

Eu(III)/Gd(III)-HTTA-POA-Phen 配合物的 合成与荧光性质研究

赵学辉, 刘志国, 胡舜钦

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘要: 合成一系列关于 Eu(III)/Gd(III)与 α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)、对甲氧基苯甲酸(POA)和邻菲罗啉(Phen)的配合物, 并运用元素分析、红外光谱与扫描电镜对这些配合物进行表征。结果表明: 这些配合物的组成为 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ ($x = 0 \sim 1$)。配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的荧光激发光谱并不是配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{POA})_3\text{Phen}$ 的荧光激发光谱的简单组合, 配体 TTA 因化学环境不同, 在配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 中的激发带比在配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 中的激发带发生明显的蓝移, 这说明新的配合物已经生成。共发光 Gd^{3+} 离子对配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的荧光增强效果非常明显, 掺杂配合物中 Eu^{3+} 与 Gd^{3+} 的物质的量的最佳比为 3:2。配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的荧光增强机理主要是配合物分子间的能量传递。

关键词: 荧光性质; 铕; 对甲氧基苯甲酸; α -噻吩甲酰三氟丙酮

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2007)02-0064-04

Research on Fluorescent Properties and Syntheses of Complexes of Eu(III)/Gd(III) with P-Methoxybenzoic Acid, α -Thenoyltrifluoroacetone and Phenanthroline

Zhao Xuehui, Liu Zhiguo, Hu Shunqin

(Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: A series of complexes of Eu(III)/Gd(III) with p-methoxybenzoic acid (POA), α -thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and Phenanthroline (Phen) were synthesized. These complexes were characterized by elemental analysis, IR spectrum, scanning electronic microscope. Their compositions are revealed to be $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ ($x = 0 \sim 1$). The fluorescent excitation spectrum of the complex $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ is different from those of the complexes $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{POA})_3\text{Phen}$, and shows a peak position blue shift than that of $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$, which corresponds to the formation of the complex. The fluorescence enhancement of cofluorescence Gd^{3+} ions to the Eu(III) complexes is clear. The optimum concentration of Gd^{3+} is 0.4 (molar fraction). The intermolecular energy transfer between $\text{Gd}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ appears to be responsible for the fluorescence enhancement of $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$.

Key words: fluorescent properties; Europium; P-methoxybenzoic acid; α -thenoyltrifluoroacetone

0 前言

稀土有机配合物具有良好的发光特性, 这主要是由于稀土离子独特的 $4f$ 电子结构与有机配体的天线效应所致^[1]。有机配体通常在近紫外区域有一个宽而较

强的吸收带, 如果它的三重态能级与稀土离子的最低激发态能级匹配较好, 由于天线效应, 它们与稀土离子之间的能量传递效率就会非常高, 这将导致稀土离子的发光强度明显增大^[2-4]。此外, 有机配体能阻止稀土离子与周围环境中的水与其它溶剂分子配位, 这种

收稿日期: 2007-01-26

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目(05B075)

作者简介: 赵学辉(1967-), 男, 湖南湘潭人, 湖南工业大学副教授, 博士研究生, 主要从事稀土配合物发光方面的研究。

屏蔽效应能减少稀土配合物的非辐射去活化导致的能量损失, 提高稀土离子的荧光强度。另外, 通过使用荧光惰性离子, 例如, La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} , 也能提高稀土离子的荧光强度, 这种现象被称作共发光效应^[5-7]。共发光现象已经在许多单核配合物中得到了广泛研究, 例如, Gd^{3+} 离子在单核配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ ^[5]与 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ ^[7] 中的共发光现象。

