

# 7-羟基-4-三氟甲基香豆素在介孔 $\text{AlPO}_4$ 玻璃中发光性质

李日红 范有余 范金太 张 龙

(中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料与技术重点实验室, 上海 201800)

**摘要** 运用新型溶胶凝胶法首先制备介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃, 然后通过浸渍法将 7-羟基-4-三氟甲基香豆素染料(7-香豆素)镶嵌入该玻璃中. 通过激发光谱和荧光光谱研究了 7-香豆素染料镶嵌浓度以及  $\text{AlPO}_4$  玻璃介孔孔径对光学性质和染料分子的形态的影响. 激发光谱表明, 7-香豆素单体分子在介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃中的激发带主要在 372 nm 处. 随着染料浓度从  $1 \times 10^{-6}$  mol/L 增加到  $1 \times 10^{-2}$  mol/L, 激发峰逐渐蓝移至 362 nm 处, 说明染料分子在介孔玻璃中逐渐聚集成 H-二聚体. 荧光光谱结果表明, 随着染料浓度从  $1 \times 10^{-6}$  mol/L 增加到  $1 \times 10^{-2}$  mol/L, 其主要荧光峰从 421 nm 红移到 435 nm. 通过镶嵌浓度  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时两种介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃的发射光谱和激发光谱可以表明, 孔径为 3.52 nm 的介孔玻璃的主要发射峰为 428 nm, 激发峰为 370 nm, 而孔径为 6.74 nm 的介孔玻璃发射峰相对红移至 433 nm, 激发峰蓝移至 365 nm, 说明较小孔径的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃抑制染料的聚集效应更好, 有利于高浓度染料的镶嵌.

**关键词** 光学材料; 介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃; 7-羟基-4-三氟甲基香豆素; 光学性质

**中图分类号** O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0116001

## Fluorescent Properties of 7-Hydroxy-4-Trifluoromethylcoumarin Incorporated in Mesoporous $\text{AlPO}_4$ Glass

Li Rihong Fan Youyu Fan Jintai Zhang Long

(Key laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** 7-hydroxy-4-trifluoromethylcoumarin (7-coumarin) incorporated in mesoporous  $\text{AlPO}_4$  glass is prepared with dipping method. The effects of 7-Coumarin concentration and pore size of  $\text{AlPO}_4$  glass on the optical properties and molecular formation of 7-Coumarin are studied by excitation spectra and emission spectra. The main excitation band placed at 372 nm is ascribed to monomeric 7-Coumarin in excitation spectra, and the blue shift of main excitation band is due to the aggregating of fluorescent dimers in the mesoporous glass as 7-Coumarin concentration increases from  $1 \times 10^{-6}$  mol/L to  $1 \times 10^{-2}$  mol/L. Red shift of emission band from 421 nm to 435 nm is observed in emission spectra as 7-Coumarin concentration increases from  $1 \times 10^{-6}$  mol/L to  $1 \times 10^{-2}$  mol/L. The emission spectra and excitation spectra of two different mesoporous  $\text{AlPO}_4$  glass with the loading dyes concentration  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L are studied to investigate the effects of pore size on the optical properties. The blue shift of excitation band from 370 nm to 365 nm, as well as red shift of emission band from 428 nm to 433 nm are observed as the pore diameter of the  $\text{AlPO}_4$  glass increased from 3.52 nm to 6.74 nm, which reveals less aggregates as H-dimers in the  $\text{AlPO}_4$  mesoporous glass with smaller pore diameter and that can benefit for loading the dyes in high concentration.

