

芪3在铅-锡-氟磷酸盐玻璃中的聚集及光谱特性

何小玲¹, 顾 牡^{1*}, 赵志伟¹, 黄世明¹, 刘小林¹, 刘 波¹, 倪 晨¹, 欧阳晓平²

1 同济大学波耳固体物理研究所波与材料的微结构实验室, 上海 200092

2 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘 要 采用低温熔融法制备了有机染料芪3掺杂的不同浓度的铅-锡-氟磷酸盐玻璃, 通过对掺杂玻璃激发光谱、发射光谱和吸收光谱的测试, 研究了芪3在无机玻璃中的聚集状态和光谱性能。结果表明, 有机染料芪3以单体和二聚物的形式共存于无机玻璃中, 和芪3单体分子的激发峰相比, 二聚物的激发峰位于短波段, 随掺杂浓度的增加, 掺杂玻璃的发射峰发生红移, 同时在荧光光谱中观察到浓度猝灭现象; 芪3分子与无机玻璃通过亲水作用发生了键合, 从而导致芪3在无机玻璃中的吸收光谱和发射光谱比在乙醇溶液中出现较大红移; 与芪3在乙醇溶液中的荧光强度相比, 芪3分子受无机玻璃的“笼”化作用有效的提高了其荧光强度。

关键词 芪3; 聚集与光谱特性; 铅-锡-氟磷酸盐玻璃

中图分类号: O433.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)03-0485-05

引 言

近年来, 将有机染料掺入无机基质玻璃的研究引起了很多人的兴趣^[1-4]。有机/无机复合材料通过功能的复合、互补和优化, 可以提供更优质的功能材料与器件, 从而为高功能材料的研制开拓了新的领域。制备有机/无机杂化玻璃常用的两种方法是溶胶-凝胶法和低温熔融玻璃制备法。在制备溶胶-凝胶玻璃时, 由于受温度的限制, 凝胶呈现多孔结构, 引入的有机染料往往不能牢固的固定在玻璃中。用常规的熔融法制备的玻璃, 结构紧密、硬度大, 但一般用低温熔融法制备的玻璃, 如硼酸盐玻璃^[5], 化学稳定性低、易潮解, 这种性质限制了将有机染料掺入无机基质的实际应用。

1982年, Sanford等研制出了低熔融温度的铅-锡-氟磷酸盐玻璃(PTFP)^[1], 其转变温度可低于100℃, 能够在300℃左右保持较低的黏度, 有机染料掺入时不会分解。具有很低的转变温度和较强的化学稳定性是该玻璃最大的优点, 许多研究者^[2-9]研究了将不同有机染料引入其中的发光性能, 但是有机染料在PTFP玻璃中的聚集状态及其受“笼”化作用的研究还很少。非化学键力所导致的聚集作用是许多有机染料的普遍行为^[10], Takahashi等曾制备了罗丹明6G掺杂凝胶玻璃^[11], 结果表明当罗丹明6G掺杂浓度较高时, 在凝

胶玻璃中形成了一部分罗丹明6G二聚物。秦静等人对酞菁氯铕在凝胶玻璃中的光谱性能进行了研究, 结果在凝胶玻璃中也发现了部分酞菁氯铕二聚物^[12]。

关于有机染料芪3在PTFP玻璃中的发光性能只有在文献[7]中有部分报道。本文通过对熔制玻璃工艺的改进, 制备出高透过率和高发光强度的有机染料芪3掺杂铅-锡-氟磷酸盐无机基质的杂化玻璃。首次研究了有机染料芪3在PTFP玻璃中的聚集状态及基质玻璃对芪3分子的“笼”化作用, 并对芪3与基质玻璃是否存在键合进行了研究。

2 实验过程

2.1 样品制备

制备玻璃所用的原料为分析纯 SnF_2 , SnO , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和化学纯 PbF_2 , 并外加5~10 wt %的分析纯 NH_4HF_2 , 有机染料芪3为光谱纯。按化学计量比称取一定量的原料在真空手套箱中进行研磨, 充分混合后加入刚玉坩埚中, 然后置于300℃的电阻炉维持30~60 min, 再升至500℃维持30~60 min, 降温后在300℃左右掺入有机染料芪3。将熔体浇注于铜模中, 凝固后在转变温度附近退火1 h。所制玻璃经打磨、抛光被加工成尺寸为 $\varnothing 1.5 \times 1 \text{ m}^2$ 的样品。表1给出了芪3在PTFP玻璃中的掺杂浓度。