近年来, 有些文献报道了 Eu^{3+} 与 β -二酮类配体(如: α -噻吩甲酰三氟丙酮, 二苯甲酰甲烷)和邻菲罗啉形成的配合物的发光性质研究^[8-9]。但是有关 Eu^{3+} 与 α -噻吩甲酰三氟丙酮、对甲氧基苯甲酸、邻菲罗啉的配合物的合成与荧光性质研究尚未见文献报道。本文报道了 $\text{Eu}(\text{III})/\text{Gd}(\text{III})$ 与 α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)、对甲氧基苯甲酸(POA)和邻菲罗啉(Phen)形成的配合物的合成, 并且对这些配合物进行了表征与荧光性质研究。探讨了荧光惰性 Gd^{3+} 离子对配合物荧光强度的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 的纯度分别为 99.99%、99.98% (江西南方稀土所); α -噻吩甲酰三氟丙酮(北京化工厂)、对甲氧基苯甲酸(上海化学试剂公司)、邻菲罗啉(天津化工研究所)和其它试剂均为分析纯。

C、H、N 元素分析用美国 Perkin-Elmer 2400 II CHNSLO 型元素分析仪测定; 稀土离子的质量分数用 EDTA 通过配位滴定测定; 红外光谱用美国 Perkin-Elmer Nicolet-550 型红外光谱仪测定, KBr 压片, 记录光谱范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$; SEM 照片用日本 JSM-5600LV 型扫描电镜, 采用喷金技术测得; 荧光光谱用日本日立 Hitachi F-4500 型荧光光度计测定。

1.2 配合物的合成

配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的合成 首先把 Eu_2O_3 溶于热的盐酸, 蒸发至近干后用乙醇稀释配成 $0.1\ \text{mol/L}$ 乙醇溶液。HTTA、POA 与 Phen 按 2:1:1 的物质的量之

比分别配成乙醇溶液。随后, 把 EuCl_3 与 HTTA 按 1:2 的物质的量之比混合, 并调节 pH 值至 5.5, 水浴加热, 搅拌、回流 40 min。然后, 根据化学式 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的物质的量组成比, 把 Phen 与 POA 滴加到反应混合液中, 调节 pH 值至 6.5, 将混合液转入高压釜中, $130\ ^\circ\text{C}$ 高温下反应 8 h 后取出冷却, 过滤桔黄色沉淀并用乙醇与蒸馏水洗涤两次, 用乙醇重结晶提纯即得到产品。

配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的合成 首先把 Eu_2O_3 与 Gd_2O_3 分别溶于热盐酸, 蒸发至近干后, 用乙醇稀释配成 $0.1\ \text{mol/L}$ 的乙醇溶液。HTTA、POA 与 Phen 按 2:1:1 的物质的量之比分别配成乙醇溶液。随后将 EuCl_3 与 GdCl_3 溶液按 x (x 为配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的下标) 为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 的比例混合, 并把混合溶液与 HTTA 按 1:2 的物质的量之比混合, 调节 pH 值至 5.5, 水浴加热条件下搅拌、回流 40 min。接着, 根据化学式 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的物质的量组成比, 把 Phen 与 POA 滴加到反应混合液中, 调节 pH 值至 6.5。将混合液转入高压釜中, $130\ ^\circ\text{C}$ 高温下反应 8 h 后取出冷却, 过滤桔黄色沉淀并用乙醇与蒸馏水洗涤两次, 用乙醇重结晶提纯即得产品。

配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 的合成 其合成参照文献[5]中所描述的过程, 本文从略, 产品是橘黄色的沉淀。

配合物 $\text{Eu}(\text{POA})_3\text{Phen}$ 的合成 把 EuCl_3 、POA 与 Phen 的乙醇溶液按 1:3:1 的物质的量之比混合, 保持溶液的 pH 值为 6.5, 水浴加热, 搅拌、回流 90 min。最后, 过滤浅黄色沉淀, 用乙醇洗涤, 重结晶提纯即得产品。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

利用配位滴定法, 以二甲酚橙为指示剂、六次甲基四胺为缓冲溶液, 测定配合物中的稀土离子的质量分数。利用元素分析法测定配合物中的 C、H、N 的质量分数。测定结果见表 1, 结果表明: 元素分析的实验数值与化学式的计算值基本相符。