**Key words** optical materials; mesoporous  $\text{AlPO}_4$  glass; 7-hydroxy-4-trifluoromethyl coumarin; optical properties

**OCIS codes** 160.2540; 160.6060; 160.4760

收稿日期: 2010-04-26; 收到修改稿日期: 2010-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(50802103)资助课题。

作者简介: 李日红(1982—), 男, 助理研究员, 从事溶胶凝胶光功能材料合成应用方面的研究。

E-mail: lirihong@siom.ac.cn

# 1 引 言

近年来,由于功能型有机染料在无机材料中显示高稳定性和特殊的光学性质,广泛地应用在传感器<sup>[1]</sup>,染料电池<sup>[2]</sup>以及固体染料激光器的增益介质<sup>[3~7]</sup>等光电子领域。固体染料激光器因其无毒,无溶剂,易操作,轻便等优势,将逐渐取代目前的液体染料激光器。常用的固体染料载体有聚合物<sup>[8~10]</sup>,多孔硅玻璃<sup>[5]</sup>,分子筛<sup>[11]</sup>以及凝胶<sup>[12~14]</sup>等,这些基体材料中染料很容易聚集,染料的发光效率不高。为了实现高效率发光和均匀的光学性质,把染料镶嵌入热稳定性好且具有高比表面积的介孔材料是理想的潜在载体。很多研究已经聚集在非硅的多孔材料,期待通过扩大孔径分布,增强材料的热稳定性和透过率来优化染料发光。

相比多孔硅玻璃,AlPO<sub>4</sub>介孔材料具备更优秀的热稳定性,相似的网络结构,均匀的孔径分布和优秀的透过率,广泛地运用在催化剂,催化剂载体,分子筛以及激光和光电子领域<sup>[15~17]</sup>。近几年相当多的研究报道运用溶胶凝胶方法合成介孔AlPO<sub>4</sub>材料或者分子筛,研究镶嵌激光染料<sup>[15,16]</sup>,由于其介孔结构对染料分子起到隔离作用,更重要的是,其玻

表 1 介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃的多孔性质

Table 1 Porous properties of mesoporous AlPO<sub>4</sub> glass

AlPO <sub>4</sub> glass	Specific surface area /(m <sup>2</sup> /g)	Pore volume /(cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore diameter /nm
Glass-1	464±5	0.70±0.05	3.52±0.1
Glass-2	119±5	0.42±0.05	6.74±0.1

其次,选择比表面积比较高的玻璃(Glass-1)系统研究浸渍染料浓度的影响,称取制备好的玻璃(Glass-1)样品 0.2 g,浸渍在不同浓度的 7-香豆素乙醇溶液中 24 h,然后取出玻璃样品,用乙醇溶液清洗玻璃表面的染料数次,置于 120 ℃ 的烘箱中干燥 48 h,所制备的样品如表 2 所示。由于该方法制备的多孔玻璃孔结构相互联通<sup>[18]</sup>,在浓度梯度的驱动下,染料能均匀的扩散进孔中<sup>[20]</sup>。为了研究孔径对染料发光性质的影响,选择典型的染料浸渍浓度 1×10<sup>-4</sup> mol/L,对 Glass-2 介孔玻璃进行同样的浸渍。

表 2 介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃浸渍不同浓度 7-香豆素的样品

Table 2 Samples of AlPO<sub>4</sub> dipped in different concentration 7-coumarin solution

AlPO <sub>4</sub> Glass	7-Coumarin concentration /(mol/L)
G-a	1×10 <sup>-6</sup>
G-b	1×10 <sup>-5</sup>
G-c	1×10 <sup>-4</sup>
G-d	1×10 <sup>-3</sup>
G-e	1×10 <sup>-2</sup>

璃的网络由 AlO<sub>4</sub> 和 PO<sub>4</sub> 的四面体连接而成<sup>[18]</sup>,类似 SiO<sub>2</sub> 中 SiO<sub>4</sub> 四面体,Al 的 3d 空轨道有一定的活性,可以形成六配位的铝,易形成配位键,而硅在四面体氧中基本饱和,表现一定的惰性,从而有利于控制染料的聚集,并实现高浓度镶嵌。最近,我们用新型溶胶凝胶方法成功制备无色透明,均匀孔径分布的块状介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃<sup>[18]</sup>,并以此为载体,镶嵌激光染料 7-香豆素。7-香豆素是 430 nm 附近常用的优秀的蓝光染料<sup>[19]</sup>。本文着重研究 7-香豆素染料分子镶嵌入介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃中的发光特性,以及分子的形态。结果发现,7-香豆素染料在该玻璃中具备优秀的荧光性质。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用两步法制备介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃镶嵌 7-香豆素:

首先,运用溶胶凝胶法制备介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃,参照以前的制备方法<sup>[18]</sup>。制备出以下两种不同孔径的介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃,制备的样品玻璃为块状,厚度为 0.30 mm,其多孔性质如表 1 所示。

### 2.2 光谱检测

所有玻璃样品的荧光光谱和激发光谱都在荧光光度计(HORIBA Jobin-Yvon IBH FL-322 Fluorolog-3 spectrometer)上进行,激发光源采用 450 W 的氙灯。激发光与发射光成 90°,与样品成 60°,所有测试均在室温进行。激发光谱测试时,发射波长固定在 480 nm,发射光谱的激发波长采用 350 nm。

## 3 实验结果与讨论

7-香豆素是蓝绿波段优秀的激光染料,其分子结构如图 1 所示。

染料在固体介质中的发光依赖于染料所处的化学环境,不同的化学环境中染料的分子形态以及染料跟介质的相互作用不同,染料的发光效率与染料的分子形态有很大的关系<sup>[12,20]</sup>。激光染料在固体介质中很容易形成聚集体,聚集体是荧光猝灭的主要原因之一,从而影响其发光性能。染料在固体介质中因受到固体的压缩,其聚集程度比溶液中要高。根据激

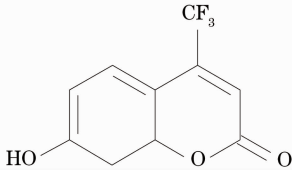


图 1 7-香豆素分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of 7-coumarin

子<sup>[21]</sup>理论,染料在固体中的聚集形态可以分为荧光聚集体(J-二聚体)和非荧光聚集体(H-二聚体),其分子形态和电子跃迁示意图如图 2 所示。

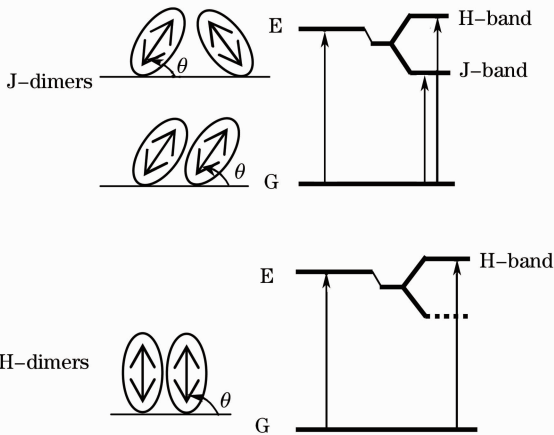
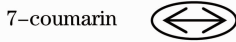


图 2 7-香豆素分子 J-二聚体和 H-二聚体示意图

Fig. 2 Formation of non-fluorescent dimers H-dimers and fluorescent dimers of 7-coumarin

图 2 中椭圆代表 7-香豆素分子,双向箭头代表电子跃迁的极化轴, $\theta$  代表极化轴跟吸附表面的夹角(大于  $54.7^\circ$  为非荧光的 H-二聚体,小于  $54.7^\circ$  为荧光型的 J-二聚体)。实线代表电子从基态到激发态允许的电子跃迁,虚线代表不允许的电子跃迁。从图中可以看出,平行的 H-二聚体分子激发态能带比单分子的要宽,意味着形成 H-二聚体在激发光谱中会导致“蓝移”。倾斜的 J-二聚体有两种形式,一种平行倾斜,另一种是交叉倾斜,其激发态的能级产生分裂,一部分“红移”,称为 J-带;一部分“蓝移”,称为 H-带,总的效果引起激发光谱分裂和增宽,分裂的程度依赖于  $\theta$  角和聚集程度。

图 3 显示介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃镶嵌 7-香豆素在不同浓度下的归一化激发光谱。

从图 3 可以得知,位于 372 nm 处的主要激发带是由于 7-香豆素单体分子两苯环共轭  $\pi-\pi^*$  振动引起。随着染料溶液浓度从  $1 \times 10^{-6}$  mol/L 增加至  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 时,主要的激发峰从 372 nm 逐渐蓝

