

可见光激发铽配合物的荧光光谱

陈慰宗¹, 杨一心², 宋应谦¹, 忽满利¹, 高平安¹, 薛岗林²

(1. 西北大学 物理学系; 2. 西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

摘要:用波长为 532 nm 的可见激光对铽离子(Tb^{3+})的 3 种不同配合物的荧光光谱进行了实验研究。分析和讨论了它们的荧光谱线特性、配体对荧光谱线的影响以及上转换荧光形成的机制。

关键词:铽配合物; 荧光光谱; 激光

中图分类号: O657.38 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X(2001)05-0390-02

稀土配合物可以发出稀土离子的特征荧光, 具有单色性好, 谱线丰富, 荧光强度高, 发光寿命长等特点, 是一类重要的发光材料。在结构探针、生物传感器、荧光分析等方面有广阔的应用前景。通常获得荧光光谱是用紫外或近紫外的气体放电灯的谱线作为激发光源。

本文采用可见光的激光作为激发光, 对铽离子(Tb^{3+})的 3 种配合物的荧光特性进行了研究, 分析和讨论了它们的荧光谱线特性、不同配体对 Tb^{3+} 发光特性的影响以及上转换荧光产生的机制。

1 实验

1.1 铽配合物样品

按照文献[1~3]所述的方法分别制备了铽的 3 种配合物, 它们分别是铽与丙氨酸的二元配合物, 氯化铽与咪唑的二元配合物, 氯化铽与丙氨酸、咪唑的二元配合物, 均为固态晶体小颗粒。

1.2 仪器与测试方法

荧光光谱的测量采用国产 LRS-II 型激光喇曼/荧光光谱仪, 激发光源是波长为 532 nm 的半导体激光器, 输出功率 40 mW, 仪器的波长精度为 0.4 nm, 线性色散倒数为 2.7 nm/mm; 实验中用细管装固体样品, 在 90 度方向采集其荧光, 通过单色仪后, 用光电倍增管测量谱线强度。

2 实验结果与讨论

2.1 3 种 Tb^{3+} 配合物的荧光光谱

在 $\lambda=532$ nm 的激光激发下分别测量了 3 种 Tb^{3+} 配合物的荧光光谱, 结果如表 1 所示。

表 1 3 种铽配合物的主要荧光谱线波长及强度

Tab. 1 The main fluorescence spectral lines and their intensities

跃迁能级	铽与丙氨酸配合物	铽与咪唑配合物	铽与丙氨酸咪唑配合物
$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$	479.0 (s)	487.8 (m)	478.5 (w)
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	545.9 (vs)	516.0 (vs)	545.0 (vs)
$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	585.5 (s)	586.0 (s)	586.0 (m)
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	621.0 (m)	620.9 (s)	621.0 (w)
$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	415.0 (w)	412.0 (w)	418.0 (w)

注: 括号中的字母表示该谱线强度: vs—很强, s—强, m—中等, w—弱。

3 种 Tb^{3+} 配合物的固体都表现出 Tb^{3+} 的特征荧光, 即 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 的电子跃迁, 并且以波长 546 nm 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 电子跃迁发出的荧光最强, 所以 Tb^{3+} 配合物的荧光显示绿色。

2.2 荧光光谱分析

1) Tb^{3+} 的能级结构和荧光谱线的认证, Tb^{3+}

收稿日期: 2000-12-05

基金项目: 陕西省自然科学基金(97H04); 陕西省教育厅专项科研基金(00KJ120); 陕西省教育厅重点科研基金资助项目(99JK10)

作者简介: 陈慰宗(1945-), 女, 重庆市人, 西北大学副教授, 主要从事光学方面的研究工作。

的最外层电子壳层为 $(4f^8)5s^25p^6$ 。由于 $4f^8$ 电子受到 $5s^25p^6$ 电子的屏蔽,晶体场对 Tb^{3+} 是弱作用,因此不同配体组成的 Tb^{3+} 的配合物均发出 Tb^{3+} 的特征荧光谱线。 Tb^{3+} 的电子能级结构如图 1 所示,能级间跃迁的选择定则为 $\Delta L=0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 从能级图上不难验证各条谱线所属的跃迁能级,结果表示在表 1 之中。

