

稀土配合物掺杂凝胶的原位光声光谱研究及其共发光效应

杨跃涛, 陈万松, 李俊嘉, 张淑仪

南京大学近代声学教育部重点实验室, 声学研究所, 江苏 南京 210093

摘要 采用溶胶-凝胶方法, 制备了 $\text{Ln}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} : \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; Sal: 水杨酸) 稀土配合物掺杂的二氧化硅凝胶样品。首次采用光声光谱对稀土配合物在凝胶中的形成进行研究。结果表明, 经 110°C 热处理后, Tb^{3+} , La^{3+} 和 Nd^{3+} 配合物掺杂的凝胶样品在配体吸收处的光声强度依次明显增强; 而对仅在室温陈化、干燥的湿凝胶样品, 其配体吸收处的光声强度几乎完全相同。研究发现, 未经适当的热处理过程凝胶样品中稀土配合物尚不能形成。结合荧光光谱, 分析了凝胶中稀土离子配位环境的变化和稀土配合物的形成。首次发现了稀土芳香羧酸配合物掺杂凝胶的共发光效应, 考察 $\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物掺杂的凝胶样品, 发现 Gd^{3+} 离子的引入增强了凝胶样品中 Tb^{3+} 的发光效率, 而 Nd^{3+} 离子的引入明显减弱了凝胶中 Tb^{3+} 的发光, 并对共发光效应可能的机理进行了讨论。

关键词 光声光谱; 稀土配合物; 溶胶-凝胶; 共发光效应

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2024-04

引言

基于天线效应的有机稀土配合物具有高效发光^[1,2], 但目前使用的发光和激光材料绝大部分是无机材料, 尽管稀土配合物具有良好的发光性质, 由于缺乏相应热稳定性、光化学稳定性和机械加工性能, 使其难以用于实际应用。溶胶-凝胶法因其温和的反应条件和多组分的均匀性广泛地用于新型无机-有机杂化发光材料的制备^[3,4]。然而稀土配合物在通常的溶胶-凝胶前趋液中会发生分解, 如稀土芳香羧酸类配合物在酸性环境中不能稳定存在, 因此探索凝胶样品中稀土离子配位环境变化和配合物的形成, 对稀土有机-无机杂化材料的研究有重要意义。

光声光谱法作为一门新型的光谱检测技术, 对不透明、高反射或高散射试样, 常常无需制样或稍加制样即可简便地加以测定^[5,6], 光声光谱可以直接测定样品的能隙以及无辐射跃迁的弛豫历程^[7]。稀土芳香羧酸配合物具有高效发光, 在发光和显示领域显示出潜在的应用前景, 同时在生物荧光免疫分析中有重要作用。本文合成了稀土水杨酸配合物掺杂的二氧化硅凝胶样品, 利用光声光谱研究了稀土配合物在二氧化硅凝胶中的形成, 并发现了稀土配合物掺杂凝胶的共发光效应。

1 实验部分

1.1 配合物的制备

按 $n(\text{Ln}) : n(\text{Sal}) = 1 : 3$ 的摩尔比准确称取试剂, 稀土氧化物用 $1 : 1$ 盐酸溶解, 在水浴上蒸发近干, 用乙醇溶解, 加入理论量的 Sal 乙醇溶液, 调节 pH 值 5.5 左右, 在 80°C 水浴回流 3 h, 静置, 过滤, 微晶粉末产物经乙醇洗涤后, 置于盛有 P_4O_{10} 的干燥器中干燥。 $\text{Ln}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} : \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) 均通过元素分析验证。同样方法可得到 $\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 异核配合物微晶粉末。

从同核和异核配合物的红外光谱发现, 羧基的反对称 (ν_{as}) 和对称伸缩振动 (ν_{s}) 谱峰同水杨酸钠相比都发生蓝移, ν_{as} 和 ν_{s} 的差值 $\Delta\nu$ 为 $200 \sim 210 \text{ cm}^{-1}$, 同水杨酸钠一致 ($\Delta\nu = 205 \text{ cm}^{-1}$); 而位于 1480 cm^{-1} 的羟基振动谱峰 ($\nu_{\text{Ar-OH}}$) 同自由水杨酸配体相比未发生明显移动, 红外光谱表明配合物中配体羧基与中心稀土离子采取桥式配位^[8]。X 射线粉末衍射表明其同核和异核配合物同属单斜晶系 P2 空间群, 并具有相似的晶胞参数, 说明共沉淀法得到的异核配合物与同核配合物具有类似的结构。