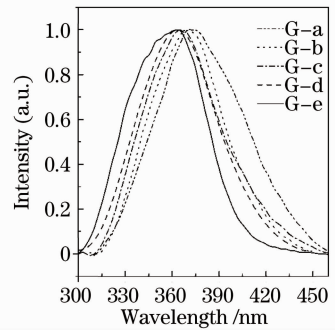


图 3 不同 7-香豆素染料浓度镶嵌的 AlPO<sub>4</sub> 介孔玻璃的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of AlPO<sub>4</sub> mesoporous glass incorporated with 7-coumarin at different concentration

移至 362 nm。根据激子理论,7-香豆素染料在介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃中在较高浓度时主要聚集成 H-二聚体而不是 J-二聚体。可以从图 2 的能级图看出,染料分子平行排列,与介孔玻璃表面的夹角  $\theta$  角大于  $54.7^\circ$ <sup>[20]</sup>,H-二聚体的唯一激发带,H 带略高于单体激发带,所以随着染料浓度的增加,H-二聚体增加,相对于单体激发峰发生逐渐的蓝移。

图 4 给出了介孔 AlPO<sub>4</sub> 玻璃镶嵌 7-香豆素在不同浓度下的荧光光谱。其发射峰峰位和半峰全宽(FWHM)如表 3 所示。

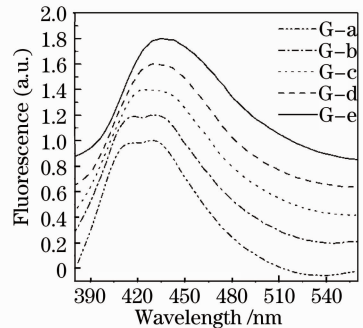


图 4 不同浓度不同 7-香豆素染料浓度浸渍的 AlPO<sub>4</sub> 介孔玻璃的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of AlPO<sub>4</sub> mesoporous glass doped with 7-coumarin at different dipping concentration

表 3 不同浓度 7-香豆素染料镶嵌的 AlPO<sub>4</sub> 介孔玻璃的发射光谱峰位及半峰全宽参数

Table 3 Parameters of emission spectra (peak position and FWHM) of AlPO<sub>4</sub> mesoporous glass doped with 7-Coumarin

AlPO <sub>4</sub> glass	Peak position /nm	FWHM /nm
G-a	421	71
G-b	424	81
G-c	428	72
G-d	431	74
G-e	435	82

从图 4 可以看出, 镶嵌 7-香豆素浓度为  $1 \times 10^{-6}$  mol/L 时, 主要的发射峰位于 421 nm 处, 半峰全宽 71 nm, 为可调谐宽度。可以认为是大部分单体 7-香豆素分子在该玻璃中的主要荧光带。随着染料镶嵌浓度增加至  $1 \times 10^{-2}$  mol/L, 很明显该荧光峰逐渐红移至 435 nm。7-香豆素染料在介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃中的可调谐宽度宽达 82 nm, 有望成为该染料作为固体染料激光器的增益介质。

荧光峰的“红移”与染料分子在介孔玻璃中的分子状态密切相关<sup>[12]</sup>。7-香豆素分子在介孔结构中被分离开, 限制了分子一部分转动, 同时也受到介孔“笼结构”的压缩, 分子之间的相互作用增强, 引起分子的能量损失<sup>[22, 23]</sup>。随着浓度增加, 7-香豆素分子形成平行 H-二聚体(这由激发光谱图 3 证实), H-二聚体受到激发后电子跃迁至较高能量的 H-带。H-带的能量发生传递或者自吸收, 产生荧光猝灭, 或者被三重态所吸收, 荧光随着聚集程度的增加所导致的能量损失也增加<sup>[12]</sup>, 从而产生明显的荧光峰“红移”。

为了研究孔大小对染料发光性质的影响, 对两种孔径分别为 3.52 nm(glass-1)和 6.74 nm (glass-2)的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃同时镶嵌 7-香豆素浓度为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的荧光光谱进行研究。图 5 显示了两种  $\text{AlPO}_4$  玻璃的归一化激发光谱。

