

# 稀土三元配合物粉末和 凝胶共发光效应的光声光谱研究\*

杨跃涛<sup>a\*\*</sup>, 苏庆德<sup>b</sup>, 张淑仪<sup>a</sup>

(a. 南京大学声学研究所, 近代声学国家重点实验室, 南京 210093;

b. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要:** 合成了  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  和  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  固体配合物微晶粉末及其掺杂的  $\text{SiO}_2$  凝胶样品. 在 300~800 nm 测定并解释了其光声光谱. 在配体吸收处,  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  的光声强度低于  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  的光声强度; 而对于配合物掺杂的凝胶样品, 则情况相反.  $\text{Y}^{3+}$  的引入改变了配合物的弛豫过程, 且配合物在粉末和凝胶状态下, 弛豫历程不尽相同. 结合荧光光谱研究了标题化合物的发光特性, 并建立了能量传递模型.

**关键词:** 光声光谱; 稀土三元配合物; 共发光效应;  $\text{SiO}_2$  凝胶

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

## 1 引言

稀土-有机螯合剂类配合物以其独特的荧光性能日益受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>. 当  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  等加入到  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  配合物水相的胶束体系或聚集态体系中, 可使后者的特征荧光增加几十倍至百倍, 这种水相荧光增强现象被称为“共发光效应”. 共发光效应只能存在于水相中的胶束体系或聚集态体系<sup>[2,3]</sup>, 水相中的聚集态体系类似固态中的分子聚集, 因此, 有必要研究在固态状态下不同稀土离子对  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  配合物发光的影响. 这有利于掌握固态中稀土离子与有机配体所形成的配合物的发光性能、能量传递机理和介质影响等规律, 对开拓新型发光材料具有重要的意义.

本文的工作是合成了  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  ( $\text{TTA}$ : 2-噻吩甲酰三氟丙酮;  $\text{Phen}$ : 邻菲咯啉) 同核与  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  异核三元固态配合物粉末, 为了比较, 同时合成了三元配合物掺杂的硅胶, 测定了它们的光声光谱, 结合荧光光谱, 考察了标题化合物在两种不同固体状态下的共发光效应.

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

**2.1.1 固态配合物的制备** 按  $\text{RE}:\text{TTA}:\text{Phen} = 1:3:1$  的摩尔比准确称取试剂,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  用 1:1 盐酸溶解, 在水浴上蒸发近干, 用 20 mL 80% 乙醇溶液溶解, 加入理论量的 HTTA 和 Phen 的乙醇溶液, 充分混合, 调节 pH 值于 5.5 左右, 反应 2 h, 静置, 过滤, 沉淀用 1:1 的乙醇溶液、石油醚洗涤, 置于盛有  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  的干燥器中. 所得配合物均通过元素分析和红外光谱确证其结构.

**2.1.2 配合物掺杂凝胶的制备** 将正硅酸乙酯 (TEOS) 和 0.04 mol/L HCl 溶液按 1:4 的摩尔比混合, 用磁力搅拌器搅拌至澄清, 此时得到的即为溶胶-sol-gel 凝胶过程的前驱液, 陈化 2 h, 使其充分水解, 然后加入稀土配合物的  $\text{N,N}'$ -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液并搅拌均匀, 放入 50℃ 的烘箱, 为有利于有机溶剂的挥发, 在表面覆盖的薄膜上刺几个小孔, 24 h 内逐步升温至 100℃, 恒温 24 h, 即得所需的凝胶.

### 2.2 光谱测定

\* 国家自然科学基金资助项目(10174038). \*\* 通讯联系人, E-mail: yyang@nju.edu.cn

收稿日期: 2001-08-14; 修回日期: 2001-08-25.