1.2 配合物掺杂凝胶样品的制备

将准确称取的适量正硅酸乙酯 (TEOS) 和无水乙醇混

收稿日期: 2007-05-06, 修订日期: 2007-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10574073) 资助

作者简介: 杨跃涛, 1970 年生, 南京大学声学研究所副教授 e-mail: yyang@nju.edu.cn

合,向混合液中缓慢滴加 HCl 水溶液,调整溶液 pH 值至 2。前趋液中 TEOS,无水乙醇和水的摩尔比为 1:4:4,搅拌澄清后陈化 2 h,加入稀土配合物的 DMF 溶液。成胶一个星期后,为便于有机溶剂的挥发,在表面覆盖的薄膜上刺几个小孔。凝胶样品的热处理过程如下:样品在烘箱中经 24 h 逐步升温至 110 °C,并在该温度保持 12 h。本文中湿凝胶是指仅在室温陈化、干燥的凝胶样品。

1.3 光谱测定

光声光谱在本实验室自行组建的单光束光谱仪上测定^[6];荧光光谱在 PE 公司 LS-50 型荧光光谱仪上测定;粉末 X 射线衍射在 X' TRA 型 X 射线衍射仪上测定;红外光谱采用 KBr 压片法测定。

2 结果与讨论

2.1 同核配合物掺杂凝胶的光声和荧光光谱

图 1 为稀土配合物掺杂凝胶的光声光谱,330 nm 附近宽的光声吸收峰为配体 Sal 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收,显示了 Nd³⁺ 离子不同 J 能级的光声吸收; Tb³⁺ 离子的 ⁵D₄ 能级光声强度极弱,难以检测, ⁵D₃ (376 nm) 的光声信号也很弱。光声光谱检测样品受调制光激发后无辐射跃迁所释放的热能,所以对应于具有荧光性质能级的光声信号将减弱或消失。

对于不同配合物掺杂的湿凝胶样品,配体吸收处的光声强度相同;而经热处理后, Tb³⁺, La³⁺, Nd³⁺ 配合物掺杂的凝胶样品在配体吸收处光声强度依次明显增强。由于配体吸收处的光声强度是配体本身的无辐射弛豫,分子内能量转换

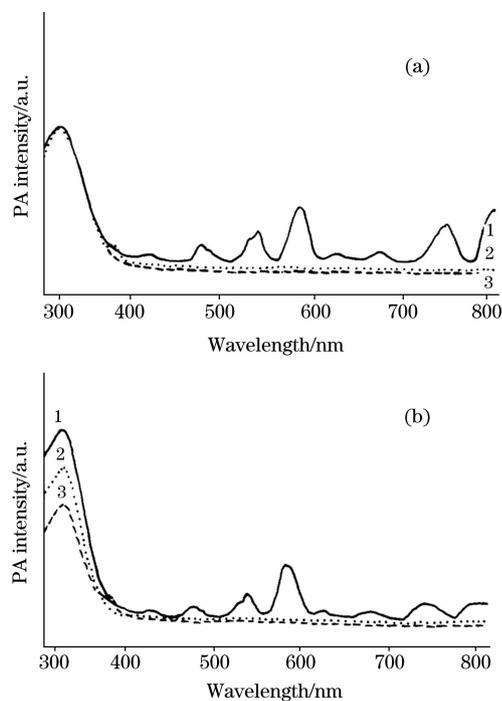


Fig. 1 (a) PA spectra of Nd³⁺ (1), Tb³⁺ (2) and La³⁺ (3) complexes in wet gels; (b) PA spectra of Nd³⁺ (1), La³⁺ (2) and Tb³⁺ (3) complexes in gels after heat treatment

