни материали, съдържащи комплексите $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$, въпрос който не е засегнат в никакви досегашни публикации по темата. Поставената цел има и практическа насоченост, поради наличието на голямо разнообразие от силикатни порьозни материали с различна степен на хидрофобност: fumed silica, SABOT LUMIRA granules, low cristobalite и др.

Като различни матрици са използвани аерогелните гранули и прахове MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8, които имат различна степен на хидрофобност, описани в предишната глава, от където следват различна морфология, следи от вода и други разтворители. Избрани са тези комплексни съединения на редкоземните елементи европий и тербий, поради лесното им получаване и вграждане в матрици и приложението им като зелена и синя компонента в сензорни материали и като източници на светлина. Поради ниската и мразтворимост във вода и етанол, тези комплекси могат да се синтезират чрез утаяване от разтвори. При смесването на етанолни разтвори на съответния йон и разтвор на 1,10-фенантролин се образува микрокристална утайка от съответния комплекс.



Фиг. 38. Схема на получаване на функционализирани аерогелни гранули с луминесцентните комплекси $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ [86].

Така са получени проби съдържащи 0,35% $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ в матрици MJ0, MJ2, MJ4, MJ6 и MJ8, наименовани съответно MJ0_Eu, MJ2_Eu, MJ4_Eu, MJ6_Eu и MJ8_Eu. Аналогично, композитните материали с 0,35% тербиев комплекс са кръстени: MJ0_Tb, MJ2_Tb, MJ4_Tb, MJ6_Tb и MJ8_Tb. Имената на получените материали, използваната матрица, химичния им състав и степен на хидрофобност а са обобщени в таблица 8. Снимки на получените луминесцентни проби са показани по-долу на фиг. 39. С цел пълнота на измерванията са приготвени хидрофилна матрица MJ0 дотирана само с 1,10-фенантролин и

хидрофобна матрица MJ8, също дотирана само с фенантролин. Получените проби са кръстени, съответно, MJ0_phen и MJ8_phen. Структурните изследвания са проведени върху хидрофобна матрица MJ4 дотирана с 1% [Eu(phen)₂](NO₃)₃ – проба MJ4_01Eu и дотирана с 1% [Tb(phen)₂](NO₃)₃, наименована MJ4_0.01Tb.

Свойствата на получените композитни материали са сравнени със свойствата на чистите луминесцентни комплекси [Eu(phen)₂](NO₃)₃ и [Tb(phen)₂](NO₃)₃, които за простота са означени, съответно, Euphen и Tbphen [86].

Sample	Chemical composition	α
Euphen	[Eu(phen) ₂](NO ₃) ₃	–
MJ0_Eu	SiO ₂ :0.0035Euphen	0
MJ2_Eu	SiO ₂ :0.0035Euphen	0.352
MJ4_Eu	SiO ₂ :0.0035Euphen	0.7
MJ6_Eu	SiO ₂ :0.0035Euphen	1.055
MJ8_Eu	SiO ₂ :0.0035Euphen	1.407
Tbphen	[Tb(phen) ₂](NO ₃) ₃	–
MJ0_Tb	SiO ₂ :0.0035Tbphen	0
MJ2_Tb	SiO ₂ :0.0035Tbphen	0.352
MJ4_Tb	SiO ₂ :0.0035Tbphen	0.7
MJ6_Tb	SiO ₂ :0.0035Tbphen	1.055
MJ8_Tb	SiO ₂ :0.0035Tbphen	1.407
MJ0_phen	SiO ₂ :0.0075phen	0
MJ8_phen	SiO ₂ :0.028phen	1.407

Таблица 8. Получени проби в различни матрици, дотирани с луминесцентните комплекси [Eu(phen)₂](NO₃)₃ и [Tb(phen)₂](NO₃)₃.

4.2.2 UV-Vis-NIR спектри в режим на дифузно отражение.

Оптичната спектроскопия в режим на дифузно отражение дава информация за абсорбционните свойства (максимум, полуширина, интензитет) на получените прахообразни проби. Така могат да се намерят абсорбционните пикове, през които да бъде облъчена пробата, за да изследва нейната луминесценция в последствие, алгоритъм използван в настоящето изследване.

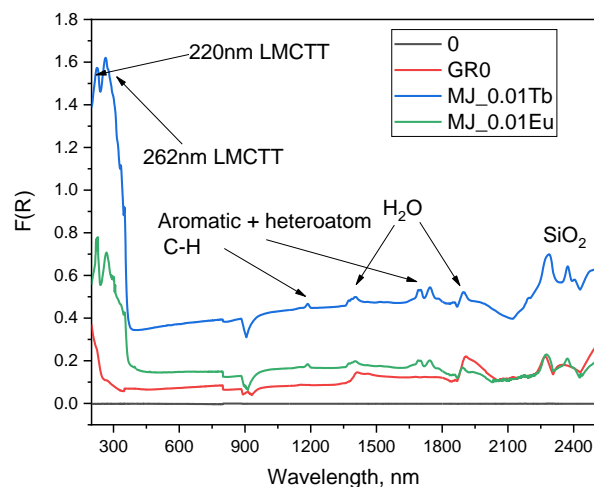
Всички спектри в режим на дифузно отражение са снети с помощта на апарат Agilent (Santa Clara, CA, USA) Cary 5000 спектрофотометър с монтирана приставка тип „Богомолка“. Използван е бял стандарт от Spectralon™ за диапазона 200-2500 nm. Като спектроскопски стандарт за позициите на пиковете и относителните интензитети е

използван Ho_2O_3 [87]. Снети са спектри на пробите дотирани с 1% луминесцентен комплекс, MJ_0.01Eu и MJ_0.01Tb. Изчислена е функцията на Кубелка-Мунк $F(R)$ от рефлексионните (%R) спектри на пробите.

Измерените спектри са показани на фиг. 40. Даден е спектър и на недотиран силикатен аерогел. Поради ниските концентрации и слабите сили на осцилаторите на f-f преходите в редкоземните йони, те не се забелязват в отражателните спектри. При всички проби се наблюдават ивици в близката инфрачервена област, които произлизат от матрицата. Между 2250 и 2400 nm се намират комбинационни трептения и овертонове от матрицата от SiO_2 . Ивиците при 1940 cm^{-1} и 1950 cm^{-1} отговарят на овертонови трептения на водните молекули и еднозначно показват, че водни молекули са задържани в матрицата дори след хидрофобизация. Това означава, че само хидрофобизацията не е достатъчна, за да се острани всичката вода без да се провежда продължително отгряване на пробите. Също така, в NIR областта в спектрите на дотирани проби MJ_0.01Eu и MJ_0.01Tb се наблюдават пикове от 1,10-фенантролин. Пикът при 1186 nm и дублетът при 1696 и 1745 nm отговарят на C-H трептения от ароматно ядро, но максимумите са леко отместени спрямо чистия бензен, поради наличието на хетеро атом N в цикъла [33].

За разлика от чистия SiO_2 , дотирани проби MJ_0.01Eu и MJ_0.01Tb имат интензивни ивици на поглъщане в UV областта. Наблюдават се два интензивни прехода с пренос на товар при 220 и 262 nm, които са характерни за оксидни стъкла и керамични материали [60]. Тези преходи се припокриват частично с електронни преходи в $S_0 \rightarrow S_{n>1}$ в молекулата на 1,10 – фенантролин [88]. Поглъщането на силикатната матрица (проба GR0) при около 220 nm (LMCTT) е видимо на същата фигура. Следователно, високият интензитет и спектралното разцепване в ултравиолетовата област на хибридните комплекси се дължи на 3 прехода: матрични LMCTT, $O^{2-} \rightarrow Si^{4+}$ (220 nm); LMCTT $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$ 260 – 280 nm и $S_0 \rightarrow S_{n>1}$ в молекулата на 1,10 – фенантролина. Първите два прехода са подценени в литературата, въпреки значителния им интензитет, използван в осветителната индустрия [88].

Лигандът 1,10-фенантролин има интензивен преход около 350 nm, които се вижда като рамо в тези спектри. Това е неговият преход от основно до възбудено синглетно състояние $S_0 \rightarrow S_1$ [55,89], който ще играе основна роля във възбуждането на луминесценцията на комплекса. Преходите в молекулата на 1,10 – фенантролин $S_0 \rightarrow T_1$ и $S_0 \rightarrow T_2$ при 414 и 490 nm са ниско интензивни.



Фиг. 40. UV-Vis-NIR спектри в режим на дифузно отражение на композитни проби дотирани с луминесцентни комплекси MJ_0.01Eu и MJ_0.01Tb. За сравнение е даден спектър на недотирана проба GR0.t

4.2.3 Спектри на емисия и възбуждане. Квантов добив.

