

## Eu(DBM)<sub>3</sub> 超微粒子的光谱特性

胡林学 王宝兰 李建平 李小琴 李洪彬

(湖北大学化学系, 实验中心, 武汉 430062)

关键词: 超微粒子, Eu(DBM)<sub>3</sub>, 荧光光谱

随着超微粒子的光物理和化学性质的深入研究, 推动了人们对介于原子分子与固体之间的介观物质的特性及其介观系统的量子理论研究<sup>[1]</sup>. 研究得最多的是金属单质和半导体超微粒子<sup>[2,3]</sup>, 超微粒子中过渡金属离子中心发光性质的研究首次报导于 1994 年<sup>[4,5]</sup>. 但是, 对稀土有机配合物超微粒子的研究甚少.

本文制备了 Eu(DBM)<sub>3</sub> 超微粒子水溶胶, 并合成了 Eu(DBM)<sub>3</sub> 纳米微晶. 通过光谱性质的测定, 结合透射电镜 (TEM) 和 XRD 分析, 研究了 Eu(DBM)<sub>3</sub> 超微粒子的粒径大小对其光谱性质的影响.

### 1 实验部分

Eu(DBM)<sub>3</sub> 溶胶样品采用胶体化学方法制备, 取 0.5mL 0.02mol·L<sup>-1</sup> 的二苯甲酰甲烷 (DBM) 乙醇溶液于 25mL 比色管中, 加入 1.0mL 0.02mol·L<sup>-1</sup> 的氯化十六烷基吡啶 (CPC) 和 20mL 的去离子水, 再加入 1.0mL 的三乙醇胺 2%(TEA) 水溶液, 以控制 pH=8.0-9.0, 然后分别缓慢注入一定量的 0.01mol·L<sup>-1</sup> 的 EuCl<sub>3</sub> 水溶液, 用去离子水稀释至刻度, 充分摇匀, 制成粒径不同的溶胶样品 A、B、C.

Eu(DBM)<sub>3</sub> 纳米微晶采用沉淀方法制备, 取 50mL 0.01mol·L<sup>-1</sup> 的 DBM 乙醇溶液, 在电磁搅拌下慢慢注入 15ml 0.01mol·L<sup>-1</sup> 的 EuCl<sub>3</sub> 水溶液, 用稀氨水 (1:1) 调节 pH=8.0-9.0, 逐渐析出黄色沉淀, 继续搅拌 30min, 然后抽滤. 用乙醇和去离子水洗涤多次, 直至无氯离子, 在红外灯下干燥, 制成微晶粉末.

溶胶粒径在 JEM-100SX TEM 上观测, 样品 A、B、C 的粒径分别为 11nm, 22nm 和 30nm, 微晶粉末的粒径为 9.7nm; 在 D/max-rA 衍射仪上, 用线宽法测得微晶粉末的粒径与 TEM 观测结果基本一致. 溶胶样品静置较长时间后, 便得到胶粒聚集物. 此聚集物和微晶粉末经结构分析, 表明为单斜晶系. 用 Perkin-Elmer 240 B 型元素分析仪测定 C、H、N 含量; Eu 含量用容量法测定. 在 Nicolet 170SX IR 光谱仪上, 用 KBr 压片测定红外光谱, 荧光光谱测定于室温下在岛津 RF-540 型荧光计上进行, 紫外吸收在 Perkin-Elmer Lambda 17UV/VIS 光谱仪上测定.

