双稀土配合物的多路径能量传递与近红外发光性能

尹少云^{1,2}, 扶鹏雁¹, 莫钧婷¹, 潘梅^{1*}

1. 中山大学化学学院, 广州 510275;

2. 广东工业大学分析测试中心, 广州 510006

* 联系人, E-mail: panm@mail.sysu.edu.cn

2020-03-04 收稿, 2020-04-25 修回, 2020-04-25 接受, 2020-04-30 网络版发表

国家自然科学基金(21771197, 21821003)资助

摘要 用乙烯基苄基取代的三脚架配体 N,N,N -三(2-苯并咪唑亚甲基)胺(TVPNTB), 与稀土氯化物构筑了一系列单稀土和双稀土配合物, 基于配体的天线传能效应, 表现出良好的近红外发光性能. 其中, 在双稀土配合物TVPNTB- $\text{Sm}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3$ 、TVPNTB- $\text{Sm}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Cl}_3$ 和TVPNTB- $\text{Sm}_x\text{Er}_{1-x}\text{Cl}_3$ 中, 配体可以同时向两种稀土传能, 由此获得的多色带近红外发光使其可以作为潜在的防伪条形码材料. 同时, 我们探究了两种稀土离子间的传能特性, 证实了Sm到Nd、Sm到Yb之间可以产生有效的交叉弛豫能量传递, 最大传能效率(η)分别达到39%和36%, 并由此分别将Nd和Yb的近红外发光寿命(τ)提高了4倍和2倍; 而Sm到Er之间不能产生有效传能. 上述多路径传能和敏化发光策略为制备新型、高效近红外发光配合物材料及其应用提供了理论基础.

关键词 双稀土配合物, 多路径能量传递, 近红外发光, 交叉弛豫

近红外(NIR)发光的镧(Ln)系离子, 特别是 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 等, 在光纤通信的信号放大、单波长及连续波长激光器的制备等领域发挥着特殊作用^[1~3]. 近红外发光具有较低的光散射率、较低的自发射、较高的穿透性和对生物组织透明等优点, 在生物探针和生物成像等领域具有重要的应用价值^[4~8]. 与此同时, 稀土离子能级丰富、能级之间的跃迁多, 发射光谱均为特征线状光谱, 由此结合不同稀土离子半径接近, 在形成配合物时易于形成异质同晶的特点, 可以构筑具有多色带近红外发光的双/多稀土配合物, 用于理想的多通道近红外发光防伪条形码应用^[9~11].

然而, 稀土离子本身的吸光能力很弱. 为了有效地实现稀土离子发光, 需要高效的光收集“天线”. 将稀土离子与有机配体利用配位作用结合在一起, 借助配体的吸光能力可以有效敏化稀土离子发光. 本课题组^[12]在之前的研究中, 利用苄基乙烯基修饰的 N,N,N -三(2-

苯并咪唑亚甲基)胺(NTB)配体(TVPNTB)分别与稀土 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 配位, 制备了性能良好的红光和绿光材料. 利用TVPNTB端基的双键与MMA共聚, 成功制备了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 混稀土共聚物. 通过稀土离子的掺杂比例和稀土与MMA掺杂比例等条件的摸索, 成功制备出基于 Eu^{3+} 的红光、 Tb^{3+} 的绿光和配体的蓝光三基色的白光发射材料. 由于与MMA共聚, 该材料具有很好的成膜性, 是良好的白光器件材料. 配体TVPNTB的激发态能级约在 $25000\sim 18180\text{ cm}^{-1}$, 可能敏化 Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2}$, 17730 cm^{-1})、 Yb^{3+} ($^4\text{F}_{5/2}$, 10250 cm^{-1})和 Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2}$, 11666 cm^{-1})等稀土离子的近红外发光^[13~20]. 同时, 稀土离子本身具有非常丰富的能级, 一种稀土离子的2个能级差与另外一种离子的某2个能级差相匹配的几率很大, 相同稀土离子之间以及不同稀土离子之间很容易发生能量传递, 我们可以利用这些能量传递获得高效的双/多稀土多元近红外发光材料.

