发光 学 与 发 光 材 料

Intelligent Systems Engineering, Sun Yat-sen University

稀土配合物在发光领域的研究进展

方桂安\* ，刘威老师𝛙

中山大学 智能科学与技术 20354027

【摘 要】 稀土发光配合物材料基于其独特的 4f-4f 电子跃迁表现出优异的发光性能，特别是铕和铽配合物材料，发光波长在可见光区范围内，发射谱带狭窄且尖锐( 半峰宽通常小于 10 nm) ，非常适合应用于显示设备和传感装置。同时，具备温度依赖发光性能的铕和铽配合物能够实现高灵敏度、高效的温度传感过程，使其有望用于流体动力学、航空航天、环境工程、能源技术等领域温度的测量和监控。本次作业我通过查阅相关文献，总结了稀土发光配合物在发光领域的研究进展，并结合实际应用场景，对稀土发光配合物在发光领域的应用进行了探讨。

【关键词】 铕配合物，铽配合物，温度传感

# 引 言

学术界对于镧系金属元素发光性能的研究已经历了数十年。尽管如此，各国研究人员对此方面课题的研究兴趣从未衰减 [1−8] 。镧系金属元素具备 4f 电子轨道, 其电子构型多种多样, 能够提供丰富的电子能级, 因此, 三价的镧系金属离子 (Ln3+)表现出多样的光学性质。由于Ln3+ 的 4f 轨道受到满电子填充的 5s25p2 轨道外场屏蔽作用显著, 4f𝑛各能级间的跃迁受到外界环境的影响很小, 4f𝑛 各能级与基态能级之间的相对位置保持不变，因此，每个镧系金属离子都有独特的跃迁能级，其发射光谱表现出狭窄且尖锐的谱带 ( 半峰宽通常小于 10 nm) ，其发光光谱具备指纹特性。例如，稀土离子 Eu3+ 和 Tb3+ 掺杂 Cd 配位聚合物体系中 [9−10], 在 3+激发波长 𝜆ex  =310 nm 条件下, Eu3+表现出特征发射峰为: 5D0 → 7 F1(593 nm), 5D0 → 7 F2(615 nm),

5D0 → 7 F3(653 nm), 5D0 → 7 F4(703 nm), 最大发射

波长为 615 nm, 表现出红色发光现象; Tb3+ 表现出特征发射峰为: 5D4 → 7 F6(490 nm), 5D4 → 7 F5(545 nm), 5D4 → 7 F4(585 nm), 5D4 → 7 F3(622 nm), 最大

调研时间: 2022 年 6 月 1 日

报告时间: 2022 年 6 月 3 日

𝛙 指导教师

\*学号：20354027

\*E-mail：[fanggan@mail2.sysu.edu.cn](mailto:fanggan@mail2.sysu.edu.cn)

发射波长为 545 nm，表现出绿色发光现象。镧系金属离子的特征发射光谱多种多样，但其化学性质基本相似，这有利于实现在同一结构体系中，引入不同的特定镧系金属离子进行光学性能调控和研究，进一步丰富镧系金属材料的类别，提升此类材料的实际应用价值。

由于选择定则的限制, Ln3+ 的f−f 能级之间的跃迁几率较小, 表现出较低的吸光效率以及较差的发光强度, 因此需要引入能够吸收光并将能量传递给Ln3+ 的“天线分子”对其进行敏化, 提升发光性能。1942 年, Weissman [11] 首次提出利用“天线分子”敏化镧系金属离子发光“天线分子”需要具有较强的吸光能力、较宽的吸收谱带、较长的三重态激发态发光寿命, 同时其能级需要与 Ln3+ 的 4f 激发态能级相匹配, 能量才能够有效地传递给镧系金属离子。由于 Eu3+ 和Tb3+ 的最低激发态能级与基态能级之间的能量差落在可见光区, 𝑓 − 𝑓 电子跃迁能量适中, 很容易能够找到合适的“天线分子”。通常来讲, 多数有机分子可以作为“天线分子”, 例如, 𝛽-二酮 [12−13] 、芳香羧酸 [14−15] 、氮杂环及其衍生物 [16−19] 等。通过有机分子的敏化, 镧系金属配合物表现出良好的发光性能, 同时其狭窄的发射谱带不会受到激发光源强度、发光中心浓度以及光学检测器灵敏度的影响。因此, 镧系金属配合物狭窄而稳定的发射谱带适用于光学温度传感材料体系, 能够有效地提升检测的准确性和灵敏度。

