

DOI:10.11784/tdxbz202503002

# ACC 共掺杂的 PVA 有机室温磷光材料的制备及研究

王枫珺<sup>1</sup>, 李 阳<sup>1,2,3</sup>, 陈立功<sup>1,2,3</sup>, 闫喜龙<sup>1,2,3</sup>, 王博威<sup>1,2,3</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 天津大学浙江研究院(绍兴), 绍兴 312300;  
3. 天津市功能精细化学品技术工程中心, 天津 300350)

**摘要:**近年来,有机室温磷光(ORTP)材料因其长寿命发光特性在光电器件、生物传感器和信息安全领域展现出广阔应用前景。因此,针对现有有机室温磷光材料激发光波长局限于短波长的问題,本研究提出了一种通过荧光共振能量转移的方法。该方法以聚乙烯醇(PVA)为基质,将双光子分子 7-氨基-4-羧甲基香豆素(ACC)的能量转移至 9, 10-二氨基菲(DAphē)、吡啶黄、吡啶橙和 5-氨基萘-2-磺酸磷光分子中,其中 ACC+DAphē@PVA 实现了 ORTP 长波长激发(激发波长为 780 nm),磷光寿命最长可达 0.8 s,反斯托克斯位移为 250 nm。借助密度泛函理论模拟和静电势分布探究了能量转移机理。研究结果为开发具有上转换性能的高性能余辉掺杂型材料提供了重要参考。

**关键词:**有机室温磷光;上转换;能量转移;长波长激发

中图分类号: TQ317.4

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2026)04-0380-09

## Fabrication and Investigation of ACC-Doped PVA Organic Room-Temperature Phosphorescent Materials

Wang Fengjun<sup>1</sup>, Li Yang<sup>1,2,3</sup>, Chen Ligong<sup>1,2,3</sup>, Yan Xilong<sup>1,2,3</sup>, Wang Bowei<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;  
2. Zhejiang Institute of Tianjin University (Shaoxing), Shaoxing 312300, China;  
3. Tianjin Engineering Research Center of Functional Fine Chemicals, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** In recent years, organic room-temperature phosphorescent(ORTP) materials have been widely used in optoelectronic devices, biosensors, and information security owing to their long-lifetime luminescence. However, the excitation wavelengths of existing ORTP materials are confined to the short-wavelength region. To address this limitation, a fluorescence resonance energy transfer(FRET) strategy is proposed to transfer energy from the two-photon molecule 7-amino-4-carboxymethylcoumarin(ACC) to phosphorescent molecular systems(9, 10-diaminophenanthrene(DAphē), acriflavine, acridine orange, and 5-aminonaphthalene-2-sulfonic acid) using polyvinyl alcohol (PVA) as the matrix. The ACC+DAphē@PVA enables achieving long-wavelength excitation (780 nm) for ORTP emission, with the longest phosphorescence lifetime reaching 0.8 s and an anti-Stokes shift of 250 nm. Density functional theory simulations and electrostatic potential distribution analyses were employed to elucidate the energy transfer mechanism. These findings will guide the development of high-performance, afterglow-doped materials with upconversion luminescence capabilities.

**Keywords:** organic room-temperature phosphorescence(ORTP); upconversion; energy transfer; long-wavelength excitation

纯有机室温磷光(organic room-temperature phosphorescence, ORTP)材料在生物成像及信息存储领域

展现出广阔应用前景<sup>[1-4]</sup>。尽管这类材料具有突出的斯托克斯位移(> 300 nm)和可调控的发光色域<sup>[5-6]</sup>,

收稿日期: 2025-03-02; 修回日期: 2025-04-01.

作者简介: 王枫珺(2000—), 男, 硕士研究生, fengjun\_wang@tju.edu.cn.

通信作者: 李 阳, liyang777@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978208); 天津市自然科学基金资助项目(22JCZDJC00300).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21978208), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (No. 22JCZDJC00300).

但其应用受制于紫外激发光源的机体损伤及穿透深度不足<sup>[7]</sup>. 因此, 发展可见/近红外 (Vis-NIR) 激发的 ORTP 系统具有重要意义. 然而, 关于激发波长红移的调控方法研究鲜有报道.

