

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÁT QUANG PHỨC CHẤT PICOLINAT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIỂM

Đến tòa soạn 1 - 6 - 2014

Nguyễn Thị Hiền Lan, Phạm Thị Hồng Vân

Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm- ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARATION AND LUMINESCENCE INVESTIGATION OF PICOLINATE COMPLEXES OF SOME RARE EARTH ELEMENTS

Some complexes salicylates of rare earth ions with the general formula $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Pic})_4]$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} ; Pic^- : picolinate) have been prepared. The luminescence properties of these complexes in solid state were investigated by measuring the excitation and emission spectra, the intramolecular ligand-to-rare earth energy transfer mechanisms were discussed. The emission spectra of the Nd(III) , Gd(III) complexes displayed only narrow bands arising from $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$ and $^6\text{P}_{7/2} - ^8\text{S}_{7/2}$ transition, respectively. On the other hand, the emission spectrum of the Sm (III) complex displayed four bands arising from $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{9/2}$, $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{11/2}$ transitions. The emission spectrum of the Eu (III) complex displayed five bands arising from $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ transitions.

1. MỞ ĐẦU

Trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới thì hướng nghiên cứu các vật liệu phát quang, đặc biệt là các cacboxylat kim loại có khả năng phát quang ngày càng thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước [1, 2, 3]. Thực tế, các phức chất này có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong khoa học

vật liệu để tạo ra các chất siêu dẫn, các đầu dò phát quang trong phân tích sinh học, trong khoa học môi trường, trong công nghệ sinh học tế bào và nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác [4,5]. Với mục đích hướng nghiên cứu cơ bản vào ứng dụng thực tiễn, trong công trình này chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát quang phức chất của

một số nguyên tố đất hiếm nặng với axit salixylic.

2. THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức chất picolinat đất hiếm

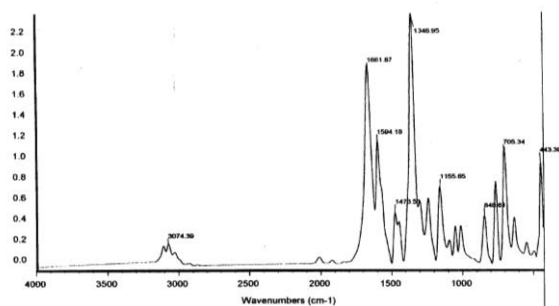
Các picolinat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo quy trình ở tài liệu [6]. Phức chất được tạo thành từ phản ứng giữa dung dịch clorua của Ln^{3+} (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) với natri picolinat. Số mol ion đất hiếm ($n_{\text{Ln}^{3+}}$) và số mol natri salixylat ($n_{\text{natri picolinat}}$) được lấy theo tỉ lệ

$n_{\text{Ln}^{3+}} : n_{\text{natri picolinat}} = 1 : 4$. Quá trình tổng hợp phức chất được thực hiện ở 60°C , $\text{pH} \approx 6$. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Sản phẩm có màu đặc trưng của ion đất hiếm. Các phức chất đã tổng hợp có công thức chung là $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Pic})_4]$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} ; Pic^- : picolinat)

2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị Arsenazo III.

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ). Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy DTG – 60H trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt



Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Pic})_4]$

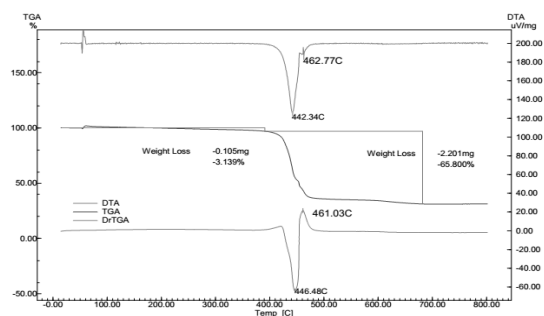
độ phòng đến 800°C với tốc độ đốt nóng $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Phổ huỳnh quang được đo trên quang phổ kế huỳnh quang Horiba iHR 550 được trang bị với cuvet thạch anh, thực hiện tại phòng quang phổ, Viện vật liệu - Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

