Eu(TTA) 3 · 1/2(4, 4 -bipyN2O2) 配合物的发光光谱

朱文祥* 林惠文** 金林培

(北京师范大学化学系,北京 100875)

吕少哲

(中国科学院长春物理研究所,长春130021)

在 77K 下测定了 Eu(TTA)₃ · 1/2(4,4 -bipyN₂O₂) 配合物的激发光谱、发光光谱和时间分辨 光谱。光谱数据表明,在标题配合物中存在化学环境不同的两种 Eu³⁺ 格位,但它们的局部对称性都 属于 C_{2V} 点群,这可能表明该配合物的激发态电子结构稍有不同。

关键词: 铕配合物 激发光谱 发光光谱 时间分辨光谱

一些 Eu³⁺ 离子的配合物具有很强的荧光,利用 Eu³⁺ 离子丰富的光谱信息,可将 Eu³⁺ 离子 作为光谱探针用于研究配合物分子以及生命分子的结构^[1]。特别由于 Eu³⁺ 能对配合物结构的 细微变化给出明确的信息,它尤被用于研究分子的动态结构^[2,3],对于这种研究,X-射线衍射 或中子衍射方法只能给出一个晶胞结构的平均化图像。我们这里报道新近合成的标题三元配 合物的荧光光谱。光谱数据表明,配合物的晶体对称性较低,不具有对称中心。

实 验

1 配合物合成

0.5 mmol EuCl³ · nH²O 溶于 95% 的乙醇, 加入 1.5 mmol 的 TTA 至溶解, 搅拌下滴入 1.0 mol · L⁻¹ NaOH 约 1.5 cm³(调 pH 6.5), 水浴加热下加入 0.25 mmol 的 4, 4 - bipy N²O² 配体乙醇-水溶液, 搅拌反应 20 分钟, 析出沉淀, 抽滤, 用乙醇-水溶剂洗涤。粗产品在二 甲基亚砜-乙醇混合溶剂中重结晶。产物于 75 下干燥。元素分析结果: C, 38.00; H, 1.67; N, 1.42; Eu, 16.20; 按 Eu(TTA)³ · 1/2(4, 4 -bipy N²O²) 计算结果: C, 38.27; H, 1.77; N, 1.54; Eu, 16.71。

2 光谱测试

利用 Nd-Y AG 激光器, Spex-1403 双光栅单色仪和 Boxcar 等记录样品的激光激发光谱 和发射光谱。时间分辨光谱测量方法: YAG Nd 激光器输出的激光激发样品, 荧光经单色仪 分光后由光电倍增管接收输入 Boxcar。YAG Nd 激光器输出的触发脉冲触发 Boxcar, 经可 调延迟后产生取样信号。取样结果经放大后输出, 通过模/数转换后送入微机处理。

- * 通讯联系人。
- **现在海南师范学院化学系。

收稿日期: 1995-11-20。

国家科委攀登项目,国家自然科学基金资助项目。

第一作者:朱文祥,男,55岁,副教授。研究方向:稀土配位化学。

结果与讨论



77K 下, 以 337.1 nm 激光激发样品得到的非选择性激发荧光光谱见图 1(a)-(e)。

图 1 (a)-(e) Eu(TTA)₃ · 1/2(4,4 -bipyN₂O₂)配合物的荧光光谱(77K), λ_{exc}= 337.1 nm Fig. 1 (a)-(e) Luminescence spectra of complex Eu(TTA)₃ · 1/2(4,4 -bipyN₂O₂) (77K), λ_{exc}= 337.1 nm