能够响应外界温度变化的发光分子可以作为温度传感材料，在微电子和微流体领域内具备潜在的应用前景 [20] 。分子级光学温度传感器相比于其他电子温度传感器表现出许多优势，包括响应速度快、温度检测无接触、纳米级分辨率等 [21−25]

。近些年，分子级光学温度传感材料在生物和医学领域被应用于细胞内部成像[21−25] 。多种多样的分子级温度传感体系已经被报道，例如: 有机染料 [26−29] 、聚合物 [30−33] 、金属配合物 [34−37] 、有机

纳米粒子[38−41] 等，通常利用发光寿命、波长以及强度等物理参数的变化来响应周围环境温度的变化。相比于其他几种温度传感体系，金属配合物具备刚性的配位结构单元，热稳定性较好，有助于在较高温度下获取材料表面温度参数，这对于流体动力学、航空航天、环境工程、能源技术等领域材料表面温度的测量有至关重要的作用。目前为止，很多类型的温度传感配合物或簇合物材料被报道[34−41]，本文主要介绍镧系铕和铽金属配合物温度传感材料的研究进展，总结此类材料的制备方法、温度响应灵敏度影响因素，归纳振动弛豫、能量转移等几种响应机制。

# 发光机制和过程调控

对于分子发光材料而言，发光过程可以简单归纳为基态分子受到外界能量激发到激发态的各个振动能级，通过振动弛豫和内转换等非辐射跃迁方式到达第一激发态最低能级，最终回落到基态，产生光辐射。处于激发态的分子返回到基态的过程一般通过两种途径，分别为辐射跃迁和非辐射跃迁。辐射跃迁过程产生光学信号，通过光学检测器检测，智能光响应分子材料主要通过对光学信号转变的检测，实现对外界环境刺激情况的监测。激发态分子的辐射跃迁过程和非辐射跃迁过程处于竞争关系，非辐射跃迁过程通常由分子体系中振动弛豫[42] 、能量转移[43]、电子转移[44] 等过程导致，研究外界环境刺激对非辐射跃迁过程的影响，有助于揭示光学温度传感材料响应机制。

## 振动弛豫

振动驰豫是指处于激发态的分子与周围环境发生碰撞或与分子内某些振动相耦合，从而导致

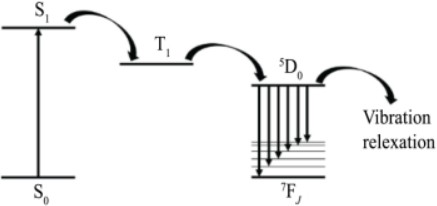


图 1 镧系金属配合物中振动弛豫能量损失过程示意图

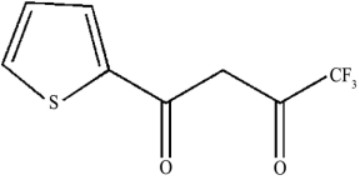


图 2 2-噻吩甲酰三氟丙酮的分子结构图

非辐射跃迁，损失激发能的过程，镧系金属配合物中振动驰豫能量损失过程如图 1 所示。1933 年首次提出利用稀土配合物材料实现温度传感性能[45], 该温度传感体系由 Eu(tta)3(tta : 2-噻吩甲酰三氟丙酮, 如图 2 所示) 和氘代 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 组成。温度响应机制是通过振动驰豫过程热猝灭 Eu3+ 激发态能级。通常, 镧系金属配合物中存在大量的 C − H 键或 O − H 键, 其倍频振动频率能量与 Eu3+ 激发态能量相近, 体系温度升高, C − H 键振动加剧, 能够促进振动弛豫过程。Eu3+ 5D0 → 7 F6 (12297 cm−1) 能够较好的匹配 C − H 的倍 频振动频率 (5𝑣 ⩽ 13000 cm−1), 促进 Eu3+ 配合物的发光量子产率衰减, 实现对环境温度变化的响应。