### 2 结果与讨论

1996-05-24 收到初稿, 1996-08-19 收到修改稿. 联系人: 胡林学

样品组成的分析数据列于表 1, 测定结果表明聚集物组成为  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{-CPC}$ , 胶粒  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  被 CPC 所包复; 微晶粉末组成为  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

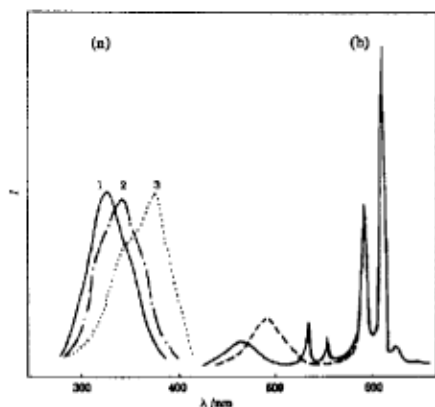


图 1  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  溶胶的荧光光谱和激发光谱 (298K)

Fig.1 Emission spectra of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  colloids ( $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$ )(b)  
Excitation spectra of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  colloids ( $\lambda_{\text{em}}=615\text{nm}$ )(a)  
Particle diameter: 1)  $D_p=11\text{nm}$ ;  
2)  $D_p=22\text{nm}$ ; 3)  $D_p=30\text{nm}$

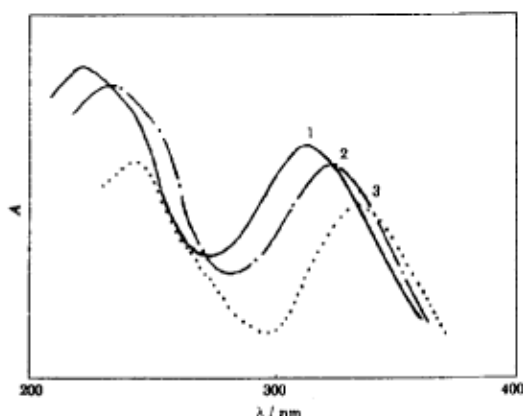


图 2  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  溶胶的 UV 吸收光谱 (298K)

Fig.2 UV absorption spectra of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  colloids  
Particle diameter: 1)  $D_p=11\text{nm}$ ;  
2)  $D_p=22\text{nm}$ ; 3)  $D_p=30\text{nm}$

由 IR 光谱可知: 样品主要呈现配体 DBM 的振动特征峰  $1598$ ,  $1470$ ,  $1522$  和  $1279\text{cm}^{-1}$ ; DBM 的强峰  $1221\text{cm}^{-1}$  和  $1300\text{cm}^{-1}$  在配合物中减弱, 分别位移至  $1219\text{cm}^{-1}$  和  $1306\text{cm}^{-1}$ , 在  $398\text{cm}^{-1}$  处出现新的弱峰, 对应于  $\text{Eu-O}$  配位键的振动; 没有 1:4 配合物的  $1415\text{cm}^{-1}$  特征峰, 而且  $1024$ ,  $1178$  和  $1403\text{cm}^{-1}$  峰明显增强. 表明  $\text{Eu}^{3+}$  与 DBM 生成 1:3, 而不是 1:4 的配合物.

$\text{Eu}(\text{DBM})_3$  溶胶于室温下的荧光光谱和激发光谱如图 1 所示. 不同粒径的样品, 其荧光光谱基本一致, 呈现  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射谱线, 发射峰分别为  $537$ ,  $556$ ,  $593$ ,  $615$  和  $622\text{nm}$ . 此外, 还有配体的发射带  $468\text{nm}$ . 根据  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^7F_J (J=0,1,2,3,4,5,6)$  和  ${}^5D_0$ 、 ${}^5D_1$  能级, 参照  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  配合物在  $77\text{K}$  时的荧光发射跃迁数据<sup>[6]</sup>,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  溶胶的荧光发射跃迁归属示于表 2.

