

稀土配合物(RE(DBM)₃, RE = Nd、Sm、Gd) 分子内能量弛豫过程的光声光谱研究*

伍荣护, 苏庆德**

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要: 利用光声振幅谱和位相谱对稀土配合物 Nd(DBM)₃、Sn(DBM)₃ 和 Gd(DBM)₃ 分子内弛豫过程进行了研究。Sn(DBM)₃、Gd(DBM)₃ 和 Nd(DBM)₃ 的配体 $\pi - \pi^*$ 跃迁的光声振幅强度依次增强, 而 Gd、Sm 和 Nd 的配合物在配体吸收波段内位相依次减小, 反映分子内的弛豫过程。对于 Gd(DBM)₃ 配体最低三重态能量不能传递到中心离子 4f 激发态能级上而直接弛豫回基态; 对于 Sm(DBM)₃ 和 Nd(DBM)₃ 配体三重态能量有效地传递到中心离子上, Nd³⁺ 各能级间隔小且相互重叠, 激发态能量几乎全部以无辐射跃迁回基态; Sm³⁺ 为荧光离子, 激发态上的部分能量以荧光形式发射。由此并结合荧光光谱的结果建立了分子内能量弛豫模型。

关键词: 光声光谱; 荧光光谱; 稀土配合物; 分子内能量弛豫过程

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

1 引言

对稀土配合物弛豫过程的研究可获得配合物的能级状况、相互关系及其发光特性等多方面的信息, 因此它一直是人们关注的重要研究领域^[1]。近年来光声光谱法作为一门新兴的技术已被广泛地应用于物理、化学、生物以及其他各门学科研究中^[2,3]。它适应性广, 灵敏度高, 对各种试样都能在初始状态下进行直接测定, 对于传统光谱难以处理的高反射、高散射和不透明试样的测定更具有优越性。另外光声光谱不同于传统的透射光谱, 它不仅提供了光激发过程的光声振幅谱, 而且能提供位相谱^[4,5]。位相信息与多种因素有关, 包括光声池的几何尺寸、检测系统的响应、样品的光学和热学性质、能级寿命及无辐射跃迁历程等多种因素。但在通常测定过程中, 与样品无关部分保持不变, 因此通过对光声位相谱的研究可以获得关于样品的光学和热学性质以及无辐射过程相关的能级寿命、弛豫途径等信息^[6,7]。光声振幅谱与光声位相谱相结合可以更全面地了解稀土配合物的弛豫过程。

本文利用光声振幅谱与光声位相谱对稀土配合物 Nd(DBM)₃、Sn(DBM)₃ 和 Gd(DBM)₃ 分子内弛豫过程进行了研究, 并结合荧光光谱的结果建立了分子内能量弛豫模型。

2 实验部分

2.1 稀土配合物的制备

* 国家自然科学基金资助项目(批准号 29875026)。

** 通讯联系人, Email: qdsu@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999 - 07 - 23; 修回日期: 2000 - 09 - 04。

参考文献 [8] 合成配合物 稀土氧化物用 11 HCl 处理转化为稀土氯化物, 将稀土氯化物和二苯甲酰甲烷 (DBM) 按化学计量比溶于无水乙醇, 滴加少量派啉后有浅黄色结晶生成, 抽滤, 产物在乙醇和丙酮的混合溶液中重结晶, 再抽滤, 产物在空气中干燥。元素分析与红外光谱的结果都与分子式相符。

2.2 光谱检测

光声光谱仪由本实验室自行组装^[9], 主要部件为氙灯光源, CT-30F 型单色仪, CH-353 型斩波器, 固体光声池 (ERM-10 型驻极体微音器), 锁相放大器和微机数据记录与处理装置。

工作条件: 光源强度 500 W, 灯电流 23 A, 单色仪狭缝 1 mm, 斩波器频率 12 Hz, 时间常数 3 s, 扫描速度 60 nm/min。测定波段 350-700 nm, 所得光声振幅谱用碳黑谱归一化。