2018 年, Cesca 等 [46] 利用连续 Ar 激光照射有序排列的银纳米颗粒阵列, 通过激光诱导等离子体激元对其加热, 并采用 Eu(tta)3 作为温度探针对温度变化进行检测。检测过程主要是通过测量沉积在银纳米颗粒阵列上的 PMMA 薄膜中 Eu(tta)3 温度依赖的光致发光性能, 从而确定纳米颗粒阵列温度升高程度。通过此方法确定了在功率为 173 mW的 Ar 激光照射下, 纳米阵列表面最大升高温度为 19∘C 。该方法被证明是探测光诱导等离子体激元加热而引起的实际温度升高的简便而准确的方法。

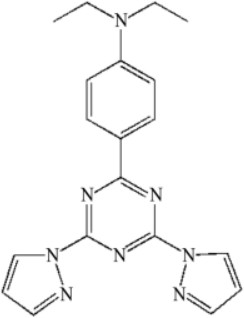


图 3 2-( 4-二乙基氨基-苯基) -4，6-双 ( 1-3，5 二甲基吡唑基) -1，3，5-三嗪的分子结构图

2008 年, Stich 等[47] 提出一种新型复合光学材料, 能够同时响应外界压力和温度刺激。双响应传感体系主要由对 O2 敏感的 Pt 卟啉配合物和对温度敏感的镧系金属配合物Eu (tta)3(dpbt)(dpbt : 2(4-二乙基氨基-苯基) −4, 6-双（1-3,5 二甲基吡唑基)

−1, 3, 5-三嗪, 如图 3 所示) 组成。将两种组分分别掺入到不同的聚合物微粒中, 控制其对不同外界刺激的响应性能, 避免相互干扰。Pt 卟啉配合物封装在聚苯乙烯-丙稀腈中, 实现 (0.05 ∼ 2.00) × 105 Pa的宽范围动态压力检测。将镧系金属配合物 Eu (tta) (dpbt) 封装在聚氯乙烯中, 降低外界氧对Eu3+发光性能的影响。由于温度传感组分镧系金属配合物 Eu(tta)3(dpbt) 的发光寿命高于压力传感组分 Pt 卟啉配合物十倍以上, 因此可以通过时间分辨荧光成像的方法将二者响应信号进行区分, 避免相互干扰。该复合材料通过结合适当的时间分辨检测技术, 能够同时监测材料表面压力 (或氧分布) 和温度。

3

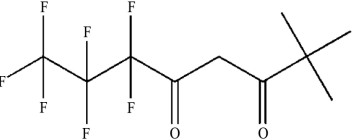
## 能量转移

通过能量转移的方式实现对外界温度响应, 主要是通过将镧系金属离子激发态能量传递给其他能量相近的激发态能级, 致使镧系金属离子发光性能发生改变。例如, Eu (fod) 3(fod ∶ 1, 1, 2, 2, 3,3 -七

氟−7, 7-二甲基−4, 6-辛二酮, 如图 4 所示）配合物体系中 [48], 检测到光还原 Eu3+ 变为 Eu2+, 证明了体系中配体到金属电荷转移 (LMCT) 过程的存在,其能量与Eu3+ 激发态能量相近。外界温度改变时, Eu3+ 激发态能级能量用于实现 LMCT 过程, Eu3+发光性能发生改变, 最终实现对环境温度变化的响应, 如图 5 所示。

1996 年, Berry 等 [49] 合成了具备温度传感性

能的 Eu( thd )3 (thd: 2, 2, 6, 6-四甲基 −3, 5-庚二酮,如图 6 所示), 热猝灭机制是随温度升高, LMCT 过程消耗 Eu3+ 激发态能级能量, 从而表现出温度依

