

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201208131

www.whxb.pku.edu.cn

基于稀土金属离子配位超分子聚合物的荧光微囊

王家锐 杨 颢 阎 云* 黄建滨*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 以基于金属配位作用的聚合物材料Eu-L₂EO₄为带负电的聚电解质, 利用静电相互作用通过层层组装的方法制备了自发光的聚合物荧光微囊. 该微囊壁孔径很小, 对小分子负载具有良好的封闭性, 且在盐浓度高达500 mmol·L⁻¹时依然稳定, 表现出良好的耐盐性质. 以Eu³⁺-Tb³⁺混合离子取代Eu³⁺, 可以制备多色荧光微囊.

关键词: 层层组装; 荧光微囊; 金属配位聚合物超分子
中图分类号: O648

Fluorescent Microcapsules Based on Coordination Supramolecular Polymers of Rare Earth Metal Ions

WANG Jia-Rui YANG Yang YAN Yun* HUANG Jian-Bin*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Fluorescent microcapsules based on coordination supramolecular polymers of rare earth metal ions were prepared *via* a layer-by-layer technique that used electrostatic interaction. The holes in the capsule walls were very small, which reduced leakage of small molecular payloads. The capsules remained intact at salt concentrations as high as 500 mmol·L⁻¹, which shows they have potential in practical applications. Multicolored capsules were obtained simply using a mixture of terbium and europium ions.

Key Words: Layer-by-layer assembly; Fluorescent capsule; Metallic coordination supramolecular polymer

1 引言

将金属元素引入聚合物材料是目前高分子材料领域最引人关注的焦点之一, 这是由于金属元素能够赋予聚合物特殊的光学、电学和磁学等优异的性能.¹ 毋庸置疑, 这些传统聚合物未曾有过的性能在不远的未来将为医药化学、生物医学工程、分子影像学、微介观有机-无机杂化材料等领域的研究与应用带来重大的突破.^{2,3}

从金属配位聚合物构建的角度来看, 目前有两种常见的方式将金属元素引入聚合物中. 一是通过有机合成, 将金属元素通过共价键与其他元素相连.¹ 这种合成方法过程复杂, 仅对部分金属元素可行, 因此难以获得多样性的聚合物结构. 最近, 国际上又发展出一种通过金属离子和多头配体的配位作用形成金属配位超分子聚合物的方法.⁴⁻⁶ 这一方法只需设计合成小分子多头配体, 将所得配体与

Received: July 20, 2012; Revised: August 7, 2012; Published on Web: August 13, 2012.

*Corresponding authors. YAN Yun, Email: yunyan@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62765058. HUANG Jian-Bin, Email: jbhuan@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62753557.

The project was supported by the President Foundation of Peking University and National Natural Science Foundation of China (20903005, 21173011, 51121091, 21073006).

北京大学校长基金及国家自然科学基金(20903005, 21173011, 51121091, 21073006)资助项目

金属离子在溶液中混合即可得到结构各异的超分子聚合物结构. 这种方法不但化学上简单易行, 且由于配体结构具有多种选择性, 可以将大部分金属离子引入超分子聚合物. 我们最近的研究表明, 在使用双白屈草酸配体时, 几乎所有的过渡金属离子都可以用来构筑金属配位超分子聚合物.⁷ 这无疑为深入发展具有特定功能的先进材料研究提供了便利条件. 本研究以稀土金属离子铕和铽为例, 介绍金属配位超分子聚合物在发光微胶囊制备中的应用.

之所以选择发光微囊为研究对象, 是由于中空微胶囊作为载体在药物输送、生物医学材料等方面有着广泛的应用.⁸⁻¹⁰ 可以预期, 若以含铕或铽的配位超分子聚合物制备中空微胶囊, 就可以利用这些稀土金属的发光特性获得自发光的胶囊, 从而在无外加荧光标记的情况下对药物在体内的分布及输运实现荧光监测. 在本研究中, 我们使用的双白屈草酸配体 L_2EO_4 (图 1(a)) 与稀土金属离子配位后, 每个配位中心携带 3 个单位负电荷 (图 1(b)),¹¹ 因此可以通过与带正电的聚电解质层层组装的方法修饰到碳酸锰微球(模板)的表面. 去除模板后, 即可得到自发光的微囊结构. 我们的研究表明, 只需要改变与配体形成配位超分子的金属离子的种类或混合金属离子的比例, 即可以实现不同颜色荧光微囊的制备.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚丙烯胺盐酸盐(PAH)、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、荧光标记的葡聚糖 TRITC-dextran (分子量分别为 4000、15500、60000) 为 Alfa Aesar 产品; 双白屈草酸配体 L_2EO_4 (结构式如图 1a) 参照文献¹² 方法合成.

