双叔丁基苯并噁唑噻酚在多孔二氧化硅中发光的研究

王俊玲1,何志群1*,王永生1,穆林平1,叶 柿2,荆西平2

- 1. 北京交通大学光电子技术研究所,教育部发光与光信息技术重点实验室,北京 100044
- 2. 北京大学化学与分子工程学院,稀土材料化学与应用国家重点实验室,北京 100871

摘 要 利用溶胶凝胶法制备了用有机荧光染料 2,5 双(5 叔丁基 1,3 苯并噁唑 2 基) 噻酚 (2,5 bis(5 tert buty $\frac{1}{2}$ benzoxazolyl) thiophene,BBOT) 的高浓度掺杂的纳米多孔二氧化硅固态薄膜,该薄膜呈现明亮的蓝色发光。通过紫外 可见光谱、瞬态 稳态荧光光谱、光学显微镜技术的研究表明: (1) 在掺杂浓度低于 6×10⁻³ mol·L⁻¹时,薄膜中荧光染料 BBOT 的光强比值随浓度呈线性增加; (2) 在掺杂浓度低于 6×10⁻³ mol·L⁻¹时,显微镜观察可见薄膜发光均匀、没有相分离产生; (3) 固体薄膜中分子的荧光寿命比在 1,4 二氧六环稀溶液中的 1 957 ns 延长。在掺杂浓度为 6×10⁻³ mol·L⁻¹的样品中随着凝胶化程度逐渐升高荧光寿命从固化温度为 50 °C样品的 2 45 ns 提高到固化温度为 90 °C样品的 3 04 ns。在掺杂浓度高达6×10⁻³ mol·L⁻¹时,该体系并不产生分子荧光的浓度猝灭。通过对比固态掺杂体系中和相同浓度下 1,4 二氧六环溶液中BBOT 的荧光寿命随浓度和二氧化硅体系凝胶化程度变化的规律,发现多纳米孔二氧化硅基质可以有效地抑制 BBOT 荧光的浓度猝灭,获得了具有稳定荧光的有机无机杂化材料。

关键词 2,5 双(5 叔丁基 1,3 苯并噁唑 2 基) 噻酚; BBOT; 纳米多孔二氧化硅; 浓度猝灭; 荧光; 光致发光中图分类号: 0482 3 文献标识码: A **DOI**: 10 3964/j issn 1000 0593(2009) 07 1740 05

引言

荧光量子效率和寿命是荧光染料的两个重要参数。影响激发态分子的光物理过程的速率常数的因素将可以使荧光的寿命和量子效率发生变化。一般来说,除外来因素的影响外,如敏化剂的引入[1],导致荧光染料分子发光效率降低和寿命缩短的原因主要是由于分子间距减小,分子间、或分子与二聚体间的相互作用引起 Förster 能量传递速率的增加[2]。由于荧光染料分子二聚体的发光与源于单分子的发光不同^[3, 4],二聚体的激发态更容易弛豫到基态^[4],产生浓度引起的荧光猝灭,降低荧光量子效率^[36]。因而,为获得高效的固体荧光材料,有效地分散分子成为抑制浓度猝灭的途径之一。固态的聚合物或无机基质材料成为分散荧光染料分子的基质选择[^{7-9]}。

本工作着重研究将有机荧光染料分子 2,5 双(5 叔丁基 1,3 苯 并 噁 唑 2 基) 噻 酚 [2,5 bis (5 tert butył 2 benzox azolyl) thiophene, 缩写 BBOT] 分散在光学性能优良的 SiO₂ 基质中的有效方法,并研究了基质对 BBOT 的发光性能的影响。研究采用溶胶凝胶法将荧光染料 BBOT 有效地掺杂在 SiO_2 中,发现 BBOT SiO_2 体系可抑制 BBOT 的浓度猝灭。且通过光学显微镜、瞬态光谱等实验手段,对 SiO_2 凝胶体系中 BBOT 浓度猝灭减小的可能原因进行了探讨。