引用格式: 尹少云, 扶鹏雁, 莫钧婷, 等. 双稀土配合物的多路径能量传递与近红外发光性能. 科学通报, 2020, 65: 2238–2244

Yin S Y, Fu P Y, Mo J T, et al. Multipath energy transfer and NIR luminescent properties of dual-lanthanide complexes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2238–2244, doi: [10.1360/TB-2020-0228](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0228)

1 实验

(i) 试剂与仪器. 实验所用化学试剂纯度AR级, 未经其他处理直接使用. 红外光谱采用KBr压片法, 使用 Nicolet/Nexus-670 FT-IR光谱仪测定, 测试范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$. ^1H 核磁谱图用Bruker AVANCE III 400(400 MHz)型核磁共振波谱仪测试, TMS(四甲基硅烷)作为内标, 单位为ppm. 热重分析是在NETZSCH-TG 209 F3 Tarsus仪器上, 在 $30\sim 850^\circ\text{C}$ 范围内, 氮气氛围下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行测定. 荧光光谱用Edinburgh FLS 980荧光光谱仪测试. 其中稳态荧光光谱用Xe-900 450 W无臭氧氙灯作为光源, 瞬态荧光光谱用单波长激光器(皮秒至纳秒级)或 $\mu\text{F}920$ 微秒脉冲闪光灯(10纳秒至秒)作为光源. 寿命采集分别采用时间相关单光子计数技术(皮秒至纳秒级)和多通道扫描技术(10纳秒至秒). 瞬态荧光光谱数据分析是基于Marquardt-Levenberg algorithm算法, 运用数学重卷积计算进行曲线拟合. 可见光区使用R928P光电倍增管作为检测器, 近红外区使用NIR-PMT光电倍增管作为检测器; 单晶结构数据使用日本理学X射线单晶衍射系统SuperNova (Cu $\text{K}\alpha 1$, $\lambda=1.54184\text{ \AA}$)进行收集; X射线粉末衍射谱用RigaKu SmartLab X射线粉末衍射仪(PXRD, Cu $\text{K}\alpha$, $\lambda=1.54056\text{ \AA}$)测定; 混稀土样品中稀土金属的含量用日立超高分辨场发射扫描电子显微镜(SU8010)系统进行测定.

(ii) 配体及配合物的合成. 配体参照文献[12]合成. 配合物 $[\text{TVPNTB-SmCl}_3]\cdot\text{溶剂}$: 称取30 mg(0.04 mmol) TVPNTB配体溶解于20 mL甲醇和乙腈(体积比为2:3)的混合溶剂中, 再称取11 mg(0.04 mmol) $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到以上溶液中, 搅拌3 h. 之后将溶液过滤至试管中, 在乙醚中扩散, 几天后试管壁上析出大量片状晶体. 产率65%. IR(KBr, cm^{-1}): 1612(m), 1512(s), 1457(s), 1442(s), 1414(s), 1331(s), 1285(m), 1244(w), 1220(w), 1153(m), 1096(s), 1017(s), 991(w), 975(s), 914(s), 852(m), 740(vs), 715(m), 609(w). 其余单稀土和双稀土配合物的合成与 $[\text{TVPNTB-SmCl}_3]\cdot\text{溶剂}$ 相同, 只是替换为相应的稀土盐, 具体见表S1~S3.

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构和表征

将配体和稀土氯化盐溶解在甲醇和乙腈的混合溶

剂中, 于乙醚气氛中静置几天得到透明的片状晶体, 收集X射线单晶数据. 几种稀土配合物为异质同晶的结构, 以 TVPNTB-NdCl_3 为例进行结构分析. 如图1所示, TVPNTB-NdCl_3 结晶于单斜晶系, 属于 $P2_1/c$ 空间群. 在每个结构单元中, Nd^{3+} 为七配位. 1个TVPNTB配体的3个苯并咪唑支脚上的3个氮原子和1个中心氮原子与 Nd^{3+} 配位, 呈穴状, 另外3个配位点为氯离子. 其中Nd-N键长范围是 $2.548\sim 2.715\text{ \AA}$, Nd-Cl键长范围为 $2.6664\sim 2.7296\text{ \AA}$. 由于TVPNTB配体和氯离子的包裹, 对溶剂分子起到一定的屏蔽作用, 减少了因溶剂淬灭引起的能量损失, 因此稀土离子能够有效地利用配体吸收的光能而被敏化发光.