本研究基于 Förster 共振能量转移 (FRET) 机制<sup>[8-9]</sup>, 设计双光子激活的分子复合体系: 以具有长波吸收特性的 7-氨基-4-羧甲基香豆素 (7-amino-4-carboxymethylcoumarin, ACC) 为能量供体, 通过能级

匹配激活磷光受体, 如 9, 10-二氨基菲 (9, 10-diaminophenanthrene, DAphe)、吡啶黄 (acri flavine, ACF)、吡啶橙 (acridine orange, ACO) 和 (5-氨基萘-2-磺酸 (5-aminonaphthalene-2-sulfonic acid, ANS) (图 1). 该方法有效规避了传统上转换材料的结构设计复杂性, 并对吡啶黄、萘磺酸等多元受体体系进行探究, 为长波长激活 ORTP 材料的开发提供了重要途径.

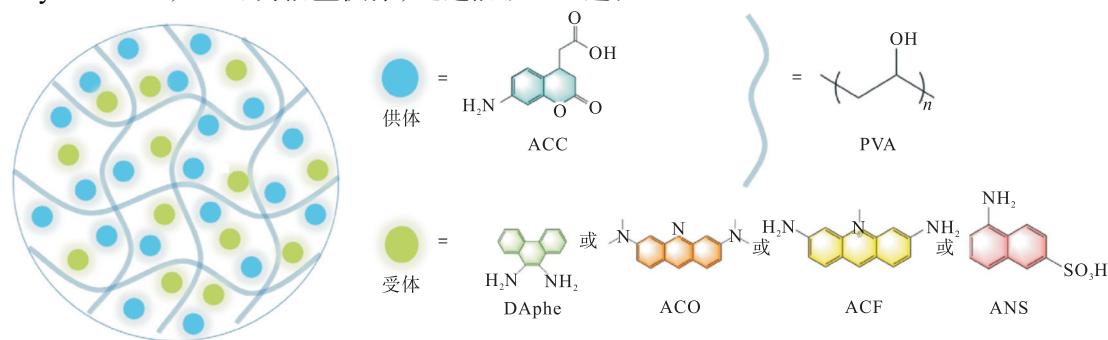


图 1 上转换聚合物长余辉材料的制备和所用化合物的分子结构式

Fig.1 Preparation of upconversion polymer-based long-afterglow materials, and molecular structural formulas of the used compounds

## 1 实验

### 1.1 实验仪器及溶剂

实验仪器包括气分析天平 (SQP)、电子天平 (BS 224 S)、恒温磁力搅拌器 (TY98-1)、旋转蒸发器 (Laborota 4000)、电热鼓风干燥箱 (GZX-9140MBE)、旋片式真空泵 (2XZ-4B) 和真空干燥箱 (DZF-6020).

实验试剂: 聚乙烯醇 (1799 型醇解度 98% ~ 99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 7-氨基-4-羧甲基香豆素 (95%), 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 9, 10-二氨基菲 (97%), 天津希恩思奥普德科技有限公司; 吡啶黄 (95%), 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 吡啶橙 (97%), 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 5-氨基萘-2-磺酸 (97%), 天津希恩思奥普德科技有限公司; 乙醇 (AR), 天津市杰尔正化工贸易有限公司.

### 1.2 基于 FRET 效应的复合薄膜制备及表征

在 100 mL 三口烧瓶中分别加入 3 mg DAphe、ACF、ACO、ANS (受体) 和不同质量的 ACC (供体) (表 1), 再加入 30 mL 去离子水, 75 °C 机械搅拌 2 h. 冷却至室温加入 300 mg 聚乙烯醇基质, 经 0.08 MPa 真空浓缩溶液至 5 mL 后 60 °C 真空干燥 24 h, 最终制得供体-受体共混型薄膜, 按上述条件分别得 ACC + DAphe@PVA、ACC + ACF@PVA、ACC + ACO@PVA 和 ACC + ANS@PVA.