六水合硝酸铕、一水合硫酸锰、碳酸氢铵、氯化钠、盐酸、乙醇均为北京化学试剂厂分析纯试剂. 实验用水均为 Milli-Q 处理的高纯水.

紫外光谱在 Lambda 35 PE 紫外-可见光谱仪上完成; 荧光光谱的测量使用日本日立公司的 F-4500 荧光光谱仪; 由日立公司的 F920 稳态瞬态荧光光谱仪测得荧光寿命; 胶囊的 zeta 电势使用美国布鲁克海文公司的 Zeta PALS Zeta 电位仪测定; 胶囊的形貌分别用日立 S-4800 冷场发射扫描电镜及 JEM-100CX II 透射电镜观察. 胶囊的通透性测量是将胶囊悬浮于荧光标记的葡聚糖 TRITC-dextran 溶液中的微囊置于德国 Leica TCS SP2 型激光共聚焦荧光

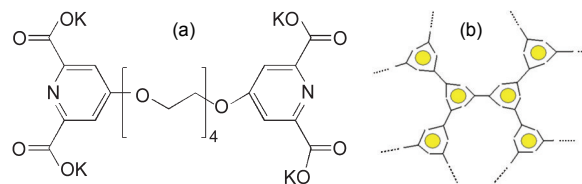


图 1 (a) 配体 L_2EO_4 的结构和 (b) Eu^{3+} - L_2EO_4 配位超分子聚合物结构示意图

Fig.1 (a) Structure of the ligand L_2EO_4 ; (b) structure schematic of Eu^{3+} - L_2EO_4 coordination supramolecular polymers

The ● represents europium ions and — represents the ligand L_2EO_4 .

显微镜(CSLM)下, 观察荧光染料在胶囊内外的分布情况.

2.2 金属配位超分子聚合物的制备

对于 Eu - L_2EO_4 配位体系, 分别将含有 $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 的硝酸铕的水溶液与含有 $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 的 L_2EO_4 溶液按照摩尔比 2:3 混合, 使铕离子的浓度为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 同法得到 Tb - L_2EO_4 配位体系. 对于 Eu - Tb - L_2EO_4 配位体系, 在金属离子总浓度与配体摩尔浓度比例为 2:3 的前提下, 将硝酸铕与硝酸铽按不同比例混合, 加入 L_2EO_4 溶液中即得.

2.3 碳酸锰微球的制备

参照文献¹³ 方法, 将 0.270 g 一水合硫酸锰配成 100 mL 的溶液 ($16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 加入 2 mL 乙醇. 将 1.265 g 碳酸氢铵配成 100 mL 溶液 ($160 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 在剧烈搅拌下, 将硫酸锰溶液快速加入碳酸氢铵溶液中, 溶液逐渐变为白色混浊. 室温下, 搅拌反应 6 h . 得到的溶液离心 ($10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min), 水洗重复三次. 得到白色固体, 加入 4 mL 水, 摇匀待用.

2.4 层层组装法制备中空胶囊

以可被稀盐酸溶解的碳酸锰微球状胶体颗粒为模板, 采用层层组装技术交替吸附带正、负电的聚电解质. 当组装到所需层数后, 将作为模板的胶体粒子去除, 得到层层组装的中空聚电解质微胶囊. 其过程如图 2 所示.