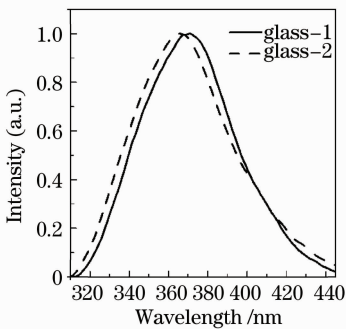


图 5 不同孔径的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃镶嵌 7-香豆素的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of 7-Coumarin incorporated mesoporous  $\text{AlPO}_4$  glass with different pore diameters

从图 5 可以看出, 孔径为 3.52 nm 的玻璃的主要激发峰位于 370 nm, 而孔径为 6.74 nm 的玻璃的主要激发峰位于 365 nm。根据图 3 的分析以及激子理论, 可以得知, 当 7-香豆素染料聚集程度增加时, 激发峰发生蓝移。所以, 7-香豆素染料在孔径较大的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃中聚集程度较大。因为孔越大, 单孔中吸附的染料越多, 聚集程度越大。所以

较小的孔结构的玻璃对染料的分离作用更加明显, 抑制聚集的效果更好<sup>[24]</sup>。

图 6 显示了不同孔径的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃镶嵌 7-香豆素的发射光谱。从图 6 可以看出, 较小孔径的玻璃(glass-1)的主要发射峰位于 428 nm, 而较大孔径的玻璃(glass-2)的发射峰明显红移至 433 nm 处。根据图 5 激发光谱的分析, 染料在 glass-1 较大孔径中聚集程度稍大, 分子之间的相互作用增强, 能量损失增加, 所以导致荧光峰的红移。

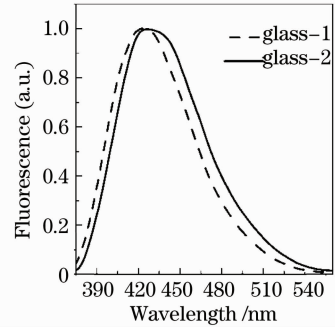


图 6 不同孔径的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃镶嵌 7-香豆素的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of mesoporous  $\text{AlPO}_4$  glass with different pore diameters doped with 7-coumarin

## 4 结 论

通过两步法制备 7-香豆素镶嵌的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃。研究了不同染料浓度镶嵌下的光学性质和分子形态。通过激发光谱结果可以得知, 7-香豆素在镶嵌在介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃中的激发峰随着浓度的增加发生明显的蓝移, 说明染料聚集时主要形成 H-二聚体。荧光光谱的结果显示染料的荧光峰主要位于 421 nm 处, 随着浓度的增加产生明显的“红移”至 435 nm 处, 最宽可调谐波长达到 82 nm。通过不同孔径  $\text{AlPO}_4$  玻璃的激发光谱和荧光光谱对比可以看出, 较小孔径(3.52 nm)相对于较大孔径(6.74 nm)的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃对染料的抑制聚集效果要好。

## 参 考 文 献

- 1 M. Shinzo, A. Akitoshi, O. Tatsu *et al.*. Simple gas sensor using dye-doped plastic fibers [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **28**(1): 125~127
- 2 T. W. Hamann, A. B. F. Martinson, J. W. Elam *et al.*. Aerogel templated ZnO dye-sensitized solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(8): 1560~1564
- 3 C. Ye, K. S. Lam, S. K. Lam *et al.*. Dye-doped sol-gel derived silica laser tunable from 352 nm to 387 nm [J]. *Appl. Phys. B.*, 1997, **65**(1): 109~111
- 4 C. Malins, B. D. MacCraith. Dye-doped organically modified silica glass for fluorescencebased carbon dioxide gas detection [J].