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50672068), 上海市科委基础研究重点项目(05JC14062)和西北核技术研究所专项基金项目(0412003)资助

作者简介: 何小玲, 女, 1979年生, 同济大学物理系硕士研究生 e-mail: hxlpl@126.com

* 通讯联系人 e-mail: mgu@mail.tongji.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 1 Stilbene 3 concentrations used for the preparation of PTFP glasses 1-4

glass	1	2	3	4
wt. %	0.062	0.096	0.427	0.609

2.2 性能测试

紫外-可见吸收光谱在 760CRT 双光束紫外-可见分光光度计上测量, 其分辨率优于 0.15 nm, 波长准确度为 ± 0.3 nm, 透射比准确度为 $\pm 0.3\%$, 测试波长范围为 200~800 nm。荧光光谱在 Perkin Elmer LS-55 型荧光\磷光\发光分光光度仪上测量, 测试波长范围为 200~800 nm。所有测试都是在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 芪 3 分子在铅-锡-氟磷酸盐玻璃中的聚集

聚集现象与染料在基质中的掺杂浓度具有密切的关系, 它的形成将改变材料的光学性能。为了比较的方便, 图 1 给出了芪 3 在 PTFP 中不同掺杂浓度的归一化激发谱和发射谱。激发谱监控波长为 450 nm, 发射谱监控波长为 390 nm。由图可知对应芪 3 的不同掺杂浓度, 掺杂玻璃都存在两个激发带, 第一个激发峰位于 390 nm 左右, 这个激发带归因于芪 3 单体的吸收; 第二个激发峰位于 320~360 nm 之间, 随染料在 PTFP 中掺杂浓度的提高, 第二个激发峰强度相对逐渐增强, 并出现微弱的蓝移, 这是由芪 3 二聚物的吸收所导致。图 1 中的发射谱表明, 随着掺杂浓度的提高, 发射峰出现明显红移, 此结果与罗丹明 B 掺杂的 Sol-Gel 玻璃现象完全一致^[13]。当分别用单体激发峰 390 nm 和二聚物激发峰 350 nm 激发掺杂玻璃时, 结果发现两者的发光峰处在同一位置, 这是因为当用二聚物激发峰 350 nm 激发掺杂玻璃时, 二聚物受激发离解为芪 3 单体, 从而对掺杂玻璃的发光峰位不会产生影响。

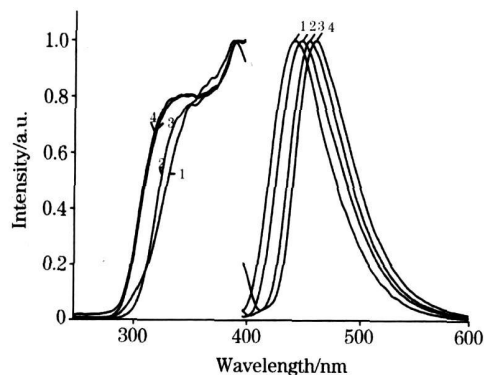


Fig 1 Normalized excitation and emission spectra of stilbene 3 doped PTFP glass for different stilbene 3 concentrations, 1: 0.062 wt. %; 2: 0.096 wt. %; 3: 0.427 wt. %; 4: 0.609 wt. %

掺杂玻璃的激发光谱和发射光谱随染料掺杂浓度的变化, 可以解释如下: 在掺杂浓度高的玻璃中, 单体分子彼此

更靠近, 产生分子二聚的几率就越大, 在玻璃中同时存在单体分子和聚集体(基态单体二聚物和激发态激基缔合物), 聚集体放出或吸收光子后都解离为单体。基态的单体聚集, 生成的二聚物较单体更稳定, 能量更低, 因而二聚物跃迁吸收能量比单体激发能量大, 与单体激发峰相比, 二聚物的激发峰出现在短波方向上。随掺杂量的增加, 二聚物激发峰发生蓝移, 这可能是由于形成了较少量的三聚物或多聚物而导致的。由图 2 可以看到染料掺杂浓度越大, 发射峰越向长波方向移动, 这可用激基缔合物的形成来解释。芪 3 的激发态分子与基态分子在形成激基缔合物的过程中, 每个分子有两个电子参与电子重排, 两个分子中有三个电子能量降低, 只有一个电子能量升高, 结果是激基缔合物总的能量降低, 其势能比单体分子的激发态势能低, 即激基缔合物与基态单体之间的能量差小于激发态单体与基态单体之间的能量差, 与单体的荧光相比, 激基缔合物的荧光发生在长波方向。随掺杂浓度增加, 激基缔合物的发射强度 I_e 与单体的发射强度 I_m 的比值 I_e/I_m 也随浓度增大而增大, 激基缔合物发射的波长较长, 因此发射光谱的最大峰位发生红移。