1 实验

BBOT 的结构如图 1 所示。BBOT 掺杂在 SiO₂ 凝胶 (BBOT SiO₂)的制备方法见文献[10]: 先后将正硅酸四乙酯、1,4二氧六环和水按 3: 12: 4 摩尔比强烈搅拌,盐酸为催化剂,回流反应后的溶胶中按不同量添加染料 BBOT,陈化 1 d 后沉积薄膜,在 50 ℃真空烘箱干燥 2 d。前期研究表明该体系的 SiO₂ 具有纳米多孔特征。SiO₂ 溶胶凝胶制备所需的前驱体正硅酸四乙酯,共溶剂 1,4 二氧六环和盐酸均来自北京化学试剂公司;BBOT 来自 FISONS 公司。本研究还在 90 ℃恒温 12 h 制备了凝胶化的薄膜。溶液发光采用标准四通光比色皿为容器。紫外 可见光吸收在 SH IM A DZ UV-

收稿日期: 2008 03-16, 修订日期: 2008 06 20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20674004, 10434030), 国家重点基础研究发展计划项目(2003CB314707), 北京市重点实验室开放课题项目(KF060303)和北京交通大学科学基金项目(2006XM043)资助

作者简介:王俊玲,女,1975 年生,北京交通大学理学院光电子技术研究所在读博士研究生 e mail:Jun lingwan d@ gmail. com

* 通讯联系人 e mail: zhqhe@ b jtu edu cn

3101PC 紫外 可见仪谱上测定,光致发光用 SPEX Fluorolog 3 荧光光谱仪测得,光学显微镜观察在 Leica DMRX 上进行, 荧光寿命分析用 Edinburgh Instruments nF-900 仪器测量。

$$H_3C$$
 CH_3
 O
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Fig 1 Chemical structure of BBOT

2 结果与讨论

2.1 掺杂在无机二氧化硅薄膜中的 BBOT的发光

实验观察到, BBOT 掺杂的纳米多孔二氧化硅薄膜为外观光滑的凝胶薄膜, 微显蓝色, 且随着 BBOT 掺杂浓度的提高薄膜蓝色渐亮。进一步对比了不同 BBOT 掺杂浓度下薄膜的吸收和在相同激发条件下的发光强度, 发现浓度越高发光

Table 1 Experiment data from silica films with different BBOT concentrations

浓度/ mol* L-1	主峰发射强度	吸光度	荧光积分强度	$F_{\rm u}/A_{\rm u}$
8 × 10 ⁻⁴	4× 10 ⁶	0 0443	1 423	3 21× 10 ⁴
1×10^{-3}	6 36×10^6	0 0633	2 2 6 7	3.58×10^{4}
3×10^{-3}	8.70×10^{6}	0 072	3 5 2 6	4.90×10^{4}
6×10^{-3}	1. 29 × 10 ⁷	0 1024	5 029	4.91×10^{4}
1×10^{-2}	1. 25×10^7	0 1783	3 299	1. 85× 10 ⁴

越强。所测 BBOT 荧光参数见表 1。

从表 1 可以看出,薄膜在 350 nm 处的吸光度(A_u) 从低浓度下的 0 044 3 随浓度的增加单调增加到 0 178 3。随着BBOT 掺杂浓度的增加,主峰发射强度从 4×10^6 mol·L⁻¹(掺杂浓度为 8×10^{-4} mol·L⁻¹) 一直增加到 1 29×10^7 mol·L⁻¹(掺杂浓度为 6×10^3 mol·L⁻¹)。当浓度达到 10^{-2} mol·L⁻¹时发光强度明显下降至 1 25×10^6 。将荧光发光峰对能量坐标进行积分所得的荧光积分强度(F_u) 同样列于表 1。

