

稀土离子光谱探针技术研究 稀土离子与环境配体耦合边带的观测

李润华 周达君 周建英 彭文基

(中山大学超快激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

孟建新 杨燕生

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 用纳秒脉冲激光作为激发光源, 在激发谱中观测到了 Tb^{3+} 的 $4f-4f$ 电子跃迁与 OH, OD 键伸缩振动的耦合边带。实验上采用了时间分辨技术及扣除背景的计算机数据处理方法, 有效地克服了杂质荧光和拉曼散射的背景干扰, 获得了清晰的 Tb^{3+} 电子振动谱带。

关键词 稀土离子, 耦合边带, 光谱探针。

1 引 言

由于三价镧系离子参与光学跃迁的 $4f^n$ 电子被外层的 $5s5p$ 电子很好地屏蔽, 使得在分子基团配位场的作用下电子光谱仍呈线状结构, 较为简单和明晰^[1], 在不同的体系或化合物中, 稀土离子受环境配体的影响, 其光谱会有各种不同的表现, 因而可用其作为光谱探针来研究配位环境的情况。在稀土离子配合物的激发和发射光谱中会出现电子能级与环境配体振动能级的耦合边带。

已有的理论和实验工作^[2~6]均表明, 研究稀土离子与配体的电子振动耦合边带具有很重要的意义。由于只有直接与稀土离子配位的原子的振动才可在电子振动耦合边带上表现出来, 而第二配位层或其它更弱配位的基团不会形成电子振动耦合边带, 所以, 与一般的光谱探针相比, 这种探针具有很好的选择性。作者认为, 由于 Tb^{3+} 的激发和发射光均在可见区, 对光源和探测系统的限制不大; 而且 $^5D_4 - ^7F_6$ 能级差有 OH 伸缩振动频率的数倍, 由 OH 引起的荧光猝灭较其它镧系离子要小; 所以 Tb^{3+} 作为探针离子具有较大的优越性。

由双中心光学跃迁理论^[3, 7], 对于 $Tb^{3+}-H_2O$ 系统的 Tb^{3+} 电子跃迁 ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$) 和 H_2O 振动跃迁 ($\mu = 0 \rightarrow 1$), 可估计出耦合跃迁几率约为 $f_{cv} = 2.8 \times 10^{-11}$, 可见稀土离子与配体的电子振动耦合边带的信号很弱。由于在化学和生物样品中, 不可避免地会存在杂质荧光和拉曼散射的背景干扰, 所以要采用恰当的实验技术, 以减小这种干扰, 获得清晰的电子振动耦合

* 国家科委攀登计划和国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1994年9月16日; 收到修改稿日期: 1995年1月9日

边带。本文将讨论 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 在 H_2O 或 D_2O 溶液中 Tb^{3+} 与 OH 或 OD 键的耦合, 观测在激发谱中的电子振动耦合边带, 着重总结实验技术, 为进一步的工作奠定基础。

2 实验结果

实验采用西德 Lamda Physik 公司的脉冲准分子激光(脉宽为 16 ns, $\lambda = 308$ nm)泵浦一台可调谐染料激光器, 染料激光能量由经校准的 RJ-7200 Energy Ratiometer 能量计监测, 染料激光入射到一个 $10 \times 10 \times 40$ mm³ 的石英样品池中, 荧光用一个 $f/0.8$ 的大口径透镜收集后, 再由一个 $f/3.5$ 的小透镜准直至 0.5 m 的光栅单色仪上, 在单色仪出射狭缝处加放两块截止波长为 510 nm 的高通滤光片, 光电倍增管产生的信号经 Boxcar 平均后由计算机采样并处理记录, 荧光谱和激发谱均采用完全相同的实验布置。

由于样品中不可避免地会存在不少杂质, 它们的荧光和拉曼散射光会形成一定的背景干扰。在固体和液体中, 稀土离子的荧光寿命尽管受到各种猝灭因素的影响而有所缩短, 但依然能达到 $\mu s \sim ms$ 量级甚至更长^[1], 而杂质的荧光寿命都远没有稀土离子的荧光寿命长。当用 ns 脉冲激光泵浦时, 杂质的拉曼散射光的维持时间也只是在 ns 量级, 所以利用 ns 激光作为光源, 并利用时间分辨的技术(即 Boxcar 的采样门的位置尽量靠后), 就可以有效地减小样品中各种杂质的荧光和拉曼散射的影响。这一技术与用连续光谱灯或者连续激光光源的方法相比^[7], 有很大的优点。首先, 它可以减少对样品纯度的限制, 在很大程度上提高了信噪比; 其次, 这种光源的强度高, 有利于探测象电子振动耦合边带或者双光子吸收等弱信号。

