

硝酸咪唑钬的 OPO 激光激发光谱

侯瑶¹ 杨一心² 王艳² 于云龙¹ 张亮¹ 杨挺¹

(1 西北大学物理系、西北大学光子学与光子技术研究所,西北大学光电子技术省级重点开放实验室,西安 710069)

(2 西北大学化学系,西安 710069)

摘要 对新合成的固体化合物硝酸咪唑钬以及对应稀土盐的 OPO 激光激发光谱进行了测试,观察到在 593 nm 处有较弱的荧光发射而在 616 nm 处有较强的荧光发射,并且稀土配合物的相对荧光强度比稀土盐的相应位置的荧光强度高,分析了配合物的这种光谱特性,讨论了配体对配合物光谱的影响. 此外还测试了配合物的水溶液 UV/VIS 光谱.

关键词 钬配合物; OPO 激光激发; 荧光光谱

中图分类号 O433 **文献标识码** A

0 引言

稀土配合物的光致发光现象早在上世纪 40 ~ 50 年代就已被陆续地观察到了, 60 ~ 70 年代初, 为了寻找激光的工作物质, 对稀土光致发光配合物进行了系统的研究^[1]. 稀土离子 f 电子跃迁受外界环境影响非常小、光亮度好、色纯度高、具有很高的量子效率. Eu^{3+} 离子特征发射在红光区域, 它的配合物是很好的红光材料, 合适的配体对改善发光性能非常重要. 咪唑作为含 N 的富电子的体系, 具有丰富的能级. 有人^[2]曾报道了硝酸铈与咪唑二元配合物的晶体结构和热分析, 有关该类配合物的光谱性质未见报道. 本文报道了固体硝酸咪唑钬的 OPO 激光激发的荧光光谱和水溶液 UV/VIS 光谱, 讨论了具有强荧光特性的 Eu^{3+} 的光谱特性与归属, 探索配体对其发光性能的影响.

1 实验部分

溶液的紫外吸收谱用北京通用公司 TU - 1221 型 UV/VIS 分光光度计测定, 扫描范围 200 ~ 800 nm. 固体的 OPO 激光光谱采用美国莱特太平洋公司生产的 OPO 光学参量振荡器. 其波长调谐范围 410 ~ 2630 nm; 脉宽 3 ~ 5 ns; 峰值能量 10 mJ; 重复率 10, 20 Hz; 泵浦电压 0.9 ~ 1.3 kV; 泵浦光波长 355 nm. 数据采集用 OPO 的配件软件, 其波长扫描范围 320 ~ 1040 nm, 波长扫描精度 0.36 nm, 相对光强 (a. u) 范围 0 ~ 4095.

2 结果与讨论

2.1 配合物的水溶液 UV/VIS 光谱

室温下, 用 TU - 1221 型 UV/VIS 分光光度计对 1×10^{-4} mol/L 的配合物和配体水溶液进行光谱测定. 其结果见表 1. 从表可以看出, 配体咪唑在 205.8 nm 的最大吸收峰由于受稀土离子电场的微扰, 最大吸收峰红移至 217.0 nm, 且峰强明显增大, 这是配位原子给出电子后使咪唑环上的电子密度降低, 致使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁能降低的结果^[3].

表 1 配合物的 UV/VIS 光谱

物质	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	A/吸收光度
咪唑	205.8	0.4330
钬配合物	217.0	2.1476

2.2 配合物的固体 OPO 激光光谱

选用波长调谐(手动)范围为 410 ~ 710 nm, 固定激光泵浦电压为 1.3 kV, 对配合物硝酸咪唑钬、硝酸钬进行了固体 OPO 激光光谱测定, 其结果如图 1 至图 4 所示.

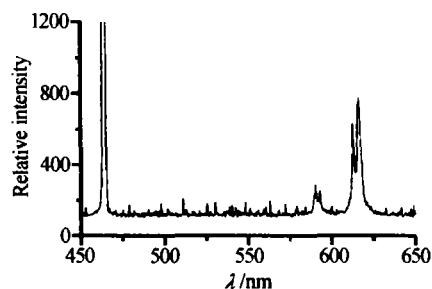


图 1 硝酸钬的荧光光谱 (EX = 464 nm)
Fig. 1 Fluorescence spectra of europium nitrate (EX = 464 nm)

* 陕西省科技厅攻关项目 (2001K08-G5), 西安市科委攻关项目 (GG200142), 陕西省教育厅重点项目 (99JK10) 及西北大学科学研究基金 (02NW06) 资助
Tel: 029-8302450
收稿日期: 2003-09-30

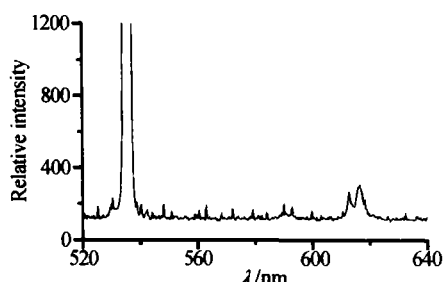


图2 硝酸钕的荧光光谱 (EX = 536nm)

Fig. 2 Fluorescence spectra of europium nitrate (EX = 536nm)

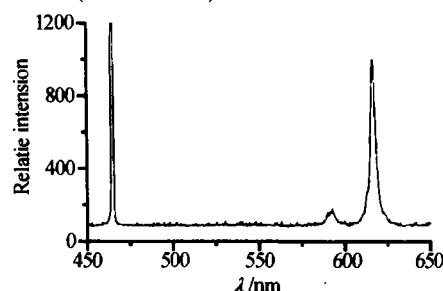


图3 钕配合物的荧光光谱 (EX = 463nm)

Fig. 3 Fluorescence spectra of europium complex (EX = 463nm)

