

配合物 $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 光致发光性能^①

王艳^② 聂光华 但悠梦 杨一心^a

(湖北民族学院化学与环境工程学院 湖北省恩施市 445000)

a(西北大学化学系 西安市 710069)

摘 要 利用 OPO 激光激发光谱和三维荧光光谱研究了配合物 $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体粉末在不同激发光源下的荧光特性, 测试了不同浓度配合物水溶液的荧光光谱。固体荧光结果显示该配合物具有很好的荧光性能, 当激发光波长为 320—400nm 时, 产生波长分别为 400—500nm、580—620nm 及 690—710nm 的三个荧光区; 当激发光波长为 700—880nm 时产生峰值为 450nm 升频转换荧光, 激发光波长为 700—800nm 时产生峰值分别为 590nm 和 615nm 的升频转换荧光。溶液荧光结果表明在 10^{-4} — 10^{-2} mol/L 浓度范围内荧光强度与溶液浓度呈正相关。对其可能的发光机制进行了探讨。

关键词 铕配合物, 光致发光, 荧光光谱。

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)06-1131-04

1 前言

物质吸收了一定的光能产生的发光现象我们称之为光致发光(PL)。稀土光致发光配合物是一类具有独特性能的发光材料, 它的荧光单色性好, 发光强度高, 日益受到人们的重视。近年来, 人们为寻找发光性能好, 价格便宜的发光材料进行了很多研究工作^[1-3]。对于稀土发光配合物, 很多研究主要集中在中心离子的组成及配体的选择上。 Eu^{3+} 因其荧光寿命长, 激发态具有较强的荧光发射, 在生物医学领域特别是荧光成像、癌症辐射治疗、荧光标记、荧光分析等方面具有广泛的应用。氨基酸、肽是各种生物大分子的基本组成单元, 咪唑有丰富的能级, 其作为 N 富电子体系可与稀土离子形成有优良光学性能的配合物。有文献对稀土氨基酸配合物的光学性质进行了报道^[4], 但对稀土与 N-酰化氨基酸、咪唑配合物的光致发光性质的研究却未见报道。本文在对 N-乙酰-DL-丙氨酸($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$)及咪唑($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$)与稀土配合物的合成、热分解动力学及生物活性的基础上^[5-7], 进一步报道了氯化铕与 N-乙酰-DL-丙氨酸及咪唑配合物的光致发光性能。

2 实验部分

2.1 稀土配合物样品

铕配合物按文献[7]制备, 其组成为 $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 为固态晶体小颗粒。

2.2 测试仪器及操作条件

三维荧光激发和发射光谱图采用 F4500 荧光仪(日本日立公司), 激发光源为氙灯, 激发和发

① 基金项目: 陕西省教育厅专项基金(04JK1433)和湖北民族学院科研基金(2005LB003)

② 联系人, 电话: (0718) 8967196; E-mail: wy04971@163.com

作者简介: 王艳(1979—), 女, 湖北省恩施市人, 讲师, 从事稀土配位化学及光学材料研究。

收稿日期: 2006-07-25; 接受日期: 2006-08-14

射光源分别为 200—900nm 连续可调, 缝宽 EX/EM: 10.0nm/5.0nm, 扫描间隔 EX/EM: 10.0nm/5.0nm, 扫描速度 12000nm/min; 延迟时间和门宽采用仪器的自动档。固体的 OPO(光学参量振荡器) 激光光谱采用美国莱特太平洋公司的 OPO。其波长调谐范围 410—2630nm; 脉宽 3—5ns; 峰值能量 10mJ; 重复率 10, 20Hz; 泵浦电压 0.9—1.3kV; 泵浦光波长 355nm。数据采集用 OPO 的配件软件、其波长扫描范围 320—1040nm, 波长扫描精度 0.36nm, 相对光强(a.u) 范围 0—4095。水溶液荧光光谱采用 970CRT 荧光分光光度计(上海精密仪器有限公司)。