表 1 一些配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental analysis data of the complexes

配合物	Rare earth		C		H		N	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
	$\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	16.15	16.42	46.76	46.72	2.45	2.51	3.08
$\text{Eu}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	16.50	16.62	46.63	46.64	2.43	2.50	3.01	3.02
$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	16.75	16.67	46.50	46.59	2.42	2.50	2.97	3.02
$\text{Eu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	16.79	16.72	46.43	46.54	2.36	2.49	2.94	3.01

2.2 配合物的性质

表 2 为一些具有代表性化合物的红外光谱数据。从表 2 可以看出, 在 $1\ 392\sim 1\ 398\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 537\sim 1\ 544\ \text{cm}^{-1}$ 出现的吸收峰分别归属 Eu^{3+} -配合物中配体 POA 的羧

基对称伸缩振动 ν_s 和反对称伸缩振动 ν_{as} 吸收峰。反对称伸缩振动与对称伸缩振动的波数差 ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) 在 $145\sim 147\ \text{cm}^{-1}$ 之间, 这个值比对甲氧基苯甲酸铜盐的反对称伸缩振动与对称伸缩振动峰之差值 ($\Delta\nu =$

$\nu_{as} - \nu_s = 152 \text{ cm}^{-1}$ 小。羧酸根对金属离子的配位方式与红外光谱中羧基的伸缩振动吸收峰密切相关。根据 Deacon 与 Taylor^[10, 11]的研究报道, 当配合物的 $\Delta \nu$ 小于离子型羧酸盐的 $\Delta \nu$ (以羧酸的钠盐或钾盐为标准), 则表明配合物中羧基与金属离子的配位以双齿螯合、双齿桥连或三齿螯合桥连配位方式为主; 若配合物的 $\Delta \nu$ 大于羧酸盐的 $\Delta \nu$ 值, 则表明配合物中的羧基以单齿配位作用为主。由此可知, 上述配合物中的羧基不是以单齿方式与 Eu^{3+} 配位而是以双齿或三齿配位方式为主。另外, 由于上述配合物中配体的空间

位阻较大, 致使 Eu^{3+} 配合物中的配体羧基进行双齿桥连与三齿螯合桥连配位比双齿螯合配位更困难, 因此双齿螯合配位模式应是上述配合物的主要配合方式。其化学结构也应以单核结构为主 (图 1 示出了配合物可能的化学结构)。另外, 自由配体 HTTA 中的羰基伸缩振动峰为 1680 cm^{-1} , 与 Eu^{3+} 配位后分别移至 $1596 \sim 1609 \text{ cm}^{-1}$ 附近。C=N 伸缩振动峰也由自由配体 Phen 中的 1596 cm^{-1} , 与 Eu^{3+} 配位后移至 $1552 \sim 1564 \text{ cm}^{-1}$ 附近。这些说明稀土离子已通过氧或氮原子分别与配体 HTTA 与 Phen 发生了配位。

表 2 一些化合物的红外光谱数据

Table 2 The IR spectra data of the compounds

化合物	$\nu_s(\text{COO})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{COO})/\text{cm}^{-1}$	$\Delta(\nu_{as} - \nu_s)$	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$
TTA					1680
NaPOA	1401	1553	152		
Phen					1596
$\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	1392	1537	145	1596	1552
$\text{Eu}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	1394	1539	145	1598	1556
$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	1395	1542	147	1602	1558
$\text{Eu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	1398	1544	146	1609	1564

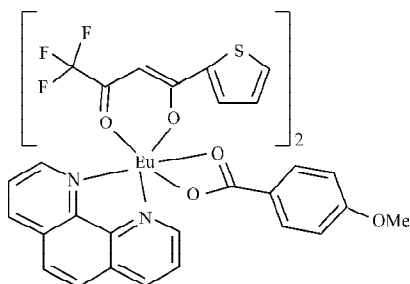


图 1 配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of the complex $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的扫描电镜图像如图 2 所示。成团颗粒状结构的形成主要是通过分子的聚集来实现。分子与分子间的作用力主要是范德华力。