稀土配合物的荧光光谱由 PELS-50 型荧光光谱仪测得。

3 结果与讨论

3.1 稀土配合物的光声振幅谱

光声振幅谱检测的是样品吸收光后通过无辐射跃迁产生的热, 因此样品光声振幅谱峰的位置与其吸收谱一致。图 1 为 RE(DBM)₃ (RE = Nd, Sm, Gd) 的光声振幅谱。410 nm 处的宽带光声峰对应的是配体 DBM 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收峰, 与溶液中的 DBM 吸收峰 (342 nm) 相比谱峰发生明显红移, 这是由于晶体饱和现象^[10]; 以及配合物中的 $\pi-\pi^*$ 共轭体系比自由配体大大增强而造成的。

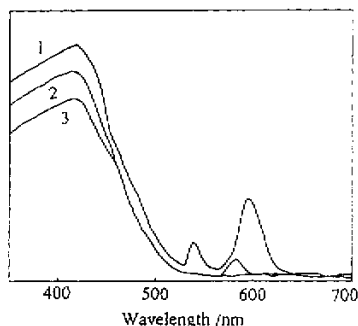


图 1 RE(DBM)₃ (RE = Nd, Sm, Gd) 在 350700 nm 的光声振幅谱

1 - Nd(DBM)₃, 2 - Gd(DBM)₃, 3 - Sm(DBM)₃

g. 1 Amplitude spectra of RE(DBM)₃ (RE = Nd, Sm, Gd) at 350700 nm

由于配体的强吸收导致稀土离子钕和钆在 350-500 nm 的吸收被掩盖。在 500-700 nm 光声振幅谱中出现了稀土离子钕和钆的特征吸收峰, 分别与钕和钆氯化物的光声峰相对照, 对于 Nd(DBM)₃ 在 536 和 586 nm 的两个光声峰分别对应于 Nd³⁺ 的两个强吸收峰 ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$); 而 Sm(DBM)₃ 在 578 nm 的光声峰对应 Sm³⁺ 的吸收峰 ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2} + ^4F_{3/2} + ^4G_{5/2}$); Gd³⁺ 在所测波段内无吸收。

物质吸收光跃迁至激发态后, 在不发生光化学反应的情况下, 可经过两种弛豫过程返回基态: 辐射弛豫和无辐射弛豫, 光声信号 (P) 仅反映无辐射弛豫过程的信息^[11], 可表示为:

$$P = kA_{\text{abs}}\gamma \quad (1)$$

式中, A_{abs} 为样品对光的吸收功率; γ 为无辐射跃迁中激发光转换为热的转换系数; k 为样品的热学性能和光声仪器所决定的特性常数, 对于给定的样品和测试条件, k 保持不变。DBM 配合物中配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收对于不同中心稀土离子 (RE = Nd, Sm, Gd) 几乎是完全相同的, 这样光声信号只与热转换系数成正比。

从图 1 中可看出: Sm(DBM)₃ 中配体的光声信号最弱, 其次是 Gd(DBM)₃, 而 Nd(DBM)₃ 中配体的光声信号最强。这也反映了相同配体在不同配合物中无辐射转换系数 (γ) 的变化趋势。

当配体吸收的能量从激发单重态经系间交窜至三重态后, 它可直接弛豫回基态, 或通过无

辐射弛豫至较低的能级。对稀土离子(Ⅲ)能级研究表明:Gd³⁺的4f激发态能级远高于DBM的最低三重态能级,Sm³⁺和Nd³⁺均有低于DBM最低三重态能级的4f激发态能级,因此在Gd(DBM)₃中能量不能从DBM最低三重态能级传递到Gd³⁺的4f激发态能级,而直接通过辐射和无辐射跃迁回到基态;对于Sm(DBM)₃和Nd(DBM)₃,能量可以从配体传递到Sm³⁺和Nd³⁺的4f激发态能级,Sm³⁺是荧光离子,从配体传递至Sm³⁺的能量部分转变成荧光发射,导致Sm(DBM)₃的无辐射转换系数较小,而Nd³⁺的4f能级间隔小且相互重叠,传递至Nd³⁺上的能量几乎完全以无辐射弛豫回基态,从而使Nd(DBM)₃的无辐射转换系数较大。因此Sm(DBM)₃的配体光声信号最弱,而Nd(DBM)₃的光声信号最强。

