

负载激光染料香豆素 151 的 MCM-41 粉体及其纤维的光学性质研究

陈悦¹, 李晓天², 古丽米娜², 李楠¹, 朱广山¹, 裘式纶¹

(1. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室; 2. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

摘要 通过结晶包覆的方法将激光染料香豆素 151 成功地负载到具有介孔结构的 MCM-41 粉体和纤维中, 制备了具有光致发光特性的 MCM-41 粉体和纤维材料, 并通过 SEM, SAXRD, UV-Vis 和 PL 进行了表征.

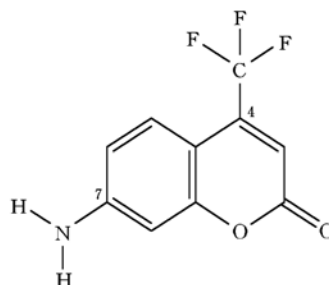
关键词 激光染料; 负载; 介孔分子筛 MCM-41 纤维; 光学性质

中图分类号 O612.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)03-0397-04

1964 年 Stockman^[1] 用高功率的闪光灯泵浦处于两谐振腔之间的苋的苯溶液, 发现有小的净增益现象. 通常将所有具有共轭双键的化合物统称为染料, 故此类化合物称为有机激光染料, 主要应用于液体染料激光器. 由于其体积大, 且大量使用有机溶剂, 难以满足当代科技的发展需要. 研究结果表明, 染料分子在固体介质中因热振动引发的能量损耗较少, 因而其稳定性比在液体介质中高, 同时染料分子的聚合现象也大大降低. 因此, 科研工作者尝试开发固体染料激光器, 将激光染料与无机孔材料相结合制备新型功能无机-有机复合材料^[2-4]. 近年来, 以无机孔材料为主体, 功能性的染料分子为客体的复合材料已经成功应用于构建光学开关^[5,6]、传感器^[7]等方面. 以分子筛粉体为主体的材料难以构建器件, 在应用上受到了很大限制. 对以可操作的纤维和膜为主体材料、功能性分子为客体材料的介孔材料微器件的研究已受到了广泛关注. 有关介孔膜酸碱传感器^[8]、介孔纤维微激光器^[9-11]的研究已见报道. 目前最常见的有机激光染料是罗丹明 6G, 其发射波长在黄光波段. 为了扩大激光的可调谐波长范围, 增加荧光量子效率, 提高染料的光化学稳定性, 蓝绿波段的激光染料——香豆素衍生物也得到广泛的研究. 香豆素 151 (分子结构见 Scheme 1) 是香豆素在 7 位上氨基取代 H, 4 位上三氟甲基取代 H 后得到的蓝绿波段发射转换效率很高的激光染料.



Scheme 1 Molecular structure of coumarin 151

本文以介孔 MCM-41 纤维和介孔 MCM-41 粉体为主体材料, 通过结晶包覆 (Crystallization inclusion) 方法将客体材料香豆素 151 进行负载, 得到具有荧光性质的介孔纤维和介孔粉体材料. 此类材料在蓝绿波段微激光器的开发领域具有一定的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯, 北京化工厂); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 分析纯, 上海惠世生化试剂有限公司); 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 北京化工厂); 香豆素 151 (Coumarin 151, 德国, 激光

收稿日期: 2005-02-21.

基金项目: 国家重大基础研究 (“九七三”计划) 项目 (批准号: G2000077500) 和国家自然科学基金 (批准号: 20101004, 29873017) 资助.

联系人简介: 裘式纶 (1948 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机固体材料化学研究.

E-mail: sqiu@mail.jlu.edu.cn

纯, MP 生物医药公司); 正硅酸丁酯(TBOS, 自制).

纤维的形貌在 Leica 显微镜下观测; 小角 X 射线衍射(SAXRD)数据在 Siemens D 5005 X 射线衍射仪上收集, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, Cu $K\alpha$, 扫描区间 $1^\circ \sim 10^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$; 紫外漫反射光谱在 Lambda 20 光谱仪上测定; 荧光发射在 Shimadzu RF-5301 PC 光谱仪上测试, 激发波长为 300 和 320 nm.

1.2 实验过程

1.2.1 负载激光染料的 MCM-41 粉体的制备 按照文献[4]方法合成粉体 MCM-41. 将 0.200 g CTAB 和 20.50 mL 氨水混合, 分别加入 0.005, 0.010 和 0.020 g 染料固体和 27.00 g 去离子水, 搅拌直至完全溶解成均一溶液, 将其缓慢滴入 1 mL TEOS 中, 立即有沉淀生成, 继续搅拌 4 h, 将所得到的粉体过滤并用去离子水和乙醇充分洗涤, 于室温干燥.