采用PXRD研究样品的物相纯度. 如图S1~S3所示, 由配体TVPNTB与单稀土金属氯化盐合成的稀土配合物都是异质同晶的结构, TVPNTB与混稀土金属氯化盐合成的一系列双稀土配合物也具有相同的结构. 为了确定双稀土配合物中的稀土含量, 测试了X射线能谱(EDS), 见表S4~S6. 结果表明, 双稀土样品中稀土离子的比例与合成样品时的投料比是吻合的. 说明可以用控制不同稀土离子的投料比来制备不同含量的双稀土配合物, 从而实现不同发光的调控和进一步的稀土离子间传能性质的研究.

2.2 单稀土配合物的近红外发光

TVPNTB敏化单稀土配合物的近红外发光如图2所示. 其中, Sm/Nd/Er/Yb配合物的近红外发光多见报道. 配合物 TVPNTB-SmCl_3 的特征发射峰为806 nm, 归属于 $^4\text{G}_{2/5}\rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁, 882 nm($J=1/2$)、904 nm

图1 (网络版彩色)配合物 TVPNTB-NdCl_3 的晶体结构图. 省略溶剂分子和氢原子

Figure 1 (Color online) Perspective drawing of the crystal structure of TVPNTB-NdCl_3 . H atoms and solvents are omitted for clarity

图2 (网络版彩色)TVPNTB敏化单稀土配合物在近红外区的荧光发射谱图

Figure 2 (Color online) Solid-state luminescence spectra of TVPNTB-LnCl₃ in NIR region

($J=3/2$)、950 nm($J=5/2$)、1028 nm($J=7/2$)和1169 nm($J=9/2$)处的发射峰分别对应 $^4G_{2/5} \rightarrow ^6F_J$ 间的能级跃迁,其中950 nm处的荧光寿命是49.72 μs 。配合物TVPNTB-NdCl₃的特征发射峰为876 nm($J=9/2$)、1058 nm($J=11/2$)和1332 nm($J=13/2$),来自Nd³⁺的 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ 跃迁,其中1058 nm处的峰最强,其次为876 nm, 1332 nm处的峰最弱,1058 nm处的寿命为5.72 μs 。配合物TVPNTB-ErCl₃有812和1528 nm两组发射峰,分别归属于激发态 $^4I_{9/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 到基态 $^4I_{15/2}$ 的跃迁,1528 nm处的寿命为6.81 μs 。配合物TVPNTB-YbCl₃的特征发射峰为980 nm,归属于激发态的激发态 $^2F_{5/2}$ 到基态 $^2F_{7/2}$ 的跃迁,寿命为15.08 μs 。由此可见,配体TVPNTB向Sm/Nd/Yb稀土离子的传能都较为有效,近红外荧光寿命分别达到了几到几十微秒。

相比而言,Pr/Dy/Ho/Er等几种稀土配合物的近红外发光研究较少。其中,配合物TVPNTB-PrCl₃的3个发射峰812、1040和1480 nm分别归属为Pr³⁺的 5D_4 激发态到 3F_2 、 3F_4 和 1G_4 基态的跃迁,其中812和1040 nm处的发射峰强度相当,1480 nm的峰非常弱,1040 nm处的寿命为6.7 μs 。配合物TVPNTB-DyCl₃的特征发射峰815和834 nm归属于 $^4F_{9/2}$ 到 $^6H_{7/2}$ 和 $^6F_{9/2}$ 的跃迁,935、1011和1183 nm分别归属于激发态 $^4F_{9/2}$ 到 $^6H_{5/2}$ 、 $^6F_{7/2}$ 和 $^6F_{5/2}$ 的跃迁,834 nm处的峰最强,寿命为6.0 μs 。配合物TVPNTB-HoCl₃有813、981、1196和1490 nm四个特征峰,分别来自 $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$ 、 $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ 和 $^5F_5 \rightarrow ^5I_6$ 的跃迁;813 nm处的寿命为6.0 μs 。配合物TVPNTB-TmCl₃有806和

1216 nm两组发射峰,分别归属于激发态 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁,1216 nm处的寿命为6.9 μs ^[16]。总体而言,配体TVPNTB也能较好地向这几种稀土离子的激发态能级进行传能,并产生微秒寿命量级的近红外发光。