光声光谱在本实验室自行组建的单光束光谱仪上测定<sup>41</sup>. 荧光光谱在 PE 公司 LS-50 型荧光光谱仪上测定, 使用固体荧光附件, 激发狭缝 5.0 mm, 发射狭缝 5.0 mm.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 光声光谱和荧光光谱

光声光谱检测样品吸收光能后无辐射跃迁产生的热能<sup>51</sup>. 三元配合物粉末及其掺杂凝胶的光声光谱见图 1. 图 1 中在 314 nm 处的光声吸收为配体 Phen 的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收, 402 nm 处宽而强的吸收归属为配体 TTA 的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收. 由于光声光谱只对无辐射跃迁过程, 所以, 对应于具有荧光性质能级的光声信号将减弱, 由图 1 可见,  $^5D_1$  (341 nm) 和  $^5D_2$  (469 nm) 的光声信号很弱. 图 1a 中, 在配体吸收处,  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  的光声强度低于

$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  的光声强度; 而对于配合物掺杂的凝胶, 如图 1b 所示,  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  的光声强度高于  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  的. 由于配体吸收处光声强度为配体无辐射弛豫信号, 能量传递信号与能量传递后中心离子无辐射弛豫信号之和<sup>4,6</sup>. 因此, 可以推断, 加入  $\text{Y}^{3+}$  改变了配合物的弛豫过程, 且三元配合物在粉末状态 and 凝胶状态, 弛豫历程不尽相同.

标题配合物及其凝胶的荧光光谱见图 2. 在发射谱中, 位于 591 和 612 nm 处的锐线发射为  $\text{Eu}^{3+}$  的特征荧光 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^7F_2$ ). 由于基于配体吸收处的激发导致中心离子强的荧光发射, 说明了从配体向中心  $\text{Eu}^{3+}$  有效的能量传递, 激发光谱也证实了这一点. 从图 2 可见, 对于配合物粉末,  $\text{Y}^{3+}$  的加入增强了  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度; 而对于配合物掺杂凝胶,  $\text{Y}^{3+}$  的加入减弱了  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度. 这与光声光谱的结果一致, 随着辐射跃迁几率的增大, 光声强度随之减小.

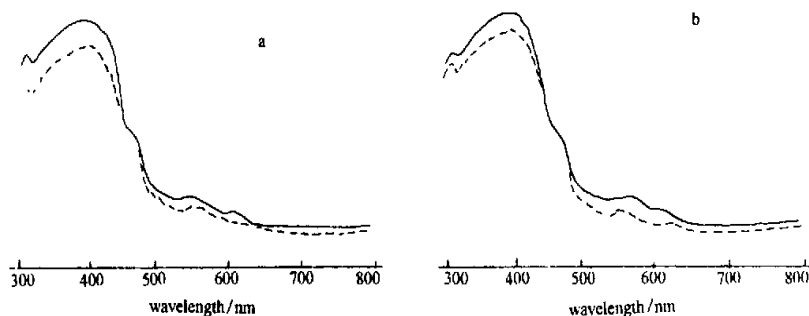


图 1 a. 三元配合物粉末的光声光谱:  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···;

b. 三元配合物掺杂凝胶的光声光谱:  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···.

Fig. 1 a. PA spectra of complex powders:  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···;

b. PA spectra of complexes in silica gels:  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···.

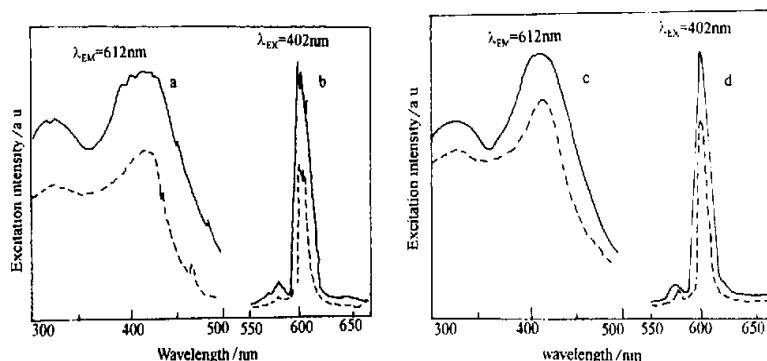


图 2 三元配合物粉末的激发(a)和发射光谱(b):  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···;

三元配合物掺杂凝胶的激发(c)和发射光谱(d):  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···.

