

镧系离子(Ln^{3+})配合物近红外发光研究进展

陈大志 孟建新* 冯德雄 唐浩亮

(暨南大学化学系 广州 510632)

摘 要 阐述了镧系离子(Ln^{3+})配合物近红外发光机理及特点, 同时就其研究进展及应用情况作简要介绍。

关键词 镧系离子(Ln^{3+})配合物 近红外发光 机理及应用

Research Progress of the Ln^{3+} Complexes Near-infrared Luminescence

Chen Dazhi, Meng Jianxin, Feng Dexiong, Tang Haoliang

Abstract The mechanism and peculiarity of the Ln^{3+} complexes near-infrared luminescence were summarized. Recent studies and applications of the Ln^{3+} complexes near-infrared luminescence were introduced in this paper.

Key words Ln^{3+} complexes, Near-infrared luminescence, Mechanism and applications

在许多三价镧系离子(Ln^{3+})配合物中, 由于有机配体的敏化作用, Ln^{3+} 的发光可得到显著的增强。目前, 对于三价镧系离子(Ln^{3+}), 特别是 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} 等配合物的可见区发光和应用都有许多研究, 但对近红外发光稀土配合物的研究还处于起步阶段, 这可能与近红外检测技术手段相对落后和其应用范围未拓展有关。 Ln^{3+} 近红外发光的光谱范围在 800~1600nm 之间, 具有强度高、线宽窄、寿命长、背景小的特点, 在光纤通讯技术、激光、荧光免疫分析等方面应用^[1]其优点日见突出, 已开始逐渐引起学者们的重视。文献调查显示, 从 20 世纪 60 年代至今, 有关近红外发光稀土配合物的研究报道论文只有 40~50 篇, 其中绝大部分论文发表于 1997 年以后, 但尚未见到国内学者在此方面发表的研究论文, 这种现状与我国稀土资源大国的地位甚不相称。从已发表的论文看, 镧系离子($\text{Ln}^{3+}=\text{Er}^{3+}$ 、 Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 等)配合物近红外发光的研究大多数都由物理或电子工程专业的学者完成, 而从化学合成角度对近红外发光稀土配合物的研究则基本上是空白。随着科学技术的发展, 将需要更多、更新的高效近红外发光稀土配合物。笔者认为有必要对其从配位化学、分析化学、免疫学、光学物理等方面进行深入系统研究, 以期在配合物形成、发光机理及应用上获得突破。

1 镧系离子配合物发光机理

目前对镧系离子配合物近红外发光研究主要集中在 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 三种离子与不同的有机配体形成的配合物发光的研究工作上。这些金属离子具有惰性气体的外层电子结构, 然而其

陈大志 男, 35 岁, 工程师, 研究生, 现从事稀土配合物光谱的研究。*联系人
国家自然科学基金资助项目(29705004)
2001-06-13 收稿, 2001-08-20 修回

次外电子层为含有未充满电子的 4f 层, 会产生 $f \rightarrow f^*$ 吸光跃迁, 亦会产生 $f^* \rightarrow f$ 发光跃迁, 发射线状光谱于 800~1600nm 的近红外区。由于 4f 层内跃迁属于禁带跃迁, 其吸光、发光都较弱, 故单纯研究纯 Ln^{3+} 离子的吸光、发光的应用意义不大, 但可通过改变 Ln^{3+} 离子的配位环境, 来增大其吸光和发光的效率。在 Ln^{3+} 的许多配合物中, 有机配体中的发色团可高效地从外界吸收光子或能量, 然后传能给金属离子, 最终导致金属离子的 $f^* \rightarrow f$ 跃迁发光。这一配体敏化作用下的发光机理现有两种较为普遍的提法: 一是能量转移机理, 二是电荷转移机理。

1.1 能量转移机理

能量转移机理认为: 配合物通过配体发色团吸收能量后从基态单重态 (S_0) 跃迁到激发态的单重态 (S_1), 然后通过体系间窜跃非辐射跃迁到其三重态 (T_1), 将能量传给金属离子, 产生 $m \rightarrow m^*$ 和 $m^* \rightarrow m$ 跃迁发出荧光。该理论较合理地解释 Ln^{3+} 离子直接与配体发色团结合一类配合物发光, 如: Nd^{3+} -卤代 8-羟基喹啉^[2]、 Yb^{3+} -卟啉、 Yb^{3+} - β -二酮^[3]等。