具体实验步骤如下: 取 2 mL $MnCO_3$ 悬浊液, 在 $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min , 除去上清液. 向沉淀中加入 0.8 mL $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PSS 溶液, 搅拌 15 min , 在 $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min , 除去上清液. 加入高纯水, 搅拌水洗, 同法离心. 水洗过程重复三次. 取最后一次水洗分散液 0.5 mL 测量 zeta 电势, 验证包覆成功后, 向水洗离心后的沉淀中加入 0.8 mL 的 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PAH 溶液, 其中 NaCl 浓度为 $500 \text{ mmol} \cdot$

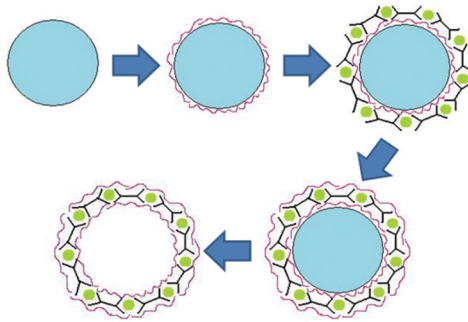


图2 层层组装过程示意图

Fig.2 Procedure schematic of the layer-by-layer assembly

L^{-1} . 下文所采用的所有组装液均含有 $500 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ NaCl. 如上水洗三次后, 向离心所得沉淀中加入 0.8 mL 的 $L_2EO_4-Eu^{3+}$ 溶液. 此后, 在碳酸锰微球表面按如上方法交替吸附 PAH 和 $L_2EO_4-Eu^{3+}$, 上述操作循环, 但此后聚电解质溶液交替使用 PAH 和金属配位超分子体系, 得到 $MnCO_3@PSS/(PAH/L_2EO_4-Eu)/PAH$ 的层层组装结构. 向包覆完成的微球分散液中逐滴加入 $10 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 的 HCl, 并同时用 pH 试纸控

制 pH 值在 6-7 之间, 至液体完全澄清为止. 水洗三次, 得到中空微囊悬浮液待用.

3 结果与讨论

3.1 碳酸锰微球表面的层层组装

新鲜制备的碳酸锰微球直径约为 $2 \mu\text{m}$ (图 3a), 与文献¹⁴结果一致. 扫描电镜(SEM)照片显示, 未包覆的碳酸锰微球表面非常粗糙, 有利于高分子在表面的吸附. 在包覆 8 对 $Eu-L_2EO_4/PAH$ 后, 微球仍然保持圆球状形貌(图 3b), 但 SEM 结果表明, 微球表面变得非常光滑, 说明 $Eu-L_2EO_4/PAH$ 聚电解质对已经成功包覆到微球表面. 这一包覆过程可通过碳酸锰微球表面 ζ 电势和荧光的变化得以进一步证明. 新制备的碳酸锰微球表面略带负电, 其 ζ 电势约为 -13 mV , 如图 4a 所示. 由于表面电势低于 -20 mV 时, 胶体粒子容易发生聚沉, 我们在此微球悬浮体系中首先加入定量的带负电的高分子 PSS, 通过其在微球表面的物理吸附提高碳酸锰微球的表面电荷密度.

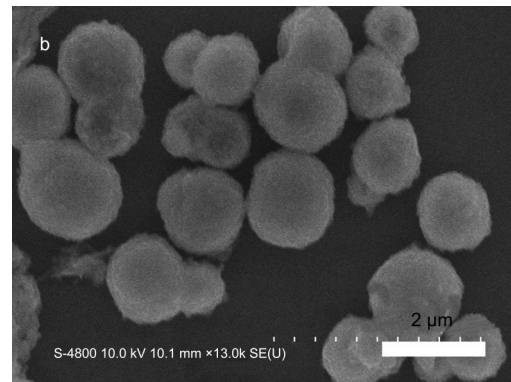
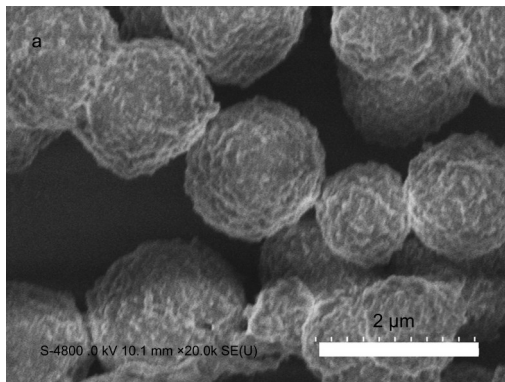