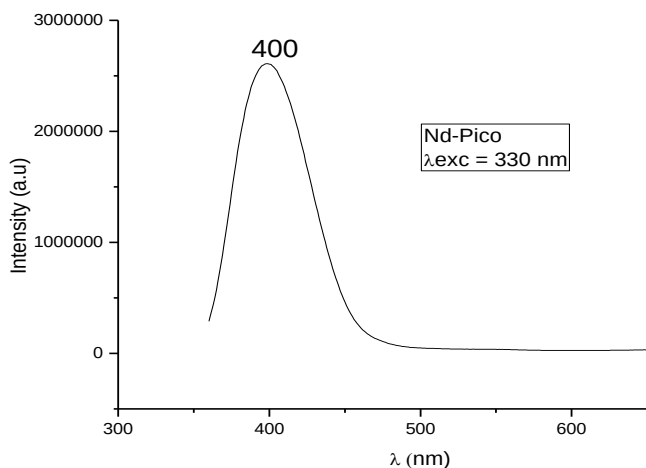
Phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị Arsenazo III được dùng để xác định hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất. Kết quả cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Pic})_4]$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} ; Pic^- : picolinat).

Độ bền nhiệt của các phức chất được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt. Phổ hấp thụ hồng ngoại được dùng để nghiên cứu sự hình thành phức chất và tính chất liên kết trong phức chất. Hình 1 và 2 là giản đồ phân tích nhiệt và phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất samari picolinat. Hình 3, 4, 5, 6 là phổ phát xạ huỳnh quang của các phức chất salixylat của Nd(III) , Sm(III) , Eu(III) , Gd(III) tương ứng.



Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Pic})_4]$

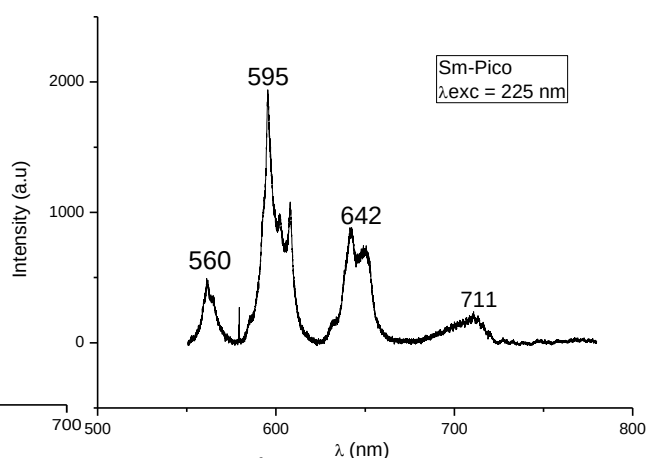
Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều không xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở dưới 433⁰C, chứng tỏ các phức chất đều khan, không chứa nước. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại. Các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt còn lại ứng với quá trình phân hủy của các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit hỗn hợp NaLnO₂.



Hình 3. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Na[Nd(Pic)₄]

Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất europi picolinat xuất hiện ở vùng từ 550 ÷ 750 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 225 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 579 nm, 591 nm, 618 nm, 656 nm và 684 nm (hình 4), trong đó cực đại phát xạ ở 656 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 591 nm và 684 nm có cường độ trung bình và tương đương nhau, còn cực đại phát xạ ở 618 có cường độ mạnh nhất. Ứng với các dải phát xạ này là sự xuất

Nghiên cứu khả năng phát quang của các phức chất thấy rằng, khi được kích thích bởi bức xạ tử ngoại ở 330 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất neodim picolinat xuất hiện ở vùng từ 350 ÷ 450 nm với một cực đại phát xạ duy nhất ở 400 nm (hình 3), cực đại này có cường độ rất mạnh với sự phát xạ ánh sáng tím. Sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ [7].