在本文的实验中, 从示波器上看, 杂质拉曼散射和荧光的综合峰值强度有 300~400 mV (脉冲宽度与激光脉冲半宽度相近, 约 16 ns), 而波长覆盖了由黄光连续到红光的一个很宽的范围, 图 1 示出了所测得的频谱(注: 加有截止波长为 510 nm 的高通滤光片)。可见, 不能从示波器上看出 Tb^{3+} 荧光信号(其电平估计在 μV 量级, 背景与信号峰值强度之比至少在 10^3 以上), 图 2 是当 Boxcar 采样门移后 20 μs , 采样门宽 80 μs 时记录的 Tb^{3+} 的荧光谱(激发波长在 437 nm), 从中可以看出, 荧光(实线)和背景(虚线)强度(实际上是在采样门的时间宽度内的积分强度)大致相近, 从而有效地减弱了背景的影响。

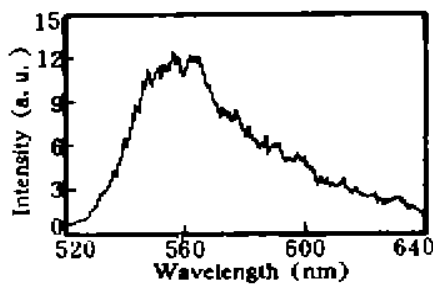


Fig. 1 Background spectrum excited by the laser (at 437 nm)

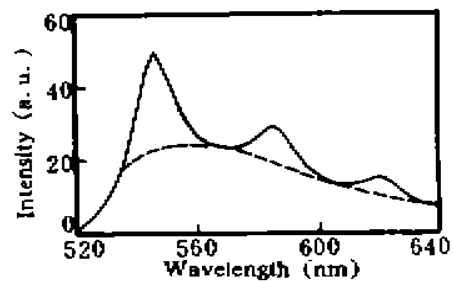


Fig. 2 Tb^{3+} fluorescence spectrum excited by the laser (at 437 nm)

作者分别在 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 的 D_2O 溶液和 H_2O 溶液中观测到了 Tb^{3+} 的电子跃迁与 OD 和 OH 键伸缩振动的耦合边带。实验中, 激光扫描的范围由 410 nm 至 500 nm(用 Stilben 1, Coumarin 120, Coumarin 102 三种染料), 激光同时激发 Tb^{3+} 的 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ 以及该跃迁与 OH, OD 键的伸缩振动, 检测的是 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 的荧光($\lambda = 543$ nm)。为了扣除拉曼散射及杂质荧光形成的背景, 采用了两种两信号相减的方法。第一种为固定样品, 将单色仪鼓轮分别置在 543

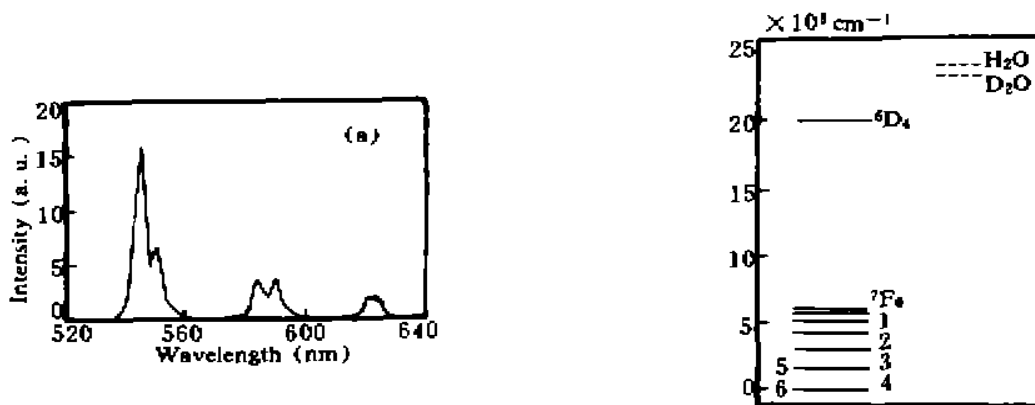


Fig. 3 (a) Tb³⁺ fluorescence spectrum excited by the lasers (at 485 nm), (b) An energy level diagram of Tb³⁺

nm 及 567 nm 得到的两个信号相减; 第二种为固定单色仪鼓轮在 543 nm 处, 将有样品时的信号与纯溶剂(即不含 TbCl₃ · 6H₂O)的信号相减。在观测 TbCl₃ · 6H₂O 的 D₂O 溶液的电子振动耦合边带的实验中, 用这两种方法得到了相近的结果, 所以在完成其它的实验中, 本文都只采用了第一种方法。

图 4(a)和图 4(b)分别是 TbCl₃ · 6H₂O 的 D₂O 和 H₂O 溶液的激发谱(经过染料激光的功率谱校正以及边带和电子主峰的相对强度校正, 且边带信号扩大 10 倍)。可以看出: OD 和 OH 键伸缩振动与 Tb³⁺ 电子跃迁的耦合边带的峰值分别在 437.5 nm 和 422.0 nm, 它们与 Tb³⁺ 电子峰的中心位置(485.7 nm)分别相差 2268 cm⁻¹ 和 3108 cm⁻¹, 而拉曼光谱测得的 OD 和 OH 键伸缩振动的频率分别为 2520 cm⁻¹ 和 3390 cm⁻¹, 作者的实验值与其差别分别是 252 cm⁻¹ 和 282 cm⁻¹, 这可以解释为 OD 和 OH 分别受稀土离子电场的微扰而导致其振动能级的变化, 从而改变了伸缩振动频率。