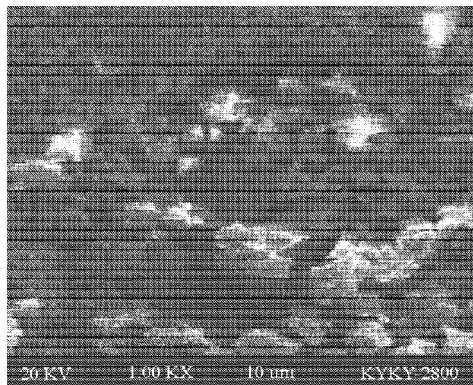
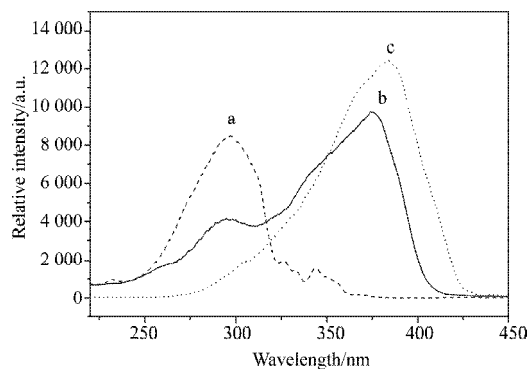


图 2 配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of the complex $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

2.3 固体配合物粉末的荧光性质

激发光谱的测定结果表明: 配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的激发光谱除强度不同外, 它们的外形与配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的激发光谱基本相似, 图 3 为配合物粉末 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{POA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 在 $220 \sim 450 \text{ nm}$ 波长范围内的激发光谱。



a- $\text{Eu}(\text{POA})_3\text{Phen}$; b- $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$; c- $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$

图 3 配合物的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of the complexes

从图 3 可看出, 配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 的激发光谱带在 $275 \sim 425 \text{ nm}$ 之间, 最大激发波长约为 384 nm , 它对应配体 TTA 的吸收。配合物 $\text{Eu}(\text{POA})_3\text{Phen}$ 的激发光谱带在 $230 \sim 350 \text{ nm}$ 之间, 最大激发波长约为 298 nm , 它对应配体 POA 的吸收。配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的激发光谱带在 $230 \sim 410 \text{ nm}$ 之间, 且有两个激发峰, 其最佳激发波长约为 375 nm 。配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的荧

光激发光谱并不是配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{POA})_3\text{Phen}$ 的荧光激发光谱的简单组合。与配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 的激发光谱相比, 配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 具有更宽的激发带, 且激发带发生了明显的蓝移。这些实验结果表明: 配体 TTA 在不同的配合物中具有不同的配位环境, 也表明新的配合物已经形成。

荧光发射光谱测试结果表明, 除发射强度不同外, 配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 均发射铈离子的特征荧光。图4为配合物粉末 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 在 550 ~ 710 nm 波长范围内的发射光谱。从图4可以看出, Eu^{3+} 的5个发射峰分别出现在约 581.0、593.0、615.5、652.0 与 704.0 nm 处, 它们分别对应着 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁。5个 Eu^{3+} 的荧光发射峰, 以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的相对荧光强度最强。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 比 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁强度大, 表明中心 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子没有反演对称中心。

表3 掺杂配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的发射峰位置与相对荧光发射强度

Table 3 Fluorescence spectra peak positions and relative intensities of the doped complexes $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