Изследвани са оптичните свойства на получените проби със способите на луминесцентната спектроскопия. Снети са спектри на луминесценция, възбуждане и са измерени квантови добиви на луминесцентните проби. Всички спектри и измервания са получени на апарат флуориметър Perkin Elmer FL 8500. Спектрите на емисия и възбуждане са получени с помощта на приставка държател за твърди проби с променлив ъгъл (N4201014) с държател за прахообразни проби (N4201032). Спектрите са снети при еднакви спектроскопски условия: възбуждащо лъчение, скорост на сканиране и оптични слитове. При всички спектри на емисия е използвано възбуждащо лъчение с дължина на вълната $\lambda=350$ nm, което съвпада добре с интензивна ивица на поглъщане на лиганда 1,10-фенантролин. За спектрите на възбуждане е следен интензитетът на най-интензивната ивица на емисия на пробите спрямо дължината на вълната на възбуждащото лъчение. За пробите дотирани с Eu (III) това е ивицата при 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), а за тези с Tb (III) това е ивицата при 542 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Абсолютните квантови добиви са измерени в интегрираща сфера (N4201017) по метода на Сузуки и съавтори [90].

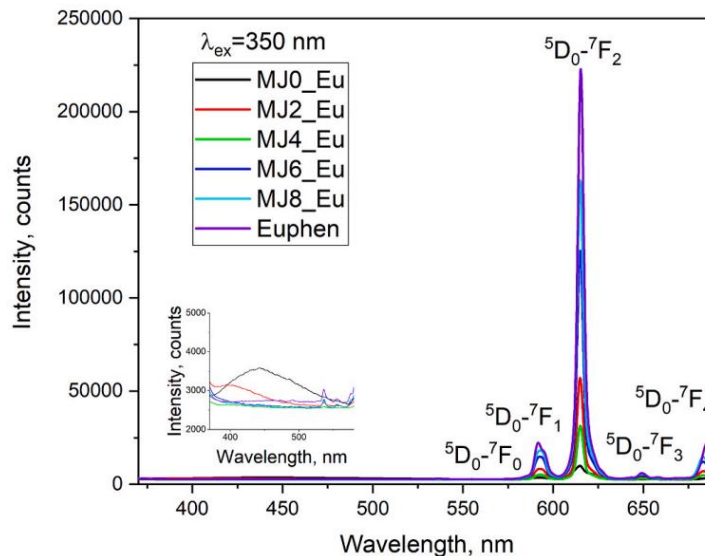
Получените резултати са сравнени с тези на чистите луминесцентни комплекси $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$. Интегралните интензитети на всеки пик са изчислени след нелинейна Гаусова деконволюция, чрез която са изведени площите, с висок корелационен коефициент $R^2=0.99 - 0.995$ методика, описана в предишните глави.

От спектрите на емисия са изчислени цветните RGB координати (x, y, z) на получените композитни материали. Използвана е програма, която следва алгоритъма от [91]. Получените данни са сравнени с такива изчислени от онлайн платформата и не са установени разлики по-големи от 1% [86].

Показани са спектрите на емисия на пробите с различна степен на хидрофобност, дотирани с Eu (III), а именно MJ0_Eu, MJ2_Eu, MJ4_Eu, MJ6_Eu и MJ8_Eu на фиг. 41. Луминесценцията на композитните материали е сравнена с тази на чистия прахообразен луминесцентен комплекс $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$. Забелязват се добре известните пикове на емисия за европиев йон пикове ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0-4$): Най-слабо интензивен е преходът ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ при 580 nm. Този преход е силно забранен от подборните правила. Неговото наличие показва, че европиевият йон не се намира в център на симетрия [60].

Виждат се два близки пика в региона на магнитно диполния преход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, 585→600 nm. Те могат да се дължат на наличието на няколко налични вида в пробата или на разцепването на Щаркови мултиплети поради ниската симетрия на обкръжението около емитиращия йон. Най-интензивният пик, който дава червения цвят на европиевата луминесценция е центриран около 615 nm. Той се дължи на прехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и има около 75% от интегралния интензитет на цялата емисия на пробите. Електродиполните преходи с $\Delta J=2$ са хиперчувствителни към обкръжаващата ги среда. Техният интензитет силно зависи от симетрията на лигандите около йона. Относителния интензитет между електродиполния ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и магнитнодиполния преход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ $I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}}$ е индикатор за промяна в структурата на дадено европиево съединение. Също така, се забелязват по два пика в областите ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (645→655 nm) и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (675-685 nm).

Спектъра на чистия луминесцентен комплекс сочи към симетрия около европиевия йон C_{2v} или по-ниска. В дотираните проби се наблюдава силно нехомогенно оширяване на ивиците, което не позволява разделянето на различните Щаркови мултиплети (резолюцията е около 1.5 nm). Наличието на сходни активаторни центрове води до много близки припокриващи се пикове и намаляване на резолюцията на спектрите. Структурните промени в луминесцентния комплекс в аерогелните композити са анализирани чрез относителните интензитети $I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}}$ и прахов рентгеноструктурен анализ.



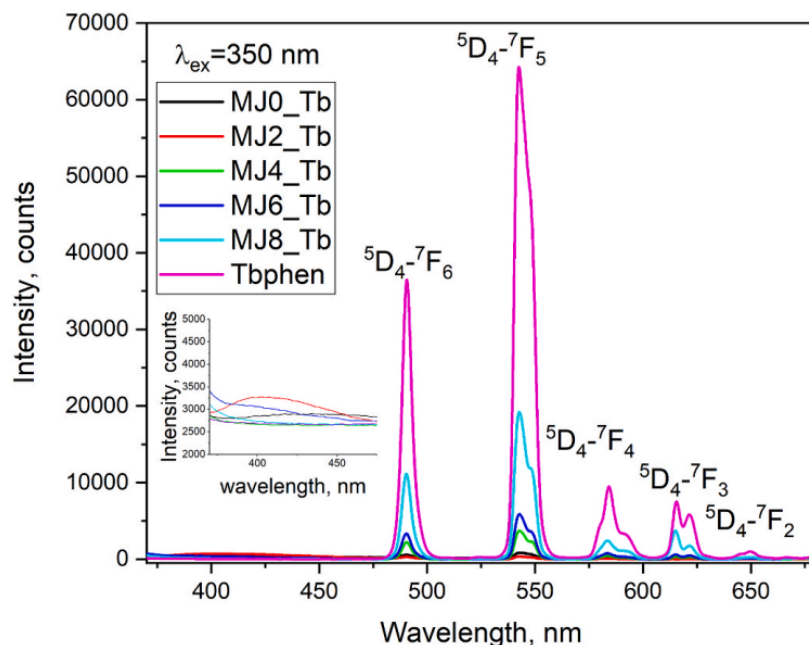
Фиг. 41. Луминесцентни спектри на композитните материали MJ0_Eu, MJ2_Eu, MJ4_Eu, MJ6_Eu и MJ8_Eu, снети с възбуждащо лъчение с дължина на вълната $\lambda=350$ nm.

Забелязва се, че с повишаване хидрофобността на матрицата се увеличава интензитета на емисията и тя се доближава до тази на чистия европиев комплекс. В хидрофилната проба MJ0_Eu и слабохидрофобната MJ2_Eu, също така, се наблюдава и синя емисия, чиито интензитет е съизмерим с този на европиевата емисия. Максимумите на тези пикове са при 450 и 400 nm за пробите MJ0_Eu и MJ2_Eu. Тя не се наблюдава в спектрите на композитите в хидрофобна матрица (MJ4, MJ6 и MJ8) и чистия комплекс. Това говори за неефективен енергиен трансфер между лиганда 1,10-фенантролин и активаторния йон Eu^{3+} . За да е ефективен енергийния трансфер по Forster, трябва лигандът и метала да са близо и да има спектрално припокриване.

В хидрофилните матрици най-вероятно има останало по-голямо количество вода и разтворители, както и много хидроксилните групи. Тези химически включвания могат да координират около метални йони и да пречат на свързването им с молекулата на фенантролина. Също така, те имат високоенергитични квантови осцилатори при $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, чрез които се увеличава дела на безизлъчвателна релаксация и оттам допълнително се понижава интензитета на излъчената светлина. Синята емисия от лиганда променя крайния цвят на емисията на композитните материали.