芪 3 在 PTFP 玻璃中不同浓度的发射光谱见图 2。由图可知, 随着浓度增加, 荧光强度先增大后降低, 即产生了浓度猝灭。图 3 为芪 3 在 PTFP 玻璃中的吸收光谱和发射光

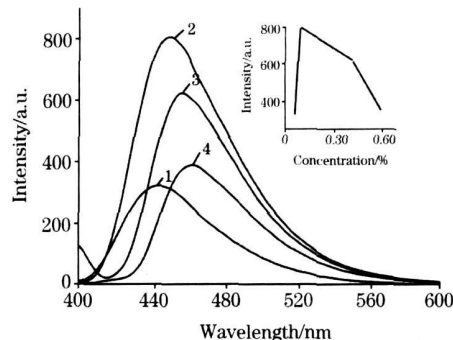


Fig. 2 Emission spectra of stilbene 3 doped PTFP for different stilbene 3 concentrations (inset: Relation of fluorescence intensity and doped mass concentration), 1: 0.062 wt. %; 2: 0.096 wt. %; 3: 0.427 wt. %; 4: 0.609 wt. %

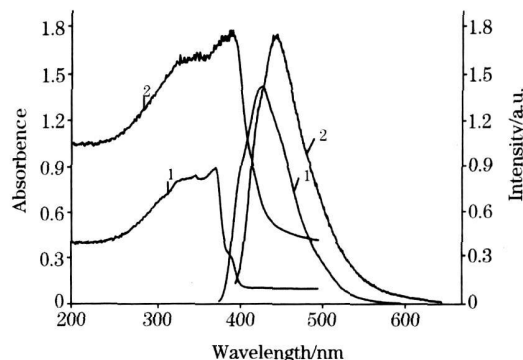


Fig. 3 Absorption and emission spectra of stilbene 3 in different matrix, 1: ethanol 2: PTFP

谱,可以看出掺杂玻璃的吸收光谱和发射光谱有较大的重叠,即发生自吸收,这是产生浓度猝灭的一个原因。产生浓度猝灭还有另一个重要的原因,即随掺杂浓度增加,激发态的芪3分子与基态分子形成的激基缔合物增多,激基缔合物在退激发过程中容易发生系间窜越,其荧光强度低于单体的荧光强度,因而掺杂玻璃的相对荧光强度降低。

3.2 芪3分子在铅-锡-氟磷酸盐玻璃中的谱线位移

将有机染料吡啶橙、罗丹明6G等掺入PTFP玻璃,都观察到杂化玻璃的吸收、发射谱相对于染料在溶剂中的发生了红移^[5, 14]。由图3可以看出芪3在PTFP玻璃中的吸收峰和发射峰的位置与在乙醇中相比也均有很大的“红”移现象。

导致“红”移的可能原因有溶剂的极性、溶剂的折射率等。图4为芪3在不同极性溶剂中的激发光谱和发射光谱。从图中可见,芪3在各种不同极性溶剂中的激发峰和发射峰基本不随溶剂极性的改变而变化,单体激发峰值基本处于350 nm附近,发射峰值处于430 nm左右。由于重原子效应,芪3分子在氯仿溶液中的发射峰发生分裂。

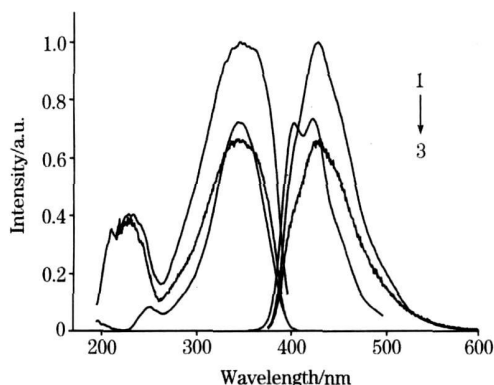


Fig 4 Excitation and emission spectra of stilbene 3 in different solvents, 1: ethanol 2: chloroform 3: aqueous

文献^[8]指出铅锡氟磷酸盐玻璃中重原子如铅、锡对红移有一定影响。在锡含量不变的情况下,我们制备了基质组分(摩尔比)为 $11.0\text{SnO}-55.1\text{SnF}_{2-x}\text{PbF}_{2-33}9\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0, 5, 4, 9, 0$) 的掺杂玻璃。图5为芪3在不同铅含量的玻璃中的发射光谱,由图可见,重原子铅对玻璃的红移几乎没