图3 组装 8 对 $(Eu-L_2EO_4/PAH)$ 前(a)后(b) $MnCO_3$ 微球的 SEM 照片

Fig.3 Scanning electron microscopy (SEM) images of $MnCO_3$ micro-spheres before (a) and after (b) layer-by-layer assembly of 8 pairs of $(Eu-L_2EO_4/PAH)$

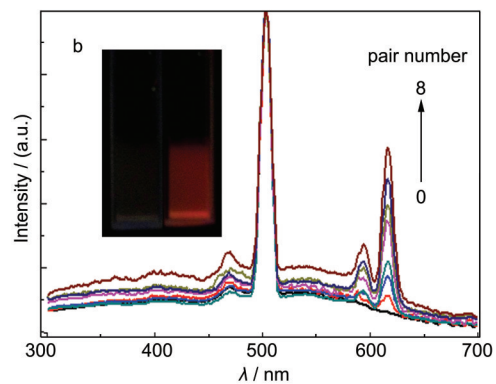
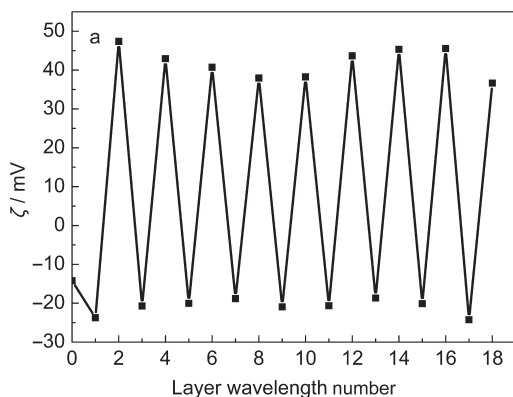


图4 组装过程中 zeta 电势(a)与荧光强度(b)变化

Fig.4 Variation of zeta potentials (a) and fluorescence intensity (b) during the process of assembly

The inset in Fig.4b is the photos of 8 pairs modified $MnCO_3$ microspheres under 254 nm UV irradiation.

这一方面防止微球聚结,另一方面也能保证在微球表面吸附较多的带正电的PAH,以利于在此正电荷密度较高表面组装带负电的金属配位超分子.由于微球表面非常粗糙,尽管其表面的负电荷与带负电的聚电解质有排斥作用,PSS仍然能够吸附到碳酸锰微球表面.由图4a可见,在包覆一层PSS后,微球表面的 ζ 电势变为 -24 mV;而吸附一层PAH后,电荷发生反转,微球表面的 ζ 电势升至 48 mV.此后,交替吸附Eu-L₂EO₄与PAH,体系的 ζ 电势也发生正负交替的变化,说明Eu-L₂EO₄逐层组装到了微球表面.

Eu-L₂EO₄在微球表面的成功包覆也赋予了体系荧光性质.未包覆前,碳酸锰微球无明显荧光发射,只在 500 nm处出现激发波长(250 nm)的倍频峰(图4b).倍频峰的产生源于碳酸锰内核的强散射性.在以光栅为分光器件的F-4500荧光光谱仪测量微球的荧光发射时,从光源发出的 250 nm的激发光一部分被散射到发射光一侧的分光体系中,在发射光谱扫描到 500 nm时,此波长正好为激发光的二级光.因为二级光的散射较强,所以会在 500 nm呈现较强的荧光峰,即倍频峰.而在包覆Eu-L₂EO₄之后,除了观察到激发波长的倍频峰,在 616 nm处还出现了铕的特征荧光发射.随着包覆层数的增加,该处的荧光发射也逐渐增强,说明Eu-L₂EO₄的量随组装层数的增加而增加.在图4b中我们给出了组装了8对Eu-L₂EO₄/PAH后体系在 254 nm紫外灯照射下的红色荧光照片.但是,图4b所示的荧光强度并不是随着层数线性增加.这是由于每次包覆之后,分散液中微粒浓度很难精确控制的缘故.此外由于层层组装方法所带来的误差,每层组装的聚合物的量并不能保证完全一致,这一点与 ζ 电势图中电势翻转却不重合于特定值相一致.