图 4 1，1，2，2，3，3-七氟-7，7-二甲基-4，6-辛二酮的分子结构图

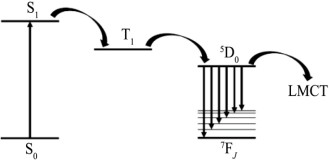


图 5 镧系金属配合物中通过 LMCT 能量损失过程示意图

赖的发光性能。1998 年, Schwendemann 等[50] 证明了氚代 𝐸𝑢( thd )3 同样具备相似的温度传感性能。 2015 年, Yanagisawa 等[51] 为了解释Eu (thd) 3

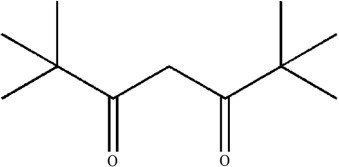
中配位几何构型与LMCT 猝灭过程之间的关系, 制

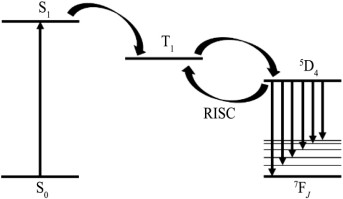
备了 3 种类型的 7 个 Eu 配合物, 它们包含 3 个 thd配体和 1 个三苯基磷氧化物配体。它们的配位几何构型取决于氧化膦配体的空间结构, 能够形成单峰八面体, 单峰三角棱镜或五角双锥三种构型。使用 TD-DFT 理论计算方法, 对 7 个配合物的温度传感特性进行分析, 证明了温度传感特性与配合物内 LMCT 过程有直接关系, LMCT 过程的活化能受到配位几何构型的直接影响。

2013 年, Räsänen 等 [52] 制备了一组芳香族 𝛽−二酮 Eu 配合物, 并对其光物理性能进行测试对比。配合物主要分为两类, 含有或不含有自由旋转氨基基团的配合物。结果表明, 配体接受能量并将能量传递给配位的Eu3+, 不具备自由旋转氨基基团的配合物中, Eu3+ 激发态能量能够反向传递给配体的三重态激发态能级, 而具备自由旋转氨基基团的配合物中, Eu3+ 激发态能量用于LMCT 过程, 实现Eu3+特征发射峰对环境温度的响应。

对于 Tb 配合物, 其激发态能级 5D4 → 7 F0

(14800 cm−1) 能量大于 Eu 配合物激发态能级 Eu3+



图 6 2，2，6，6-四甲基-3，5-庚二酮的分子结构图

5D0 → 7 F6 (12297 cm−1) 。较大的能隙能够有效地抑制C − H 键或O − H 键倍频共振匹配产生的振动弛豫能量损失。因此, Tb 配合物在较高振动频率的水介质中也能够发出明亮的光。Tb 配合物温度传感材料主要是通过能量转移猝灭过程实现的 220],这取决于 Tb3+ 激发态能级与能量受体最高能级之间的能隙大小。

2004 年, Katagiri 等[53] 成功地观测到具有ℎ𝑓𝑎 (hfa：六氟乙酰丙酮, 如图 7 所示) 配体的 Tb 配合物的温度依赖发光性能。其温度传感响应机制是利用 Tb(hfa) (H O) 中 Tb3+ 激发态能级与 hfa 的三重态激发态能级之间的能隙较小 (1700 cm−1), 在温度升高的情况下, 镧系金属离子激发态能级能量出现了反向系间窜越, 重新传回到配体三重态激发态能级, 如图 8 所示。

3 2 2

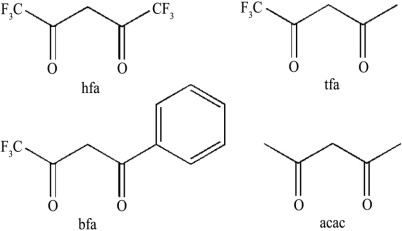


图 7 六氟乙酰丙酮、三氟乙酰丙酮、三氟苯基乙酰丙酮、乙酰丙酮的分子结构图

# 结论与展望

首先介绍了镧系金属元素的发光特点，特别是探讨了铕和铽配合物优异的发光性能适合应用于温度传感材料体系。其次，揭示了光学温度传感材料的作用机制，其本质是在环境温度改变情况下，激发态分子的辐射跃迁过程和非辐射跃迁过