Fig. 2 Excitation (a) and emission (b) spectra of complex powders:  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···;

Excitation (c) and emission (d) spectra of complexes in silica gels:  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; —,  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ; ···.

3.2 能量传递过程

根据 R-G 理论<sup>51</sup>, 光声信号(P)可简化为:

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

其中,  $A_{abs}$  为样品对光的吸收功率;  $\gamma$  为无辐射跃迁中激发光转换成热的转换系数;  $K$  为样品的热学性能和光声仪器所决定的特性常数.

类似地, 荧光发射信号(E)可表示为:

$$E = K'A_{abs}(1 - \gamma) \quad (2)$$

从式(1)和(2)可以得到:

$$1/R = c(1/\gamma - 1) \quad (3)$$

其中,  $R = \frac{P}{E}$ ,  $c = \frac{K'}{K}$ . 从式(3)可见, 随着无辐射跃迁几率  $\gamma$  的增大,  $R$  值也相应增大. 比较配合物粉末和凝胶后的光声及荧光光谱, 所得结果列于表 1.

表 1 标题化合物的光声光谱和激发光谱强度 ( $\lambda = 402 \text{ nm}$ )  
Table 1 PA and excitation intensity of the title compounds ( $\lambda = 402 \text{ nm}$ )

	Powder		Silica gel	
	Eu(TTA) <sub>3</sub> ·Phen	Eu <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> (TTA) <sub>3</sub> ·Phen	Eu <sub>0.2</sub> Y <sub>0.8</sub> (TTA) <sub>3</sub> ·Phen	Eu(TTA) <sub>3</sub> ·Phen
PA relative intensity (P)	100	87	100	92
Excitation relative intensity (E)	64	100	81	100
R = P/E	1.56	0.87	1.23	0.92

按照 Foster 和 Dexter 等人的理论<sup>71</sup>, 在近距分子之间由于相互作用能够发生分子间的能量传递. 通过共沉淀方式合成的 Eu<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>(TTA)<sub>3</sub>·Phen, 形成固溶体, 配合物分子间的距离较为接近, 可发生分子间的能量传递过程. 由于 Y<sup>3+</sup> 不存在配体最低激发态下的激发能级, 钇配合物配体吸收的能量不易耗散, 因而三重态数目众多, 这使它有可能成为能量的给予者. 对于铕配合物, 由于其最低激发三重态对中心 Eu<sup>3+</sup> 的高效能量传递, 是很好的能量接受者<sup>81</sup>. 所以在 Eu<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>(TTA)<sub>3</sub>·Phen 配合物粉末中, 发生经由三重态的分子间能量传递, 从而使 Eu<sup>3+</sup> 的荧光增强. 表 1 中 Eu<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>(TTA)<sub>3</sub>·Phen 配合物粉末的 R 值为 0.87, 说明其辐射跃迁几率增大. 三元配合物粉末能量传递和弛豫过程如图 3 所示. 对于 Eu<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>(TTA)<sub>3</sub>·Phen 配合物掺杂凝胶后, 铕和钇配合物分子被孤立地禁锢在 SiO<sub>2</sub> 笼中, 分子间距离较大, 无法进行能量传递. 因而随着发光离子 Eu<sup>3+</sup> 被 Y<sup>3+</sup> 取代, 能量受体 Eu<sup>3+</sup> 减少, 导致 Eu<sup>3+</sup> 特征荧光强度降低. 表 1 中 Eu<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>(TTA)<sub>3</sub>·Phen 配合物凝胶的 R 值为 1.23, 说明其辐射跃迁几率减小.