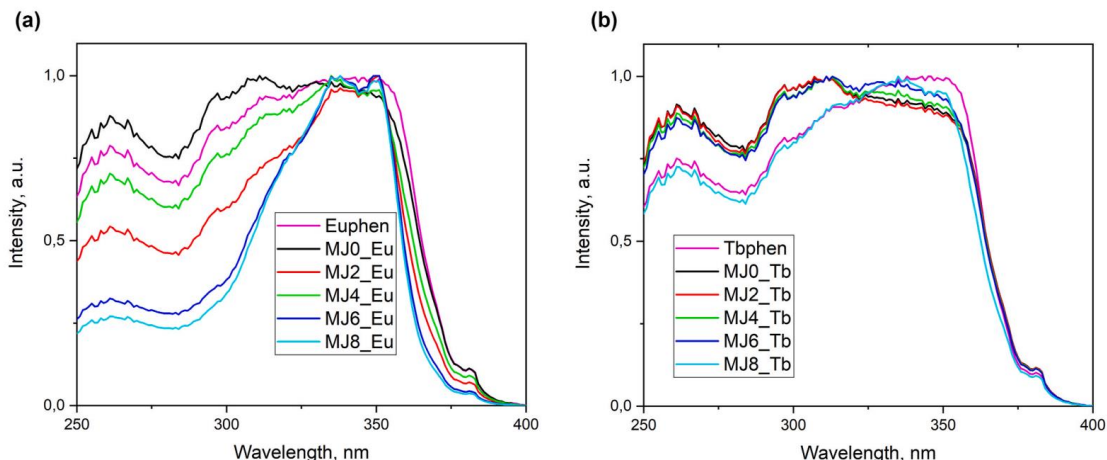
На следващата фигура (фиг. 42.) са показани спектрите на емисия на композитите, съдържащи комплекса $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и са сравнени с този на чистия компонент. В тях се наблюдават добре известните ивици за Tb (III) – $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=6-0$). Най интензивен е преходът $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ при 542 nm, с около 55% от интегралния интензитет на цялата емисия. Следващият най-интензивен пик е този при 580 nm – $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$. Наблюдават се по два мултиплета в областите на преходите $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (550-600 nm) и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (620-650 nm) и един нискоинтензивен пик при 650 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Отново, интензитетите следват сходна зависимост с увеличаване хидрофобността на матрицата се повишава интензитета на емисия и се доближава до този на чистата луминесцентна компонента.

Пробите в матрици MJ0 и MJ2 имат синя емисия от лиганда 1,10-фенантролин. Това отново говори за лош енергиен трансфер или нещо, което пречи на образуването на комплекса между йона Tb (III) и лиганда.



Фиг. 42. Спектри на емисия на композитните материали с различна степен на хидрофобност MJ0_Tb, MJ2_Tb, MJ4_Tb, MJ6_Tb и MJ8_Tb, съдържащи луминесцентния комплекс $[Tb(phen)_2](NO_3)_3$.

Механизмът на енергиен трансфер между лиганда и йоните може да бъде изследван чрез спектрите на възбуждане на пробите. Спектрите на възбуждане на двете серии, дотирани с Eu (III) и Tb (III) са показани на фиг. 43. Те са снети като е променяно възбуждащото лъчение между 200 и 400 nm и е следен интензитета на най-интензивните пикове в пробите. За пробите с европий това е преходът при 615 nm, а за тези с тербий – 542 nm. Спектрите са нормализирани спрямо най-големия отчетен интензитет, за по-лесно срявяване. Наблюдават се три основни канала, по-които се възбуждат редкоземните йони. Интензивният пик около 260 nm вероятно е свързан с преходи с пренос на товар от оксидната матрица или координирани нитратни анийони около йона [60]. Широката ивица в диапазона 300-375 nm се дължи на директно поглъщане на UV светлина от лиганда 1,10-фенантролин. Нискоинтензивния пик около 385 nm е директно възбуждане на редкоземните йони. Той има интензитет около 10% от най-интензивния пик в спектъра на възбуждане. Това са преходите $^5L_6 \rightarrow ^7F_0$ за Eu (III) [92] и $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ за Tb (III) [93].



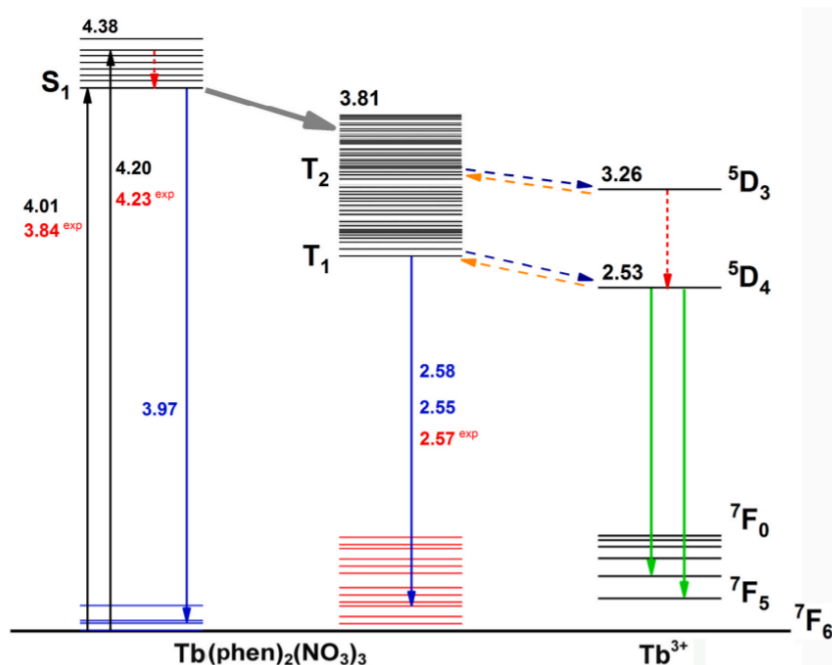
Фиг. 43. Спектри на възбуждане на а) пробите съдържащи луминесцентен европиев комплекс $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$: MJ0_Eu, MJ2_Eu, MJ4_Eu, MJ6_Eu и MJ8_Eu, както и чистия комплекс Euphen; б) проби съдържащи тербиевия комплекс - $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$: MJ0_Tb, MJ2_Tb, MJ4_Tb, MJ6_Tb, MJ8_Tb и чистия луминесцентен комплекс Tbphen.

Наблюдаваните ивици в спектъра на възбуждане се обясняват добре от познатите ни механизми за пренос на енергия в комплексни съединения. Широката ивица от прехода с пренос на товар (260 nm) се дължи на преход по механизма на Dexter. Електрон от лиганда се възбужда и преминава на орбитала на металния йон, при което го редуцира, а електрон от основното състояние на металния йон прескача в нискоенергетична орбитала на лиганда. Този тип преходи са разрешени според подборните правила и винаги излизат като широки интензивни ивици. Тяхната позиция силно зависи от електроотрицателността на лигандите. В оксидни матрици или при наличие на кислород-съдържащи лиганди, преходът $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ е центриран около 260 nm. Ако лигандите са по-електроотрицателни, например флуоридни аниони F⁻, както във флуоридни керамики и стъкла, максимумът на преходът с пренос на това може да има синьо отместване до 200 nm [94]. Вътрешните f-f преходи в редкоземните йони са забранени според подборните правила. Поради тази причина, пикът около 390 nm излиза с много нисък относителен интензитет спрямо останалите преходи. Преходите с пренос на товар имат моларни абсорбируемости от порядъка на 10^4 L/mol.cm, а f-f преходите по-малко от 100 [95].

Другият интензивен пик в диапазона 300-375 nm се дължи на поглъщане от органичните лиганди около металния йон. Преходите $\pi-\pi^*$ в органичните молекули имат интензитети съизмерими с преходите с пренос на товар (10^4 L/mol.cm). Механизмът на пренос на енергия е добре известния резонансен енергиен трансфер по Forster.

Енергийният трансфер в комплекса $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и други сходни съединения е подробно изследван с експериментални и теоретични подходи от Цв. Захариев и съавтори [55,88,96]. Схемата е показана на фиг. 44. След абсорбиране на фотон от лигандан и преминаването му от основно състояние S0 във възбудено S1, понякога и по високо S2 или S3, той може да релаксира чрез флуоресценция обратно до основно състояние и да излъчи фотон. Триплетните нива винаги са по-ниско енергетични от възбудените синглетни, затова

лиганда може да релаксира от възбуди синглетно към триплетно състояние $S_1 \rightarrow T_1$. Този тип преходи са забранени по спин и системата може да се задържи в триплетно състояние, от където чрез фосфоресценция да релаксира до S_0 и да излъчи фотон. Известно е, че енергията на триплетното състояние на лиганда е от голямо значение за ефективността на енергийния трансфер към металния йон. Ако T_1 се намира $1000-2000\text{ cm}^{-1}$ над възбудено ниво на металния йон (спектрално припокриване – резонанс в енергетичните нива) е възможно енергията да бъде предадена на металния йон, който при релаксацията си да излъчи фотон във видимата област.