3.2 稀土配合物的光声位相谱

光声位相也就是从光照射样品至微音器检测到声信号这一过程所产生的时间延迟。当样品的吸收系数很小时,对于粉末状样品位相不仅与分子内弛豫过程有关,而且受吸收系数、光散射、光反射以及隙间气体等多种因素的影响,情况比较复杂。而当样品光吸收系数很大时,光散射、光反射以及隙间气体等因素对位相不影响^[12]。

在未考虑光散射、光反射以及隙间气体等因素时,我们推导出新的位相公式^[13],即光声位相为:

$$\Psi = \frac{\pi}{4} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{\omega\tau}{1 + R(1 + \omega^2\tau^2)} + \operatorname{tg}^{-1}(-\omega\tau\beta) - \operatorname{tg}^{-1} \left[-\frac{1}{1 - (2\omega\tau\beta)^{1/2}} \right] \quad (2)$$

式中, $\omega = 2\pi f$, f 为调制频率; $\tau\beta = 1/\beta^2\alpha_s$, β 为样品吸收系数, α_s 为样品热扩散系数; τ 为无辐射弛豫时间; R 为快无辐射弛豫与慢无辐射弛豫产生的热量比。

当样品的吸收系数(β)很大时, $\omega\tau\beta$ 很小,

$$\operatorname{tg}^{-1}(-\omega\tau\beta) - \operatorname{tg}^{-1} \left[-\frac{1}{1 - (2\omega\tau\beta)^{1/2}} \right] = \frac{\pi}{4}$$

因此式(2)可表示为:

$$\Psi = \frac{\pi}{2} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{\omega\tau}{1 + R(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (3)$$

由上式可知:当样品吸收系数很高时位相不随吸收系数而变化,此时位相仅与分子内弛豫过程相关。

图2为稀土配合物RE(DBM)₃(RE = Nd, Sm, Gd)以及碳黑的光声位相谱。碳黑在所测波段内对光全吸收并且无辐射弛豫时间很短,在调制频率为12 Hz时, $\omega\tau \ll 0$,因此碳黑的位相在350-700 nm内不变,均为 $\pi/2$,与理论值是一致的^[4]。在350-430 nm内,配体DBM的吸收系数很大,三种配合物的位相均不随吸收系数变化。在此波段内Nd(DBM)₃的位相与碳黑的位相相同,Sm(DBM)₃的位相比碳黑大 9° ,Gd(DBM)₃的位相比碳黑位相大 15° 。

对于Gd(DBM)₃而言,Gd³⁺的激发态能级比DBM最低三重态能级高,三重态能量不能传递到中心离子上,因此配体的三重态寿命仍较长,即无辐射弛豫时间(τ)较长,产生了 15° 的位相。

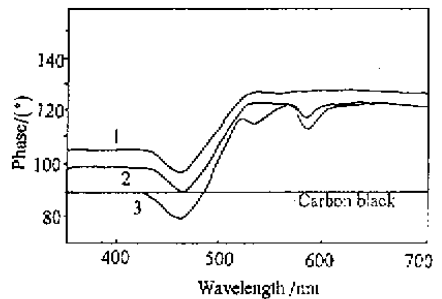


图2 RE(DBM)₃(RE = Nd, Sm, Gd)和碳黑在350700 nm的光声位相谱
1 - Gd(DBM)₃, 2 - Sm(DBM)₃, 3 - Nd(DBM)₃
Fig. 2 Phase spectra of RE(DBM)₃(RE = Nd, Sm, Gd) and carbon black at 350700 nm