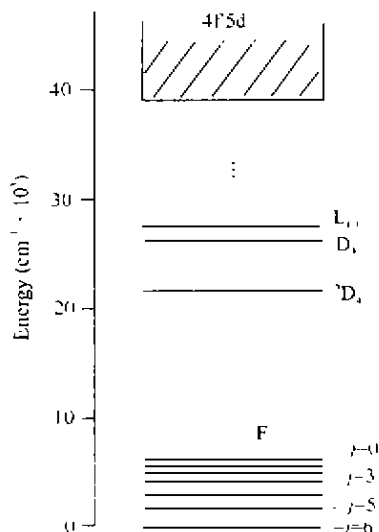


图 1 Tb^{3+} 离子能级图

Fig. 1 Energy levels of Tb^{3+} ion

2) Tb^{3+} 配合物的荧光产生的机理, Tb^{3+} 的最低电子激发态 5D_4 与基态 7F_6 相距为 $20\ 500\ cm^{-1}$, 而激光频率为 $18\ 800\ cm^{-1}$, 因此激光能量不能直接把 Tb^{3+} 离子从基态激发到能级, 但从实验中观察到了 $D_4 \rightarrow F_J (J=6, 5, 4, 3)$ 的 Tb^{3+} 的特征荧光谱线, 同时还观察从更高的激发态 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 的荧光谱线。

这些荧光谱线的产生是由双光子吸收产生的。一个途径是 Tb^{3+} 吸收两个激发光光子, 跃迁到高能级, 然后, 通过无辐射跃迁下降到 5D_3 和 5D_4 能级。另一个途径是 Tb^{3+} 的有机配体吸收两个激发光光子, 由基态跃迁到高能态, 然后弛豫至最低激发三重态, 如果这个能级与 Tb^{3+} 的电子振动能级相匹配, 则能量可转移给 Tb^{3+} 的 5D_3 和 5D_4 能级。当能量以辐射的形式跃迁回基态 7F_6 时, 就会发出 Tb^{3+} 的特征荧光。双光子过程与单光子过程在电偶极近似下有不同的选择定则, 因此, 二者相互补充, 扩大了选择性激发的范围^[1]。

在 Tb^{3+} 配合物的荧光谱线中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的电偶极跃迁最强, 由于振动能级的影响, 这条谱线较宽。当 7F_6 能级上有较高的粒子布居数时, Tb^{3+} 也可以通过单光子吸收从 7F_6 跃迁到电子激发态。

处在 5D_3 激发态上的 Tb^{3+} 离子, 一般有两种辐射形式, 一种是直接由 5D_3 跃迁到 7F_J 态, 其中 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 的 $416\ nm$ 发射就是一个例子; 另一种是通过 Tb^{3+} 离子之间的交叉弛豫或高能多声子过程弛豫到 5D_4 态, 然后再发生 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=6, 5, 4, 3)$ 的辐射跃迁^[4]。

2.3 不同配体对 Tb^{3+} 荧光谱线的影响

在 3 种 Tb^{3+} 的配合物中, Tb^{3+} 与丙氨酸二元配合物的荧光谱线较强, 而 Tb^{3+} 与丙氨酸、咪唑的三元配合物的荧光谱线较弱, 类似于钬离子的情况^[5]。这和配体的最低三线态与稀土离子的最低激发态的匹配程度有关。配体起着能量转移的作用, 不同配体的能级不同, 匹配程度不同, 因而使不同 Tb^{3+} 配合物的荧光谱线强度有差异。