将铕的配位化合物组装到微囊表面以获得自发光微囊的工作在文献中也见诸报导,¹⁵但我们的工作与以往的工作一个重要的不同是层层组装不仅仅利用了溶液中铕的配位化合物的荧光,还通过层层组装提高了铕的荧光强度.在我们以前的工作中,曾经详细讨论过Eu-L₂EO₄体系在低浓度下并不形成聚合物结构,而是形成分子量很小的寡聚物.¹¹而在发生层层组装时,Eu-L₂EO₄的局部浓度大大提高,促使其转化成高分子结构,从而导致微球表面电荷发生反转.否则,若Eu-L₂EO₄保持小分子状态,则很容易使带正电的表面发生电荷中和,难以实现电荷反转,就不能进一步与PAH层层交替组装到微

球表面.Eu-L₂EO₄聚合度的变化可由其荧光寿命测量看出.在未组装之前,Eu-L₂EO₄溶液中存在 $\tau_1=519$ μ s与 $\tau_2=1238$ μ s两种荧光寿命,说明溶液中的铕离子存在于两种环境中.¹⁶由于 f 层完全被水充满的铕离子的荧光寿命为 240 μ s,^{17,18}可以推知,此处寿命为 519 μ s的铕的配位程度很低;而寿命为 1238 μ s的铕则处于高配位的环境中.荧光强度 $I(t)$ 的双寿命衰减可用如下方程表示:¹⁶

$$I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}$$

其中, τ_i 为 i 组分的荧光寿命, t 为测量时间.由指前因子 I_i 可得到两种寿命成分的含量:¹⁶

$$\alpha_i = \frac{I_i}{I_1 + I_2}$$

由上式可得,未包覆前Eu-L₂EO₄水溶液中处于低配位与高配位环境中铕的摩尔含量分别为 41% 与 59% .大量的铕离子处于低配位环境中,说明溶液中铕与配体形成很多以铕为末端的寡聚物;位于末端的铕的含量约占其总量的 41% .而当组装到微球表面后,体系中长寿命的物种含量提高到 92% ,说明由于在带反电荷的PAH表面局部浓度的提高,寡聚的Eu-L₂EO₄转化成高聚物,使得处于末端的铕离子数目大大下降.

3.2 微囊的表征

以稀盐酸溶去碳酸锰内核后,得到的中空微囊如图5a所示.透射电镜(TEM)照片表明,与除核前相比,微囊的电子密度显著降低,并且出现皱褶,说明微囊结构具有柔性.SEM照片(图5b)更加清晰地反映出微囊的褶皱与坍塌特点,且可看到坍塌的微囊光滑连续,没有发生脆性断裂,说明成功得到了中空胶囊结构.

为了进一步检验微囊的完整性,我们将得到的微囊置于荧光标记的葡聚糖 TRITC-dextran 溶液中,在激光共聚焦显微镜下观察不同分子量的染料向微囊内扩散的情况.我们使用的葡聚糖的分子量分别为 4×10^3 , 15.5×10^3 及 60×10^3 ,由动态光散射测得其对应的流体力学半径分别为 2 、 7 及 10 nm.图5c结果表明,微囊壁对半径最小的葡聚糖也没有通透性,说明微囊在经过除核后的确保持了完整性,囊壁上的孔道直径很小,仅限于小分子及粒子通过,能够用作药物包藏的载体.此外,除去碳酸锰内核后,可观察到荧光发射不变,但是倍频峰消失,如图5d所示,说明导致光无法透过而发生大量散射的碳酸锰内核已经除去;荧光发射不变说明在除核过