由配合物的非选择性激发得到的荧光光谱可以看出: ${}^{5}D_{0}$ ${}^{7}F_{0}$ 跃迁产生两条明显的谱 带; ${}^{5}D_{0}$ ${}^{7}F_{1}$ 跃迁产生4条谱带; ${}^{5}D_{0}$ ${}^{7}F_{2}$ 跃迁产生4条强的谱带及两条较弱的谱带(其中一 条为肩峰谱带); ${}^{5}D_{0}$ ${}^{7}F_{3}$ 跃迁产生两条较强的单峰带,两条较弱的单峰带及一个多重分裂的 谱带; ${}^{5}D_{0}$ ${}^{7}F_{4}$ 跃迁则产生4条强谱带(并有分裂),一个多重分裂的较强谱带。由于 ${}^{5}D_{0}$ ${}^{7}F_{0}$ 非简并跃迁存在两条分开明显的谱带,说明在配合物 Eu(TTA)3 · 1/2(4,4 -bipy N2O2) 中存 在两种 Eu³⁺ 格位,其格位对称性应限于 C_{1}, C_{s}, C_{n} 和 C_{nv} 点群范围。Eu³⁺离子的 ${}^{5}D_{0}$ ${}^{7}F_{1}$ 跃迁 为磁偶极跃迁,它不受任何对称性影响,其振子强度几乎不随 Eu³⁺离子配位环境而变化。

选择⁵ D_0 ⁷ F_1 跃迁和⁵ D_0 ⁷ F_2 跃迁中发射强度较大的谱带能量 16982, 16356 和 16306 cm⁻¹为监测频率,在 77K 下,分别测定了配合物在 581.38 – 578.02 nm 区间的激发光谱如图 2(a) -(c) 所示。其激发光谱数据列于表 1 中。

由图 2 和表 1 可以看出该配合物中存在有两种 Eu³⁺ 格位。在 77K 低温下的激发光谱可显示, a, b 和 a 4 个谱带。

	表 1	配合物中的°D₀能	级能
--	-----	-----------	----

Table 1 Energies of the Do Levels in Complex

Van al.	T(V)	$D_0 \operatorname{level}(\operatorname{cm}^{-1})$				
	$I(\mathbf{K})$		а	b	с	
16982 cm ⁻¹	77	17241	17249	-	-	
$16356 \ {\rm cm}^{-1}$	77	-	17250	17251	17253	
16306 cm ⁻¹	77	17241.5	17250	-	17253	



 cm^{-1} , (c) $v_{anal} = 16306 cm^{-1}$



以激发光谱的最强峰激光 17241 和 17250 ${\rm cm}^{-1}$ 分别激发配合物得到的发光光谱如图 3 (a)-(c),图4(a)-(c)。例如在图 3 中,(a)代表以 337.1 nm 激光非选择性激发样品所得到的荧 光光谱,(b)代表 $E_{\alpha c}$ = 17241 ${\rm cm}^{-1}$,(c)代表 $E_{\alpha c}$ = 17250 ${\rm cm}^{-1}$ 激发时记录到的荧光光谱。选择 性激发荧光光谱数据及其归属列于表 2 中。设 17241 ${\rm cm}^{-1}$ 是格位 的⁵ D_0 的能量,17250 ${\rm cm}^{-1}$ 为格位 的⁵ D_0 能量,比较非选择激发和选择激发荧光光谱可知,对于 Eu³⁺格位 和格位 的 选择性激发的发光光谱迭加后就与 337.1 nm 激光激发所得的发光光谱十分类似。



图 4 (a) -(c) 配合物的⁵D₀ ⁷F₂发射光谱(77K) Fig. 4 (a) -(c) D₀ ⁷F₂ emission spectra of the complex

(77K)
(a)
$$\lambda_{exc}$$
 = 337. 1 nm; (b) E_{exc} = 17241 cm⁻¹,
(c) E_{exc} = 17250 cm⁻¹

在⁵ D_0 ⁷ F_1 跃迁区域, Eu³⁺ 格位 有 3 条 强谱带, 它们的能量分别为 16972, 16859 和 16742 cm⁻¹。Eu³⁺ 格位 的 3 条谱带分别为 16981, 16893 和 16735 cm⁻¹。在⁵ D_0 ⁷ F_2 跃迁 区域, Eu³⁺ 格位 产生 4 条谱带, 它们的能量 分别为 16341, 16299, 16176 和 16122 cm⁻¹。格 位 仅产生 4 条谱带, 它们的能量分别为 16353, 16308, 16176 和 16146 cm⁻¹。在⁵ D_0