Complex	λ_{ex}	λ_{em} (relative intensity)							
		$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	I_{calc}	I_{exp}	$I_{\text{exp}}/I_{\text{calc}}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	I_{calc}	I_{exp}	$I_{\text{exp}}/I_{\text{calc}}$
Gd(POA)(TTA) ₂ Phen	377	593.0	0	0		615.5	0	0	
$\text{Eu}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	377	593.5	3.85	14.5	2.98	615.5	9.72	37.2	3.83
$\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	377	593.5	7.70	24.0	3.12	615.5	19.4	84.4	4.35
$\text{Eu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	377	593.5	11.6	31.0	2.67	615.5	29.2	95.8	3.28
$\text{Eu}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	377	593.5	15.4	37.8	2.45	616.0	38.9	119.4	3.07
$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	376	593.5	19.3	41.6	2.16	616.0	48.6	136.5	2.81
$\text{Eu}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	376	593.5	23.1	42.5	1.84	616.0	58.3	137.8	2.36
$\text{Eu}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	376	593.5	27.0	40.7	1.51	616.0	67.0	116.4	1.72
$\text{Eu}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	376	593.0	34.7	39.4	1.14	616.0	87.5	105.5	1.21
$\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	375	593.0	38.5	38.5	1.00	615.5	97.2	97.2	1.00

由表3可知, 配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 体系首先随着掺杂 Gd^{3+} 的浓度增加, 掺杂配合物的荧光强度增强; 当 $x = 0.4$ (即 Eu^{3+} 离子与 Gd^{3+} 离子的物质的量之比为 3 : 2) 时, 掺杂配合物的荧光强度达到最大值; 然后随着 Gd^{3+} 的浓度增加, 掺杂配合物的荧光强度下降; 当 Eu^{3+} 离子全部被 Gd^{3+} 离子取代后, 形成的配合物 $\text{Gd}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 不再发光。另外, 实验中还发现, 当 Gd^{3+} 离子取代了 4/5 的 Eu^{3+} 离子时, 掺杂配合物 I_{exp} (实验测定的掺杂配合物相对荧光强度) 与 I_{calc} (掺杂配合物中 Eu^{3+} 浓度与未掺杂配合物相对荧光强度的乘积) 的比值局部显示出较大值, 说明掺杂配合物在此 Gd^{3+} 离子浓度下的共发光效果较好。这时, 掺杂 Gd^{3+} 离子浓度正好是 Eu^{3+} 离子浓度的 4 倍, 即一个能量受体配合物分子 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 周围正好被 4 个

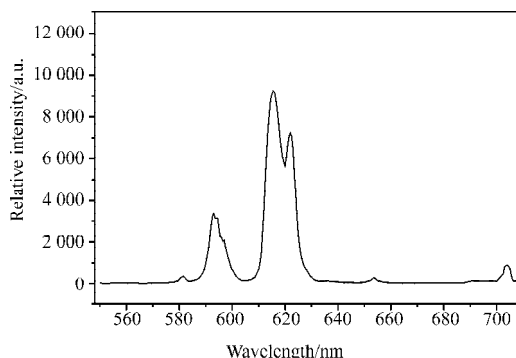


图4 配合物 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of the complex $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

2.4 Gd^{3+} 离子对配合物荧光性质的影响

表3所示内容为 Gd^{3+} 离子浓度的变化对配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 体系荧光发射强度的影响。

能量捐体配合物分子 $\text{Gd}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 所包围。这种结构可能更加坚固或者更具刚性, 从而使得能量受体分子与能量捐体分子之间的距离足够近。当能量捐体分子 $\text{Gd}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 把吸收的能量, 通过分子间能量传递方式, 传递给能量受体分子 $\text{Eu}(\text{POA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 时, 这种近距离刚性结构有助于减少能量损失, 提高分子间的能量传递效率, 从而使掺杂配合物的共发光效果出现局部较强的现象。如果掺杂 Gd^{3+} 离子浓度比上述浓度更大, 掺杂配合物荧光强度的减弱则主要是由于发光中心 Eu^{3+} 离子数目的减少直接导致的。

3 结论

1) 合成了一系列 $\text{Eu}(\text{III})/\text{Gd}(\text{III})$ 与(下转第78页)