2.3 双稀土配合物的近红外发光与能量传递

前面的研究表明,TVPNTB配体对Sm³⁺、Nd³⁺、Yb³⁺、Er³⁺四种稀土离子都具有比较好的近红外发光敏化效果。这几种离子都有多重的发光色带,非常适合制备多通道防伪条形码。本研究制备了不同掺杂比例的TVPNTB-Sm_xNd_{1-x}Cl₃、TVPNTB-Sm_xYb_{1-x}Cl₃和TVPNTB-Sm_xEr_{1-x}Cl₃双稀土配合物。光谱测试发现,TVPNTB能够同时敏化配合物中的两种稀土离子的发光(图3)。以TVPNTB-Sm_xNd_{1-x}Cl₃为例,加入摩尔含量为5%的Yb³⁺,发现在978 nm出现Yb³⁺的特征发射峰。随着Yb³⁺的掺杂比例的增加,978 nm处的发射峰逐渐增强,Yb³⁺在978 nm的荧光强度与Sm³⁺在950 nm处的荧光强度的比值也逐渐增大。TVPNTB-Sm_xYb_{1-x}Cl₃和TVPNTB-Sm_xEr_{1-x}Cl₃双稀土配合物的光谱变化类似,有望应用于多通道防伪条形码材料。

进一步比较了几种稀土离子的能级差,发现Sm³⁺的 $^4G_{2/5}$ 到 $^6F_{5/2}$ 的能级差与Yb³⁺的 $^2F_{5/2}$ 到基态 $^2F_{7/2}$ 能级差以及Nd³⁺的 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 的能级差比较接近,有可能发生稀土离子间的交叉弛豫能量传递,使Yb³⁺和Nd³⁺的发光增强。为此我们监测了Sm³⁺在950 nm, Nd³⁺的1058 nm, Yb³⁺的978 nm以及Er³⁺的1525 nm的发光寿命,见表S7~S9。其中,单稀土的Sm配合物的发光寿命为 $\tau_{950 \text{ nm}}=49.72 \mu\text{s}$,单稀土的TVPNTB-YbCl₃配合物中Yb³⁺的发光寿命为 $\tau_{978 \text{ nm}}=16.75 \mu\text{s}$ 。而在双稀土配合物TVPNTB-Sm_xYb_{1-x}Cl₃中,随着Yb/Sm掺杂比的增加,Sm³⁺的寿命逐渐减小,而Yb³⁺的寿命整体都增大,存在明显的Sm³⁺到Yb³⁺的能量交叉弛豫传递。同样,单稀土的TVPNTB-NdCl₃配合物中Nd³⁺的寿命为 $\tau_{1058 \text{ nm}}=5.72 \mu\text{s}$ 。而在双稀土配合物TVPNTB-Sm_xNd_{1-x}Cl₃中,随着Nd/Sm掺杂比的增加,Sm³⁺的寿命逐渐减小,Nd³⁺的寿命整体增加。Nd/Sm掺杂比为1:1时Nd的发光寿命增大到22.12 μs ;继续增大掺杂比例,Nd的寿命稍有减小再增大,Nd/Sm掺杂比为1:9时Nd的发光寿命最大为22.20 μs 。总体而言,双稀土配合物中Nd³⁺寿命都比单稀土配合物中大,说明在Sm和Nd之间也存在明显的能量交叉弛豫传递。而在双稀土配合物TVPNTB-

图3 (网络版彩色)双稀土配合物的近红外发光光谱。(a) Sm-Yb; (b) Sm-Nd; (c) Sm-Er

Figure 3 (Color online) NIR photoluminescence spectra of dual-lanthanide complexes. (a) Sm-Yb; (b) Sm-Nd; (c) Sm-Er

$\text{Sm}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3$ 中, Sm^{3+} 和 Er^{3+} 的磷光寿命都几乎不变,说明这两种离子之间不存在能量传递(表S7~S9)。

用式(1)计算 Sm^{3+} 到 Yb^{3+} 及 Sm^{3+} 到 Nd^{3+} 的能量传递效率^[21]。

$$\eta = 1 - \tau_{(\text{Yb}, \text{Nd})-\text{Sm}} / \tau_{\text{Sm}} \quad (1)$$