图 8 镧系金属配合物中反向系间窜越 ( RISC) 能量损失过程示意图

程的竞争关系发生改变，主要是由于温度改变影响非辐射跃迁过程导致的。从振动弛豫和能量转移两类非辐射跃迁过程角度出发，对镧系铕和铽金属配合物温度传感材料响应机制进行说明。

如今，温度传感材料已经被广泛应用于各行各业，包括流体动力学、航空航天、环境工程、能源技术等领域材料表面温度的测量; 生物、医学领域的活体内温度监测以及成像技术; 海洋、地质领域的科学研究工作等。因此，对温度传感材料的灵敏度、准确性、稳定性有了更高的要求。稳定性方面一直是配合物材料的弱势，用作航空航天、能源技术领域的温敏材料通常需要在高温条件下有较好的稳定性，生物医学、地质海洋领域需要在湿润的环境下保持结构完整性，对于配合物材料而言，应选取具备更加牢固配位键的框架结构 ( 例如锆金属有机框架) 作为主体，引入铕和铽金属离子，实现稳定性的提升。同时，灵敏度也是评价智能材料性能的关键参数，通过对比具备不同响应机制的温度传感材料的结构特点，选取合适的结构体系，调节发光组分在结构组成中的比例，实现灵敏度的提升。研究人员们需要在现有研究基础上继续努力，寻求突破，早日实现镧系金属配合物温度传感材料的应用价值。

参考文献:

［1］ Binnemans K． Lanthanide-based luminescent hybrid materials ［J］． Chem． Ｒev．，2009，109( 9) : 4283．

［2］ Eliseeva S V，Bünzli J-C G． Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences ［J］． Chem． Soc． Ｒev．，2010，39( 1) : 189．

［3］ Bünzli J-C G，Eliseeva S V． Basics of Lanthanide Pho- tophysics， in Springer Series on Fluorescence: Lanthanide Luminescence: Photophysical， Analytical and Biological Aspects ［ M ］． Berlin: Springer Verlag，2011．

［4］ Vleck J H Van． The puzzle of rare-earth spectra in solids ［J］． J． Phys． Chem．，1937，41( 1) : 67．

［5］ Peijzel P S， Meijerink A， Wegh Ｒ T， Ｒeid M F， Burdick G W． A complete 4f*n* energy level diagram for all trivalent lanthanide ions ［J］． J． Solid State Chem．， 2005，178( 2) : 448．

［6］ Bünzli J-C G， Piguet C． Taking advantage of luminescent lanthanide ions ［J］． Chem． Soc． Ｒev．， 2005，34: 1048．

［7］ Liu Y S，Tu D T，Zhu H M，Chen X Y． Lanthanide- doped luminescent nanoprobes: controlled synthesis，op- tical spectroscopy，and bioapplications ［J］． Chem． Soc． Ｒev．，2014，44( 41) : 6924．

［8］ Barry D E，Caffrey D F，Gunnlaugsson T． Lanthanide- directed synthesis of luminescent self-assembly supramo- lecular structures and mechanically bonded systems from acyclic coordinating organic ligands ［J］． Chem． Soc． Ｒev．，2016，45( 11) : 3244．

［9］ Yang Y S，Wang K Z，Yan D P． Lanthanide doped co- ordination polymers with tunable afterglow based on phos- phorescence energy transfer ［J］． Chem． Commun．， 2017，53( 55) : 7752．

［10］ Yang Y S，Wang K Z，Yan D P． Smart luminescent coordination polymers toward multimode logic gates: time-resolved，tribochromic and excitation-dependent flu- orescence / phosphorescence emission ［J］． ACS Appl． Mater． Interfaces，2017，9( 20) : 17399．

［11］ Weissman S I J． Intramolecular energy transfer the fluo-

rescence of complexes of europium ［J］． Chem． Phys．， 1942，10( 4) : 214．

［12］ Li B，Li H F，Chen P，Sun W B，Wang C，Gao T，Yan P F． Insight into the roles of structures and energy levels of mono-and bis-β-diketones on sensitizing Nd ( III) NIＲ-luminescence ［J］． Dalton Trans．，2016，45 ( 28) : 11459．