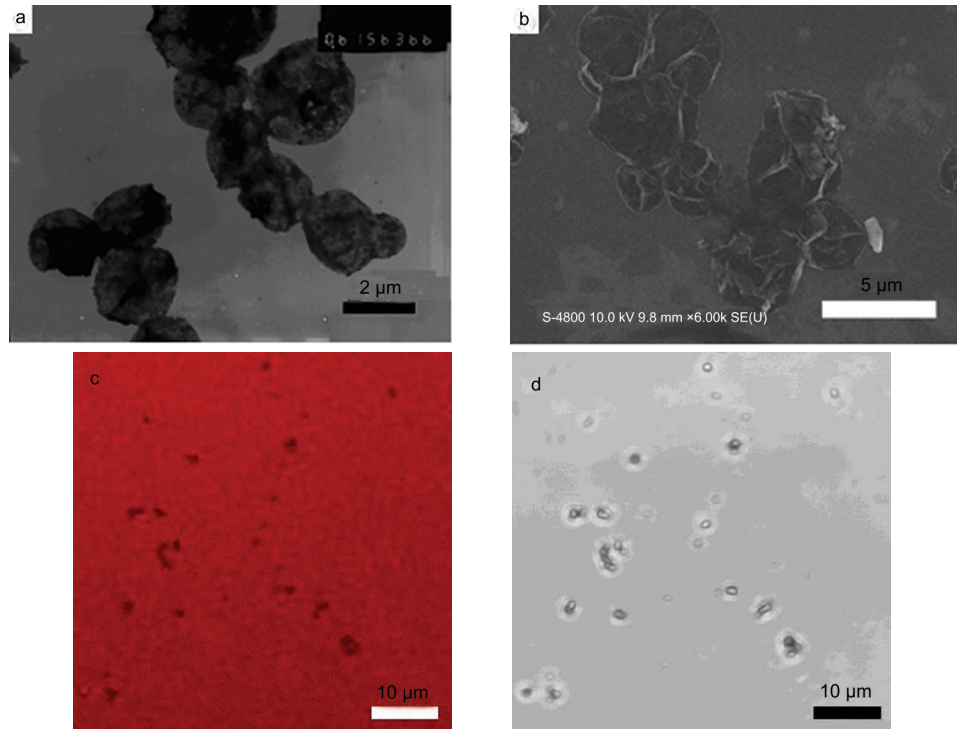


图5 微囊的TEM (a)、SEM (b)照片以及在分子量为4000的葡聚糖中的CLSM照片(c)

Fig.5 Transmission electron microscopy (TEM) (a), SEM (b) images of the microcapsules and the CLSM (c) images of the capsules in the solutions of TRITC-dextran with a molecular mass of 4000

(d) is the phase contrast image of (c). CLSM: confocal laser scanning microscopy

程中, $\text{Eu-L}_2\text{EO}_4$ 的配位结构得到了保持, 所以微囊壁仍然具有荧光性质。

如此制备的微囊不但具有非常好的密闭性, 也具有非常好的耐盐性. 如图6a所示, 我们将制备的微囊置于不同浓度的NaCl溶液中进行检测, 发现其荧光强度在盐浓度高达 $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时几乎不变, 说明此微囊体系有极高的耐盐性, 在 $150 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 生理盐浓度下结构能够保持完整. 这可能是由于稀土离子与配体形成的网状结构容易与PAH形成交

错的结, 从而在微囊中产生缠结, 增强了微囊的稳定性. 这种缠结也可以用来解释包覆以后, 原本粗糙的碳酸锰微球表面变得非常光滑, 因为缠结的高分子膜形成连续的结构, 遮蔽了微球表面的细节. 这种缠结的结构也使得微囊壁更为致密, 有较好的密闭性. 众所周知, 尽管层层组装是制备微囊的一种简便方法, 但有两个缺点制约着其进一步发展: 一是通透性太高以至于很难包封低分子量药物; 二是在生理盐浓度下容易因静电屏蔽而解体.