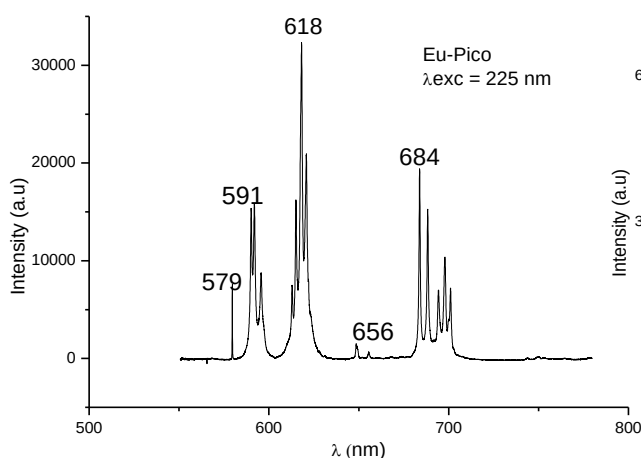
Hình 4. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Na[Sm(Pic)₄]

hiện ánh sáng rực rỡ của miền trông thấy: vùng lục (579 nm), vùng cam (591 nm; 618 nm) và vùng đỏ (656 nm; 684 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^5D_0 - ^7F_0$ (579 nm), $^5D_0 - ^7F_1$ (591 nm), $^5D_0 - ^7F_2$ (618 nm), $^5D_0 - ^7F_3$ (656 nm) $^5D_0 - ^7F_4$ (684 nm) của ion Eu³⁺ [7].

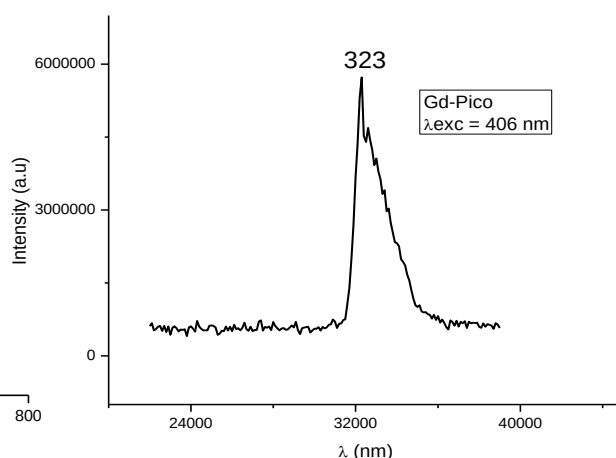
Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất europi picolinat xuất hiện ở vùng từ 550 ÷ 750 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 225 nm, phức chất này

phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 579 nm, 591 nm, 618 nm, 656 nm và 684 nm (hình 4), trong đó cực đại phát xạ ở 656 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 591 nm và 684 nm có cường độ trung bình và tương đương nhau, còn cực đại phát xạ ở 618 có cường độ mạnh nhất. Ứng với các dải phát xạ này là sự xuất

hiện ánh sáng rực rỡ của miền trông thấy: vùng lục (579 nm), vùng cam (591 nm; 618 nm) và vùng đỏ (656 nm; 684 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^5D_0 - ^7F_0$ (579 nm), $^5D_0 - ^7F_1$ (591 nm), $^5D_0 - ^7F_2$ (618 nm), $^5D_0 - ^7F_3$ (656 nm) $^5D_0 - ^7F_4$ (684 nm) của ion Eu^{3+} [7].



Hình 5. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Na[Eu(Pic)_4]$



Hình 6. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Na[Gd(Pic)_4]$

Khác với ba phức chất trên, ở phức chất gadolini picolinat, khi được bức xạ bởi ánh sáng tím ở 406 nm, phức chất này phát ra một dải phát xạ duy nhất, hẹp, sắc nét và có cường độ phát xạ rất mạnh (hình 6), phát xạ này thuộc vùng tử ngoại ở 323 nm và là huỳnh quang chuyển đổi ngược của phức chất gadolini picolinat. Sự phát xạ này phù hợp với chuyển mức năng lượng $^6P_{7/2} - ^8S_{7/2}$ của ion Gd^{3+} [7].