与体相材料的荧光光谱相比, 有三点明显的差别: (1)  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  溶胶于室温下可观测到  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  发射, 而体相材料, 即使在  $77\text{K}$  低温也难以观测到; (2)  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁的激发光谱观测到明显的分立光谱结构; (3) 配体发射带由  $492\text{nm} (20325\text{cm}^{-1})$  紫移至  $468\text{nm} (21368\text{cm}^{-1})$ . 这些差别直接与超微粒子内激发态的能量及体系内的能量传递几率有关. 由于配体发射带对应于 DBM 的  $T_1 \rightarrow S_0$  跃迁, 按分子内能量传递机理, 可近似估计配合物中 DBM 的三重态  $T_1$  能级位于  $21368\text{cm}^{-1}$ , 高于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_1 (19026\text{cm}^{-1})$  和  ${}^5D_0 (17286\text{cm}^{-1})$  能级. 当激发态  $T_1$  能量随粒径减小而升高时, 就直接影响  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  发射的跃迁几率. 因为分子内  $T_1 \rightsquigarrow {}^5D_1$  能量传递几率  $S_{T_1}$  及  $T_1 \rightsquigarrow {}^5D_0$  几率  $S_{T_0}$ , 分别与相应的  ${}^7F \rightarrow {}^5D_1$  及  ${}^7F \rightarrow {}^5D_0$  过程的发射光

谱和吸收光谱的重叠积分呈线性关系. 对于同一  $T_1$  能级,  ${}^7F \rightarrow {}^5D_1$  过程的重叠积分比  ${}^7F \rightarrow {}^5D_0$  过程的大得多. 而且, 传递几率  $S_{T_1}/S_{T_0}$  之比随  $T_1$  的能量增加呈指数上升<sup>[7]</sup>, 使  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  发射过程能与  ${}^5D_1 \rightsquigarrow {}^5D_0$  衰减过程及温度淬灭过程相竞争, 才能在室温下观测到  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  发射跃迁.

紫外吸收峰随粒径减小而紫移(见图2), 样品A的粒径为11nm, 紫外吸收峰位于315nm, 与粒径为30nm的样品C相比, 紫移19nm; 粒径为22nm的样品B, 吸收峰位于324nm, 位移10nm. 这种带状吸收谱对应于配体  $\pi \rightarrow \pi^*$  及  $n \rightarrow \pi^*$  吸收跃迁, 而  $\text{Eu}^{3+}$  的吸收谱线很弱, 且位于460nm和525nm. 显而易见,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  超微粒子的激发态  $S_1$  和  $T_1$  的能量随粒径减小而升高, 与能量传递  $T_1 \rightsquigarrow {}^5D_1$  几率升高相吻合. 吸收峰的位移表明吸收系数  $\epsilon$  的改变, 吸收系数由单位体积的振子强度  $f/V$  决定, 影响振子强度  $f$  的因素可用以下方程表示<sup>[8]</sup>:

$$f = 2m/h^2 \cdot \Delta E |\mu|^2 \cdot |U(0)|^2$$

式中:  $m$  为电子质量,  $\Delta E$  为跃迁能量,  $\mu$  为跃迁偶极矩,  $|U(0)|^2$  是电子和空穴在同一空间出现的几率(重叠因子). 在  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  超微粒子体系中, 与紫外吸收有关的因素, 如分子截面、选择定则、溶剂、温度等基本不变; 电子跃迁几率与轨道的空间性质有关. 在体相材料中,  $|U(0)|^2$  受粒径的改变影响较小,  $f$  由宏观跃迁矩决定; 在超微粒子中,  $|U(0)|^2$  随粒径减小而增加,  $f/V$  明显增大. 因此, 紫外吸收光谱的变化, 更能直观地反映超微粒子的激发态能级的改变.

表1 样品组成的分析数据

Table 1 Calculated value and found value of the sample's composition

Composition		%C	%H	%N	%Eu
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{CPC}$	Calcd.	70.34	6.31	1.24	13.50
	Found	71.01	6.45	1.02	13.64
$\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Calcd.	64.34	4.17		18.10
	Found	64.51	4.05		18.25

表2  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  的荧光谱线的比较

Table 2 Comparison of individual fluorescence lines of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  chelates

System <sup>a)</sup>	$\text{Eu}^{3+}$ ion transition ( $\lambda/\text{nm}$ )				
	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$
1	622	613	596		
2	622	615	593	556	537

a) System 1 see Reference [6]

综上所述,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  超微粒子的光谱特性可归纳如下: (1)  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  超微粒子于室温在紫外光作用下, 出现  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  发射, 不同于体相材料中的发射; (2) 超微粒子的激发态  $S_1$  和  $T_1$  能级随粒径减小而升高,  $T_1 \rightsquigarrow {}^5D_1$  几率增大; (3) 紫外吸收峰随粒径减小而紫移, 紫外吸收系数发生改变, 存在明显的量子尺寸效应.