在 $\text{Sn}(\text{DBM})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{DBM})_3$ 配合物中, Sm^{3+} 和 Nd^{3+} 在 DBM 最低三重态之下均有 4f 激发态能级, 而且能级间隔小, 可有效地发生配体最低三重态到 4f 激发态能级的能量传递, 使三重态寿命显著减小, 以致在 $f = 12 \text{ Hz}$ 时对位相无贡献, 但 $\text{Sn}(\text{DBM})_3$ 比 $\text{Nd}(\text{DBM})_3$ 的位相大 9° , 这是 Sm^{3+} 和 Nd^{3+} 不同的能级状况引起的。 Nd^{3+} 的能级间隔小且相互重叠, 导致 Nd^{3+} 的 4f 各能级寿命均很短, 小于 10^{-4} s ^[14], 在调制频率为 12 Hz 时对位相无贡献, 与碳黑位相相同。而 Sm^{3+} 与 Nd^{3+} 不同, 它的 4f 最低激发能级与基态能级间隔较大, 使最低激发能级为荧光能级, 而且寿命较长, 为毫秒量级^[14], 从而产生 9° 的位相。

由此可知, 稀土配合物的光声位相很好地反映了分子内能量弛豫过程。

3.3 稀土配合物的荧光光谱与分子内弛豫过程

为了进一步研究配合物的分子内能量弛豫过程, 对 $\text{Sn}(\text{DBM})_3$ 的荧光发射和激发谱进行了检测, 结果如图 3。

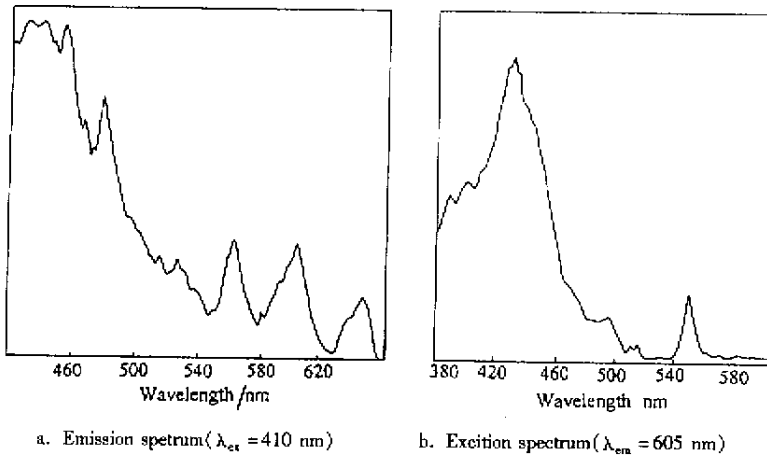


图 3 $\text{Sn}(\text{DBM})_3$ 的荧光激发和发射谱

Fig. 3 Luminescence spectra of $\text{Sn}(\text{DBM})_3$

在发射谱中(激发波长为 410 nm) 420-460 nm 的宽带对应的是配体 DBM 的发射, 而在 563、605 和 638 nm 处的发射峰分别是 Sm^{3+} 第一激发态的特征发射 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 和 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 。由于在激发波长处中心离子无吸收, 所以特征发射的出现就证实了光声谱所反映的分子内能量传递过程。从激发谱(发射波长为 605 nm)中也能看出配体吸收对 Sm^{3+} 发射的贡献。

由上述实验结果和分析, 可建立 $\text{RE}(\text{DBM})_3$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 的分子内能量弛豫模型, 如图 4。它表明了不同配合物中的吸收、发射、能量传递和弛豫过程。