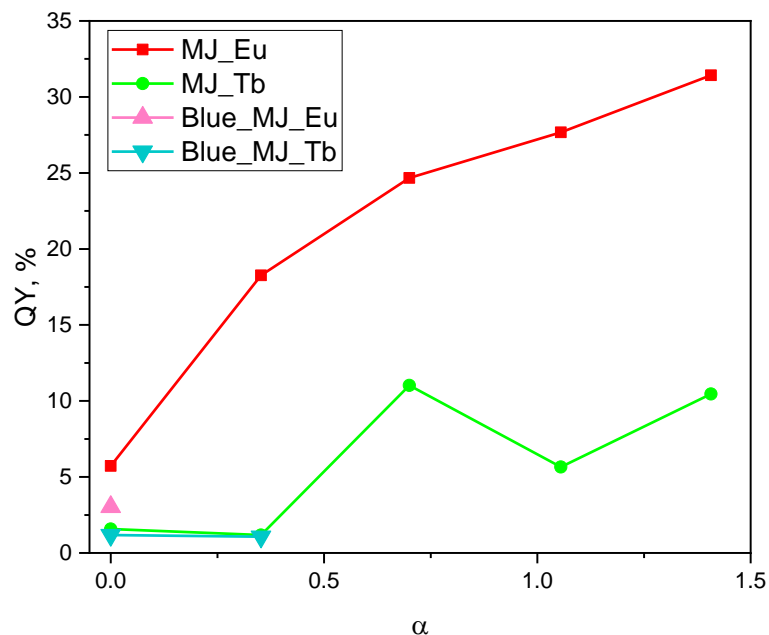


Фиг. 44. Схема на механизма на енергиен трансфер от лиганда 1,10-фенантролин към металния йон Tb (III).

Редица явления могат да доведат до понижаване на ефективността на луминесценцията на даден материал. Ако енергията на триплетното ниво на лиганда T_1 е прекалено близко с възбуденото ниво на металния йон е възможно да се наблюдава значимо обратно връщане на енергията (back energy transfer) поради термични флукутации. Лошо спектрално припокриване и структурни дефекти, които водят до по-голямо разстояние между лигандите и металния център понижават ефективността на преноса на енергия. Наличието на водни молекули, други разтворители или нереагирани $-\text{OH}$ групи от матрицата може да улесни безизлъчвателната релаксация, понеже тези видове имат високоенергетични вибрации. Ако една система може да релаксира като излъчи 5-6 фотона или по-малко, то най-вероятно този път ще е предпочетен пред излъчване на високоенергетичен фотон от видимата или ултравиолетова област [45]. Тези данни са получени като е приложена теория на пертурбации за системи, които релаксират чрез различен брой фонони и фотони и е определена вероятността за различните преходи. Отделената чрез фонони енергия може да се детектира като повишаване на температурата на матрицата. Водните молекули имат високоенергетично трептене с енергия $3000-3800$

cm⁻¹. Пет-шест фонона с тази енергия попада в диапазона 440-670 nm. От тук може да се забележи, че за да се постигне ефективен луминесцентен материал трябва да се подбере много старателно подходящ лиганд за съответния метален йон и луминесцентния център да бъде защитен от различни външни влияния и влага.

Ефективността на един луминесцентен материал може да бъде оценена чрез неговия квантов добив (QY). Това е отношението на излъчените към погълнатите фотони. Абсолютният квантов добив на комплекса [Eu(phen)₂](NO₃)₃ е 35%, а на [Tb(phen)₂](NO₃)₃ е 13%. Това показва, че молекулата на фенантролина е по-ефективна антена за европиевия йон. В този случай това най-вероятно се дължи на енергиите на триплетното ниво на лиганда и на възбудените нива на йоните. Възбуденото състояние ⁵D₄ на Tb³⁺ е по-близко по енергия до T₁ на фенантролина, отколкото нивото ⁵D₀ на йона Eu³⁺. На фиг. 45. е показано как се променя квантовият добив на луминесцентните композитни материали с тяхната степен на хидрофобност α. И в двете серии, тази дотирана с [Eu(phen)₂](NO₃)₃ и тази с [Tb(phen)₂](NO₃)₃, се забелязва нарастване на квантовия добив със степента на хидрофобност на матрицата. Проби MJ0_Eu, MJ2_Eu, MJ4_Eu, MJ6_Eu и MJ8_Eu имат квантови добиви съответно 5.72%, 18.26%, 24.67%, 27.67% и 31.42%. Забелязва се монотонно нарастване на квантовия добив и силно хидрофобната проба MJ8_Eu има квантов добив съизмерим с този на чистата компонента. Квантовият добив на синята светлина, излъчена от проба MJ0_Eu е 3.03%. Което я прави повече от половината от цялата емисия на пробата. Композитните материали дотирани с тербиев комплекс имат по-нисък квантов добив. Измерените квантови добиви за проби MJ0_Tb, MJ2_Tb, MJ4_Tb, MJ6_Tb и MJ8_Tb са съответно 1.57%, 1.18%, 11.02%, 5.66% и 10.46%, а квантовият добив на синята емисия в пробите MJ0_Tb и MJ2_Tb са 1.18% и 1.07%. Отново получените свойства са пониски от тази за чистия луминесцентен комплекс [Tb(phen)₂](NO₃)₃, но силно хидрофобната проба MJ8_Tb има ефективност близка до тази на чистия комплекс. В тази серия обаче, синята емисия при хидрофилната (MJ0_Tb) и слабохидрофобната (MJ2_Tb) проби е повече от 2/3 от общия интензитет на луминесценцията. Грешката при този тип измервания е около 5%.



Фиг. 45. Измерени абсолютни квантови добиви на композитните материали като функция на степента на хидрофобност α . С червената линия (MJ_Eu) са пробите съдържащи комплекса $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$, а със зелено (MJ_Tb) пробите с $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$. Показан е относителния дял на синята луминесценция в пробите, където е забелязана.

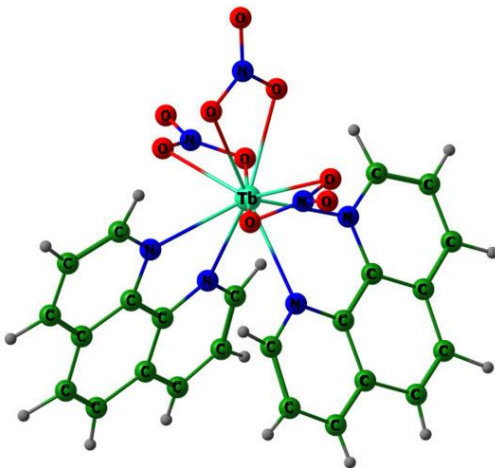
От измерените абсолютни квантови добиви на получените луминесцентни композитни материали може да се заключи, че матрицата оказва силно влияние върху ефективността на енергийния трансфер между лиганда и лантанидния йон. Като цяло, квантовият добив нараства с повишаване хидрофобността на матрицата. Отстраняването на останали водни молекули и нереагирани хидроксилни групи от матрицата понижава дела на безизлъчвателна релаксация като намалява фонната енергия на матрицата и стимулира излъчвателната релаксация – чрез фотони във видимата област. Това, според нас е основната причина за описания за пръв път ефект.

Синята емисия, която се наблюдава в хидрофилните проби MJ0Eu, MJ0_Tb и MJ2_Tb говори за непълно получаване на комплекса между фенантролин и йоните. Други автори също установяват, че когато енергийният трансфер между лиганда и йона е слаб или запрещен по някакъв начин, се наблюдава емисия от лигандите вместо от йоните. Това се случва при слабо спектрално припокриване или при стерично запрещване, което не позволява пълното получаване на комплекса.

4.2.4 Рентгеноструктурен анализ – структурни промени в композитните материали.

Структурите на получените композитни материали е изследван чрез спектроскопски методи и рентгеноструктурен анализ. Рентгенограмите са снети на апарат дифрактометър Siemens D 500, със стъпка $0,05^\circ$ и 2 s/стъпка . Използвано е $\text{Cu K}\alpha$ лъчение. Анализът на рентгенограмите е направен на компютърна програма Powdercell [97]. Проведен е качествен рентгенофазов анализ, поради ниските концентрации на дотиращия примес количествен анализ не е възможен. Теоретичните рентгенограми на чистите луминесцентни компоненти (Eu(phen) , Tb(phen) и phen) са симулирани от данни взети от експериментални CIF карти. Използвани са следните данни $[\text{Eu(phen)}_2](\text{NO}_3)_3$ – CCDC 154103; $[\text{Tb(phen)}_2](\text{NO}_3)_3$ - CCDC 169824; solid 1,10 – phenanthroline – CCDC 154103. Също така, са конструирани теоретичните рентгенограми от кристалографски данни за $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, както и техните възможни кристалохидрати, за да се провери тяхното наличие в получените композити.

Двата луминесцентни комплекса на европий и тербий са изоструктурни с малки разлики в параметрите на кристалната решетка. Структурата на тербиевия комплекс е показана на фигура 47. И двете съединения имат моноклинна кристална решетка с пространствена група $C 2/c$ (номер 15). Параметрите на кристалната решетка на европиевия комплекс са $a=11.1650(10) \text{ \AA}$, $b=17.972(2) \text{ \AA}$, $c=13.0520(10) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.565(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, а на тербиевия са $a=11.1550(10) \text{ \AA}$, $b=17.914(2) \text{ \AA}$, $c=13.0260(10) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.549(9)^\circ$ и $\gamma=90^\circ$. Обемът на елементарната клетка на комплекса $[\text{Eu(phen)}_2](\text{NO}_3)_3$ е $2574.6(4) \text{ \AA}^3$, а този на тербиевия е $2559.0(4) \text{ \AA}^3$, което следва големините на йонните радиуси на металните йони. Европий (III) има йонен радиус 108.7 pm , а Тербий (III) – 106.3 pm .