1.2.2 负载激光染料的介孔 MCM-41 纤维的制备 按照文献[9]方法合成介孔 MCM-41 纤维. 将 0.0897 g CTAB 与 0.003 g 染料固体和 13.00 g 去离子水混合均匀, 在搅拌条件下加入 4.866 g HCl (6 mol/L), 继续搅拌成均一的浅黄绿色溶液. 停止搅拌, 滴加 0.160 g TBOS, 静止放置 5~7 d 后, 过滤, 得到浅绿色的 MCM-41 纤维(文中掺杂染料的量均指合成条件下的投料量).

2 结果与讨论

2.1 介孔纤维的形貌

图 1 是在放大 200 倍的条件用 Leica 显微镜观测到的负载激光染料的介孔 MCM-41 纤维的显微镜照片. 由图 1 可见, 纤维的宽度大约为 $10 \mu\text{m}$, 此纤维长度可达到 3~5 mm, 因此在宏观上可以对其进行操作, 为微器件的开发提供了可能性.

2.2 小角 X 射线衍射(SAXRD)

图 2(A) 是粉体 MCM-41 未负载激光染料以及负载不同量的激光染料的小角 X 射线衍射图. 由图 2 可见, 每条谱线都在 2θ 为 2.26° 和 3.93° 处出现衍射峰, 负载激光染料的 MCM-41 粉体的 d 值为 3.91 nm, 与合成出来的本体 MCM-41 介孔分子筛相比较, d 值没有变化. 由此可见, 加入激光染料香豆素 151, 没有破坏介孔分子筛的有序孔结构. 这是由于香豆素 151 相对于 CTAB 是小分子, 它的少量引入并未能改变 CTAB 在合成 MCM-41 中的模板剂作用. 另外, 为了避免引起荧光猝灭, 染料的浓度极低, 低浓度的香豆素 151 并未起到扩孔的效果. 图 2(B) 是负载激光染料与未负载激光染料的介孔 MCM-41 纤维的小角 X 射线衍射图. 由图 2(B) 可见, 各个谱线在 2θ 为 2.12° 和 3.67° 处出现了衍射峰, 介孔纤维的 d 值为 4.19 nm, 说明虽然在制备介孔纤维的过程中加入了激光染料但是介孔材料的结构

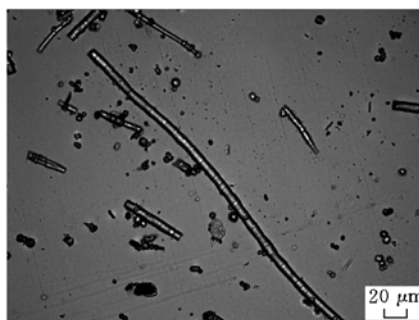


Fig. 1 Leica microphotograph of MCM-41 fibers doped with coumarin 151

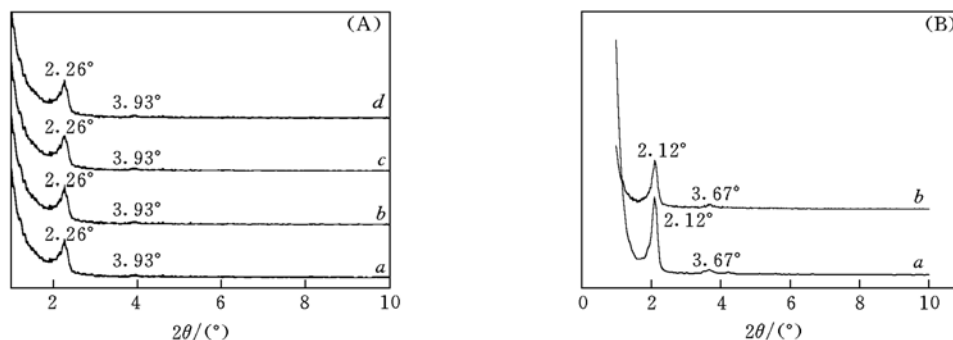


Fig. 2 SAXRD spectra of MCM-41 powder doped with different amounts of dye(A) and MCM-41 fibers(B)

(A) a. Without coumarin 151; b. doped with 0.005 g coumarin 151; c. with 0.01 g coumarin 151; d. with 0.02 g coumarin 151. (B) a. Without coumarin 151; b. doped with 0.003 g coumarin 151.

并未受到影响. 多次实验表明, 客体激光染料的加入量超过 0.005 g 时, 未能形成有序的介孔结构和介孔的纤维材料, 并且, 由于染料浓度过大, 染料分子会形成二聚体, 从而影响染料的发光性质, 导致发光效率下降, 甚至会引发荧光猝灭.