- Analyst*, 1998, **123**(11): 2373~2376
- 5 A. M. Weiss, T. Saraidarov, R. Reisfeld. Confocal microscopy for characterization of porous sol-gel glasses incorporating luminescent dyes [J]. *Opt. Mater.*, 2001, **16**(1-2): 15~20
- 6 L. Justus, M. Frank. Laser emission from dye-doped mesoporous silica fiber [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(23): 1745~1748
- 7 Q. Y. Zhang, Z. H. Jiang. Pyromethene doped silica laser glasses by sol-gel processes [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **69**(1-3): 95~98
- 8 Y. Yang, M. Q. Wang, G. D. Qian *et al.*. Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs [J]. *Opt. Mater.*, 2004, **24**(4): 621~628
- 9 W. Liu, Q. Y. Xia, X. H. Li *et al.*. Properties of sol-gel and polymer host for solid-state dye lasers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5): 707~710  
刘维, 夏元钦, 李晓晖等. 溶胶-凝胶和聚合物固体激光染料特性 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(5): 707~710
- 10 Fan Rongwei, Li Xiaohui, Xia Yuanqin *et al.*. Solid state dye laser based on copolymer of methyl methacrylate with 2-hydroxyethyl methacrylate [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(s1): 73~76  
樊荣伟, 李晓晖, 夏元钦等. 共聚物基质固体染料激光介质的特性 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(s1): 73~76
- 11 Ö. Weiß, J. Loerke, U. Wüstefeld *et al.*. Host-guest interactions and laser Activity in AlPO<sub>4</sub>-5/laserdye composites [J]. *J. Solid. State. Chem.*, 2002, **167**(2): 302~309
- 12 D. M. Francisco, J. D. Mackenzie, L. David. Rhodamine fluorescent dimers adsorbed on the porous surface of silica gels [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(19): 7377~7382
- 13 Q. Y. Zhang, Z. H. Jiang, L. L. Hu *et al.*. Optical properties of pyromethene 567 doped xerogels [J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **25**(8): 748~752  
张勤远, 姜中宏, 胡丽丽等. 吡咯甲川激光染料在凝胶玻璃中的光谱及激光性质 [J]. *中国激光*, 1998, **25**(8): 748~752
- 14 Wu Sixin, Zhu Congshan, Xiang Shiqing *et al.*. Study of the dye doped and SiO<sub>2</sub> based blue band solid laser materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(6): 555~559  
武四新, 朱从善, 向世清等. 染料掺杂的 SiO<sub>2</sub> 基蓝光波段固体激光材料的研究 [J]. *中国激光*, 1999, **A26**(6): 555~559
- 15 M. R. Mostafa, A. M. Youssef. Structural and surface properties of SnO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub> catalysts in relation to dehydration activities [J]. *Mater. Lett.*, 1998, **34**(3-6): 405~409
- 16 J. B. Moffat. Phosphates as catalysts [J]. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18**(2): 199~258
- 17 R. Vetrivel, B. Viswanathan. Acid-base properties of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and phosphated catalysts [J]. *Surface Tech.*, 1984, **22**(1): 1~8
- 18 L. Zhang, B. Ansgar, H. Eckert. Mesoporous AlPO<sub>4</sub> glass from a simple aqueous sol-gel route [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(4): 897~902
- 19 L. I. Loboda, I. V. Sokolova, A. Ya *et al.*. Lasing properties of 7-hydroxy-4-trifluoromethylcoumarin excited by an excimer laser [J]. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1996, **16**(1): 119~121
- 20 Rihong Li, Long Zhang, Andrea S. S. de Camargo *et al.*. Sol-gel prepared AlPO<sub>4</sub> with incorporating rhodamine 6G. [J]. *J. non-cryst. solids*, 2010, **356**(44-49): 2569~2573
- 21 M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf *et al.*. The exciton models in molecular spectroscopy [J]. *Pure. Appl. Chem.*, 1965, **11**(2): 371~393
- 22 M. Luca, K. Tongjit, A. Daniela *et al.*. Aggregation states of rhodamine 6 G in mesostructured silica films [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(42): 16225~16230
- 23 A. Anedda, C. M. Carbonaro, R. Corpino *et al.*. Formation of fluorescent aggregates in rhodamine 6 G doped silica glass [J]. *J. Non. Cryst. Solids*, 2007, **353**(5-7): 481~485
- 24 A. Anedda, C. M. Carbonaro, R. Corpino *et al.*. Rhodamine 6 G impregnated porous silica: a photoluminescence study [J]. *Mater. Sci. & Engineering C.*, 2005, **25**(21-23): 641~644