参 考 文 献

[1] Bounocore G E, Li H, Marciniak B. *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **99**: 55  
 [2] Yunxiang C, Zhanghua L. *Anal. Lett.*, 1988, **21**: 1499  
 [3] Yang Jinghe (杨景和), Zhu Guiyun (朱贵云), Si Zhikun (司志坤), Wang Dafang (王大方). *Chem. J. Chin.*

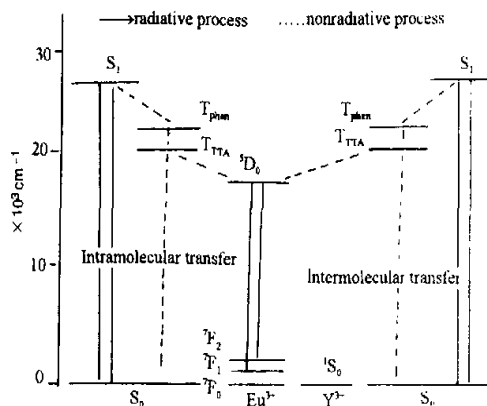


图 3 Eu<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>(TTA)<sub>3</sub>·Phen 配合物粉末的能量传递模型

Fig. 3 Model for energy transfer processes of Eu<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>(TTA)<sub>3</sub>·Phen powder

Univ. (高等学校化学学报), 1990, **11**: 385

[4] Yang Yuetao (杨跃涛), Su Qingde (苏庆德), Zhao Quiwen (赵贵文), *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 104  
 [5] Rosencwaig A. *Anal. Chem.*, 1975, **47**: 592  
 [6] Wu Ronghu (伍荣护), Su Qingde (苏庆德). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 677  
 [7] Forster T. *Ann. Phys.*, 1948, **2**: 55  
 [8] Qian Guodong (钱国栋), Wang Minquan (王民权), Liu Shaozhe (吕少哲), Huang Shihua (黄世华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 299

## Photoacoustic Study of the Co-fluorescence Effect of Lanthanide Ternary Complexes in Solid States\*

Yang Yuetao<sup>\*\*</sup>, Su Qingde<sup>b</sup>, Zhang Shuyi<sup>a</sup>

(a. State Key Laboratory of Modern Acoustics, Institute of Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093;

b. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

**Abstract**  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  and  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  (TTA: thenoyltrifluoroacetone; Phen: phenanthroline) complex powders and their doped silica gels are synthesized. At the room temperature, their photoacoustic (PA) spectra are recorded and interpreted in the region of 300 ~ 800 nm. The PA intensities of central rare earth ions are interpreted by the probability of nonradiative transitions. It is found that the PA intensity of the ligand bears a relation to the molecular energy transfer processes. In the region of ligand absorption, PA intensity of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  is stronger than that of  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  for complex powders. While for the PA intensity of the complexes in silica gels, the reverse is true. This indicates that the addition of  $\text{Y}^{3+}$  changes the relaxation processes of europium ternary complex and that the relaxation processes of ternary complexes are different in the two kinds of solid states. The changes of fluorescence spectra turn out to be complementary to the PA spectra. According to Foster and Dexter's theories, energy can be transferred to molecules at short distances by intermolecular energy transfer. The efficiency of the intermolecular energy transfer is dependent on close approach or contact of the donor to the acceptor.  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  was prepared by coprecipitation. The short distance between molecules in the coprecipitate makes the intermolecular energy transfer possible. In  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  coprecipitate powder,  $\text{Y}^{3+}$  has no low-lying 4f energy levels, so that the energy absorbed by its complex molecules cannot be dissipated through these energy levels, but is transferred to the nearby molecules  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  in the aggregated particles which results in the characteristic emissions of  $\text{Eu}^{3+}$ . Thus the luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  is enhanced by an intermolecular energy transfer process.  $R = 0.87$  for  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  indicates that the probability of radiative transitions increases with addition of  $\text{Y}^{3+}$ . In the silica gel doped with  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ ,  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  and  $\text{Y}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ , complex molecules are trapped in the pores and isolated from each other. The distance between the molecules is too long to induce an intermolecular energy transfer. So, the fluorescence intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  decreases with the replacement of emission ion  $\text{Eu}^{3+}$  by  $\text{Y}^{3+}$ .  $R = 1.23$  for  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$  in silica gel indicates that the probability of nonradiative transitions increases with the addition of  $\text{Y}^{3+}$ . The model for energy transfer processes is established.

**Key words** Photoacoustic spectroscopy, Lanthanide ternary complex, Co-fluorescence effect, Silica gel

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10174038).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: yyang@nju.edu.cn