以及之后中心稀土离子的无辐射弛豫之和^[9,10]。光声结果表明热处理过程改变了水杨酸配体的弛豫过程,这种变化同时也应反映在其荧光光谱中。

稀土配合物凝胶的荧光光谱如图 2 所示。对于三种配合物掺杂的湿凝胶样品,基于配体的激发导致了相似的宽带荧光发射。而对应于 Tb³⁺ 离子的发射峰(位于 490, 546, 580 和 618 nm 处的 ⁵D₄→⁷F_J 跃迁, $J=6\sim3$),其激发光谱表现为 $f-f$ 和 $f-d$ 跃迁产生的特征窄带激发,说明稀土配合物在湿凝胶样品中分解。

铽配合物凝胶样品经热处理后,激发光谱表现为 250~400 nm 的宽带激发,且荧光发射强度大大增强。由于激发谱带位于配体的吸收范围内,说明配体和铽离子之间存在着有效的能量传递,配体与稀土离子形成配合物。镧配合物凝胶样品经热处理后,出现了 400~550 nm 配体的荧光发射。钆配合物掺杂凝胶经热处理后,其荧光发射极弱,难以检测。可以推断钆离子与配体配合后,其数目众多且相互交叠的能级有效地猝灭了配体的荧光发射。

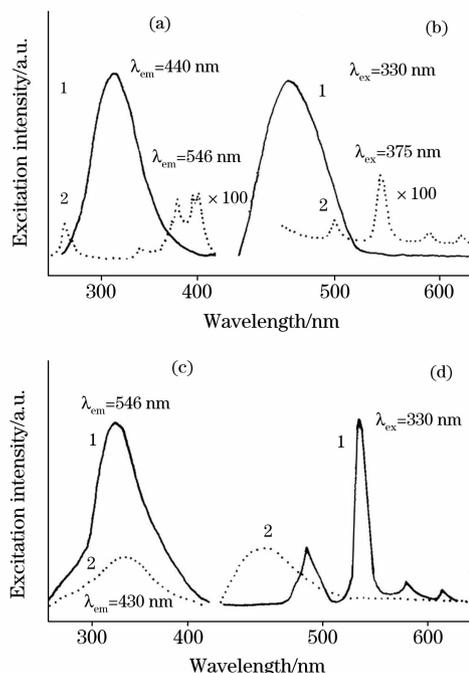


Fig. 2 Excitation (a) and emission (b) spectra of Ln³⁺ (1) and Tb³⁺ (2) complex in wet gels; excitation (c) and emission (d) spectra of Tb³⁺ (1) and La³⁺ (2) complexes in gels after heat treatment

对于稀土配合物掺杂的湿凝胶样品,光声光谱反映了自由配体的无辐射跃迁,因而具有一致的光声吸收强度。热处理后, Tb³⁺, La³⁺, Nd³⁺ 配合物凝胶样品的荧光发射依此减弱,这与光声光谱的结果一致,随着配体辐射跃迁几率的减小,其光声强度随之增大。

稀土配合物掺杂凝胶样品的红外光谱表明,热处理后的样品出现了位于 1 591 和 1 385 cm⁻¹ 处稀土配合物的 ν_{as} (COO⁻) 和 ν_s (COO⁻) 特征红外吸收;而对应于配合物掺杂的湿凝胶样品,只出现了位于 1 660 cm⁻¹ 处水杨酸自由配体

$\nu(\text{COO}^-)$ 的吸收。

2.2 $\text{Tb}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{Ln}^{3+} : \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+})$ 配合物掺杂凝胶的光谱研究

经 110 °C 热处理后, 异核配合物掺杂凝胶的光声光谱如图 3a 所示。从图中可见, Gd^{3+} 离子的引入使配体光声强度减弱, 而 Nd^{3+} 离子的引入使配体光声强度大幅增强。异核配合物凝胶样品的荧光光谱如图 3b 所示, 配合物中 Tb^{3+} 离子的荧光发射随 $\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 依此减弱。