一般选用 $\text{L}_{(S_0)} \rightarrow \text{L}^*_{(S_1)}$ 吸收能高于 $m^* \rightarrow m$ 发射能的配体形成的配合物。由于配合物激发态的能量高于 $m^* \rightarrow m$ 的能量, 通过能量转移使 $m^* \rightarrow m$ 的发光成为可能。实践证明 Ln^{3+} 离子与有机配位体之间进行能量传递而得到敏化时, 能量吸收系数高出 Ln^{3+} 离子自身吸收系数的 $10^3 \sim 10^5$ 倍^[4], 从而 m^* 在激发态得到有效的布居, 使其荧光比该 Ln^{3+} 自身吸光时的荧光强得多。

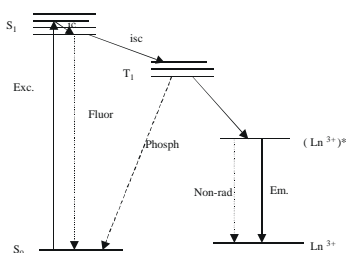


图1 配合物的能量转移示意图

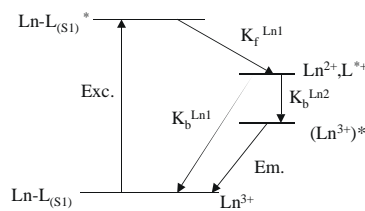


图2 电荷转移示意图

K_r^{Ln1} 、 K_b^{Ln1} 分别代表 Ln 离子电荷正向和逆向转移率

K_b^{Ln2} 代表 $\text{Ln}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ 电荷转移率

从能量交换示意图(图 1)看出, 体系能量来源于配体对光能的吸收, $E_{\text{总}} = E_{\text{非辐射}} + E_{\text{自身荧光}} + E_{\text{磷光}} + E_{\text{m 荧光}}$ 。形成 Ln^{3+} 激发态所需的能量来源于配体三重态, 因此要增强 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 等的近红外荧光可从以下几个方面入手: (1)提高配合物的能量吸收系数, 选用吸收系数大的配体, 加大体系的总能量; (2)选择适当的配体使其三重态能级与 Ln^{3+} 的发射能级匹配, 从而使金属离子易从三重态吸收最大能量; (3)重原子效应能减少配体自身荧光, 加大能量在其三重态的布居, 是一条提高 Ln^{3+} 金属离子近红外荧光的有效、可行路径。目前, Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 配合物的近红外敏化发光已有报道^[1~7], 卤素重原子效应对近红外荧光的增强作用也有报道^[2]。

1.2 电荷转移机理

电荷转移机理认为: 配合物通过配体发色团吸收能量后从基态跃迁到激发态, 由于激发态分子往往比基态分子具有更强的氧化还原能力, 也就是说激发态分子是比基态分子更强的电子供体或受体, 因此, 配体的激发态分子比基态分子更容易与其它物质(如 Ln^{3+}) 发生电子转移作用使氧化还原过程进行。它能合理地解释 Ln^{3+} 离子不直接与配体发色团结合而其发光受配体

发色团敏化的一类配合物发光现象, 如 Yb^{3+} -蛋白质-色氨酸^[3]等。

从电荷转移图(图 2)可知: 在配合物 $\text{Ln}-\text{L}$ 的激发单重态配体与 Ln^{3+} 离子间发生氧化还原反应 $\text{Ln}-\text{L}^* \rightarrow \text{Ln}^{2+} + \text{L}^{*+}$, 实现电荷转移, 反应同时体系能量降低, 体系能量降低后配体正离子具有强氧化性, Ln^{2+} 具有还原性, 在低于激发单重态的一虚拟能级再次发生氧化还原反应 $\text{Ln}^{2+} + \text{L}^{*+} \rightarrow (\text{Ln}^{3+})^* + \text{L}$ 或 $\text{Ln}^{2+} + \text{L}^{*+} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{L}$ 并伴有能量转移; 出现 $(\text{Ln}^{3+})^*$ 在激发态的布居从而发出荧光^[3]。

1.3 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 配合物近红外发光光谱归属

通过配体敏化作用, 配合物中 Ln^{3+} 在激发态 f^* 得到布居而发出较强的 $f^* \rightarrow f$ 荧光。由于 4f 层电子轨道处于次外电子层, 受外层电子的屏蔽作用, 4f 电子层受外界配体场的影响很小, 由配体场引起的能级变宽很小, 因此 Ln^{3+} 离子会发射特征的线状荧光。通常在近红外区发光的 Ln^{3+} 离子主要有三种: (1) Er^{3+} : 光谱范围在 1540nm 附近, 对应于其 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; (2) Nd^{3+} : 在近红外区有三个谱带, $^4\text{I}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{7/2}$ 跃迁光谱范围在 880nm 附近, $^4\text{I}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{7/2}$ 跃迁光谱范围在 1060nm 附近, 通常是 Nd^{3+} 最强的发射峰, $^4\text{I}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的光谱范围在 1330nm 附近; (3) Yb^{3+} : 光谱范围在 980nm 附近, 对应于其 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁。三种离子的有关能级和典型的发射光谱分别示于图 3 和图 4。