3 结果与讨论

3.1 配合物固体的三维荧光激发和发射光谱

图 1 是配合物固体的三维荧光激发和发射光谱, 纵坐标是激发光(EX) 的波长变化, 横坐标是发射光(EM) 的波长, 将荧光强度相等的各点连接起来, 在 $\lambda_{em} - \lambda_{ex}$ 构成的平面上显示了由一系列等强度线组成的等高线光谱。一级瑞利射线则是沿 $\lambda_{em} = \lambda_{ex}$ 的 45° 对角线切割并投影在发射波长轴上的轮廓线。故正常荧光谱线出现在对角线右侧, 即长波方向, 而上转换荧光出现在左侧, 即短波方向。通过计算机进行数据处理, 可以得到在某个确定的波长的激发光作用下的荧光光谱, 也可以得到某一确定的荧光峰所对应的激发光谱。因此三维荧光光谱图反映了荧光特性的全貌。

从图 1 中看出, 在不同的激发光作用下, 有不同的荧光光谱。其中以 320—400nm 激发光产生的荧光最强, 有三个荧光区: 400—500nm 间的强荧光区, 峰值在 450nm 处; 580—620nm 间的荧光区, 峰值分别为 590nm 和 615nm; 690—710nm 间的弱荧光区, 峰值为 697nm。450nm 宽荧光峰源于配体 *N*-乙酰-*DL*-丙氨酸及 Eu^{3+} 离子的 $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁^[8], 故强度很强, 590nm 的荧光峰归属 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁, 615nm 的荧光峰归属 Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁, 697nm 的荧光峰归属 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁^[9], 其相对强度比 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁光谱弱得多; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 为磁偶极跃迁, 发出橙色的荧光, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 为电偶极跃迁, 发出红色荧光。当被激发的 Eu(III) 离子不处于对称中心时, 由于配体场的微扰时 f 组态混入不同宇称状态, 不仅能观察到磁偶极跃迁的谱线, 也能观察到较强的电偶极跃迁的谱线。在配合物的荧光光谱中, 电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 比磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁光谱强, 表明该配合物中 Eu(III) 离子不处于对称中心, 而且呈现红色的荧光^[10]。

3.2 配合物固体的升频转换荧光

从图 1 中还可以看出, 在对角线(瑞利射线) 左侧有荧光谱线, 用 700—880nm 的激发光能产生 450nm 荧光, 用 700—800nm 的激发光能产生峰值分别为 590nm 和 615nm 的荧光, 它们属于升频转换荧光。用计算机作数据分析, 显示出激发波长为 790nm 时的荧光光谱如图 2 所示。

450nm 的宽发射峰是配体 *N*-乙酰-*DL*-丙氨酸的发射峰, *N*-乙酰-*DL*-丙氨酸产生升频荧光是因为能级特性, 可吸收两个或多个低能级的长波辐射, 经过双光子或多光子加和而发出高能量的短波辐射, 即产生 450nm 升频转换荧光, 由于双光子及多光子加合发生的几率小于单光子过程, 所以图 2 中的反 Stokes 荧光强度大大低于前述 450nm 处的 Stokes 荧光强度^[11]。590nm、615nm 及

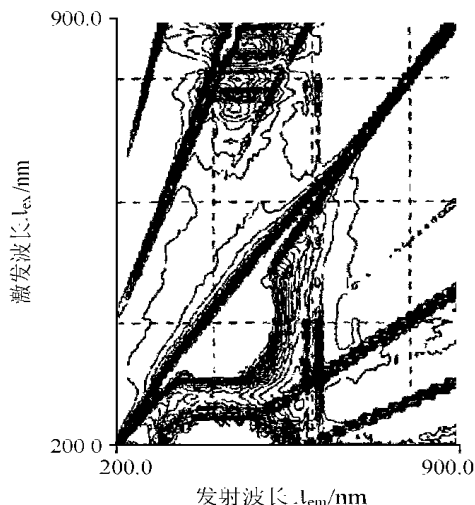


图 1 配合物固体的
三维荧光激发和发射谱

697nm 处的升频荧光为 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子的特征荧光, 其发生的原因是由于 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的荧光很强, 使 $^7\text{F}_2$ 能级上有大量的粒子, 它们吸收激光的能量后, 可以跃迁到 $^5\text{D}_0$ 能级, 当它们回到 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ 和 $^7\text{F}_4$ 能级时, 发出这三条升频荧光谱线^[11]。