2.3 紫外漫反射光谱

分别对负载激光染料的介孔粉体和纤维进行了紫外漫反射光谱(Diffusion Reflection UV-Vis Spectrum)测试. 空白介孔分子筛在 368.9 nm 处有一定的吸收, 这是由于未有除掉的表面活性剂引起的吸收所致. 当激光染料负载到介孔 MCM-41 粉体上后, 在 300 nm 处有最大吸收, 归属为染料分子与表面活性剂相互作用而产生的吸收, 并且峰的位置并不随着负载染料量的增加而发生位移. 此染料分子在乙醇溶剂中的最大吸收波长出现在 381 nm 处^[12], 负载染料的 MCM-41 粉体中的染料分子相对于溶剂中的染料分子单分散状态发生了 81 nm 的蓝移, 说明染料分子处于高度分散的状态, 并且与表面活性剂发生了分子间的相互作用. 煅烧后的介孔分子筛几乎没有吸收, 空白介孔分子筛中的 368.9 nm 处的峰已消失, 证实了空白未煅烧的介孔分子筛本体的 368.9 nm 处的吸收是由表面活性剂引起的. 固态的激光染料在 244.1 nm 和 420.2 nm 处有吸收, 这与文献[12]中染料分子单分散在乙醇溶剂中的 381 nm 处的吸收相比发生 39.2 nm 的红移, 这是由于染料在固态形式下形成的二聚体所致. 负载染料分子的介孔 MCM-41 纤维紫外漫反射图中负载染料的纤维样品在 239.9 和 307.7 nm 处有吸收, 相对于固体染料的紫外漫反射发生了一定的蓝移.

2.4 荧光光谱

图 3(A) 为负载不同量激光染料的介孔粉体在波长为 300 nm 处的光激发下得到的荧光谱(PL)图. 图 3(B) 为负载激光染料的介孔纤维在波长为 320 nm 处的光激发下得到的荧光谱图.

从图 3(A) 和图 3(B) 中可以看到, 负载激光染料的介孔纤维和粉体在一定波长的光激发下有荧光发射. 为了比较, 在相同的激发波长下, 对未负载染料的空白粉体和空白纤维进行了表征, 未发现荧光发射. 根据文献[12]报道, 染料在溶剂中的荧光发射波长在 478 ~ 494 nm 之间, 而负载激光染料的粉体的荧光发射波长在 472 ~ 479 nm 之间, 相对于染料在溶剂中的荧光发射位置有明显的蓝移. 在图 3(B) 谱线 *a* 中负载 0.005 g 香豆素的介孔粉体样品在 472.7 nm 处有荧光发射; 图 3(A) 谱线 *b* 负载 0.01 g 染料的粉体在 477.6 nm 处有荧光发射; 图 3(B) 谱线 *c* 负载 0.02 g 染料的粉体在 479.2 nm 处有荧光发射, 且强度有所降低.

随着染料量的增加, 荧光的峰位发生红移, 并且强度也有所降低, 说明染料以单分子的形式存在于介孔 MCM-41 的孔道中, 染料分子进入孔道的量是有限的, 负载染料量继续增加会破坏 CTAB 的模板剂作用, 而不会形成有序的介孔结构. 由于染料分子会发生二聚, 使发光强度减弱甚至会发生荧光猝灭. 从图 3(B) 中负载激光染料的纤维的荧光图谱可以看到, 在波长为 320 nm 的光激发下, 负载染料的纤维样品具有很强的发射光, 且发射峰位置在 473.1 nm 处, 相对于香豆素 151 在乙醇的溶剂中的荧光发射也有一定的蓝移, 且此发光属于蓝光波段, 说明负载在介孔纤维中的激光染料呈现单分子状态, 且能表现出良好的荧光光学性质.

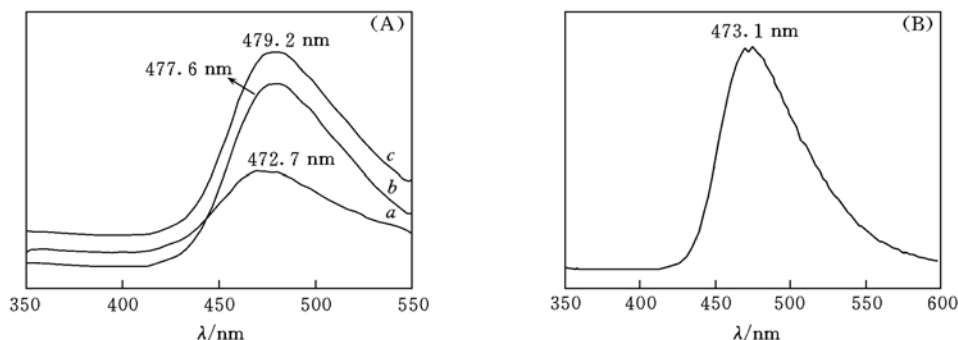


Fig. 3 Fluorescence emission spectra of MCM-41 powder doped with different amounts of coumarin 151 (A) and MCM-41 fibers doped with 0.003 g coumarin 151 (B)

a. With 0.005 g coumarin 151; *b.* with 0.01 g coumarin 151; *c.* with 0.02 g coumarin 151.