由于 F_u/A_u 比值与物质的荧光量子效率线性相关[11],因此可用于固体发光效率的近似推测。本研究也对该值进行了计算。从表 1 可见 BBOT 在二氧化硅薄膜中的掺杂浓度从 8×10^{-4} mol· L^{-1} 增加到 6×10^{-3} mol· L^{-1} 时相应的比值 F_u/A_u 对应线性增加,在 10^{-2} mol· L^{-1} 时比值开始下降。表明这时 BBOT 的荧光效率开始下降,出现了浓度猝灭。

前期的研究显示,BBOT 在溶液中当浓度达 10^{-5} mol·L⁻¹时便出现荧光猝灭^[10],与本研究实验结果比较,BBOT 在纳米多孔二氧化硅基质中的浓度低于 6×10^{-3} mol·L⁻¹时并不发生荧光浓度猝灭,这一阈值比溶液体系提高了至少 2 个数量级。且随着凝胶化进行,水分的脱除,BBOT 分散在基质中的浓度还可能更高。这个结果说明 SiO_2 凝胶基质材料具有抑制 BBOT 的荧光浓度猝灭的作用。

2 2 BBOT在二氧化硅中的聚集态行为

为进一步研究二氧化硅凝胶对 BBOT 浓度猝灭的抑制作用,将所制得的薄膜在显微镜下进行了观察。采用荧光显

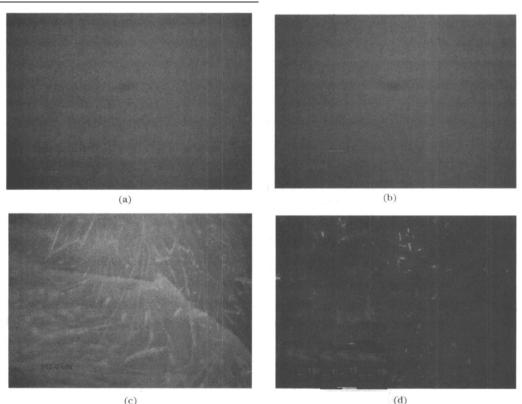


Fig 2 Fluorescence micrographs for a, b, c and polarization microscopy for d of BBOT doping into silica films, magnification of 300 times , whereof the corresponding concentrations are the following

(a): 3×10^{-3} mol· L⁻¹, (b): 6×10^{-3} , (c), (d): 1×10^{-2} mol· L⁻¹

微镜观察在光激发下聚集态中分子发光的微观分布,偏光显微观察样品聚集态中的结晶性。图 2 给出了掺杂体系的荧光和偏光显微图像。其中(a) 和(b) 分别是浓度为 3×10^{-3} 和 6×10^{-3} mol·L⁻¹薄膜的荧光显微图,(c) 和(d) 分别是 1×10^{-2} mol·L⁻¹薄膜的荧光和偏光显微图像。照片(a)~(c) 显示来自 BBOT 的亮蓝色的发光,且直至 6×10^{-3} mol·L⁻¹体系是均匀的;照片(c) 和(d) 中显示在 1×10^{-2} mol·L⁻¹浓度体系中有针状微晶体的出现。由于 SiO_2 本身与有机分子并不具有很好的相容性,这种高度分散值得探讨。

文献[12]的研究表明,通过溶胶凝胶制备的二氧化硅的基质是纳米多孔的介质,孔半径介于 $1.5 \sim 10~\mathrm{nm}$ 。在文献 [10]中表征二氧化硅的纳米孔径约 $5~\mathrm{nm}$ 。所以,BBOT 染料小分子在二氧化硅中的掺杂可以看成是在纳米孔中的分散或者可以认为是无机二氧化硅"笼"对 BBOT 的俘获。从偏光和荧光显微观察可以看出,在相当宽的浓度范围内,没有观察到明显的 BBOT 微米尺度的聚集行为,仅在 $1 \times 10^{-2}~\mathrm{mol}$ • 1×10^{-1} 即图(c),(d)时观察到针状晶体,该针状晶体代表 BBOT在无机二氧化硅中产生了相分离所呈现的结晶形态。从图中可以估测针状晶粒宽约 $500~\mathrm{nm}$,长度从几个微米到几十个微米。