［13］ Monteiro B，Outis M，Cruz H，Leal J P，Laia C A T， Pereira C C L． A thermochromic europium ( III) room temperature ionic liquid with thermally activated anion- cation interactions ［J］． Chem． Commun．， 2017， 53 ( 5) : 850．

［14］ Xu H，Fang M，Cao C S，Qiao W Z，Zhao B． Unique ( 3，4，10) -connected lanthanide-organic framework as a recyclable chemical sensor for detecting Al3+［J］． Inorg． Chem．，2016，55( 10) : 4790．

［15］ Demir S，Brune N K，Van Humbeck J F，Mason J A， Plakhova T V，Wang S，Tian G，Minasian S G，Tyliszc- zak T，Yaita T，Kobayashi T，Kalymykov S N，Shiwaku H，Shuh D K，Long J Ｒ． Extraction of lanthanide and actinide ions from aqueous mixtures using a carboxylic acid-functionalized porous aromatic framework ［J］． ACS Cent． Sci．，2016，2( 4) : 253．

［16］ Du N，Gao X，Song J，Wang Z N，Xing Y H，Bai F Y， Shi Z． Optical detection of small biomolecule thiamines at a micromolar level by highly luminescent lanthanide complexes with tridentate N-heterocyclic ligands ［J］． ＲSC Adv．，2016，6( 75) : 71012．

［17］ Meihaus K Ｒ，Minasian S G，Lukens Jr W W，Kozimor S A，Shuh D K，Tyliszczak T，Long J Ｒ． Influence of pyrazolate vs N-heterocyclic carbene ligands on the slow magnetic relaxation of homoleptic trischelate Lanthanide ( III) and Uranium ( III) complexes ［J］． J． Am． Chem． Soc．，2014，136( 16) : 6056．

［18］ 孙若愚，吕 研，张敏芝，赵国良． 稀土 2-［2-( 4-苯

甲酸甲酯) 乙烯基］-8-羟基喹啉配合物的合成、表征及荧光性质 ［J］． 中国稀土学报，2019，37( 6) : 689． Sun Ｒ Y，Lü Y，Zhang M Z，Zhao G L． Synthesis， characterization and fluorescence properties of rare earth 2-［2-( 4-methyl benzoate ) vinyl］-8-hydroxyquinoline complex ［J］． Journal of the Chinese Society of Ｒare

Earths，2019，37( 6) : 689．

［19］ 唐小勇，王淑波，矫庆泽，詹世景，乐善堂． 新型铕-钴异核配合物 Eu2 Co2［C5 H3 ( COO) 2 N］6 ( H2 O) 4的合成、结构及性质研究 ［J］． 中国稀土学报，2018， 36( 6) : 700．

Tang X Y，Wang S B，Jiao Q Z，Zhan S J，Le S T． Study on synthesis，structure and properties of new euro- pium-cobalt heteronuclear complex Eu2 Co2 ［ C5 H3 ( COO) 2 N］6( H2 O) 4［J］． Journal of the Chinese Society of Ｒare Earths，2018，36( 6) : 700．

［20］ Hasegawa Y，Kitagawa Y． Thermo-sensitive lumines- cence of lanthanide complexes， clusters， coordination polymers and metal-organic frameworks with organic pho- tosensitizers ［J］． J． Mater． Chem． C， 2019， 7 ( 25) : 7494．

［21］ Wang X D，Wolfbeis O S，Meier Ｒ J． Luminescent probes and sensors for temperature ［J］． Chem． Soc． Ｒev．，2013，42( 19) : 7834．

［22］ Cui Y J，Zhu F L，Chen B L，Qian G D． Metal- organic frameworks for luminescence thermometry ［J］． Chem． Commun．，2015，51( 35) : 7420．

［23］ Lustig W P，Mukherjee S，Ｒudd N D，Desai A V，Li J， Ghosh S K． Metal-organic frameworks: functional lumi- nescent and photonic materials for sensing applications