Như vậy, các ion Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} và Gd^{3+} đều có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích ở các vùng bước sóng tương ứng là 330 nm, 225 nm, 225 nm và 406 nm để

chuyển lên trạng thái kích thích, sau đó là các quá trình phục hồi xuống những mức năng lượng thấp hơn mang lại các quá trình phát huỳnh quang. Riêng phức chất gadolini picolinat xuất hiện huỳnh quang chuyển đổi ngược khi được kích thích ở 406 nm. Hiện tượng này có thể được lí giải do quá trình phức chất hấp thụ liên tiếp nhiều hơn một photon có năng lượng thấp hơn năng lượng mà phức chất phát xạ. Các kết quả này chứng tỏ trường phối tử picolinat đã ảnh hưởng một cách có hiệu quả khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được ba phức chất salixylat của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III).
2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại và phân tích nhiệt. Kết quả cho thấy các phức chất đều ở dạng khan, có công thức chung $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Pic})_4]$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} ; Pic^- : picolinat).
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ huỳnh quang, kết quả cho thấy các phức chất nghiên cứu đều có khả năng phát huỳnh quang khi được kích thích bởi các năng lượng phù hợp. Trong 4 phức chất, khả năng phát quang của 2 phức chất neodim picolinat và gadolini picolinat kém hơn 2 phức chất samari picolinat và europi picolinat. Phổ huỳnh quang của phức chất neodim picolinat và gadolini picolinat là tương tự nhau và chỉ xuất hiện 1 dải phát xạ ở vùng ánh sáng tím và ánh sáng tử ngoại tương ứng với 2 phức chất của Nd(III) và Gd(III). Hai phức chất picolinat của Sm(III) và Eu(III) đều có khả năng phát quang mạnh và rực rỡ. Dưới kích thích ở 225nm, phức chất samari picolinat phát huỳnh quang mạnh trong vùng từ ánh sáng lục đến ánh sáng đỏ với 4 dải phát xạ ở 560nm, 559nm, 642nm, và 771nm. Cũng dưới kích thích ở 225nm, phức chất europi picolinat phát huỳnh quang mạnh và rực rỡ với 5 dải phát xạ hẹp và sắc nét ở 579nm, 591nm, 618nm, 656nm và 684nm trong vùng ánh sáng màu lục đến ánh sáng đỏ. Khả năng phát quang của các phức chất là do

các tâm phát quang Ln^{3+} nhận được năng lượng từ nguồn kích thích thông qua ảnh hưởng rất lớn của trường phối tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, "Study of new lanthanide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of $\text{Ln}(\text{Hdipic})(\text{dipic})$ with $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$, luminescence properties of $\text{Eu}(\text{Hdipic})(\text{dipic})$ ", *Polyhedron*, Vol. 20, pp. 2385-2391, (2003).
2. Guo-Jian Duan, Ying Yang, Tong-Huan Liu, Ya-Ping Gao, "Synthesis, characterization of the luminescent lanthanide complexes with (Z)-4-(4-methoxyphenoxy)-4-oxobut-2-enoic acid", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 69, pp. 427-431, (2008).
3. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al., "Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$)", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 3529-3539, (2006).
4. Soo-Gyun Roh, Min-Kook Nah, Jae Buem Oh, et. al., "Synthesis, crystal structure and luminescence properties of a saturated dimeric Er(III)-chelated complex based on benzoate and bipyridine ligands", *Polyhedron*, Vol. 24, pp. 137-142, (2005).
5. Cunjin Xu, "Luminescent and thermal properties of Sm^{3+} complex with (xem tiếp tr.78)