可以推测,是二氧化硅凝胶的纳米多孔性使得 BBOT 得到很好的分散,这种纳米多孔二氧化硅凝胶大大提高了有机分子在 SiO_2 中掺杂的饱和浓度阈值。只有当掺杂浓度极高的时候,BBOT 才在纳米孔中的分散趋于饱和,溢出孔外,在孔外分子发生凝聚现象,有晶体析出,荧光强度下降。所以固态二氧化硅通过其纳米孔稳定了荧光分子在基质中的分散,提高了荧光染料在其中掺杂的浓度饱和值,同时降低了分子间相互作用,从而实现了对高浓度(如 $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)分散体系的荧光浓度猝灭的抑制。

2.3 二氧化硅基质中的 BBOT 荧光寿命

为了进一步探讨二氧化硅基质对 BBOT 染料的荧光特性的影响,对不同体系中 BBOT 的荧光寿命进行了对比研究。取 BBOT 浓度分别为 10^{-5} , 10^{-4} 和 10^{-3} mol· L^{-1} 的1, 4二氧六环溶液。其瞬态荧光发射衰减曲线如图 3 所示。3 条曲线符合单指数衰减规律,可以推算 BBOT 的荧光寿命分别为 1.957, 1.427 ns,随着浓度的增加 BBOT 的荧光寿命缩短。由此可推断 BBOT 在具有流动性的 1,4 二氧六环溶液中随浓度的增加染料分子间距减小,碰撞概率大幅增大,降低了荧光量子产率,缩短了荧光发光寿命。

对不同浓度 BBOT 掺杂在纳米多孔二氧化硅薄膜中的 荧光寿命进行的研究发现其荧光寿命基本保持不变,约为 2 45 ns。BBOT 在纳米多孔的二氧化硅中的寿命比其在溶液 中长,这可能是由于 BBOT 分散在纳米多孔的二氧化硅基质中,分子的分散状态取决于孔的分布,基质本身与分子并没有强相互作用,说明纳米多孔的二氧化硅基质对 BBOT 的分散,有效地减少了 BBOT 分子间的非辐射 弛豫过程^[9],阻断了能量弛豫途径,从而延长了 BBOT 染料的荧光寿命。上述过程也可以认为是纳米多孔的二氧化硅基质的孔结构形成的笼对染料分子产生的俘获,使得有机分子更好地分散在基质的孔中。这种基质对荧光猝灭的抑制主要是来自于多孔基质

的孔结构形成的笼对分子相互作用、以及弛豫过程的阻断。即纳米多孔的二氧化硅基质抑制了 BBOT 染料荧光的浓度猝灭,提高了 BBOT 染料荧光辐射的稳定性。这与文献[13] 关于纳米多孔的二氧化硅基质对掺杂在其中的染料 DODCI 的报道一致[13]。

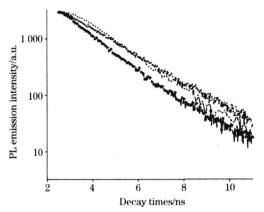


Fig 3 Time decay of the photoluminescence of BBOT in dioxane with different concentrations such 10^{-5} , 10^{-4} and 10^{-3} mol • L⁻¹ excited at 380 nm and monitored 440 nm using hydrogen flash lamp

-• -:
$$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{ L}^{-1}$$
; -• -: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{ L}^{-1}$;
- Δ -: $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{ L}^{-1}$

为研究不同凝胶化程度的基质对掺杂有机分子的荧光的影响,实验还进一步对比了(A)BBOT 浓度为 10^{-5} mol· L^{-1} 的 1,4 二氧六环溶液;(B) BBOT 掺杂浓度为 10^{-5} mol· L^{-1} 的二氧化硅薄膜,以及(C) 经90 飞凝胶化处理的 BBOT 掺杂浓度为 10^{-5} mol· L^{-1} 的二氧化硅薄膜的荧光寿命,实验结果见图 4 所示。图中 3 条曲线均符合单指数衰减规律,相应