表 1 原料薄膜的不同分子质量

Tab.1 Different molecular mass ratios of raw film

薄膜	ACC/mg	受体/mg	PVA/mg
DAphe@PVA	0	3	300
0.3%ACC+DAphe@PVA	1	3	300
1.0%ACC+DAphe@PVA	3	3	300
1.7%ACC+DAphe@PVA	5	3	300
3.3%ACC+DAphe@PVA	10	3	300
5.0%ACC+DAphe@PVA	15	3	300
1.0%ACC+ACF@PVA	3	3	300
1.0%ACC+ACO@PVA	3	3	300
1.0%ACC+ANS@PVA	3	3	300

注: 受体包括 DAphe、ACF、ACO 和 ANS.

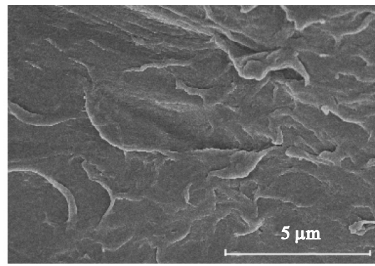
## 2 结果与讨论

### 2.1 PVA 基复合薄膜的表征

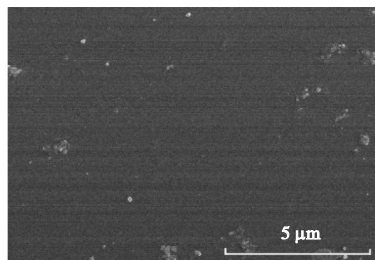
对制得的供体-受体共混型薄膜分别用扫描电镜 (SEM) 进行了表征, 如图 2 所示, 得到了平整的薄膜结构 (图 2(b) ~ (d)).

### 2.2 PVA 基复合薄膜的光物理性质

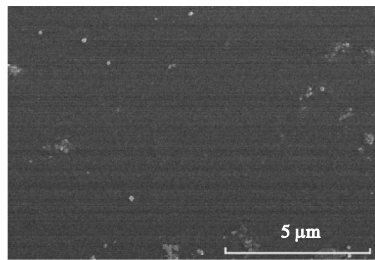
为了研究使用 DAphe 为能量受体通过 FRET 构建上转换磷光发射的可行性, 选择 ACC 作为能量供体并按一定的比例掺杂到主体 DAphe@PVA 中制备成薄膜, 然后分析主客体之间的能量传递机制 (图 3). 光谱数据表明其发射光谱 (400 ~ 700 nm) 与 ACF、ACO 的吸收光谱 (ACF: 320 ~ 520 nm, ACO: 350 ~ 550 nm) 有较好的重叠, 与 DAphe 的吸收光谱 (250 ~ 500 nm) 有一定的重叠, 与 ANS 有很少的重叠, 这满



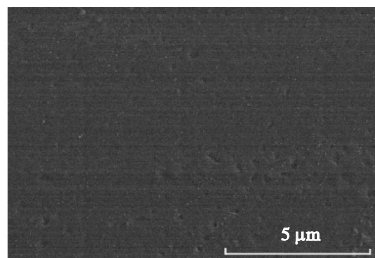
(a) 原料 PVA



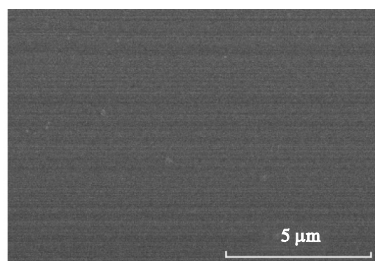
(b) ACC + DAphe@PVA



(c) ACC + ACF@PVA



(d) ACC + ACO@PVA



(e) ACC + ANS@PVA

图 2 原料和膜材料的扫描电镜图

Fig.2 Scanning electron microscopy images of raw material and membrane materials

足了磷光荧光共振能量转移 (P-FRET) 的首要条件. 虽然 ACC 的发射光谱与 ACF 和 ACO 的吸收光谱重

叠的面积较高,但是 ACC 与 ACF 的室温磷光寿命很低,因此选用 DAphe 为能量受体对能量传递机理进行研究.