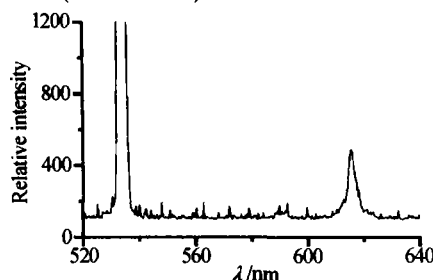


图4 钕配合物的荧光光谱 (EX = 534nm)

Fig. 4 Fluorescence spectra of europium complex (EX = 534nm)

由图可以看出,分别用不同波长464 nm和538 nm的激光激发配合物和稀土盐,均在616 nm及593 nm处产生荧光. 616 nm的荧光峰源于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的能级跃迁, 593 nm的荧光峰源于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的能级跃迁^[4]. Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁为磁偶极跃迁, 不受对称限制, 在不同对称性下均有发射, 其振子强度几乎不受 Eu^{3+} 离子配位环境的影响. 而 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁属于电偶极跃迁, 它的发射强度随 Eu^{3+} 离子配位环境不同而发生明显变化, 又称为超灵敏跃迁. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁谱线的相对强度可以说明中心离子的对称性高低. 从配合物的发射光谱, 我们可以看出 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁光谱的强度比 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁光谱强, 因而中心钕离子不处于反演中心上^[5]. 对比钕配合物和钕盐的发射光谱还可以看出, 钕配合物的荧光强度比钕盐的相

应位置的荧光强度高, 说明配体与稀土离子结合后, 由于吸收辐射, 并将能量传递给稀土离子, 引起稀土离子的激发, 继而发射出稀土离子特征荧光光谱, 其发光特点是分子内发生能量转移称 $\text{L} \rightarrow \text{m}^*$ 型或 $\text{m} \rightarrow \text{L}^*$ 发光^[3,6].

3 结论

通过对硝酸咪唑钕配合物及配体咪唑的水溶液 UV/VIS 测定可知, 稀土离子与配体咪唑发生了作用. 通过对硝酸咪唑钕、硝酸钕的固体的 OPO 激光光谱的测定及分析, 证明了此化合物的荧光特性主要由其稀土 Eu^{3+} 离子决定, 配体的性质及钕(III)离子配位环境对该化合物的荧光效率有很大影响. 因此, 选择与稀土离子相匹配的配体, 对创制良好的光学材料化合物有很重要的理论意义和应用价值.

参考文献

- 吕国伟, 李勇, 李卫华, 等. 苯甲酸及其一氯代衍生物与邻菲罗啉或联吡啶的稀土钕三元配合物的荧光光谱. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2): 307 ~ 310
Lü G W, Li Y, Li W H, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(2): 307 ~ 310
- 薛岗林, 杨一心, 李恒新, 等. $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2$ 的合成、晶体结构及热分析. 无机化学学报. 2001, 17(3): 423 ~ 425
Xue G L, Yang Y X, Li H X, et al. J of Inorganic Chemistry, 2001, 17(3): 423 ~ 425
- 杨一心, 赵天成, 白晋涛, 等. 丙氨酸咪唑钕的三维荧光激发和发射光谱. 光子学报, 2002, 31(9): 11651 ~ 1168
Yang Y X, Zhao T C, Bai J T, et al. Acta Photonica Sinica, 2002, 31(9): 1165 ~ 1168
- 沈鸿, 徐征, 陶栋梁, 等. 稀土配合物 $\text{Eu}(\text{asprin})_3\text{phen}$ 发光特性的研究. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2): 226 ~ 228
Shen H, Xu Z, Tao D L, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(2): 226 ~ 228
- 侯彦辉, 杜晨霞, 朱玉, 等. $\text{Eu}(\alpha\text{-NMA})_3(\alpha\text{-HNMA})\text{Phen}$ 的晶体结构及光谱研究. 化学学报, 2003, 61(3): 367 ~ 371
Hou Y H, Du C X, Zhu Y, et al. Acta Chemistry Sinica, 2003, 61(3): 367 ~ 371
- 江祖成, 蔡汝秀, 张华山. 稀土元素分析化学(第二版). 北京: 科学出版社, 2000. 222 ~ 280
Jiang Z C, Cai R X, Zhang H S. Analytical Chemistry of Rare earth Element. Beijing: Science Press, 2000. 222 ~ 280

The OPO Laser Spectra of Europium Nitrate with Imidazole

Hou Yao¹, Yang Yixin², Wang Yan², Yu Yunlong¹, Zhang Liang¹, Yang Ting¹

1 Department of Physics, Institute of Photon - Technology, and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Northwest University, Xi'an 710069

2 Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069

Received date: 2003-09-30

Abstract The OPO laser excited spectra of the new synthesized solid compound and its related rare earth salt were measured. It has been observed that there is a relative weak fluorescence emission at 593nm while a relative strong fluorescence emission at 616nm, and the fluorescence intensities of the rare earth complex have increased as compared with those of the corresponding rare earth salt. The spectra property of the compound was analysed. The effect of the ligand to the spectra of compound was discussed. And the aqueous solution's UV/VIS spectra of the heading compound and its ligand were also measured.

Keywords Compound of Eu; OPO laser excited; Fluorescence spectrum



Hou Yao was born on June 24, 1961, in Xi'an City, Shaanxi Province, P. R. China. She earned her B. E. degree in optical instrumentation from the Department of Precision Instrumentation Engineering, Shanghai Mechanics College, in 1983. She has been an Engineer and a Lecturer since 1992 and 1996 respectively. Currently she works at the physics department of Northwest University. She has published more than 10 papers. And her major research fields include nonlinear optics, quantum optics, and quantum information science.