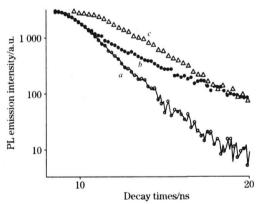


Fig 4 Time decay of the photoluminescence of BBOT into different matrics; 10⁻⁵ mol· L⁻¹ BBOT in dioxane(curve A), 10⁻⁵ mol· L⁻¹ BBOT doping in silica gel film densified at 50 °C (curve B), 10⁻⁵ mol· L⁻¹ BBOT doping in silica gel film densified at 90 °C (curve C). The emissions are photoexcited at 380 nm and monitored at 440 nm with hydrogen flash lamp

a: 10^{-5} m ol • L⁻¹ in dioxane; b: 10^{-5} m ol • L⁻¹ in solid sillica film; c: 90 degree centigrade w ndensed 10^{-5} mol • L⁻¹ in solid sillica film

blishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的荧光寿命分别为 1 957, 2 449 和 3 14 ns。该实验发现经 90 ℃缩聚反应的薄膜中 BBOT 的寿命比未经缩聚反应的薄膜中荧光寿命更长,这表明随着纳米多孔的二氧化硅笼的进一步缩小,其结构更有利于阻断分子在溶液中的弛豫路径,从而使得 BBOT 分子的荧光寿命延长。该结果与文献中得到 结论的: 荧光染料在玻璃和复合玻璃中的光物理性质比其在溶液中优越相吻合[4,12]。

由于荧光寿命的延长说明其光稳定性在提高[14, 15],在本研究中纳米多孔二氧化硅中 BBOT 的发射在空气中放置 6个月后仍保持良好的亮蓝色荧光特征。这一表观特性也说明纳米多孔二氧化硅基质对染料 BBOT 提供了良好的屏蔽环境,从而获得了具有光稳定性的有机无机复合荧光材料。

3 结 论

(1) 无机纳米多孔二氧化硅基质可以与 BBOT 分子复合

获得性能稳定的荧光薄膜。BBOT 分子在 SiO_2 薄膜中的掺杂浓度低于 6×10^{-3} mol·L⁻¹M 时没有相分离的出现;在 10^{-2} mol·L⁻¹时才出现了相分离和 BBOT 针状结晶相。表明纳米多孔二氧化硅基质笼对 BBOT 分子起到了有效的分散和俘获.

- (2) BBOT 掺杂的纳米多孔二氧化硅薄膜体系在浓度低于 6×10^{-3} mol· L^{-1} 时并不发生荧光浓度猝灭。比溶液 1,4 二氧六环体系中的 10^{-5} mol· L^{-1} 提高了 2 个数量:
- (3) 在 1, 4 二氧六环溶液中 BBOT 的荧光寿命随着浓度的增大而缩短,是溶液中分子间距随浓度增加而减小引起的分子碰撞概率增大所致的非辐射效率增加; BBOT 在纳米多孔二氧化硅基质中的荧光寿命比相同浓度下 1, 4 二氧六环溶液中的延长,表明纳米多孔的二氧化硅基质阻断了分子相互作用,抑制了 BBOT 荧光的浓度猝灭; 且二氧化硅笼的进一步缩小使该抑制作用更加显著。

