

水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)络合物的高效发光

杨育华 蔡 强 孟继武 侯尚公

(中国科学院长春物理研究所)

1990年4月18日收到

摘 要

合成了水杨酸-Tb³⁺和水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)高效发光材料。通过发射光谱、激发光谱和荧光衰减时间的测定,观察到了水杨酸根与Tb³⁺之间的能量传递,并获得了高效发光。以Gd³⁺代替 $\frac{1}{3}$ 摩尔的Tb³⁺也得到较好的结果。

一、引 言

稀土离子发光的激发光谱一般都是f-f跃迁;带宽很窄,这是稀土离子发光效率不高的原因之一。有机分子发光的激发光谱大多为宽带,一般位于蓝紫光谱区。另外,稀土离子易与有机含氧配位体结合,如:羧酸、羟基羧酸及 β -二酮等,尤其易与具有双氧基的有机基团形成稳定的螯合物^[1]。水杨酸属于羟基羧酸类,又名邻羟基苯甲酸,采用有机物对稀土中心离子敏化是提高稀土发光效率的有效措施之一,因此,我们研究了水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)的高效发光体,由发射光谱、激发光谱以及荧光衰减时间的测定结果表明了水杨酸根与Tb³⁺之间进行了有效的能量传递,并指出水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)络合物是一种高效发光体。

二、实 验

1. 材料的制备

采用两种制备材料的方法。

1) 用乙醇作溶剂,加一定量的水杨酸、TbCl₃·6H₂O和GdCl₃·6H₂O,可得到水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)白色晶状样品。

2) 用水作溶剂,加一定量的水杨酸钠、TbCl₃·6H₂O和GdCl₃·6H₂O,在适当的pH值条件下同样可获得白色晶状水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)样品。

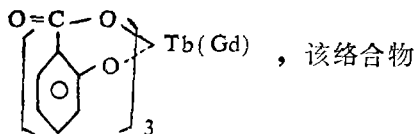
2. 样品的测试

样品的发射光谱和激发光谱的测试是采用日立F-4000型荧光光度计,并经过计算机对光谱进行了校正。

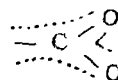
荧光衰减时间是采用SP-7X型毫秒荧光光谱仪,以水杨酸发射光谱440nm进行监控测得。

三、结果与讨论

1. 根据光谱测量结果, 可以认为本工作合成的高效发光有机羧酸稀土络合物为水杨酸- Tb^{3+} 及水杨酸- $Tb^{3+}(Gd^{3+})$, 其结构组成是由稀土离子与水杨酸含氧配位体中的羟基及羧基上的两个氧原子键合而形成的螯合物



反应是在酸性溶液中进行. 水杨酸分子是一大的共轭 π 键体系, 这种大 π 键与 Tb^{3+} 离子发生相互作用而生成电荷转移型复合物(即苯基上的电子通过



Tb^{3+} 产生电子迁移)。另外也由于形成的大 π 键其能量比三个孤立的双键低, 使苯环具有特殊的稳定性^[2]。

水杨酸- Tb^{3+} 发光体若按其生成络合物的摩尔比(水杨酸: $Tb^{3+} = 3:1$), Tb^{3+} 的用量很大. 因为原材料 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 较贵重, 我们以价廉的 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ 代替大部 Tb^{3+} 来合成等量的络合物, 并做了 Gd^{3+} 与 Tb^{3+} 用量的比例实验, 发现随 Gd^{3+} 量的增加其发光强度有所增强, 当 $\frac{4}{3}$ 摩尔的 Gd^{3+} 代替相应量的 Tb^{3+} 时, Tb^{3+} 的发光强度增强最大, 因此用 Gd^{3+} 代替大部分 Tb^{3+} 可合成高效的有机发光材料. 这不仅具有一定的科学意义, 并将在实际应用中产生显著的经济效益. 根据实验结果, Gd^{3+} 对合成的络合物不但起到了稀释 Tb^{3+} 的作用, 并且对 Tb^{3+} 的发光起了增强作用. 若用 La^{3+} , Y^{3+} 代替部分 Tb^{3+} , 其实验结果表明, 它们对 Tb^{3+} 只起了稀释作用, 并不产生类似掺入 Gd^{3+} 那样对 Tb^{3+} 的发光起敏化增强作用。