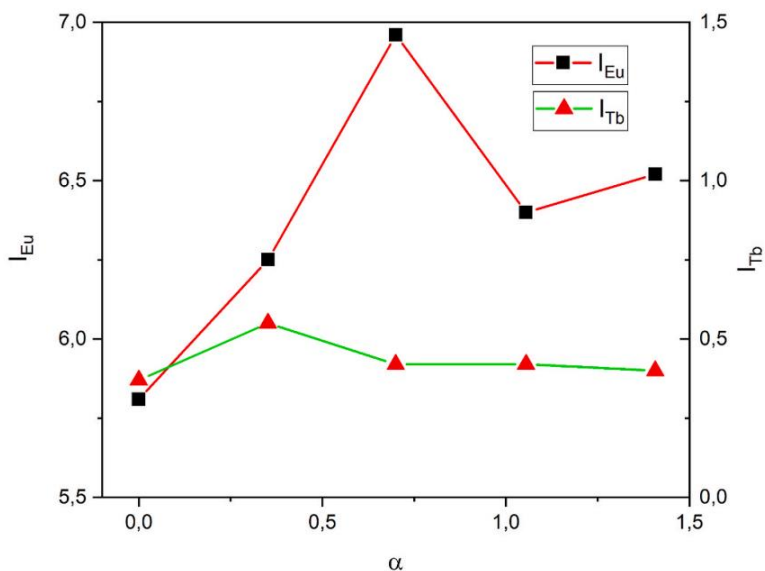


Фиг. 47. Структура на комплекса $[\text{Tb(phen)}_2](\text{NO}_3)_3$.

Спектроскопски структурата на хибридните комплекси може да бъде изследвана чрез анализ на позициите на пиковите и брой Щаркови мултиплети, които се наблюдават за всеки луминесцентен или абсорбционен пик. За чистите луминесцентни компоненти излиза, че обкръжението около редкоземните йони е със симетрия C_{2v} или по-ниско. В получените композити се наблюдава силно нехомогенно уширение на пиковите поради

наличието на много сходни видове с малки разлики в структурата. Това не позволява точното определяне на Щарковите мултиплетни на всеки пик, особено за нискоинтензивните пикове.

Наличието на линии в близост една до друга при наличната резолюция (1.5 – 2 nm) на получените спектри води до широки ивици. Затова за анализ на симетрията е използван друг критерий, а именно отношението на интензитетите на най-интензивния електродиполен пик към магнитодиполния пик. За $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ е използвано отношението $I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}}$ от преходите ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$, а за тербиевия комплекс са използвани интензитетите на преходите ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_6$ и ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$. Разработените процедури за анализ на симетрията около европиевия йон еднозначно показват, че нарастването на отношението $I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}}$ означава, че симетрията намалява [60]. В кристали, където европиевият йон се намира в център на симетрия, това отношение $I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}} < 1$, тоест магнитодиполният преход ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ е по-интензивен. За тербий няма разработени процедури, с които еднозначно да се определи симетрията на обкръжението около йона, но промени в относителните интензитети на пиковете означават, че се наблюдават и структурни промени в кристалите. За чистите луминесцентни комплекси $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ са измерени отношения $I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}}$ съответно 7.25 и 0.37. Изчислените интензитетни отношения за получените луминесцентни композитни материали са обобщени във фиг. 48., като функция на степента на хидрофобност на матрицата. Тенденцията е на нарастване на интензитетното отношение $I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}}$ като се повишава хидрофобността на матрицата. За европиевия комплекс то се променя в границите 5.7-7, а за тербиевия между 0.4-0.5. Тези стойности говорят за ниско симетрично обкръжение около йоните. Значителните разлики в интензитетните отношения показват, че има структурни разлики в луминесцентните компоненти в зависимост от матрицата. Повече директна структурна информация може да се получи от рентгенограмите на пробите.



Фиг. 48. Интензитетни отношения I_{ED}/I_{MD} за получените луминесцентни композитни материали като функция на степента на хидрофобност на матрицата.

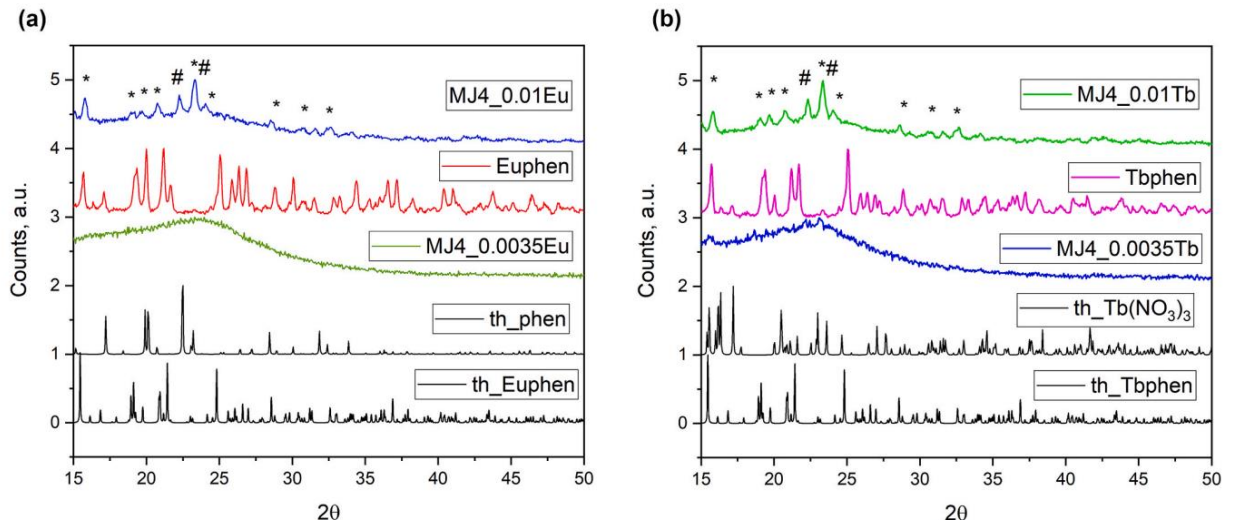
Получените композити дотирани с 0.35% луминесцентен комплекс са рентгенографски аморфни, затова са синтезирани по същата процедура, такива с 1% допант с цел да се видят рентгенографските пикове на дотирация примес. На фиг. 49. са показани снетите рентгенограми. Средния размер на кристалитите, изчислени по формулата на Шерер, за чистите комплекси е около 50 nm.

Същите пресмятания, за средните размери на кристалитите на инкорпорираните комплекси в силикатна матрица, показват несъмнено намаляване на размера до 25 nm. Това най-вероятно се дължи на ограничения, поради малкия размер на порите на гелове. Направен е анализ и е установено, че в рентгенограмите на получените композити липсват най-интензивните пикове на $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ и на техните възможни кристалохидрати. Наблюдавани са пикове на нанокристален 1,10-фенантролин, означени с # фигура 49. Това показва ефективността на разработената процедура за функционализиране на аерогелни гранули и пълното превръщане на $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$.

Аналогично на спектралния анализ, относителните интензитети и позициите на пиковете в рентгенограмите на композитите показват структурни промени, настъпващи по време на *in situ* получаването на комплексите. Оптичните свойства на композитните материали с 1% луминесцентен комплекс са сходни с тези на материалите съдържащо 0.35%. Квантовите добиви на проби MJ4_0.1Eu и MJ4_0.1Tb са съответно 32% и 11%.

Анализ на рентгенограмите показва, че междуплоскостното разстояние d_{112} намалява с около 0.6-0.8% в следствие на израстването на кристалитите на комплекса в силикатна матрица в сравнение с чистите компоненти. Също така, рефлексите при $2\Theta=22.4^\circ$ ($hkl = 132$); 23.16° ($hkl = 202$); 24.11° ($hkl = 042, 113$) са отместена към по-високи стойности спрямо тези в чистите комплекси. Това може да бъде обяснено с наличието на структурни дефекти (безпорядък) във фазата на активатора, които се получават при условия далече от равновесните. Наличието на текстура в порите на матрицата също е възможно, но тя не би довела до промяна на междуплоскостни разстояния.

Друга възможност е образуването на различни полиморфни форми на чистите комплекси $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ [86,98]. Скорошно проучване показва, че комплексът $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ може да кристализира в две различни моноклинни структури в зависимост от условията и метода на получаване на комплекса [99]. Пълно структурно охарактеризиране на получените проби е много трудно поради ниските концентрации на допант и наличието на аморфна матрица.