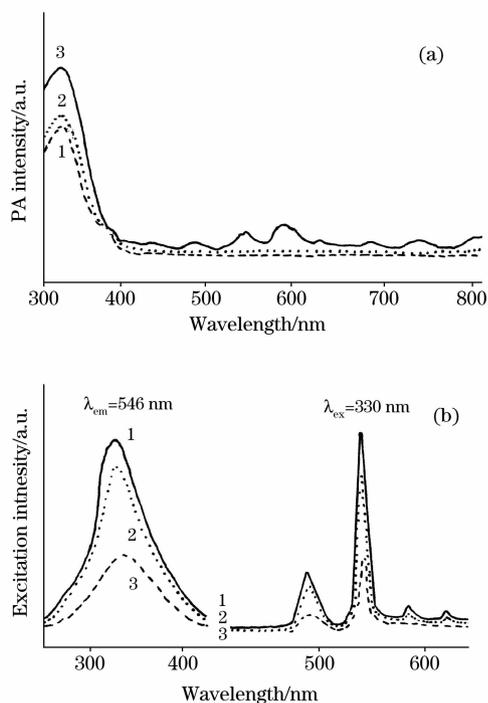


Fig. 3 PA spectra (a) and fluorescence spectra (b) of $\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1; $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2; and $\text{Tb}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3 in gel after heat treatment

我们曾对稀土 β -二酮固态配合物掺杂凝胶进行考察, 未发现共发光现象^[7], 原因是不同的配合物分子被孤立地禁锢在 SiO_2 笼中, 距离间隔较大, 无法进行分子间能量传递。而对标题配合物凝胶样品的研究得到了相反的结果。从固态配合物的红外光谱可知, 稀土水杨酸配合物为多聚体结构; 凝

胶样品经热处理过程, 伴随溶剂挥发和 pH 值上升, 稀土离子与配体羧基配合, $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ln}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{Ln}^{3+} : \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+})$ 可以通过桥式羧基形成连接。由于顺磁性的 Gd^{3+} 激发态能量较高, Gd^{3+} 配合物激发后吸收的能量不易耗散, 因而三重态数目众多, 使它有可能成为能量的给予者, 经由桥式羧基将能量传递给紧邻的 Tb^{3+} 配合物, 从而使 Tb^{3+} 离子的荧光增强。而 Nd^{3+} 能级数目众多且相互交叠, Tb^{3+} 配合物激发态的部分能量可通过分子间能量传递给经羧基连接的 Nd^{3+} 配合物, 而后经过一系列无辐射弛豫返回基态, 导致 Tb^{3+} 荧光减弱。这里得到的稀土配合物掺杂凝胶样品共发光现象, 无疑会对调控无机-有机杂化材料的发光性能起到积极作用。

2.3 凝胶样品中稀土离子 $f-f$ 跃迁分析

研究凝胶样品中稀土离子 $f-f$ 跃迁的变化, 有益于理解凝胶中稀土配合物的形成。据光声谱峰得 $\text{Nd}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物掺杂湿凝胶的电子云重叠参数 β ^[11] 为 99.85%, 热处理后样品的 β 为 98.73%。为了比较, 采用相同条件下制备了的钆离子单掺的湿凝胶样品, 其 β 为 99.87%, 与钆配合物湿凝胶样品的 β 相似。酸催化的 TEOS 水解前趋液中 pH 值为 2, 室温干燥的样品仅除去了凝胶中开放孔隙壁上物理吸附的溶剂, 凝胶孔隙中还存在着大量的水和乙醇, 化学环境仍是酸性的, 水杨酸的羧基难以同稀土离子配合。而在热处理过程中, 凝胶样品中的溶剂和氯化氢进一步挥发, pH 值上升, 导致 Nd^{3+} 离子与配体分子的羧基形成配位, 钆离子同时也可参与聚合-缩聚反应, 形成 $(\text{Si}-\text{O})_n-\text{Nd}$ 键^[12], 以上配位环境的变化使 Nd^{3+} 离子电子云重叠效应 $(1-\beta)$ 有明显增大。

光声光谱能很好地反映不同 J 能级的 $f-f$ 跃迁吸收, 但其较难准确地测定固体样品的光吸收系数, 这里采用 Streck 提出的光声支量来定量地表征 $f-f$ 跃迁变化^[13], 光声支量 B_k 定义为某一吸收带 k 的积分强度与所有吸收带积分强度之比。计算表明钆配合物掺杂的湿凝胶和钆离子单掺的湿凝胶样品 $f-f$ 跃迁对应的光声支量相似, ${}^4G_{5/2}$ 和 ${}^2G_{7/2}$ 能级对应的光声支量都为 0.29, 说明在两种样品中 Nd^{3+} 离子所处化学环境是相似的。对热处理后的钆配合物凝胶样品, ${}^4G_{5/2}$ 和 ${}^2G_{7/2}$ 能级对应的光声支量明显增大(0.41), 而其他都有所减小或基本不变。由于热处理后 Nd^{3+} 离子的电子云重叠效应有明显增大。随着 Nd^{3+} 离子成键共价性成分的增加, 超灵敏跃迁的振子强度也随之增加。