从图 1 中的发射光谱强度也可以看出水杨酸- $Tb^{3+}(Gd^{3+})$ (其中 Gd^{3+} 量为 $\frac{4}{3}$ 摩尔 Tb^{3+} 量) 的发光强度比水杨酸- Tb^{3+} 要强。

3. 水杨酸根对 Tb^{3+} 的敏化发光

图 1 给出了水杨酸钠和水杨酸- Tb^{3+} 以及水杨酸- $Tb^{3+}(Gd^{3+})$ 在 340nm 激发下的发射光谱, 从图中可以看到绿色光谱区中水杨酸钠不发光, 而水杨酸- Tb^{3+} , 水杨酸- $Tb^{3+}(Gd^{3+})$ 发光很强。

图 2 示出了水杨酸钠和水杨酸- Tb^{3+} 以及水杨酸- $Tb^{3+}(Gd^{3+})$ 的激发光谱, 从图中可以看出水杨酸钠的激发光谱(监控光谱峰值 418nm) 和水杨酸- Tb^{3+} 以及水杨酸- $Tb^{3+}(Gd^{3+})$ 的激发光谱(监控光谱峰值 544nm) 基本上相同. 这说明了水杨酸根和 Tb^{3+} 之间发生了能量传递现象。

有机络合物一般在紫外区 (200—400nm) 有强烈的吸收, 它们的激发峰较宽, 而属于 f-f 跃迁的三价稀土离子在此区间一般吸收很弱, 当有机基团吸收光能后, 从单重态基态 S_0 被激发到激发态 S_1 (单重态) 并很快弛豫到三重态 T_1 ^[3]. 因此使能量传递给 Tb^{3+} 而得到 Tb^{3+} 的特征荧光发射谱为 620nm ($^6D_4 - ^7F_3$), 584nm ($^5D_4 - ^7F_4$), 544nm ($^5D_4 - ^7F_5$), 488nm ($^5D_4 - ^7F_6$), 而水杨酸- $Tb^{3+}(Gd^{3+})$ 同样发射 Tb^{3+} 的特征光谱,

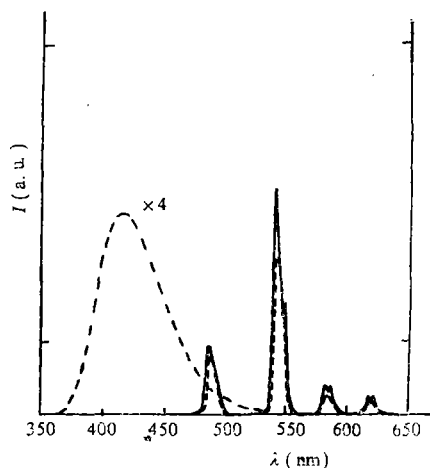


图1 水杨酸钠、水杨酸-Tb³⁺及水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)的发射光谱(以340nm监控)
 ——水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺);
水杨酸-Tb³⁺;
 ----水杨酸钠(放大4倍)

Fig. 1 Emission spectra of sal, sal-Tb³⁺ and sal-Tb³⁺(Gd³⁺)(monitor wavelength: 340nm).