⁷*F*₃ 跃迁区域, Eu³⁺ 格位 产生的谱带, 其能 量分别为 15364, 15328, 15314, 15280 和 15232 cm⁻¹。格位 产生的谱带, 其能量分别为 15353, 15322, 15272 和 15240 cm⁻¹。在⁵*D*₀ ⁷*F*₄ 跃迁区域, Eu³⁺ 格位 产生的谱带, 其能

量分别为 14457, 14427, 14333, 14320, 14277,

14267, 14220 和 14174 cm⁻¹。格位 产生的谱带, 其能量分别为 14453, 14427, 14319, 14281, 14218 和 14174 cm⁻¹。在配合物的⁵ D_0 ⁷ $F_j(j = 1-4)$ 跃迁区域, 还可以看到一些较弱的谱带, 如格位 中的 16749 cm⁻¹等。它们是电子-声子偶合作用产生的振动-电子谱带。另外, 还可观测到在两格位间少量能量的传输而产生的谱带如格位 中的 16981, 16733 cm⁻¹和格位 中的 15366 和 14332 cm⁻¹等。

表2	2 配	合物的]荧光治	光谱	数据

Table 2 Luminescence Spectra Data of the Complex

site	Ε	_{exc} = 17241 cm	- 1	s ite	Ε	_{exc} = 17250 cm	- 1
λ(nm)	$E($ cm $^{-1})$	$\Delta E(\text{ cm}^{-1})$	as sign ment	λ(nm)	$E(\text{ cm}^{-1})$	$\Delta E($ cm ⁻¹ $)$	as sign ment
580.02	17241	0	\mathcal{D}_0 7F_0	579.72	17250	0	\mathcal{D}_0 7F_0
588.89	16981	260	site	588.89	16981	269	$\mathcal{D}_0 = {}^7F_1$
589.21	16972	269	$D_0 = {}^7F_1$	591.96	16893	357	$D_0 = {}^7F_1$
593.15	16859	382	$D_0 = {}^7F_1$	597.55	16735	515	$D_0 = {}^7F_1$
597.30	16742	499	$D_0 = {}^7F_1$	611.51	16353	897	$D_0 = {}^7F_2$
597.62	16733	508	site	613.20	16308	942	$D_0 {}^7F_2$
611.96	16341	900	$D_0 = {}^7F_2$	618.20	16176	1074	$D_0 {}^7F_2$
613.53	16299	942	$D_0 = {}^7F_2$	619.35	16146	1104	$D_0 = {}^7F_2$
618.20	16176	1065	$D_0 = {}^7F_2$	650.79	15366	1884	site
620.27	16122	1119	$D_0 = {}^7F_2$	651.34	15353	1897	$D_0 = {}^7F_3$
650.87	15364	1877	$D_0 = {}^7F_3$	652.66	15322	1928	$D_0 = {}^7F_3$
652.40	15328	1913	$\mathbf{D}_0 = {}^7F_3$	654.79	15272	1978	$\mathbf{D}_0 = {}^7F_3$
653.00	15314	1927	$\mathbf{D}_0 = {}^7F_3$	656.17	15240	2010	$\mathbf{D}_0 = {}^7F_3$
654.45	15280	1961	\mathcal{D}_0 7F_3	691.90	14453	2797	\mathcal{D}_0 7F_4
656.51	15232	2009	\mathcal{D}_0 7F_3	693.14	14427	2823	\mathcal{D}_0 7F_4
691.71	14457	2784	$\mathcal{D}_0 = {}^7F_4$	697.74	14332	2918	site
693.14	14427	2814	$\mathcal{D}_0 = {}^7F_4$	698.37	14319	2931	\mathcal{D}_0 7F_4
697.69	14333	2908	$\mathcal{D}_0 = {}^7F_4$	700. 23	14281	2969	\mathcal{D}_0 7F_4
698.32	14320	2921	$D_0 = {}^7F_4$	703.33	14218	3032	$D_0 = {}^7F_4$
700.43	14277	2964	$D_0 = {}^7F_4$	705.52	14174	3076	$D_0 = {}^7F_4$
700.92	14267	2974	$D_0 = {}^7F_4$				
703.23	14220	3021	$D_0 = {}^7F_4$				
705.52	14174	3067	$D_0 = {}^7F_4$				