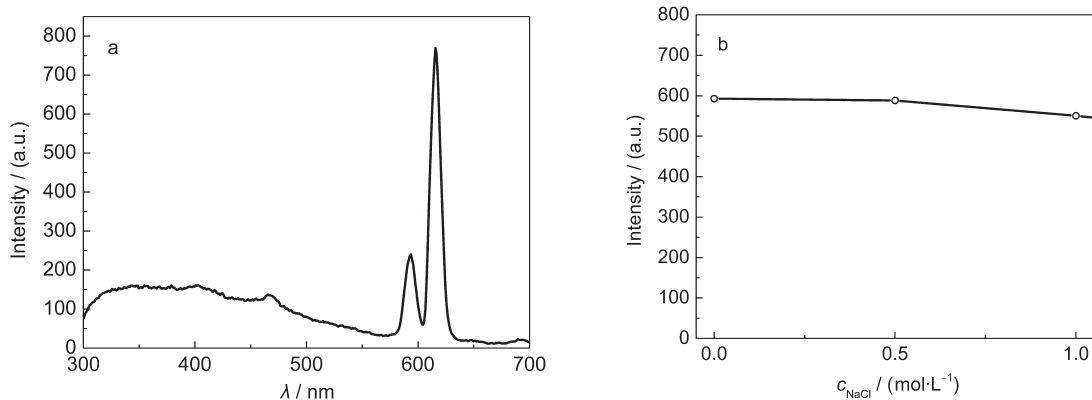


图6 微囊的荧光发射光谱(a)以及荧光强度随NaCl浓度的变化(b)

Fig.6 Fluorescent emission spectrum of the microcapsules (a) and the change of the fluorescence intensity with NaCl concentrations (b)

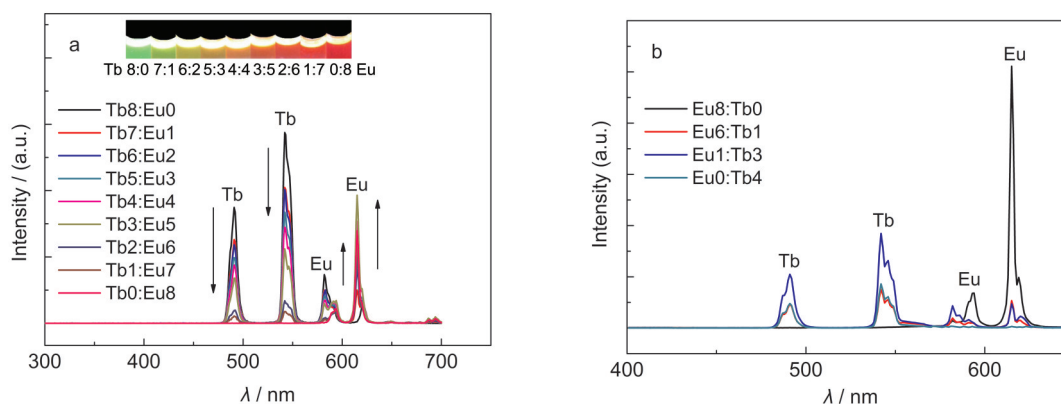


图7 Eu-Tb-L₂EO₄水溶液(a)及其在微囊(b)中的荧光发射光谱

Fig.7 Fluorescence emission spectra of Eu-Tb-L₂EO₄ in aqueous solution (a) and in microcapsules (b)

The total concentration of Tb³⁺ and Eu³⁺ is 6.67 mmol·L⁻¹, whereas that for L₂EO₄ is 10 mmol·L⁻¹. The inset photo in (a) demonstrates the emission at various Eu:Tb molar ratios for their coordination complex with L₂EO₄ in water.

为了克服这两个困难, Caruso 等¹⁹对聚电解质结构进行修饰, 发展了点击化学方法, 使得层层组装后的聚电解质薄膜因为发生化学交联而提高稳定性. 而我们的结果表明, 使用网状的金属配位超分子作为带负电的聚电解质, 则可以在不用额外进行化学交联的情况下就可以获得稳定、密闭的微囊.

3.3 多色荧光微囊的制备

由于L₂EO₄可以与多种金属离子形成配位超分子聚合物, 我们可以通过用不同金属离子的混合溶液取代单一金属离子溶液的方法得到融合不同金属离子性质的微囊. 例如, 在本文工作中, 当使用铽离子代替铕离子时, 预计可以得到绿色荧光微囊; 而调整溶液中铕离子与铽离子的摩尔比, 可以得到多色荧光微囊. 我们首先检验了在溶液中固定配体和金属离子的摩尔比为3:2, 铕与铽的比例变化时配位体系的发光情况. 随着Tb的比例下降而Eu的比例上升, Tb的特征发射峰降低, Eu的特征发射峰增高(图7a). 与之对应的是, 混合体系的发光在绿色与红色之间过渡, 如图7a中照片所示. 而当以铕铽混合体系取代单一的铕体系制备微囊时, 得到的微囊中出现了铽的特征荧光发射, 如图7b所示. 由图中可以看到, 随着微囊中Eu的含量上升, Tb的含量下降. 这与混合溶液系列的结果是完全一致的. 因此可以证明, 通过调节微囊中不同种稀土金属离子的比例, 可以制备具有不同荧光色彩的微囊. 可以相信的是, 这样的方法在药物输送的光学监测等领域将有广泛应用前景.