### 参 考 文 献

- 1 Choi K M, Shea K J. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98:3207
- 2 李文胜, 冯锡祺. 无机材料学报, 1995, 10:257
- 3 崔 毅, 王德军, 王宝辉等. 物理化学学报, 1995, 11:1

- 4 Bhargava R, Gallagher D, Welker T. *J. Lumin.*, 1994, 60/61:275
- 5 Bhargava R, Gallagher D, Hong X, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72:416
- 6 Filipescu N, Sager W F, Serafin F A. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68:3345
- 7 Sato S, Wada M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, 43:1955
- 8 Wang Y, Herron N. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95:525

### Spectral Properties of Ultrafine Particles of $\text{Eu}(\text{DBM})_3$

Hu Linxue Wang Baolan Li Jianping Li Xiaoqin Li Hongbin  
(Department of Chemistry, Laboratory Center, Hubei University, Wuhan 430062)

**Abstract** The colloids of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  and ultrafine particles  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  were prepared. The particle sizes determined by X-ray and by TEM measurements were in 7–30nm range. Their UV absorption and fluorescence spectra were compared with each other and with those of the solid sample. It was shown that the  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  transition was observed in the colloids of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  at room temperature. The increase of the excited-state  $S_1$  and  $T_1$  energy, the peak positions of UV absorption shifted to shorter wavelength, the changes of the absorption coefficient with decreasing size were observed.

**Keywords:** Ultrafine particle,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ , Fluorescence spectra

## 《第六届全国化学反应动力学会议》征文启事

第六届全国化学反应动力学会议预定于 1997 年 9 月 27 日至 29 日在天津举行, 会议征文从本通知发出之日开始, 1997 年 6 月 15 日截止 (以邮戳为准)。本次会议内容主要包括: 1) 气相、凝聚相和界面化学反应动力学; 2) 离子、自由基和原子簇化学反应动力学; 3) 激发态分子的光谱和态-态反应动力学; 4) 超快化学反应动力学; 5) 激光化学和光化学反应动力学; 6) 非线性化学反应动力学; 7) 化学反应动力学的理论研究。

提交会议的论文, 须送交摘要一式二份, 请于上述时限内寄 天津市南开大学化学系 (邮编: 300071) 顾卓英收。

论文摘要须用激光打印机打印在 A4 规格的纸上, 正文印在 14cm×21cm 之内, 四周边幅至少留 3cm, 每篇论文摘要收取审稿费 80 元。

邮局汇款寄: 天津市南开大学化学系 (邮编: 300071) 陈奇敏收。

银行汇款: 收款单位: 天津市科技团体联合技术服务中心

汇入银行: 合作银行科技支行

银行帐号: 58607100367

款项名称: 第六届全国化学反应动力学会议论文审稿费

会议拟将论文摘要汇集成册, 赠送与会人员不另收取印刷费及版面费。截止期限以后收到摘要和审稿费的论文将不能列入“会议论文(摘要)集”中。不符合征文要求的论文, 将于 1997 年 7 月底发出通知。无论录用与否, 论文摘要和审稿费均不退还。

会议由南开大学承办, 有关事宜请与会议筹备委员会联系。

第六届全国化学反应动力学会议筹备委员会 1996 年 11 月

联系人: 顾卓英 郑书良

电话: (022)3502458(0)

传真: (022)-3504853