［J］． Chem． Soc． Ｒev．，2017，46( 11) : 3242．

［24］ Zhou H Y， Sharma M， Berezin O， Zuckerman D， Berezin M Y． Nanothermometry: from microscopy to thermal treatments ［J］． Chem． Phys． Chem．，2016，17 ( 1) : 27．

［25］ Zhong J S，Chen D Q，Peng Y Z，Lu Y D，Chen X，Li X Y， Ji Z G． A review on nanostructured glass ceramics for promising application in optical thermometry

［J］． J． Alloys Compd．，2018，763: 34．

［26］ Kim J H， Jung Y， Lee D， Jang W D． Thermoresponsive polymer and fluorescent dye hybrids for tunable multicolor emission ［J］． Adv． Mater．，2016， 28( 18) : 3499．

［27］ Ye F M，Wu C F，Jin Y H，Chan Y H，Zhang X J， Chiu D T． Ｒatiometric temperature sensing with semi- conducting polymer dots ［J］． J． Am． Chem． Soc．，2011， 133( 21) : 8146．

［28］ Ozawa A，Shimizu A，Nishiyabu Ｒ，Kubo Y． Thermo- responsive white-light emission based on tetraphenyleth- ylene- and rhodamine B-containing boronate nanoparticles ［J ］． Chem． Commun．， 2015， 51 ( 1) : 118．

［29］ Feng J，Tian K J，Hu D H，Wang S Q，Li S Y，Zeng Y，Li Y，Yang G Q． A triarylboron-based fluorescent thermometer: sensitive over a wide temperature range

［J］． Angew． Chem．，2011，123( 35) : 8222．

［30］ Wang Z，Yong T Y，Wan J S，Li Z H，Zhao H，Zhao Y B， Gan L， Yang X L， Xu H B， Zhang C． Temperature-sensitive fluorescent organic nanoparticles with aggregation-induced emission for long-term cellular tracing ［J］． ACS Appl． Mater． Interfaces， 2015， 7 ( 5) : 3420．

［31］ Liu X G，Mao D Q，Cole J M，Xu Z C． Temperature insensitive fluorescence intensity in a coumarin monomer- aggregate coupled system ［J］． Chem． Commun．，2014， 50( 66) : 9329．

［32］ Shen Y Q，Ma X P，Zhang B，Zhou Z X，Sun Q H，Jin E L，Sui M H，Tang J B，Wang J Q，Fan M H． De- gradable dual pH- and temperature ‐ responsive photo- luminescent dendrimers ［J］． Chem． Eur． J．，2011，17 ( 19) : 5326．

［33］ Aydemir M，Xu S D，Chen C G，Bryce M Ｒ，Chi Z G， Monkman A P． The photophysics of an asymmetric do- nor-acceptor-donor' TADF molecule and reinterpretation of aggregation induced TADF emission in these materials

［J］． J． Phys． Chem． C，2017，121( 33) : 17764．

［34］ Tang J H，Sun Y，Gong Z L，Li Z Y，Zhou Z X，Wang H，Li X P，Saha M L，Zhong Y W，Stang P J． Tem- perature-responsive fluorescent organoplatinum( II) met- allacycles ［J］． J． Am． Chem． Soc．， 2018， 140 ( 24) : 7723．

［35］ Tian Ｒ，Zhang S，Li M W，Zhou Y Q，Lu B，Yan D P， Wei M，Evans D G，Duan X． Localization of Au nano- clusters on layered double hydroxides nanosheets: con- finement-induced emission enhancement and temperature-responsive luminescence ［J］． Adv． Funct． Mater．，2015，25( 31) : 5006．

［36］ Lochenie C，Schötz K，Panzer F，Kurz H，Maier B，

Puchtler F，Agarwal S，Köhler A，Weber B． Spin- crossover Iron( II) coordination polymer with fluorescent properties: correlation between emission properties and spin state ［J］． J． Am． Chem． Soc．， 2018， 140 ( 2) : 700．

［37］ Borisov S M，Vasylevska A S，Krause C，Wolfbeis O S． Composite luminescent material for dual sensing of oxygen and temperature ［J］． Adv． Funct． Mater．，2006， 16( 12) : 1536．