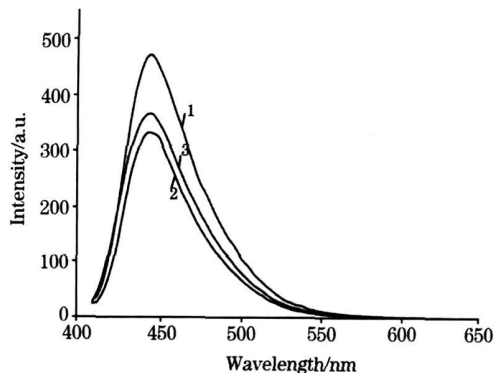
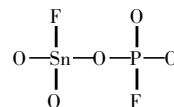


Fig 5 Emission spectra of stilbene 3 doped in glass with mole fraction $11.0\text{SnO}-55.1\text{SnF}_{2-x}\text{PbF}_{2-33}9\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 1: $x = 0$; 2: $x = 5.4$; 3: $x = 9.0$

有任何影响。

另有分析认为有机染料掺入无机玻璃后,无机玻璃的刚性结构导致其光谱出现“红”移。为了证明无机玻璃的刚性结构对红移的影响,文献^[15]采用把芪3与KCl压成透明薄片,测试其荧光光谱,观察到芪3在KCl压片中的吸收峰比在水溶液中只红移了6 nm,而由图3知,芪3在PTFP玻璃中的吸收峰比在乙醇溶液中红移了20 nm。经过对比,不难发现由于无机玻璃的刚性结构而导致有机染料芪3发生红移是非常微弱的。我们认为发生红移的原因可能是芪3与无机玻璃之间发生了键合作用。铅-锡-氟磷酸盐玻璃的基本结构单元为:



显然铅-锡-氟磷酸盐玻璃呈极性,即具有较强的亲水作用。芪3分子为极性分子,所以芪3分子与玻璃通过亲水作用产生了键合,在这样复杂的固体基质微环境下,芪3分子不但在结构上获得更大的平面度,而且其结构由于受到玻璃网络的约束变得非常稳定,受周围环境的影响很小。芪3分子与无机玻璃的键合作用,在基态时就形成大的结构平面度,有效的 π 电子非定域性增大,第一激发单重态与基态之间的能量差更小,因而其吸收谱与发射谱均向长波方向移动。

3.3 芪3分子受无机玻璃基质的“笼”化作用

图6为芪3分别在PTFP玻璃($1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和在乙醇溶液中($3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的发射光谱。从图中可以看出,尽管芪3在玻璃中的掺杂浓度只有在乙醇溶液中的1/2,但是芪3在玻璃中的荧光强度远大于在乙醇溶液中的荧光强度,约为1.5倍,这说明有机染料分子受周围环境的影响,其荧光强度会发生很大变化。

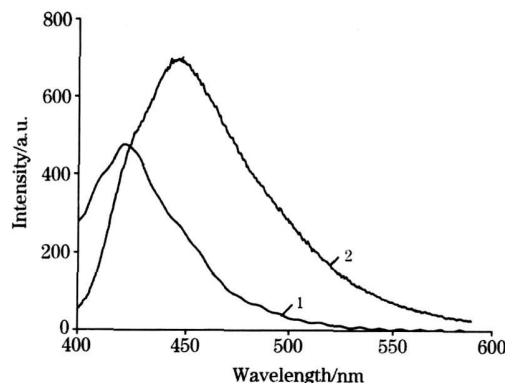


Fig 6 Emission spectra of stilbene 3 in different matrix, 1: ethanol $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2: PTFP $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

在溶液中,染料分子之间以及染料分子与周围基质容易产生强烈的碰撞,这种碰撞作用正是导致染料分子非辐射跃迁的主要途径,从而大大减弱了染料分子的荧光强度。芪3单体分子尺寸大约为2 nm^[16],与玻璃网络的尺寸(约5 nm)相当。于是,当将芪3掺入无机玻璃时,无机玻璃对芪3分子的“笼”化作用是非常显著的,染料分子尺寸与玻璃网络的

孔径尺寸的匹配,有效的限制了染料分子的迁移和与基质环境的相互作用,染料分子之间及染料分子与周围环境之间的碰撞几率从而大大减少。这种碰撞几率的减少,降低了内转换的速度,减少了系间跨越以及碰撞去活化等的无辐射过程的可能性。因此,固态基质对染料分子的“笼”化极大地提高了有机染料的荧光强度。