4 结论

基于稀土离子与双头配体形成的金属配位超分子聚合物的微囊的确具有自发光性质, 且由于形成的网状金属配位超分子聚合物结构在囊壁形成交联结构, 导致囊壁非常致密. 这不仅对小分子药物具有很好的封装性, 也使得微囊具有极高的耐盐性, 为该体系的实际应用奠定了基础.

References

- (1) Manners, I. *Science* **2001**, *294*, 1664. doi: 10.1126/science.1066321
- (2) Takae, S.; Miyata, K.; Oba, M.; Nishiyama, N.; Itaka, K.; Yamasaki, Y.; Koyama, H.; Kataoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6001. doi: 10.1021/ja800336v
- (3) Berret, J. F.; Schonbeck, N.; Gazeau, F.; Kharrat, D. E.; Sandre, O.; Vacher, A.; Airiau, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1755. doi: 10.1021/ja0562999
- (4) Schubert, U. S.; Newkome, G. R.; Manners, I. *Metal-Containing and Metallo-Supramolecular Polymers and Materials*, Vol. 928; ACS: Washington DC, 2006.
- (5) Burnworth, M.; Knapp, D.; Rowan, S. J.; Weder, C. *J. Inorg. Org. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 97.
- (6) Kurth, D. G.; Higuchi, M. *Soft Matter* **2006**, *2*, 915. doi: 10.1039/b607485e
- (7) Yan, Y.; Huang, J. B. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1072. doi: 10.1016/j.ccr.2009.12.024
- (8) Caruso, F.; Schuler, C.; Kurth, D. G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3394. doi: 10.1021/cm9911058
- (9) Schutte, M.; Kurth, D. G.; Linford, M. R.; Colfen, H.; Mohwald, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1998**, *37*, 2891. doi: 10.1002/(ISSN)1521-3773
- (10) Song, W. X.; He, Q.; Mohwald, H.; Yang, Y.; Li, J. B. *J. Controlled. Release* **2009**, *139*, 160. doi: 10.1016/j.jconrel.2009.06.010

- (11) Yang, L.; Ding, Y.; Yang, Y.; Yan, Y.; Huang, J. B.; de Keizer, A.; Cohen Stuart, M. A. *Soft Matter* **2011**, *7*, 2720.
- (12) Vermonden, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 735.
- (13) Antipov, A. A.; Shchukin, D.; Fedutik, Y.; Petrov, A. I.; Sukhorukov, G. B.; Mohwald, H. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, *224*, 175. doi: 10.1016/S0927-7757(03)00195-X
- (14) Gao, L.; Fei, J. B.; Zhao, J.; Cui, W.; Cui, Y.; Li, J. B. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3185. doi: 10.1002/chem.v18.11
- (15) Cui, J. W.; Zhang, R. J.; Lin, Z. G.; Li, L.; Jin, W. R. *Dalton Trans.* **2008**, *7*, 895.
- (16) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: Berlin, 2006; pp 101–103.
- (17) Nogami, M.; Abe, Y. J. *Non-Cryst. Solids* **1996**, *197*, 73. doi: 10.1016/0022-3093(95)00621-4
- (18) Capobianco, J. A.; Proulx, P. P.; Bettinelli, M.; Negrisolo, F. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 5936. doi: 10.1103/PhysRevB.42.5936
- (19) Kamphuis, M. M. J.; Johnston, A. P. R.; Such, G. K.; Dam, H. H.; Evans, R. A.; Scott, A. M.; Nice, E. C.; Heath, J. K.; Caruso, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15881. doi: 10.1021/ja106405c