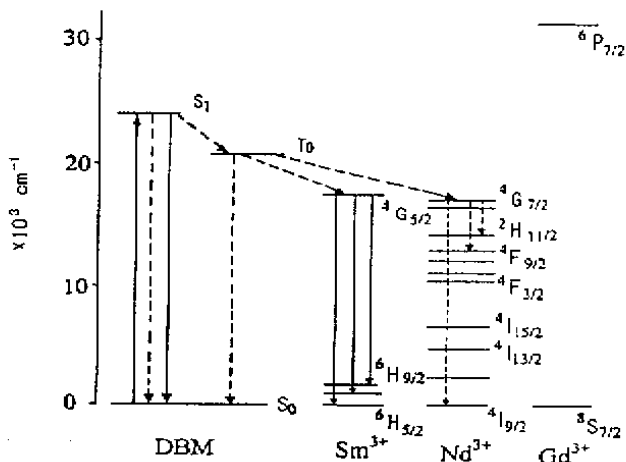


图 4 稀土配合物 $\text{RE}(\text{DBM})_3$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 的分子内弛豫模型

— Radiative process, --- Nonradiative process

Fig. 4 Models of intramolecular energy relaxation processes of $\text{RE}(\text{DBM})_3$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

参 考 文 献

- [1] Buneli J C G, Moret E, Foiret V. *J. Alloys and Compounds*, 1994, **207/208**: 107
- [2] Lachaine A, Pottier R, Russell D A. *Spectrochim. Acta Rev.*, 1993, **15**: 125
- [3 \] Yuetao Yang (杨跃涛), Qingde Su (苏庆德), Quiwen Zhao (赵贵文). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 404
- [4] Rosencwaig A, Gersho A. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**: 64
- [5] Mandelis A, Teng Y C, Royce B S H. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**: 7138
- [6] Qingde Su, Qin Wang, Qidao Ni. *Spectro. Lett.*, 1997, **30**: 223
- [7] Qinglu Mao, Qingde Su, Guiwen Zhao. *Spectrochim. Acta Part A*, 1996, **52**: 675
- [8] Whan R E, Crosby G A. *J. Mol. Spectrosc.*, 1962, **8**: 315
- [9] Qingde Su, Guiwen Zhao. *J. Rare Earths (Special Issue)*, 1991, **1**: 366
- [10] Piguet C, Williams A F, Bernardineli G. *Helv. Chim. Acta*, 1992, **75**: 1697
- [11 \] Adams M J, Highfield J G, Kirkbright G F. *Anal. Chem.*, 1980, **52**: 1260
- [12] Monchalain J P, Bertrand L, Rousset G. *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**: 190
- [13] Ronghu Wu, Qingde Su. *Spectrosc. Lett.*, 2000, **33**: 547
- [14] Carnall W T, Gschneidner K A, Eyring L R. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 3, North-Holland, Amsterdam, 1979: 197, 199

A Study of Intramolecular Energy Relaxation Processes of Rare Earth Complexes (RE(DBM)₃ , RE = Nd , Sm , Gd)*

Wu Ronghu , Su Qingde**

(Department of Chemistry , University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract Intramolecular energy relaxation processes of rare earth complexes (RE(DBM)₃ , RE = Nd , Sm , Gd) have been studied by the photoacoustic amplitude and phase spectra. The amplitude intensities of $\pi - \pi^*$ transition of ligand in Sn(DBM)₃ , Gd(DBM)₃ and Nd(DBM)₃ increase gradually , but the phase data within the region of ligand absorption in the complexes of Gd , Sm and Nd decrease gradually , which shows intramolecular energy relaxation processes. For Gd(DBM)₃ energy can 't transfer from the lowest triplet state of ligand to the 4f excited state of Gd³⁺ , the triplet state relaxes to the ground state directly. For Sn(DBM)₃ and Nd(DBM)₃ energy can effectively transfer from the lowest triplet state of ligands to the 4f excited states of the central ions. The 4f excited states of Nd³⁺ almost relax nonradiatively to the ground state because the gap among the levels in Nd³⁺ is small. The energy of excited state in Sm³⁺ radiates partly because Sm³⁺ is a fluorescent ion. Combined these with the results of fluorescence spectra the models of intramolecular energy relaxation processes are established.

Key words Photoacoustic spectra , Fluorescence spectra , Rare earth complex , Intramolecular energy relaxation process

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China

** To whom correspondence should be addressed