参 考 文 献

- [1] Bunzli J C G. Accounts of Chemical Research, 2006, 39(1): 53.
- [2] Yang Y, Driesen K, Nockemann P, et al. Chem. Mater., 2006, 18: 3698.
- [3] Matthews L R, Knobbe E T. Chem. Mater., 1993, 5: 1697.
- [4] Lenaerts P, Gorller-Walrand C and Binnemans K. Journal of Luminescence, 2006, 117: 163.
- [5] SU Yi-xiong, WANG Rui-kang, XU Ke-xin, et al(苏翼雄, 王瑞康, 徐可欣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1176.
- [6] YANG Yue-tao, SU Qing-de, ZHAO Gui-wen, et al(杨跃涛, 苏庆德, 赵贵文, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 566.

- [7] YANG Yue-tao, SU Qing-de, ZHANG Shu-yi (杨跃涛, 苏庆德, 张淑仪). Chinese J. Chem. Phys. (化学物理学报), 2002, 15(2): 137.
- [8] Deacon G B, Philips R J. Coord. Chem. Rev., 1980, 33: 227.
- [9] Sikorska A, Sliwinski A, Zachara S. Spectrosc. Lett., 1995, 28: 547.
- [10] HU Ji-ming, CHEN Guan-quan, ZENG Yun-e(胡继明, 陈观铨, 曾云鹗). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1990, 11(8): 817.
- [11] Yatsimirski K B, Davidenko N K. Coord. Chem. Rev., 1979, 27: 223.
- [12] Levy D, Reisfeld R, Avnir D. Chem. Phys. Lett., 1984, 109(6): 593.
- [13] Strek W, Lukowaik E, Ratajczak H. Appl. Spectrosc., 1987, 41(4): 693.

Study of Lanthanide Complexes-Doped Silica Gels and the Co-fluorescence Effect by Photoacoustic Spectroscopy *in Situ*

YANG Yue-tao, CHEN Wan-song, LI Jun-jia, ZHANG Shu-yi

Key Laboratory of Modern Acoustics, Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract Silica matrices, due to their good optical, thermal and chemical properties, are suitable candidates for the hosts of luminescent lanthanide complexes. However, lanthanide complexes would be unstable in the most common sol-gel precursor solution. It is important to study the coordination environment of lanthanide ions and the formation of lanthanide complexes in silica gels. In the present work, lanthanide complexes $\text{Ln}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} : \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ and Tb^{3+} ; Sal: salicylic acid) were incorporated into silica gels via a sol-gel process. PA technique was firstly used to monitor the formation of lanthanide complexes in silica gels. Upon heat treatment at 110 °C, PA intensity of the ligand increased for Tb^{3+} , La^{3+} and Nd^{3+} complexes in silica gels, respectively, while this difference could not be observed for the wet gels (samples without heat treatment). By comparison with fluorescence spectra, experimental data indicate that lanthanide complexes decompose in wet gels. The formation of lanthanide complexes in silica gels is discussed from two aspects: radiative and nonradiative processes. Co-luminescence effect was found for lanthanide complexes with aromatic carboxylic acid doped silica gels for the first time. For $\text{Tb}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} : \text{Gd}^{3+}$ or Nd^{3+})-doped silica gel, the addition of Gd^{3+} increased the luminescence efficiency of Tb^{3+} , while the luminescence of Tb^{3+} was quenched remarkably with the addition of Nd^{3+} . Possible mechanism behind the co-luminescence phenomena of lanthanide complexes-doped silica gels is discussed.

Keywords Photoacoustic spectroscopy; Lanthanide complex; Sol-gel; Co-luminescence effect

(Received May 6, 2007; accepted Aug. 8, 2007)