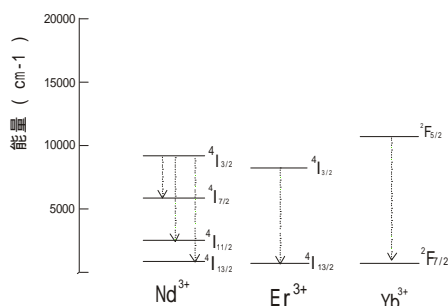


图 3 Ln^{3+} 的能级跃迁示意图

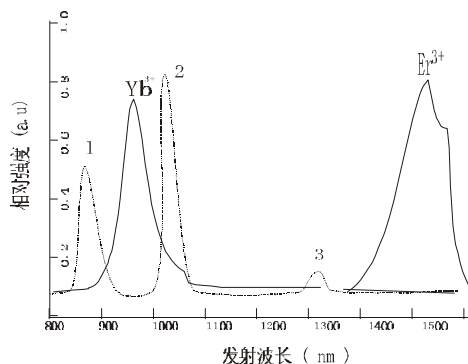


图 4 Ln^{3+} -m-三联苯配合物的发射光谱示意图
1,2,3 为 Nd^{3+} 的光谱图^[4]

2 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 配合物近红外发光的应用

2.1 在激光和光纤通讯中的应用

近红外光区是石英光纤的通光波段窗口, 特别是 1500nm 为目前光纤通讯所采用的光波长。作为可以在 1500nm 处发光的少数类化合物之一, 含有 Er^{3+} 离子的化合物包括某些 Er^{3+} 配合物在光通讯材料中得到广泛研究, 如光纤通信采用的波导放大器是含有 Er^{3+} 配合物的材料, 使用这种 Er^{3+} 配合物材料使 1500nm 左右的光得到放大而实现远距离的传送^[4]。 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 的配合物在光纤通讯中的应用研究, 如: Nd^{3+} 吡啶二羧酸三钠盐的硅酸盐溶胶凝胶可改善信号在光纤中的传播^[8]; 用 Yb^{3+} -红菲绕啉配合物制成的电致发光器件实现光电信号转换^[1]; Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 配合物有机液态激光等也已有报道^[1,5]。

2.2 近红外发光诊断技术

近红外稀土配合物的发光具有特征性强易于检测的特点。同时各种生物样品, 如血清、组

织、体液等对近红外光的透过能力比可见光要高得多,利用这一性质,在许多情况下可方便地确定活体病变组织的具体部位,可在某些情况下代替 X 光透视技术,安全性大大提高。例如在光纤激光光谱诊断技术中,利用近红外发光的 Yb^{3+} -卟啉配合物代替卟啉进行皮肤癌变组织的定位时,可获得高出原方法 40 多倍的灵敏度^[9]。

2.3 在荧光免疫分析技术中的应用

荧光免疫分析技术在临床免疫学领域已广泛采用,它是取代放射免疫检测的另一种方法。在免疫分析的专一性、灵敏度、实用性等方面都可以完全满足免疫分析的要求,并可以消除同位素免疫分析技术使用放射性试剂带来的危害,稀土配合物特别是 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 的一些配合物在目前的荧光免疫分析试剂种占有很大的比重^[3],但是,目前使用的免疫发光试剂的发光波长在可见光区与检测体系中存在的生物分子的发光处于同一波段,为消除光谱干扰,获得高的检测灵敏度,必须采用时间分辨光谱技术,这就使设备的成本大大提高,限制了该技术的普及使用。同时,由于必须采用强的紫外光作为检测的激发光源,也限制了该技术在某些对紫外光敏感的体系上的使用。而使用近红外发光的荧光免疫分析,一方面由于生物分子在近红外区没有发光,也没有光谱重叠造成的干扰,从而可避免使用昂贵的时间分辨探测技术;另一方面,可采用可见光激发不受紫外光危害的限制,提高了系统的安全性,因此有望得到广泛的推广和使用^[3,5]。

2.4 在稀土分析中的应用

Ln^{3+} 配合物荧光分析是一种简便有效、灵敏度高的分析方法,在稀土离子微量和痕量分析方面有广泛的应用,特别在对某些稀土离子如 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 等在稀土混合溶液中的单元素分析和多元素同时分析具有非常重要的意义^[10]。但由于目前对稀土离子配合物发光的研究基本上只局限在可见和近紫外区,可分析的稀土离子也大都局限在上述几种离子。而近红外发光稀土配合物的研究将使 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 等离子的单元素检出和多元素同时分析成为可能,从而将大大拓宽荧光分析方法在稀土分析方面的应用范围。