其中 $\tau_{(\text{Yb}, \text{Nd})-\text{Sm}}$ 代表Sm-Yb或Sm-Nd双稀土离子掺杂配合物中Sm的发光寿命值, τ_{Sm} 代表单稀土配合物TVPNTB-SmCl₃中 Sm^{3+} 的发光寿命。据我们所知,关于Nd-Yb以及Sm-Yb之间的能量传递较为常见^[1,21],而

图4 (网络版彩色) Sm^{3+} 的发光寿命和 Sm^{3+} 到 Yb^{3+} (a)及 Sm^{3+} 到 Nd^{3+} (b)的能量传递效率

Figure 4 (Color online) The decay lifetime of Sm^{3+} and ET efficiency from Sm^{3+} to Yb^{3+} (a) or Nd^{3+} (b)

图5 (网络版彩色)配体TVPNTB、 Yb^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 离子的能级和多路径能量传递示意图。ET, 能量传递; CR, 交叉弛豫; A, 吸收; F, 荧光; P, 磷光

Figure 5 (Color online) The energy level diagram of ligand TVPNTB, Yb^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+} ions and proposed multi-path energy transfer mechanisms. ET, energy transfer; CR, crossing relax; A, absorption; F, fluorescence; P, phosphorescence

Sm-Nd之间的能量传递鲜有报道。本文工作证明,通过掺杂 Sm^{3+} 作为二次敏化剂,既可以提高 Yb^{3+} ,也可以提高 Nd^{3+} 的发光效率。在双稀土配合物中,Sm到Nd、Sm

到Yb之间的最大传能效率(η)分别达到39%和36%,并由此分别将Nd和Yb的近红外发光寿命(τ)提高了4倍和2倍(图4)。

通过以上实验的研究分析,得出如图5所示的多路径能量传递机理:(1)在单稀土配合物中,配体吸收光能跃迁到激发态,一部分以荧光的形式辐射发光,即金属微扰的配体中心发光;一部分系间窜越到配体的激发三线态,以磷光的形式辐射发光或者将能量传递给稀土中心,处于激发态的稀土离子跃迁回到基态,发出稀土特征光。结合光谱分析可以看出,TVPNTB配体能够很好地敏化 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 的近红外发光。(2)在混稀土配合物中,配体通过天线效应将能量传递给 Sm^{3+} , Sm^{3+} 还可以作为二次敏化剂,将一部分能量以交叉弛豫(CR)的方式传递给 Nd^{3+} 或 Yb^{3+} ,增强Nd或Yb

的特征发射。

3 结论

用乙烯基苄基取代TVPNTB配体构筑了一系列单稀土和双稀土配合物。在双稀土配合物中,配体可以同时敏化两种稀土离子的近红外发光,有望用于多色带防伪条形码材料。同时,通过不同比例双稀土配合物的近红外发光性能研究,明确得知除了配体到稀土的天线传能,还存在Sm到Nd和Sm到Yb的交叉弛豫传能过程,由此实现了双稀土离子之间的有效能量传递,从而进一步提高了Nb和Yb的近红外发光寿命。该研究中总结的多路径能量传递策略,不仅为新的高性能的近红外发光稀土配合物的制备提供了依据,也为其他多功能复合光学材料体系的设计合成提供了参考。