 Eu^{3+} 离子在晶体场作用下, *J* 能级进一步发生分裂, 其配位场能级数目, 即观测到的谱带 数目与金属离子的格位对称性相关。利用群论和量子力学的方法可以推演出⁵*D*⁶ ⁷*F*_j 的跃迁 特征, 也即观测到的谱带数目与金属离子局部对称性的关系^[4]。由表 2 的数据说明, 格位 的⁵*D*⁶ ⁷*F*₁, ⁷*F*₂ 跃迁分别对应于 1, 3, 4 条谱带; 格位 分别对应于 1, 3, 4 条谱带, 因此在 配合物 Eu(TTA)³ · 1/2(4, 4 -bipyN 2O2) 中, 格位 与格位 的 Eu³⁺ 离子局部对称性相同, 都 属于 *C*₂, 点群。这种情况可能说明, 配合物的晶体结构相同, 但因配合物受到激发后激发态的电 子结构不同, 也即存在两个⁵*D*₀ 长寿命激发态造成各相应配位场能级差不同, 因而谱带发生位 移^[5]。根据表 2 中的 Δ*E*[$E({}^{7}F_{j}) - E({}^{7}F_{0})$]值可以求出中心离子 Eu³⁺ 格位 和格位 的亚能 级分布如图 5 所示。

配合物的时间分辨光谱如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着时间的延迟,格位 的 16299 cm⁻¹发射带肩峰渐趋明显,而格位 的 16353 cm⁻¹发射带渐趋减弱。或许可解释为 Eu³⁺ 格位

的⁵ D_0 激发态寿命比 Eu³⁺ 格位 的⁵ D_0 激发态寿命短。当我们将时间分辨光谱与选择激发光谱⁵ D_0 7F_2 比较时,我们同样能看到配合物中存在着两种格位。





Fig. 5 Sublevels of site and site of Eu³⁺ in the complex



- 图 6 配合物的时间分辨光谱(77K) E_{exc}= 17391 cm⁻¹
- Fig. 6 Time-resolved luminescence spectra of the complex(77K) E_{exc}= 17391 cm⁻¹.
 (a) delay 0.1 ms; (b) delay 0.5 ms;
 (c) delay 1 ms

参考文献

- Bunzli, J-C. G., Choppin, G. R., Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Amsterdam, Elsevier Publishing Co., chapter. 7(1989).
- [2] 金林培、童金强、王明昭、董世华,中国稀土学报,12(2),124(1994).
- [3] Plancherel, D., Jin, L., Massara, R., Bunzli, J-C. G., *Helvetica Chimica Acta*, 70, 1807(1987).
- [4] 张思远,发光与显示,3,18(1983).
- [5] Wang, M., Jin, L., Wang Z., Cai, G., Zhang, J., Science in China (Series B), 38(9), 1061 (1995).

LUMINESCENCE SPECTRA OF Eu(TTA) 3 · 1/2(4, 4 -bipyN2O2) COMPLEX

Zhu Wenxiang Lin Huiwen Jin Linpei

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Lu Shaozhe

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

This paper reports the high resolution laser excited excitation, luminescence and time-resolved luminescence spectra of complex Eu(TTA)₃ · 1/2(4, 4 -bipyN₂O₂) at 77K. Spectrum data show that the complex possesses two Eu³⁺ sites with an energy difference of 9 cm⁻¹ of \hat{D}_0 levels in excited state. Their local symmetries of both sites, how ever, are C_{2v} . This may be understood that a slight difference in electronic structure exists between the two sites of excited state.

Keywords:	europium complex	excited spectrum	emissive spectrum
	time-resolved	luminescence spectrum	