Фиг. 49. Рентгенограми на луминесцентните композити и чистите компоненти. Показани са конструираните теоретични рентгенограми на чистите луминесцентни комплекси, както и на нитратите на европий и тербий (означени с th_формула), както и на чист 1,10-фенантролин (th_phen). Пиковите на чистите комплекси са означени със *, тези на следи от 1,10-фенантролин – с #.

5 Изводи

1. Успешно е развита лабораторна, субкритична процедура за получаване на хидрофобни силикатни аерогелове при стайна температура, при което праховете са със специфична повърхност $800\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$, среден диаметър на порите от $5\text{--}10\text{ nm}$ и плътност $0.2\text{--}0.3\text{ g/cm}^3$.
2. Анализът на относителните интензитети на ATR-IR пиковите на SiO_2 в интервала $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ е ефективен метод за проследяване на повърхностната хидрофобизация на силикатни прахове с TMCS. Относителният интензитет на $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$ ATR-IR пик на SiO_2 се понижава при хидрофобизация, което корелира с повишаването на относителния интензитет на $\nu_{\text{s}}(\text{Si-CH})$ пиковите. Процесът е съпроводен с пренареждане на четири- и шестчленните силоксанови пръстени в аерогелната матрица.
3. Текстурните свойства на получените аерогелни силикатни микропрахове зависят от степента им на хидрофобност. Анализът на адсорбционните изотерми на азот на тези материали при 77 K води до изчислен фрактален коефициент $D_s = 2,80\text{--}2,50$, както и на доказателство за съществуването на два типа nanopori: с форма на бутилка и на дискове.
4. Получените чрез двустъпална процедура на функционализиране нанокompозити със състав $\text{SiO}_2:[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$; ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) представляват аморфна, хидрофобна матрица, в която са вградени нанокристали на $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ със среден размер $20\text{--}30\text{ nm}$.
5. Оптичните свойства (спектри на емисия, възбуждане и квантов добив) на аерогелните нанокompозити зависят от степента на хидрофобност на изходната аерогелна матрица. Луминесценцията на получените материали е доминирана от наличието на пренос на енергия $1,10\text{-фенантролин} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ и на преходи с пренос на товар $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$.
6. Квантовият добив на хибридните композити се увеличава със степента им на хидрофобност, достигаща стойностите на чистия $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ комплекс при

алфа = 1.5. Причината за това повишаване е в химичната реакция на хидрофобизация, водеща до отстраняването на повърхностни -ОН – групи.

7. Анализът на луминесцентните спектри на хибридните нанокomпозити доказва промяната на симетрията и химичната връзка на молекулно ниво на комплекса $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ при вграждането му в аерогелната матрица. Този резултат е в корелация с рентгеноструктурни данни, говорещи за наличието на структурен полиморфизъм на $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$.
8. Получените хидрофобни аерогелни композити имат повишена термична стабилност в сравнение с класическите зол-гелни материали. Функционализацията с $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$, (Ln = Eu, Tb) нанокристалити не променя особено текстурните свойства на хидрофобните аерогелни гранули. Физичните свойства на получените нанокomпозити са благоприятни за развитието на луминесцентни сензори на тази основа.

6 Приноси в дисертацията

- За пръв път хидрофобизацията на аморфния силициев диоксид е описана количествено чрез анализ на АТР/ИЧ спектри в интервала $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ и е доказано образуването на нанопори с различна форма при хидрофобизацията на силициев диоксид с ТМCS.
- Публикувана е физикохимична методика за функционализиране на силикатни аерогелни гарнули с комплекси на $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$; Ln = Eu, Tb
- Намерена е зависимост на оптичните свойства (спектри на емисия, възбуждане и квантов добив) на аерогелни нанокomпозити $\text{SiO}_2: [\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$; Ln = Eu, Tb от степента на хидрофобност на изходната матрица.
- Показани са разлики в микроструктурата на чистите комплекси $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и на композитите $\text{SiO}_2: [\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$, както и наличието на структурен полиморфизъм.
- Демонстрирана е повишена термична стабилност на получените хибридни аерогелни композити в сравнение с класически зол-гелни композити.
- Доказан е аерогелният характер на получените композити, свойство подходящо за развитието на луминесцентни сензори.

7 Публикации, включващи резултати от дисертацията

1. D. Shandurkov, P. Ignatov, I. Spassova, S. Gutzov, Spectral and Texture Properties of Hydrophobic Aerogel Powders Obtained from Room Temperature Drying, *Molecules* 26 (2021) 1796 <https://doi.org/10.3390/molecules26061796>.
2. S. Gutzov, D. Shandurkov, N. Danchova, V. Petrov, T. Spassov, Hybrid composites based on aerogels: preparation, structure and tunable luminescence, *J. Luminescence*, 251 (2022) 119171. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119171>
3. D. Shandurkov, N. Danchova, S. Gutzov, Functional optical materials based on aerogels, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2024 (in press), [doi:10.59957/jctm.v59.i6.2024.XX](https://doi.org/10.59957/jctm.v59.i6.2024.XX)
4. S. Gutzov, D. Shandurkov, N. Danchova, Aerogels – new materials with promising applications, e-Proceedings of the International scientific conference UNITECH 2021, 18.11–19.11.2021, Gabrovo, https://unitech-selectedpapers.tugab.bg/images/papers/2021/UnitechSP_2021.pdf

8. Участия с доклади на конференции, включващи резултати от дисертацията

1. Димитър Шандурков, Н. Данчова, В. Петров, С. Гуцов, „Луминесцентни нанокompозитни материали: получаване, структура и свойства“, XXI НАЦИОНАЛНА КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИЯ ЗА СТУДЕНТИ И ДОКТОРАНТИ, 17-19 май 2023 г. СОФИЯ.
2. Dimitar Shandurkov, Nina Danchova, Vesselin Petrov, Stoyan Gutzov, New Sol-Gel Composite Materials With Multicolour Emission: Physicochemical and Luminescent Properties, 8th International Sol-Gel Society Workshop SUSGEM 2023: SUSTAINABLE SOL-GEL ENERGY MATERIALS, 01-04 October 2023, Castelló (Spain).
3. Stoyan Gutzov, Dimitar Shandurkov, Nina Danchova, Functional optical materials, based on aerogels, 8. Balkan Conference on Glass Science and Technology, 25.09-27.09. 2023, Nessebar, Bulgaria.
4. Димитър Шандурков, Стоян Гуцов, Веселин Петров, Нови композитни материали с многоцветна емисия: физикохимични и оптични свойства, Белчин, 16-18 октомври, 2023

9. Цитати на публикациите, включени в дисертацията

Molecules (2021) (SCOPUS)

1. Park, J., Jeong, M., Cho, Y.J., Kim, K.J., Tai, T.B., Shin, H., Lim, J.C., Chang, H.S., Investigation of tetrakis(ethylmethylamido)hafnium adsorption mechanism in initial growth of atomic layer deposited-HfO₂ thin films on H-/OH-terminated Si (100) surfaces (2023), *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 41 (6), art. no. 062801 .
2. Yahya, E.B., Elarbash, S.S., Ben Moussa, S., Hajri, A.K., Abdullah Alzahrani, A.Y., Khalil, H.P.S.A., Microbial assisted date palm nanocellulose isolation and the fabrication of hydrophobic bioaerogel for oil absorption application, (2024) *Industrial Crops and Products*, 221,
3. Liu, B., Sun, L., Jin, F., Wan, Y., Han, X., Fu, T., Guan, Y., Xie, Z., Cheng, L., Tian, B., Feng, Z., A novel oleogel based on porous microgel from egg white, (2023) *Food Hydrocolloids*, 144, art. no. 109049.
4. Li, Z., Wang, Y., Wu, X., Liu, Q., Li, M., Shi, L., Cheng, X., Surface chemistry, skeleton structure and thermal safety of methylsilyl modified silica aerogels by heat treatment in an argon atmosphere , (2023) *Journal of Non-Crystalline Solids*, 611, art. no. 122335.

J. Luminescence (2022) SCOPUS

5. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of two novel Tb (III) complexes with 1, 10-phenanthroline derivatives as ligands, M Tsvetkov, D Elenkova, M Kolarski, R Lyapchev et al - *Journal of Molecular Structure*, 1314 (2024) 138768

6. Scanda K, Salas-Juárez CJ, Guzmán-Silva RE, Beltran HI, Garduño I, Guzmán-Mendoza J. Synthesis and photoluminescent spectroscopic analysis of lanthanum (III) coordinated with 1,10-Phenanthroline: A study of its thermally stable behavior. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2024; 325:125046. doi: 10.1016/j.saa.2024.125046.

10. Използвана литература.