参考文献

- Artizzu F, Serpe A, Marchiò L, et al. Controlling Nd-to-Yb energy transfer through a molecular approach. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 11524–11530
- Artizzu F, Quochi F, Marchiò L, et al. Light conversion control in NIR-emissive optical materials based on heterolanthanide $\text{Er}_x\text{Yb}_{3-x}$ quinolinolate molecular components. *Chem Mater*, 2015, 27: 4082–4092
- Kang T S, Harrison B S, Bouguettaya M, et al. Near-infrared light-emitting diodes (LEDs) based on poly(phenylene)/Yb-tris(β -diketonate) complexes. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 205–210
- Liu C L, Zhou L P, Tripathy D, et al. Self-assembly of stable luminescent lanthanide supramolecular M_4L_6 cages with sensing properties toward nitroaromatics. *Chem Commun*, 2017, 53: 2459–2462
- Smith J A, Singh-Wilmot M A, Carter K P, et al. Lanthanide-2,3,5,6-tetrabromoterephthalic acid metal-organic frameworks: Evolution of halogen...halogen interactions across the lanthanide series and their potential as selective bifunctional sensors for the detection of Fe^{3+} , Cu^{2+} , and nitroaromatics. *Cryst Growth Des*, 2018, 19: 305–319
- Xu Y Y, Chen P, Gao T, et al. White-light emission based on a single component Sm(III) complex and enhanced optical properties by doping methods. *Cryst Growth Des*, 2019, 21: 964–970
- Feng M, Speed S, Pointillart F, et al. Dysprosium- and ytterbium-based complexes involving tetrathiafulvalene derivatives functionalised with 2,2'-dualpyridine or 2,6-di(pyrazol-1-yl)-4-pyridine. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016: 2039–2050
- Maupin C L, Dickins R S, Govenlock L G, et al. The measurement of circular polarization in the near-IR luminescence from chiral complexes of Yb(III) and Nd(III). *J Phys Chem A*, 2000, 104: 6709–6717
- Wang J, Suffren Y, Daiguebonne C, et al. Multi-emissive lanthanide-based coordination polymers for potential application as luminescent barcodes. *Inorg Chem*, 2019, 58: 2659–2668
- White K A, Chengelis D A, Gogick K A, et al. Near-infrared luminescent lanthanide MOF barcodes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 18069–18071
- Du B B, Zhu Y X, Pan M, et al. Direct white-light and a dual-channel barcode module from Pr(III)-MOF crystals. *Chem Commun*, 2015, 51: 12533–12536
- Feng W X, Yin S Y, Pan M, et al. PMMA-copolymerized color tunable and pure white-light emitting Eu^{3+} - Tb^{3+} containing Ln-metallopolymers. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 1742–1750
- Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J Chem Phys*, 1953, 21: 836–850
- Crosby G A, Kasha M. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates. *Spectrochim Acta*, 1958, 10: 377–382
- Xu J, Gulzar A, Yang P, et al. Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: Mechanism, design and application for bioimaging. *Coord Chem Rev*, 2019, 381: 104–134
- Cui Y, Yue Y, Qian G, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem Rev*, 2012, 112: 1126–1162
- Bünzli J C G, Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 1048–1077
- Hou S L, Dong J, Tang M H, et al. Triple-interpenetrated lanthanide-organic framework as dual wave bands self-calibrated pH luminescent probe. *Anal Chem*, 2019, 91: 5455–5460

- 19 Jiao Z H, Jiang X L, Hou S L, et al. Highly sensitive and selective luminescence sensor based on two-fold interpenetrated MOFs for detecting glutamate in serum. *Inorg Chem*, 2020, 59: 2171–2177
- 20 Kang X M, Hu H S, Wu Z L, et al. An ultrastable matryoshka Hf_{13} nanocluster as a luminescent sensor for concentrated alkali and acid. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16610–16616
- 21 Jaque D, Ramirez M O, Bausá L E, et al. $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ nonlinear laser crystal. *Phys Rev B*, 2003, 68: 035118

补充材料

表S1 双稀土配合物 $\text{TVPNTB-Sm}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3$ 的制备和产率

表S2 双稀土配合物 $\text{TVPNTB-Sm}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Cl}_3$ 的制备和产率

表S3 双稀土配合物 $\text{TVPNTB-Sm}_x\text{Er}_{1-x}\text{Cl}_3$ 的制备和产率

表S4 Sm-Yb混稀土配合物中稀土离子的含量

表S5 Sm-Nd混稀土配合物中稀土离子的含量

表S6 Sm-Er混稀土配合物中稀土离子的含量

表S7 Sm-Yb混稀土配合物的发光寿命和能量传递效率数据

表S8 Sm-Nd混稀土配合物的发光寿命和能量传递效率数据

表S9 Sm-Er混稀土配合物的发光寿命数据

表S10 配合物 TVPNTB-SmCl_3 、 TVPNTB-YbCl_3 和 TVPNTB-NdCl_3 的主要键长数据

表S11 配合物 TVPNTB-SmCl_3 、 TVPNTB-YbCl_3 和 TVPNTB-NdCl_3 的晶体学数据和结构精修总表

本研究以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “双稀土配合物的多路径能量传递与近红外发光性能”