4 结 论

本论文成功制备了有机染料芪 3 掺杂铅-锡-氟磷酸盐基

无机玻璃的杂化玻璃。染料在基质中的聚集程度与掺杂浓度具有密切的关系,有机染料芪 3 以单体和二聚物的形式共存在 PTFP 无机玻璃中,随有机染料芪 3 在玻璃中掺杂浓度的提高,导致产生浓度猝灭效应,降低了荧光强度。芪 3 在 PTFP 玻璃中的吸收峰和发射峰的位置与在乙醇中相比均有很大的“红”移现象,一种可能的解释为染料分子掺入无机玻璃后,芪 3 与基质玻璃发生了键合作用,提高了染料分子结构的平面度,增加了 π 电子的共轭度。无机玻璃对芪 3 分子的“笼”化作用有效的提高了芪 3 的荧光强度。

参 考 文 献

- [1] Sanford L M, Tick P A. U. S. Patent, 4314031, 1982.
- [2] Tompkin W R, Boyd R W, Hall D W, et al. J. Opt. Soc. Am. B, 1987, 4(6): 1030.
- [3] He K X, Bruant W, Venkateswarlu P. Appl. Phys. Lett., 1991, 59(16): 1935.
- [4] Gaponenko S V, Gribkovskii V P, et al. Opt. Mat., 1993, 2(2): 53.
- [5] Gaponenko S V, Germanenko I N, Stupak A P. Appl. Phys. B, 1994, 58(4): 283.
- [6] LI Lei, XI Shu-zhen(李磊,席淑珍). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 1994, 2(3): 6.
- [7] Smith C, Borrelli N F, Tick P A. Mat. Res. Soc. Symp., 1994, (348): 209.
- [8] LEI Ning, JIANG Zhong-hong(雷宁,姜中宏). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1997, 25(1): 6.
- [9] ZHANG Fu-kuan, ZHU Dong-mei(张富宽,朱冬梅). Journal of North western Polytechnical University(西北工业大学学报), 2005, 23(6): 697.
- [10] Valdes A O, Neckers D C. Accounts of Chem. Res., 1989, 22(5): 171.
- [11] Takahashi Y, Kitamura T, Nogami M, et al. J. Lumin., 1994, 60& 61: 451.
- [12] QIN Jing, ZHAO Xu-cheng, LIN Ai-mei, et al(秦静,赵旭成,林爱梅,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 255.
- [13] Del Monte F, Levy D. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(41): 8036.
- [14] WANG Zhi-yu, FAN Xian-ping, WANG Min-quan(王智宇,樊先平,王民权). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2000, 28(1): 80.
- [15] Smit K J, Ghiggino K P. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1991, 29(11): 1397.
- [16] Bauer R K, Balter A, Kowalezyk A, et al. Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie, 1980, 35A(12): 1319.

Molecular Aggregation and Spectrum Properties of Stilbene 3 Doped Lead-Tin-Fluorophosphate Glass

HE Xiao-ling¹, GU Mu^{1*}, ZHAO Zhi-wei¹, HUANG Shi-ming¹, LIU Xiao-lin¹, LIU Bo¹, NI Chen¹, OUYANG Xiao-ping²

1. Laboratory of Waves & Microstructure Materials, Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract Lead-tin-fluorophosphate (PTFP) glasses with different concentrations of organic dye stilbene 3 were prepared by low temperature melting. The molecular aggregation and spectrum properties of stilbene 3 doped lead-tin-fluorophosphate glass were studied by means of emission spectra, excitation spectra and absorption spectra measurements. The results show that stilbene 3 dimers coexist with its monomers in inorganic glass. Compared with the excitation peak of stilbene 3 monomer, the excitation peak of stilbene 3 dimer is in the range of shorter wave band. As the concentration of stilbene 3 in the doped PTFP glass increased, the emission peak was red shifted and the concentration quenching of stilbene 3 was observed in the emission spectra. Compared stilbene 3 in PTFP glass with that in ethanol, a remarkable red shift of the absorption and emission spectra in the glass was found. The phenomenon is explained by the bond effect between stilbene 3 and matrix glass by hydrophilic interaction. And a much higher fluorescence intensity of stilbene 3 in the inorganic glass than that in ethanol is attributed to the "cage" effect.

Keywords Stilbene 3; Molecular aggregation and spectrum properties; Lead-tin-fluorophosphate glass

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

* 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。