1. KISTLER, S.S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* **1931**, 127, 741, doi:doi:10.1038/127741a0.
2. KISTLER, S.S. Coherent Expanded-Aerogels. *J. Phys. Chem.* **1932**, 36, 52–64, doi:DOI: 10.1021/j150331a003.
3. GA, N.; SJ, T. Preparation of silica aerogels from methyl orthosilicate in alcoholic medium, and their properties. *Bull Soc Chim Fr* **1968**, 1906–1911.
4. Teichner, S.J. Aerogels of Inorganic Oxides. *Springer Proc. Phys.* 1986, 22–30.
5. Brinker, C.J.; Ward, K.J.; Keefer, K.D.; Holupka, E.; Bray, P.J.; Pearson, R.K.; CJ, B.; KJ, W.; KD, K.; E, H.; et al. Synthesis and structure of borate based aerogel. *Springer Proc Phys* **1986**, 6, 57–67, doi:10.1007/978-3-642-93313-4_7.
6. RW, P.; ST, M.; JL, K.; FM, K.; Pekala, R.W.; Mayer, S.T.; Kaschmitter, J.L.; Kong, F.M. Carbon aerogels: an update on structure, properties, and applications. *Sol-gel Process Appls* **1994**, 369–377, doi:10.1007/978-1-4615-2570-7_32.
7. Pekala, R.W.; RW, P. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* **1989**, 24, 3221–3227, doi:10.1007/bf01139044.
8. Aegerter, M.A.; Leventis, N.; Koebel, M.M. *Aerogels Handbook*; Springer: New York, 2011;
9. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, 18, 259–341.
10. Soleimani, Д.; Abbasi, M.; Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M.H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *J Mater Proc Technol* **2008**, 199, 10–26, doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060.
11. MA, E.; E, N.; A, R.; GM, P.; S, B.; D, V.; M, D.; P, C.; P, N.; F, E.-D.; et al. Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes. *J. Non-Cryst* **2001**, 285, 1–7, doi:10.1016/s0022-3093(01)00423-9.
12. Venkateswara Rao, A.; Haranath, D.; A, V.R.; D, H. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels. *Microporous Mesoporous Mater* **1999**, 30, 267–273, doi:10.1016/s1387-1811(99)00037-2.
13. Zhou, B.; Shen, J.; Wu, Y.; Wu, G.; Ni, X.; B, Z.; J, S.; W, Y.; G, W.; X, N.; et al. Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane. *Mater Sci Eng C* **2007**, 27, 1291–1294, doi:10.1016/j.msec.2006.06.032.
14. M, M.-G.; A, R.; E, M. Sol-Gel Route to Direct Formation of Silica Aerogel Microparticles

- Using Supercritical Solvents. *J Sol Gel Sci Technol* **2003**, *26*, 645–649.
15. Venkateswara Rao, A.; Bhagat, S.D.; Hirashima, H.; Pajonk, G.M.; A, V.R.; SD, B.; H, H.; GM, P. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *J Colloid Interface Sci* **2006**, *300*, 279–285, doi:10.1016/j.jcis.2006.03.044.
 16. Mezza, P.; Phalippou, J.; Sempere, R. Sol–gel derived porous silica films. *J Non-Cryst Solids* **1999**, *243*, 75–79.
 17. Dieudonné, P.; Alaoui, A.H.; Delord, P.; Phalippou, J.; P, D.D.; A, H.A.; P, D.D.; J, P. Transformation of nanostructure of silica gels during drying. *J Non-Cryst Solids* **2000**, *262*, 155–161, doi:10.1016/s0022-3093(99)00687-0.
 18. M-A, E.; MB, K.; E, N.; K, M.; J, S. Einarsrud M-A, Kirkedelen MB, Nilsen E, Mortensen K, Samseth J. *J Non-Cryst Solids* **1998**, *231*, 10–16.
 19. A, V.R.; MM, K.; GM, P.; DP, A.; T, S. Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Aerogels Using Trimethylethoxysilane as a Co-Precursor. *J Sol Gel Sci Technol* **2003**, *23*, 103–109.
 20. Shandurkov, D.; Ignatov, P.; Spassova, I.; Gutzov, S. Spectral and Texture Properties of Hydrophobic Aerogel Powders Obtained from Room Temperature Drying. *Molecules* **2021**, *26*, 1796, doi:10.3390/molecules26061796.
 21. Gutzov, S.; Danchova, N.; Kirilova, R.; Petrov, V.; Yordanova, S. Preparation and luminescence of silica aerogel composites containing an europium (III) phenanthroline nitrate complex. *J. Lumin.* **2017**, *193*, 108–112, doi:doi:10.1016/j.jlumin.2016.11.029.
 22. Petkova, N.; Gutzov, S.; Lesev, N.; Kaloyanova, S.; Stoyanov, S.; Deligeorgiev, T. Preparation and optical properties of silica gels doped with a new Eu (III) complex. *Opt. Mater. (Amst)*. **2011**, *33*, 1715–1720.
 23. Song, Y.; Li, B.; Yang, S.; Ding, G.; Zhang, C.; Xie, X. Ultralight boron nitride aerogels via template-assisted chemical vapor deposition. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10337, doi:10.1038/srep10337.
 24. L, K.; F, D.; J, P.; Kocon, L.; Despetis, F.; Phalippou, J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying. *J Non-Cryst Solids* **1998**, *225*, 96–100, doi:10.1016/s0022-3093(98)00322-6.
 25. Danchova, N.; Paskalev, D.; Gutzov, S. Aerogels – new materials with promising applications. *Bulg. Chem. Commun.* **2018**, *50*, 172–177.
 26. Gutzov, S.; Danchova, N.; Karakashev, S.I.; Khristov, M.; Ivanova, J.; Ulbikas, J. Preparation and thermal properties of chemically prepared nanoporous silica aerogels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *70*, 511–516, doi:10.1007/s10971-014-3315-7.
 27. Yoldas, B.E.; Annen, M.J.; Bostaph, J.; BE, Y.; MJ, A.; J, B. Chemical engineering of aerogel morphology formed under nonsupercritical conditions for thermal insulation. *Chem Mater* **2000**, *12*, 2475–2484, doi:10.1021/cm9903428.

28. B, W.; G, S.; FE, K. Thermal insulators having density 0.1 to 0.4 g/cm³, and their manufacture BASF-G. *Eur Pat Appl EP* **1989**.
29. D, Q.; B, C.; H, S.; F, O.; D, G. Heat transfer by conduction and radiation in building materials: review and new developments. *Rev Met. Cah. Inf Tech* **1998**, *95*, 1149–1158.
30. Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*; Springer-Verlag: Telos, 1994;
31. Stuart, B.H.; George, B.; McIntyre, P. *Modern Infrared Spectroscopy 2nd Edition*; Wiley, 1996;
32. Ball, D.W. *Modern Spectroscopy*, 4th ed. J. Michael Hollas. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004, 428 pp., \$45.00, paperback. ISBN 0-470-84416-7. *Clin. Chem.* **2004**, *50*, 2469–2470, doi:10.1373/clinchem.2004.033902.
33. Workman, J.; Weyer, L. *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*; CRC Press Taylor & Francis Group, 2008; ISBN 13: 978-1-57444-784-2.
34. Gunde, M.K. Vibrational modes in amorphous silicon dioxide. *Phys. B* **2000**, *292*, 286}295.
35. Tran, T.N.; Pham, T.V.A.; Le, M.L.P.; Nguyen¹, T.P.T.; Tran, V.M. Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 6, doi:10.1088/2043-6262/4/4/045007.
36. Galeener, F.L. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 4292–4297, doi:10.1103/PhysRevB.19.4292.
37. Galeener, F.L.; Lucovsky, G. Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO₂ and SiO₂. *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *37*, 1474–1478, doi:10.1103/PhysRevLett.37.1474.
38. Fidalgo, A.; Ilharco, L.M. Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10*, 392–398, doi:10.1002/chem.200305079.
39. Sen, P.N.; Thorpe, M.F. Phonons in AX₂ glasses: From molecular to band-like modes. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 4030–4038, doi:10.1103/PhysRevB.15.4030.
40. Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309–319.
41. Characterization, S.; Catauro, M.; Barrino, F.; Poggetto, G.D.; Crescente, G.; Piccolella, S.; Pacifico, S. New SiO₂ / Ca ff eic Acid Hybrid Materials : Synthesis ,. **2020**, 1–12.
42. Fidalgo, A.; Ciriminna, R.; Ilharco, L.M.; Pagliaro, M. Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6686–6694, doi:10.1021/cm051954x.
43. Thorpe, M.F.; Leeuw, S.W. de Coulomb effects in disordered solids. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8490 – 8505.