有些配体, 如 2-萘甲酸、邻菲啉混合配体, 由于微扰作用, 使 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁几率增大, 发射强度提高, 同时使 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的蓝绿色跃迁几率减小, 发射强度降低, 使得通常发绿色荧光的 Tb^{3+} 配合物在这种配体的影响下, 发出粉红色荧光^[6]。所以通过选择配体可以改变稀土离子的光谱结构。

波长约为 $480 \sim 490\ nm$ 和 $412 \sim 418\ nm$ 的荧光分别是由 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 和 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 的电子振动跃迁产生的, 由于 $\Delta J=2$ 的跃迁属于超灵敏跃迁, 其强度和谱线位置随配位环境的变化十分敏感。在不同的配合物中, 谱线位置受电子振动谱的影响, 比单纯的电子谱中心位置有较大的移动。一般说来, 从荧光谱中, 可以观察到与 Tb^{3+} 离子有直接配位作用的少数几个基团的电子振动峰, 而配体中大量外围基团的振动对配合物的电子振动谱没有作用^[7]。

2.4 上转换荧光

上转换荧光是指波长比激发光短的发射荧光, 它是由多光子过程产生的。 Tb^{3+} 或其配体吸收两个激发光子跃迁到高能级, 然后通过非辐射跃迁和能量转移, 使 Tb^{3+} 处于电子激发态 5D_3 和 5D_4 , 当 Tb^{3+} 从这些激发态跃迁回基态时, 发出的荧光中有一部分波长比激光波长 $532\ nm$ 短, 如 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 及 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 的发射荧光。

上转换荧光可以作为红外探测的一种技术; 它又可以获得短波长激光, 随着近红外大功率半导体激光器的发展, 上转换发光可作为获得蓝绿色激光的一种重要而有效的手段。所以上转换荧光的产生和研究具有重要的意义。 (下转第 395 页)

The protecting of outdoors stone cultural relics by using polarized membrane

MENG Zhen-ting, WANG Jun-long

(Department of Physics, Weinan Teacher's College, Weinan Shaanxi 714000, China)

Abstract: Strong light irradiation will aggravate chemical damage and physical damage for outdoors cultural relics, such as efflorescence disintegration and corrosion of acerbity alkalinity and salt and so on. A method of paste polarized membrane which suggested can reduce and avoid damage of intense sunlight for outdoors stone cultural relics, in order to protect cultural relics by using the theory of double deck polaroid extinction.

Key words: outdoors stone cultural relics; polarized light; polaroid

(上接第 391 页)

参考文献:

- [1] 赵天成, 杨一心, 黄岳元, 等. 氯化稀土与苯并咪唑配合物的合成及生物活性[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1999, 9(6): 543-546.
- [2] 杨一心, 薛岗林, 赵天成, 等. 稀土氯化物与咪唑配合物的热分解研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 1996, 24(2): 51-54.
- [3] 宋增福. 原子及晶体光谱原理与应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 227-254.
- [4] BLASSE G. Mater[J]. Chem Phys, 1987, 16: 201-204.
- [5] 陈慰宗, 杨一心, 宋应谦, 等. 稀土配合物荧光特性实验研究[J]. 光子学报, 2000, 29(9): 857-860.
- [6] 赵莹, 谢大波, 吴瑾光, 等. 发红色荧光的含铽络合物光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(2): 173-176.
- [7] 孟建新, 龚孟谦, 杨燕生, 等. Tb³⁺配合物的电子振动光谱研究[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(3): 266-269.

(编辑 曹大刚)

Fluorescence study on the complexes of terbium stimulated by laser

CHEN Wei-zong¹, YANG Yi-xin²,

SONG Ying-qian¹, HU Man-li¹, GAO Ping-an¹, XUE Gang-lin²

(1. Department of Physics, Northwest University; 2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The fluorescence spectra of three complexes of Terbium stimulated by visible laser of $\lambda = 532 \text{ nm}$ have been investigated. Their fluorescence spectra properties, the affects of different ligand to fluorescence spectra and upconversion fluorescence were analysed and discussed.

Key words: terbium complex; fluorescence spectra; laser