［38］ Zhen X，Xie C，Pu K Y． Temperature-correlated after- glow of a semiconducting polymer nanococktail for imaging ‐ guided photothermal therapy ［J］． Angew． Chem．，Int． Ed．，2018，57( 15) : 3938．

［39］ Sagara Y，Kubo K，Nakamura T，Tamaoki N，Weder C． Temperature-dependent mechanochromic behavior of mechanoresponsive luminescent compounds ［J］． Chem． Mater．，2017，29( 3) : 1273．

［40］ Baleizao C，Nagl S，Schäferling M，Berberan-Santos M N，Wolfbeis O S． Dual fluorescence sensor for trace ox- ygen and temperature with unmatched range and sensitivity ［J］． Anal． Chem．，2008，80( 16) : 6449．

［41］ Zhao D，Yue D，Jiang K，Cui Y J，Zhang Q，Yang Y， Qian G D． Ｒatiometric dual-emitting MOF dye ther- mometers with a tunable operating range and sensitivity

［J］． J． Mater． Chem． C，2017，5( 7) : 1607．

［42］ Lock A，Bakker H． Temperature dependence of vibra- tional relaxation in liquid H2 O ［J］． J． Chem． Phys．， 2002，117( 4) : 1708．

［43］ Barker J Ｒ， Golden Ｒ E． Temperature-dependent energy transfer: direct experiments using azulene ［J］． J． Phys． Chem．，1984，88( 5) : 1012．

［44］ Jortner J． Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules ［J］． J． Chem． Phys．，1976，64( 12) : 4860．

［45］ Kolodner P，Tyson J A． Ｒemote thermal imaging with

0． 7 μm spatial resolution using temperature dependent fluorescent thin flims ［J］． Appl． Phys． Lett．，1983，42 ( 1) : 117．

［46］ Cesca T，Perotto G，Pellegrini G，Michieli N，Kalinic B，Mattei G． Ｒare-earth fluorescence thermometry of laser-induced plasmon heating in silver nanoparticles ar-

rays ［J］． Sci． Ｒep．，2018，8( 1) : 13811．

［47］ Stich M I J， Nagl S， Wolfbeis O S， Henne U， Schäferling M． A dual luminescent sensor material for simultaneous imaging of pressure and temperature on sur- faces ［J］． Adv． Funct． Mater．，2008，18( 9) : 1399．

［48］ Villata L S，E Wolcan，Feliz M Ｒ，Capparelli A L． Competition between intraligand triplet excited state and LMCT on the thermal quenching in β-diketonate complexes of Europium( III) ［J］． J． Phys． Chem． A， 1999，103( 29) : 5661．

［49］ Berry M T，May P S，Xu H． Temperature dependence of the Eu3+ 5 D lifetime in europium tris( 2，2，6，6-tetram- ethyl-3，5-heptanedionato) ［J］． J． Phys． Chem．，1996， 100( 22) : 9216．

0

［50］ Schwendemann T C，May P S，Berry M T，Hou Y Q， Meyers C Y． Effect of ligand deuteration on the decay of Eu3+( 5 D ) in tris( 2，2，6，6-tetramethyl-3，5-heptane- dionato) europium( III) ［J］． J． Phys． Chem． A，1998， 102( 45) : 8690．

0

［51］ Yanagisawa K，Kitagawa Y，Nakanishi T，Akama T， Kobayashi M，Seki T，Fushimi K，Ito H，Taketsugu T， Hasegawa Y． Seven-coordinate luminophores: brilliant luminescence of lanthanide complexes with C3v geomet- rical structures ［J］． Eur． J． Inorg． Chem．， 2015 ( 28) ，4769．

［52］ Ｒäsänen M，Takalo H，Ｒosenberg J，Mäkelä J，Haapa- kka K，Kankare J． Study on photophysical properties of Eu ( III ) complexes with aromatic β-diketones-role of charge transfer states in the energy migration ［J］． J． Lu- min．，2014，146: 211．

［53］ Katagiri S，Hasegawa Y，Wada Y，Yanagida S． Ther- mosensitive luminescence based on the back energy transfer in terbium( III) complexes ［J］． Chem． Lett．， 2004，33( 11) : 1438．