44. Bartolo, B. Di *Optical Interactions in Solids*; Boston College, 2010;
45. Henderson, B.; Imbusch, G.F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; Oxford, 1989; ISBN 0198513720.
46. Atkins, P.; Paula, J. de; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*; Oxford University Press (OUP), 2022; ISBN 9780198847816.
47. Тютюлков, Н. *Квантова химия*; Наука и изкуство: София, 1978;
48. Hull, R.; R. M. Osgood, J.; Paris!, J.; Warlimont, H. *Spectroscopic properties of Rare Earths in Optical Materials*; Springer, 2014; ISBN 3540238867.
49. Atkins, P.W. *Quanta: A Handbook of Concepts 2nd Edition*; Oxford: New York, 1994; ISBN 0198555733.
50. Weissman, S.I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214–217, doi:10.1063/1.1723709.
51. Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I. Chapter 154 Antenna effect in encapsulation complexes of lanthanide ions. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier, 1996; Vol. 23, pp. 69–119 ISBN 0168-1273.
52. Crosby, G.A.; Whan, R.E.; Alire, R.M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, doi:https://doi.org/10.1063/1.1731670.
53. Crosby, G.A. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. *Mol. Cryst.* **1966**, *1*, 37–81, doi:10.1080/15421406608083261.
54. Gutzov, S.; Berendts, S.; Lerch, M.; Geffert, C.; Börger, A.; Becker, K.D. High temperature optical spectroscopy investigations on Zr_{0.78}Y_{0.18}Sm_{0.04}O_{1.89} and Zr_{0.78}Y_{0.18}Ho_{0.04}O_{1.89} single crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 636–640.
55. Zahariev, T.; Shandurkov, D.; Gutzov, S.; Trendafilova, N.; Enseling, D.; Jüstel, T.; Georgieva, I. Phenanthroline chromophore as efficient antenna for Tb³⁺ green luminescence: A theoretical study. *Dye. Pigment.* **2020**, *185*, 108890.
56. Dexter, D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850, doi:10.1063/1.1699044.
57. Kowski, A.; Forster, V.T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz. *Ann. Phys.* **1961**, *463*, 116–119, doi:10.1002/andp.19614630112.
58. Utochnikova, V. V. The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *398*, 113006.
59. Gaft, M.; Reisfeld, R.; Panczer, G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*; Springer Berlin Heidelberg New York;

60. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45.
61. J. N. Demas; Crosby, G.A.; Demas, J.N. Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. Review. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024, doi:doi:10.1021/j100678a001.
62. Porrès, L.; Holland, A.; Pålsson, L.-O.; Monkman, A.P.; Kemp, C.; Beeby, A.; Porres, L.; Holland, A.; Palsson, L.-O.; Monkman, A.P.; et al. Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Solutions Using an Integrating Sphere. *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 267–273, doi:DOI: 10.1007/s10895-005-0054-8.
63. Birks, J.B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley-Interscience: London, 1970;
64. Williams, A.T.R.; Winfield, S.A.; Miller, J.N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst* **1983**, *108*.
65. Pålsson, L.-O.; Monkman, A.P. Measurements of Solid-State Photoluminescence Quantum Yields of Films Using a Fluorimeter. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 757–758, doi:https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020517)14:10<757::AID-ADMA757>3.0.CO;2-Y.
66. Greenham, N.C.; Samuel, I.D.W.; Hayes, G.R.; Phillips, R.T.; Kessener, Y.A.R.R.; Moratti, S.C.; Holmes, A.B.; Friend, R.H. Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 89–96, doi:https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00584-Q.
67. de Mello, J.C.; Wittmann, H.F.; Friend, R.H.; Mello, J.C. de; Wittmann, H.F.; Friend, R.H. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230–232, doi:doi:10.1002/adma.19970090308.
68. Mersmann, A.B.; Scholl, S.E. *Fundamentals of Adsorption*; Am. Inst. Chem. Eng.: New York, 1991;
69. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface area and porosity*; Academic press, 1982;
70. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732, doi:https://doi.org/10.1021/ja01864a025.
71. Halsey, G. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 931–937, doi:10.1063/1.1746689.
72. Haul, R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1982**, *86*, 957, doi:10.1002/bbpc.19820861019.
73. Brinker, C.; Scherer, G. *Sol-gel science*; Academic press, 1990;
74. Saputra, R.E.; Astuti, Y.; Darmawan, A. Hydrophobicity of silica thin films: The deconvolution and interpretation by Fourier-transform infrared spectroscopy.

- Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *199*, 12–20, doi:10.1016/j.saa.2018.03.037.
75. Lerot, L.; Low, P.F. Effect of swelling on the infrared absorption spectrum of montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **1976**, *24*, 191–199.
 76. Neimark, A.V. Determination of the surface fractal dimensionality from the results of an adsorption experiment. *Russ.J.Phys. Chem.* **1990**, *64*, 1397–1403.
 77. Neimark, A. V. Calculating Surface Fractal Dimensions of Adsorbents. *Adsorpt. Sci. & Technol.* **1990**, *7*, 210–219, doi:10.1177/026361749000700402.
 78. Sahouli, B.; Blacher, S.; Brouers, F. Applicability of the Fractal FHH Equation. *Langmuir* **1997**, *13*, 4391–4394, doi:10.1021/la962119k.
 79. Neimark, A.V.; Ravikovitch, P.I. Capillary condensation in MMS and pore structure characterization. *Micropor. Mesopor. Mater* **2001**, *44/45*, 697–707.
 80. Sing, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619, doi:10.1351/pac198557040603.
 81. Allothman, Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials (Basel)*. **2012**, *5*, 2874–2902, doi:doi:10.3390/ma5122874.
 82. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Seimieniewska, T. Reporting Physisorption Data for gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
 83. Bhambhani, M.R.; Cutting, P.A.; Sing, K.S.W.; Turk, D.H. Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and α_s methods. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *38*, 109–117, doi:10.1016/0021-9797(72)90226-3.
 84. Gutzov, S.; Shandurkov, D.; Danchova, N.; Enseling, D.; Jüstel, T. Preparation and optical properties of functionalized hydrophobic aerogel granules. *SPIE Proc.* **2019**, *11332*, doi:10.1117/12.2552727.
 85. Danchova, N.; Gutzov, S. Functionalization of Sol-Gel Zirconia Composites with Europium Complexes. *Z. Naturforsch* **2014**, *69*, 224 – 230.
 86. Gutzov, S.; Shandurkov, D.; Danchova, N.; Petrov, V.; Spassov, T. Hybrid composites based on aerogels: preparation, structure and tunable luminescence. *J. Lumin.* **2022**, *251*, 119171.
 87. Yadav, R.; Sardar, S.; Singh, M.; Mukherjee, R.K.; Anju; Singh, S.; Kushwaha, P.; Singh, S.P. Preparation of Holmium Oxide Solution as a Wavelength Calibration Standard for UV–Visible Spectrophotometer. *Mapan - J. Metrol. Soc. India* **2021**, *37*.
 88. Georgieva, I.; Trendafilova, N.; Zahariev, T.; Danchova, N.; Gutzov, S. Theoretical insight

- in highly luminescent properties of Eu(III) complex with phenanthroline. *J. Lumin.* **2018**, *202*, 192–205.
89. Shandurkov, D.; Danchova, N.; Spassov, T.; Petrov, V.; Gutzov, S. Luminescence of Binary-Doped Silica Aerogel Powders: A Two-Step Sol-Gel Approach. *Gels* **2024**, *10*, 104, doi:<https://doi.org/10.3390/gels10020104>.
 90. Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850–9860, doi:10.1039/b912178a.
 91. <http://www.brucelindbloom.com> CIE Color Calculator.
 92. Hooda, A.; Khatkar, S.P.; Khatkar, A.; Malik, R.K.; Devi, S.; Dalal, J.; Taxak, V.B. Combustion synthesis, Judd–Ofelt parameters and optical properties of color tunable Ba₃Y₄O₉: Eu³⁺ nanophosphor for near-UV based WLEDs. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 8751–8762.
 93. Boruc, Z.; Fetlinski, B.; Kaczkan, M.; Turczynski, S.; Pawlak, D.; Malinowski, M. Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals. *J. Alloys Compd.* **2012**, *532*, 92–97, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.017>.
 94. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. *Springer Ser. Mater. Sci.* 2005.
 95. Schäfer, H.L.; Gliemann, G. *Basic Principles of Ligand Field Theory*; Wiley-Interscience: London, 1969; ISBN 0471761001.
 96. Zahariev, T.; Trendafilova, N.; Georgieva, I. Spectroscopic and photophysical properties of [Eu(Phen)₂]₃ (X≡Cl⁻, NO₃⁻) complexes, incorporated into SiO₂-based Matrices: Theoretical study. *Mater. Today Proc.* **2022**, *61*, 1292–1299.
 97. Powdercell Available online: http://mill2.chem.ucl.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html.
 98. Meldrum, F.C.; O’Shaughnessy, C. Crystallization in Confinement. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2001068, doi:DOI: 10.1002/adma.202001068.
 99. Lindenberg, P.; Arana, L.R.; Mahnke, L.; Rönfeldt, P.; Heidenreich, N.; Dzungmo, G.; Guignot, N.; Bean, R.; Chapman, H.; Dierksmeyer, et al. New insights into the crystallization of polymorphic materials: from real-time serial crystallography to luminescence analysis. *React. Chem. Eng.* **2019**, *4*, doi:DOI: 10.1039/C9RE00191C.