Multipath energy transfer and NIR luminescent properties of dual-lanthanide complexes

Shaoyun Yin^{1,2}, Pengyan Fu¹, Junting Mo¹ & Mei Pan^{1*}¹ School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;² Analysis and Test Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China* Corresponding author, E-mail: panm@mail.sysu.edu.cn

Near infrared (NIR)-emitting lanthanide ions, especially Sm^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+} , show special advantages in non-damage and deep-reaching biological imaging and telecommunication field. But most lanthanide ions have low luminescent efficiency in the NIR region, as a result of insufficient protection of the metal centers against non-radiative deactivation processes and/or inefficient inter- or intramolecular energy transfer. In recent years, organic ligands have been used as antennas to sensitize lanthanide ions to improve their luminescent efficiency. Because the chemical properties of lanthanide ions are very similar, mixed lanthanide complexes can be formed. At the same time, lanthanide ions have many energy levels, the energy transfer is easy to occur between different lanthanide ions. Thus, we can make use of these multipath energy transfers to obtain efficient dual/multi-lanthanide multi-component NIR luminescent materials, which can be used for the ideal multi-channel near-infrared luminescence anti-counterfeiting bar code application.

Herein, A series of NIR luminescent mono- or dual-lanthanide complexes were synthesized by TVPNTB ligand with lanthanide chloride salts. The monocrystalline structures of these rare earth complexes were obtained by X-ray single crystal diffraction. These lanthanide complexes are all hetero-isomorphic structures, crystallized in the monoclinic system and belong to $P2_1/c$ space group. The phase purity was also proved by powder X-ray diffraction (PXRD). For the series of one component lanthanide complexes, the ligand TVPNTB can transfer energy to the excited state energy level of Sm^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} , and produce NIR luminescence of the order of microsecond lifetime. Among them, the NIR luminescence studies of several lanthanide complexes such as Pr^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , and Ho^{3+} are rarely reported. The results showed that the TVPNTB ligand has good near-infrared photosensitization effects on Sm^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+} . Moreover, by comparing the energy level difference of these ions, it is found that the energy level difference of Sm^{3+} from $^4\text{G}_{5/2}$ to $^6\text{F}_{5/2}$ is close to the energy level difference of Yb^{3+} from $^2\text{F}_{5/2}$ to $^2\text{F}_{7/2}$ in the ground state, and the energy level difference of Nd^{3+} from $4\text{F}_{3/2}$ to $^4\text{I}_{11/2}$, which may lead to the cross relaxation energy transfer between rare earth ions and enhance the luminescence of Yb^{3+} and Nd^{3+} . So we prepared a series of dual-lanthanide complexes, such as $\text{TVPNTB-Sm}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3$, $\text{TVPNTB-Sm}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Cl}_3$ and $\text{TVPNTB-Sm}_x\text{Er}_{1-x}\text{Cl}_3$. Energy transfer from the antenna ligand can sensitize both NIR luminescence of the two lanthanide ions, which might serve as NIR polychromatic anti-counterfeiting luminescent barcode materials. We also investigated the energy transfer properties between the dual lanthanide ions, and confirmed that crossing relax energy transfer from Sm^{3+} to Nd^{3+} , or from Sm^{3+} to Yb^{3+} were realized. The largest energy transfer efficiency (η) reaches 39% and 36%, leading to 4 or 2 times longer of the decay lifetimes of Nd^{3+} and Yb^{3+} , respectively. Through the study of NIR luminescence performance of dual-lanthanide complexes with different proportions, it is clear that in addition to the antenna energy transfer from ligand to lanthanide ions, there is also a cross-relaxation energy transfer process from Sm^{3+} to Nd^{3+} and Sm^{3+} to Yb^{3+} , thus achieving the effective energy transfer between dual-lanthanide complexes, thus further improving the NIR luminescence life of Nd^{3+} and Yb^{3+} .

The multi-path energy transfer strategy summarized in this study not only provides a basis for the preparation of novel high-performance NIR luminescent rare earth complexes, but also provides a reference for the design and synthesis of other multifunctional composite optical materials.

dual-lanthanide complex, multi-path energy transfer, near-infrared luminescence, crossing relax

doi: [10.1360/TB-2020-0228](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0228)