3 配合物研究近况及展望

3.1 镧系离子 ($\text{Ln}^{3+}=\text{Er}^{3+}$ 、 Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 等) 配合物的配体研究动向

配体、配合物结构对近红外发光提高起着决定性作用。为提高 Ln^{3+} 配合物的荧光强度,根据物质吸光强度越大其发光强度也越大的原则,许多学者从吸光系数较大的有机染料、芳香族化合物入手,筛选有机配体敏化离子使其近红外发光增强,同时为了增强配体敏化效果,人们对已采用的配体进行结构改性(如:加入重原子取代基)和胶束增敏作用研究。目前采用较多的近红外发光敏化有机配体主要有:三联苯类^[4,13]、吡啶和多吡啶类配体^[11]、二酮类^[12]、卟啉类^[7,15]、荧光素和曙红^[14]以及某些强吸光的有机染料^[16]等。

3.2 溶剂、温度对近红外发光的影响

在已报道的 Ln^{3+} 配合物的近红外发光的研究中,对固体配合物和及其非水溶液的研究较多,而水溶液的研究较少,这是因为水的配位对 Ln^{3+} 的近红外发光有较大的猝灭作用。为扩大 Ln^{3+} 配合物发光应用范围,已有学者着手研究包囊状配合物,如圆形八齿配体和多齿状苯并[9,10]菲的配合物的荧光性质^[17],以弄清配合物近红外发光光学物理过程的溶剂效应,寻找进一步提高发光效率的方法。

温度对于溶液的荧光强度有着显著的影响, 通常随着温度的降低, 荧光物质溶液的荧光量子产率和荧光强度将增大。在实际应用中要求配合物在常温下有较好的近红外荧光。

3.3 Ln^{3+} 配合物近红外发光前景展望

Ln^{3+} 配合物近红外发光迄今研究不多, 不少理论尚处于假说阶段或不清楚, 有待于进一步研究。但其独特的优点已引起科学家们的重视, 人们已开始从其相关学科进行研究, 其发光机理将得以探明, 应用亦将更为广泛, 随着近红外技术在光纤通讯、诊断学、荧光免疫学、分析化学方面的应用的逐渐深入, Ln^{3+} 配合物近红外发光的研究将会得到更进一步的重视。

参考文献

- [1] Kawamura Y, Wada Y, Iwamuro M et al. Chem. Lett., 2000, 280~281.
- [2] Iwamuro M, Adachi T, Wada Y et al. Chem. Lett., 1999, 539~540.
- [3] Horrocks W D Jr, Bolender J P, Smith W D et al. J. Am. chem. Soc., 1997, 119:5972~5973.
- [4] Klink S I, Reinhoudt L G N, Veggel F C J M et al. J. Phys. Chem. A., 2000, 104:5457~5468.
- [5] Maupin C L, Parker D, Gareth W J A et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120:10563~10564.
- [6] Steemers F J, Verboom W, Hofstraat J W et al. Tetrahedron. Lett., 1998, 39: 7583~7586.
- [7] Meng J X, Li K F, Yuan J et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 332:313~318.
- [8] Lai D C, Dunn B, Zink J I. Inorg. Chem., 1996, 35:2152~2154.
- [9] Gaiduk M I, Grigoryants V V, Mironov A F et al. J. Photochem. Photobio., 1990, B7, 15~20.
- [10] 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, 2000.1.
- [11] Nunes F, Zinner C C, Zinner K et al. Inorg. Chim. Acta, 1999, 292(2):249~253.
- [12] Meshkova, Topilova S B, Bolshoy Z M et al. Acta Phys. Pol., A, 1999, 95(6):983~990.
- [13] Klink, Hebbink S I, Grave G A et al. J. Appl. Phys., 1999, 86(3):1181~1185.
- [14] Werts, Martinus H V, Hofstraat et al. Chem. Phys. Lett., 1997, 276(3,4):196~201.
- [15] Vodzinskii, Zhilina S V, Pykhteev Z I et al. Russ.ed., 1995, 61(7-8):117~122.
- [16] Starynowicz, Bukietynska P, Ryba-Romanowski KW. Crystal structure and spectroscopic properties of neodymium ethylenediammonium azide. Int. Sch. Excited States Transition Elem., 2nd, Meeting Date 1991, 418-20. Edited by: Strek, W. World Sci.: Singapore, 1992.
- [17] Van D T, Erik B, Van R D et al. Chem.-Eur. J., 1998, 4(11):2315~2323.