配合物的升频转换荧光通过能量低的可见光或红外光获得能量高的短波长光, 因而在发光、激光材料的设计创制, 红外光探测器研制方面很有意义。

3.3 配合物的固体 OPO 激光激发光谱

选用波长调谐范围为 410—710nm, 固定激光泵浦电压为 1.3kV 对铕配合物、铕盐及配体的固体 OPO 激光激发荧光光谱进行了测定, 其结果如表 1 所示: 结果表明, 配合物与铕盐相比较, 峰位置只是很小的变化 (1.0—2.0nm), 且向长波移动, 这与形成配合物后 f 电子云的重排有关^[12]。铕配合物的荧光发射峰的相对强度均比铕盐的相应荧光发射峰的相对强度有所增加, 而游离配体 N -乙酰- DL -丙氨酸和咪唑在相应激发波长光激发下均不产生荧光。说明有机配体吸收激发能量后, 可有效地将能量传递给 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级, 从而使 Eu^{3+} 的特征发射光谱的相对强度有所增加^[13]。

表 1 配合物的 OPO 激光激发光谱数据

物质	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{em} (nm)
跃迁归属		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
铕配合物	530	590(264), 592(305)	613(453), 618(399)	697(222)
	465	590(218), 594(462)	613(1085), 618(958)	697(285)
$\text{EuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	530	589(215), 592(236)	612(165), 618(167)	697(167)
	465	589(141), 593(100)	612(111), 618(124)	697(198)

括号内为相对强度。

3.4 配合物水溶液的荧光强度与浓度的关系

图 3 是在完全相同的实验条件下, 激发波长为 275nm 时所测配合物水溶液的二维荧光谱线, 其浓度分别为 10^{-2}mol/L 、 10^{-3}mol/L 和 10^{-4}mol/L 。从图中可以看出, 荧光强度随着浓度的降低而逐渐减弱, 未发现荧光的浓度淬灭现象。

4 结论

(1) 固体三维荧光结果显示, 该配合物具有很好的荧光特性, 电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 与磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁强度比较表明 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子不处于对称中心, 值得一提的是该配合物能产生升频转换荧光。

(2) OPO 激光激发光谱结果表明, 配体吸收激发能量后, 可将能量传递给 Eu^{3+} , 从而使 Eu^{3+} 的特征发射光谱的相对强度增加。

(3) 配合物水溶液二维荧光结果表明, 在 10^{-2} — 10^{-4}mol/L 浓度范围内荧光强度与溶液浓度呈正相关。

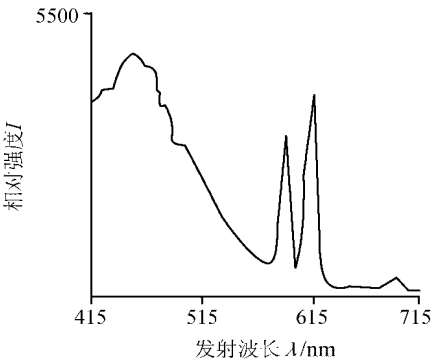


图 2 配合物的升频转换
荧光($\lambda_{\text{ex}} = 790\text{nm}$)