参 考 文 献

- [1] Schäfer F. P. . Dye Lasers[M], Beijing: Science Press, 1987
- [2] Xu W. , Guo H. Q. , Akins D. L. . J. Phys. Chem. B. [J], 2001, **105**: 7686—7689
- [3] Xu W. , Akins D. L. . J. Phys. Chem. B. [J], 2002, **106**: 1991—1994
- [4] BAI Ni(白 妮), ZHANG Ping(张 萍), GUO Yang-Hong(郭阳虹) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(5): 786—788
- [5] Wirmsberger G. , Scott B. J. , Chmelka F. *et al.*. Adv. Mater. [J], 2000, **12**(9): 1450—1454
- [6] Schomburg C. , Wark M. , Rohlfing Y. *et al.*. J. Mater. Chem. [J], 2001, **11**: 2014—2021
- [7] Wark M. , Rohlfing Y. , Altindag Y. *et al.*. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2003, **5**: 5188—5194
- [8] Wirmsberger G. , Scott B. J. , Stucky G. D. . Chem. Commun. [J], 2001: 119—120
- [9] Loerke J. , Marlow F. . Adv. Mater. [J], 2002, **14**(23): 1745—1749
- [10] Wirmsberger G. , Stucky G. D. . Chem. Mater. [J], 2000, **12**: 2525—2527
- [11] Marlow F. , Mcgehee M. D. , Zhao D. Y. *et al.*. Adv. Mater. [J], 1999, **11**(8): 632—636
- [12] Choo J. , Kim T. S. , Choi Y. S. . Bull. Korean Chem. Soc. [J], 1996, **17**: 461—463

Optical Properties of Mesoporous MCM-41 Powders and Fibers Doped with Laser Dye Coumarin 151

CHEN Yue¹, LI Xiao-Tian², GULI Mi-Na², LI Nan¹, ZHU Guang-Shan¹, QIU Shi-Lun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University;
2. Department of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract In this paper, laser dye molecules, such as Coumarin 151 molecules, were doped into mesoporous MCM-41 powders and fibers using crystallization inclusion method. The composites were characterized by Leica microscope, SAXRD, UV-Vis diffuse reflection spectrum. The fibers which doped with Coumarin 151 were 20 μm in width and 3—5 mm in length. Both the powder and the fibers doped with Coumarin 151 were blue-shift in UV-Vis spectrum compared with the dyes in solid. Both the composites have luminescent properties.

Keywords Laser dye; Doping; Mesoporous MCM-41 fibers; Optical properties (Ed.: D, I)

中国化学会、国家自然科学基金委员会关于召开 “第四届海峡两岸分析化学学术会议”的征文通知(第一轮)

中国化学会和国家自然科学基金委员会定于2006年10月12~17日在武汉召开“第四届海峡两岸分析化学学术会议”，并委托武汉大学负责筹办。会议将就海峡两岸自上一届学术会议以来分析科学及相关技术的新成就、新进展进行学术交流和讨论，热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。

一、**征文内容** 凡与分析科学有关的环境分析、生命分析、分析化学新技术和新方法均为本次大会的征文范围。已在刊物上发表、在全国或国际会议上报告过的论文不在应征之列。会议将组织分析科学前沿的专题报告和分组报告，并邀请香港和海外华裔学者与会。

二、**征文要求及论文处理** 应征论文须用 Word 软件编辑，格式参照《分析科学学报》2004年第4期第448页的“征稿简则”，A4纸打印2份，共约1000~1500字(包括图表)，同时还必须附英文题目、作者姓名的汉语拼音。截稿日期02006年7月20日(以邮戳为准)。会议筹备组将组织专家对应征论文进行评审，并出版论文集。

三、**收稿地址** 武汉市武汉大学化学与分子科学学院《分析科学学报》编辑部收，邮编430072。征文请用挂号邮寄，同时将电子稿件用 E-mail 传至 rcas@chem.whu.edu.cn，均需注明“会议征文”字样，并写清详细通讯地址、联系电话、邮编及 E-mail。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点、注册费用等事项宜请见第二轮通知。

本次会议欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品，有关具体事宜请与冯钰镒教授联系。

电话：027-87867564(O)，027-62408183(小灵通)；E-mail: fengyq@chem.whu.edu.cn；传真：027-68754067

第四届海峡两岸分析化学学术会议筹备组