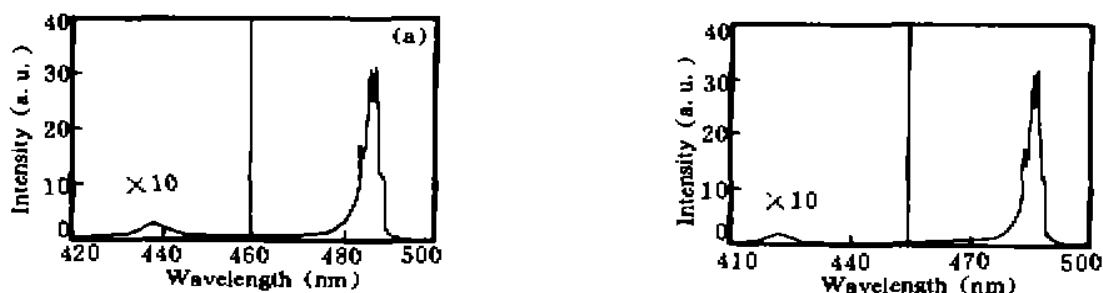


Fig. 4 (a) Excitation spectrum of solution of TbCl₃ · 6H₂O in D₂O, (b) Excitation spectrum of solution of TbCl₃ · 6H₂O in H₂O

TbCl₃ · 6H₂O 的 H₂O 溶液中的电子振动耦合边带较 TbCl₃ · 6H₂O 的 D₂O 溶液中的电子振动耦合边带难以观测, 信号要弱得多, 这是因为 H₂O 对 Tb³⁺ 荧光的猝灭比 D₂O 分子要强, 这就降低了 Tb³⁺ 荧光产生的效率。

总结 本文用脉冲染料激光作为激发光源观测到了稀土离子 Tb³⁺ 与配体 H₂O 和 D₂O 的 O-H 和 O-D 键伸缩振动的耦合边带, 摸索了实验技术, 有效地克服了杂质荧光和拉曼散射形成的背景所带来的干扰, 获得了清晰的 Tb³⁺ 电子振动谱带。

双中心模型的理论表明: 稀土离子不仅仅与 OH(或 OD)键的伸缩振动存在耦合, 而且有可能与其它的分子键存在耦合。由于磷酸根是生物系统中一个很常见的基团, 把 Tb³⁺ 作为

生物化学分子结构的探针时, Tb^{3+} 与磷酸根相互耦合的机会很多, 因此观测 Tb^{3+} 与磷酸根的电子振动耦合边带具有很重要的现实意义。

参 考 文 献

- [1] G. H. Dieke, L. A. Hall, Fluorescent lifetimes of rare earth salts and ruby. *J. Chem. Phys.*, 1957, 27(2): 465~467
- [2] M. Altarelli, D. L. Dexter, Simultaneous energy transfer and optical absorption in condensed matter. *Phys. Rev. (B)*, 1973, 7(12): 5335~5344
- [3] Michael Stavola, D. L. Dexter, Energy transfer and two-center optical transitions involving rare-earth and OH^- impurities in condensed matter. *Phys. Rev. (B)*, 1979, 20(5): 1867~1885
- [4] Michael Stavola, J. M. Friedman, R. A. Stepnoski, Hydrogen bonding between solvation shells around Gd^{3+} from cooperative vibronic spectra. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 80(1): 192~194
- [5] J. Dexpert-Ghys, F. Auzel, Existence of cooperative absorption lines for $Yb-(OH, OD)$ pairs; absolute oscillator strengths. *J. Chem. Phys.*, 1984, 80(9): 4003~4012
- [6] M. T. Berry, A. F. Kirby, F. S. Richardson, Vibronic transitions in the excitation and emission spectra of hexakis (antipyrine) europium (III) tri-iodide and tri-perchlorate crystals. *Mol. Phys.*, 1989, 66(4): 723~746
- [7] Michael Stavola, Louis Isganitis, Mark G. Sceats, Cooperative vibronic spectra involving rare earth ions and water molecules in hydrated salts and dilute aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74(8): 4228~4241

Study of Rare-Earth Ions Spectrum Probe —— Measurement of Cooperative Vibronic Bands of Rare-Earth Ions and Ligands

Li Runhua Zhou Dajun Zhou Jianying Peng Wenji

(Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Meng Jianxin Yang Yansheng

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Received 16 September 1994; revised 9 January 1995)

Abstract With a ns pulsed dye laser, cooperative vibronic bands of Tb^{3+} and OH, OD are measured in excitation spectra. Time-resolved technique and the method of subtracting background are used to decrease the effects of Raman scattering and fluorescence of impurities.

Key words rare-earth ions, cooperative vibronic bands, spectrum probe.