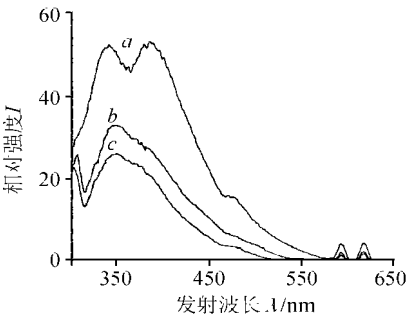


图 3 不同浓度配合物的
荧光光谱($\lambda_{\text{ex}} = 275\text{nm}$)

a—— 10^{-2}mol/L ; b—— 10^{-3}mol/L ;
c—— 10^{-4}mol/L 。

参考文献

- [1] 肖尊宏, 谭松庭, 周洪波. 2-烯丙基-1, 3-二苯基-1, 3-丙二酮的合成及其稀土配合物光致发光性质研究[J]. 中国稀土学报, 2002, **20**(6): 667—671.
- [2] 刘铭钊, 杨展澜, 张莉. 配合物 $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Gd}$) 光致发光特性[J]. 物理化学学报, 2001, **17**(9): 797—801.
- [3] 刘铭钊, 杨展澜, 张莉. $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}(\text{TTA})_4]$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) 的光致发光[J]. 物理化学学报, 2002, **18**(5): 468—472.
- [4] 杨一心, 赵天成, 白晋涛. 丙氨酸咪唑鎓的三维荧光激发和发射光谱[J]. 光子学报, 2002, **31**(9): 1165—1168.
- [5] 王艳, 杨一心, 赵天成. 氯化稀土(Eu^{3+} , Tb^{3+}) 乙酰丙氨酸咪唑的 FTIR 光谱和激光激发光谱[J]. 光子学报, 2004, **33**(2): 192—194.
- [6] 王艳, 杨一心, 聂光华. 稀土(镧、铈)配合物对非洲紫罗兰组织培养与快繁的影响[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2005, **23**(1): 75—78.
- [7] 杨一心, 王艳, 赵天成. 稀土乙酰丙氨酸咪唑配合物的合成及光谱性质[J]. 无机化学学报, 2005, **21**(4): 578—582.
- [8] 曹志坚, 张俊松, 徐娟. 钽-聚二甲硅氧烷配合物的荧光特性[J]. 物理化学学报, 2006, **22**(3): 369—372.
- [9] 刘迎春, 马建方, 阚玉如. 含苯并咪唑基配体的稀土配合物的合成、结构及量子化学研究[J]. 化学学报, 2003, **61**(4): 591—596.
- [10] 王敏, 徐志栋, 冯殿忠. 稀土发光配合物研究 I. 稀土与 1, 10-二氮杂菲及环己基甲酸三元配合物的合成、表征和荧光性质[J]. 稀土, 1998, **19**(4): 1—4.
- [11] 陈慰宗, 杨一心, 宋应谦. 稀土配合物的荧光特性实验研究[J]. 光子学报, 2000, **29**(9): 857—860.
- [12] 王则民, 吴慧霞, 杨海峰. 稀土(Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+}) 色氨酸咪唑三元固态配合物的研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 1998, **7**(3): 52—57.
- [13] 孙元洪, 刘景心, 刘英平. 稀土氨基酸混配型配合物的合成与表征[J]. 应用化学, 1996, **13**(1): 50—53.

Photoluminescence of Solid Complex $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

WANG Yan NIE Guang-Hua DAN You-Meng YANG Yi-Xin^a

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi, Hubei 445000, P. R. China)

^a(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, P. R. China)

Abstract The fluorescence of the complex $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at different excitation lamp was investigated by using OPO laser excitation spectra and three-dimension fluorescence spectra. The fluorescence spectra of the complex in aqueous solution at different concentrations were tested. The fluorescent results of the solid indicate that the complex has good luminescence property. Under excitation of the light in 320—400nm, the complex can emit fluorescence at the zone of 400—500nm, 580—620nm and 690—710nm. As the wavelength of the excitation light is in 700—880nm, the complex can emit up-conversion fluorescence with the peak of 450nm, while the complex can emit up-conversion fluorescence with the peak of 590nm and 615nm as the wavelength of the excitation light is in 700—800nm. In the concentration range of 10^{-4} — 10^{-2} mol/L, fluorescence intensity of the complex is proportional to its concentration. The possible intermolecular energy transfer mechanism was discussed.

Key words Eu(III) Complex, Photoluminescence, Fluorescence Spectra.