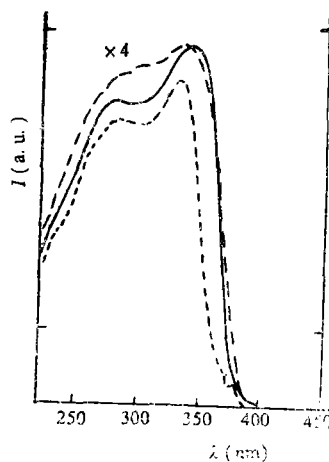


图2 水杨酸钠、水杨酸-Tb³⁺及水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)的激发光谱(水杨酸钠以418nm监控,水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺)以544nm监控)
 ——水杨酸-Tb³⁺(Gd³⁺);
水杨酸-Tb³⁺;
 ----水杨酸钠(放大4倍)

Fig.2 Excitation spectra of sal,sal-Tb³⁺ and sal-Tb³⁺(Gd³⁺)(monitor wavelength:418nm for sal and 544nm for sal-Tb³⁺ and sal-Tb³⁺(Gd³⁺).

并且它的发射强度有所提高,其原因主要是由于Gd³⁺-Tb³⁺间的相互作用所引起的能量传递而导致Tb³⁺的发光增强。

3. 水杨酸及水杨酸-Tb³⁺的荧光衰减,按监控水杨酸发射光谱440nm测得的水杨酸荧光衰减时间为4.1ns,而水杨酸-Tb³⁺中水杨酸根的荧光衰减时间为1.0ns。其结果表明水杨酸-Tb³⁺中的水杨酸根荧光衰减较快,用下列公式(1)和(2)可计算能量传递几率和能量传递效率。

$$P = \frac{1}{\tau^*} - \frac{1}{\tau} \quad (1)$$

$$\eta = 1 - \tau^*/\tau \quad (2)$$

式中 P 是能量传递几率; η 是能量传递效率; τ 是没有敏化中心时的发光衰减(水杨酸)。

τ^* 是存在敏化中心时的发光衰减(水杨酸-Tb³⁺)。

我们估算出的能量传递效率为75%^[4]。

上述结果说明水杨酸根与Tb³⁺的能量传递是有效的。

四、结 论

由发射光谱、激发光谱及荧光衰减时间的测定结果,证明了水杨酸根与Tb³⁺的

能量传递是有效的(估算出的能量传递效率为75%以上)。同时从发射光谱、激发光谱及实验结果还指出用 Gd^{3+} 代替 $\frac{4}{5}$ 摩尔的 Tb^{3+} 可得到更有效的 Tb^{3+} 的特征发光, 并可望将在实际应用中产生显著的经济效益。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学化学系等编著, 稀土元素分析化学, 上册, 科学出版社, p.44.(1981).
 [2] H. Shovelal, *J.Lumin.*, 42, 29(1988).
 [3] 苏楠, 发光学报, 7, 1, 1(1986).
 [4] R. Reisfeld, *Structure Bonding*, 30, 65(1976).

HIGH EFFICIENCY LUMINESCENCE OF SALICYLIC- Tb^{3+} (Gd^{3+}) COMPLEX

Yang Yuhua Cai Qiang Meng Jiwu Hou Shanggong
 (Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

Received 18 April 1990

Abstract

Luminescence properties of the salicylic-RE complex have been studied. The results for salicylic-RE complex doped with Tb^{3+} or Tb^{3+}/Gd^{3+} ions show that they are high efficiency luminescent materials. The energy transfer between salicylic radical and Tb^{3+} ions were observed through the measurement of excitation spectrum and emission spectrum as well as fluorescence decay time and it was quite efficient from salicylic radical to Tb^{3+} or Tb^{3+}/Gd^{3+} . The substitution of $\frac{4}{5}$ mol Tb^{3+} for Gd^{3+} ions was obtained with satisfactory results.

The following formula can be used to estimate the energy transmission efficiency between salicylic radical and Tb^{3+} ions:

$$P = \frac{1}{\tau^*} - \frac{1}{\tau} \quad (1)$$

$$\eta = 1 - \frac{\tau^*}{\tau} \quad (2)$$

where P is energy transmission probability, η the energy transmission efficiency, and τ and τ^* are decay time of sal and sal- Tb^{3+} respectively.