参 考 文 献

- [1] Stracke F, Heupel Ma, Thiel E. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 126(F 3): 51.
- [2] Galan in M. D. Lumines cence of Molecules and Crystals, Cambridge: Cambridge Internal Science Pub., 1996.
- [3] Sakakibara Y, Okutsu S, Enokida T, et al. Applied Physics Letters, 1999, 74(18): 2587.
- [4] Lutz DR, Nelson KA, Gochanour CR, et al. Chemical Physics, 1981, 58(3): 325.
- [5] López I Arbeloa. Journal of Photochemistry, 1982, 18(2): 161.
- [6] López F Arbeloa, Ruiz P Ojeda, López I Arbeloa. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1988, 45(3): 313.
- 7] Bera R N, Sakakibara Y, Abe Sh, et al. Synthetic Metals, 2005, 150(1): 9.
- [8] CAO Duxia, LIU Zhiqiang, ZHAO Guohui, et al. Dyes and Pigments, 2008, 76(1): 118.
- [9] ZHONG Xiam qiong, YANG Jing guo, HA Yuam qing, et al(钟先琼, 杨经国,哈元清,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 450.
- [10] WANG Jurtling, HE Zhi qun, MAO Huarxiang, et al. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 268.
- [11] DONG Wenting, ZHU Congshan. Materials Letters, 2000, 45(6): 336.
- [12] Johnston C. T. Philosophic Degree of Dissertation, University of California, Riverside, CA, 1983.
- [13] Casalboni M, Senesi R, Prosposito P, et al. Applied Physics Letters, 1997, 70(22): 2969.
- [14] ZHENG Wei, HUANG Zhiwei, XIE Shursen, et al(郑 蔚,黄志伟,谢树森,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(3): 20.
- [15] CHEN Bi fang, LIU Tiarr fu(陈碧芳, 刘天夫). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1513.

Photoluminescence from Bis-t-Butylbenzoxazolylthiophene Doped Silica Films

WANG Jurr ling¹, HE Zhi qun ^{1*}, WANG Yong sheng¹, MU Lirr ping¹, YE Shi², JING Xi ping²

- 1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China
- The State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Thin nanσ porous silica films doped with high concentrations of fluorescent material, 2, 5 bis (5 tert butył 2 benzox azolyl) thiophene (BBOT) were prepared via a soł gel process. Uniform and bright blue fluorescence was observed. Light emission properties of these organic molecule doped inorganic silica films, i. e., hybrid films, were measured using ultraviolet visible (UX-Vis) absorption spectroscopy, steady and time resolved fluorescence spectroscopy as well as optical microscopy. Features

of these materials were revealed in this investigation: Firstly, photoluminescence intensity from BBOT doped silica films in creased linearly as the concentrations of BBOT increased if the dopant concentration was relatively low and below 6×10^{-3} mol· L^{-1} ; Secondly, no molecular aggregation or phase separation was observed using optical microscopy when the BBOT concentration was below 6×10^{-3} mol· L^{-1} in BBOT doped silica films. Thirdly, the fluorescence lifetimes of BBOT in the doped silica films were longer than that in a dilute dioxane solution (1–957 ns), which was contradicted to our general understanding that the fluorescence lifetime may be reduced in a condensed matter due to molecular interactions or quenching. It was further found that the fluorescence lifetime also varied with the gelation conditions. Taking a BBOT concentration of 6×10^{-3} mol· L^{-1} for an example, the lifetime of BBOT in doped silica films was about 2–45 ns for a specimen polymerized at 50 °C; while the lifetime was increased to 3–04 ns for a specimen polymerized at 90 °C. This work demonstrates no concentration quenching when the BBOT dopant concentrations increased to as high as 6×10^{-3} mol· L^{-1} in the silica matrix. In comparison with the changes in time resolved photoluminescence of BBOT in dioxane solution and that of the BBOT doped nan σ porous silica in relation to their concentration dependence and the gelation conditions, it was found that concentration quenching can be effectively suppressed by the nan σ porous silica matrix. A stable fluorescent organic inorganic hybrid material is thus obtained.

Keywords 2, 5 bis (5 tert buty † 2 benzo xazolyl) thiophene; BBOT; Nanσ pore silica; Concentration quenching; Fluorescence; Photoluminescence

(Received Mar. 16, 2008; accepted Jun. 20, 2008)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

- 1. 请用符合语法的英文、要求言简意明、确切地论述文章的主要内容、突出创新之处。
- 2 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如"用某种改进的 ICP AES 测量了鱼池水样的痕量铅"。但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等,结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
- 3 句型力求简单,尽量采用被动式,通常应有 2000 个印刷字符, 300 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。
- 4 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。