在室温条件下,采用荧光光谱仪 F4700 荧光分光光度计(日立)对磷光材料的激发光谱,稳态、瞬态发光光谱以及寿命衰减曲线进行了测试. 激发波长 ( $\lambda_{ex}$ ) 为 365 nm、780 nm, 发射光谱波长 ( $\lambda_{em}$ ) 扫描范围为 400 ~ 700 nm, 激发狭缝宽度为 5 ~ 20 nm, 发射狭缝宽度为 5 ~ 20 nm. 对 1.0%ACC + DAphe@PVA 复合体系进行光物理特性表征(图 4 ~ 图 8). 研究表明,该体系具有双激发依赖性.

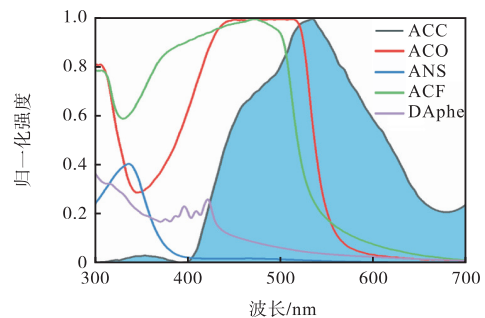
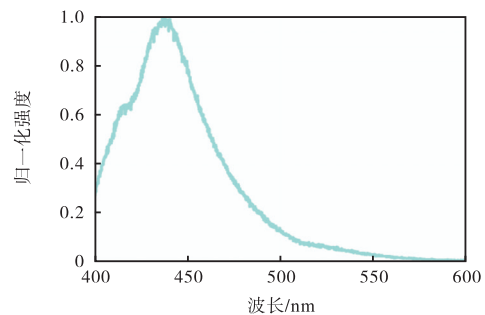
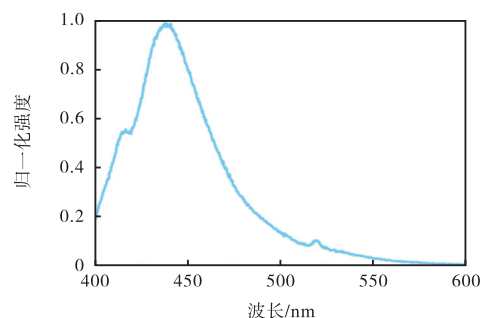


图 3 ACC 的瞬态 PL 光谱 ( $\lambda_{ex} = 780 \text{ nm}$ ) 和 ACF、ACO、DAphe、ANS 的吸收光谱

Fig.3 Transient PL spectra of ACC ( $\lambda_{ex} = 780 \text{ nm}$ ) and absorption spectra of ACF, ACO, DAphe, and ANS



(a)  $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$



(b)  $\lambda_{ex} = 780 \text{ nm}$

图 4 1.0%ACC+DAphe@PVA 归一化稳态 PL 光谱  
Fig.4 Normalized steady-state PL spectra of 1.0%ACC+ DAphe@PVA

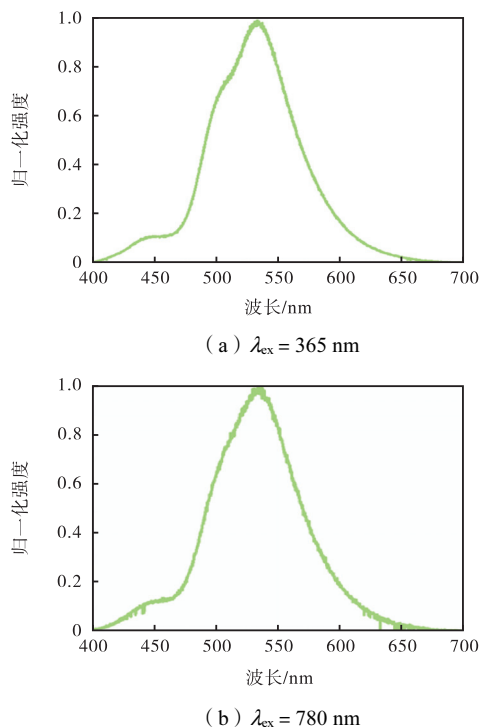


图 5 1.0%ACC+DAphe@PVA 归一化延迟 PL 光谱  
Fig.5 Normalized delayed PL spectra of 1.0%ACC+DAphe@PVA

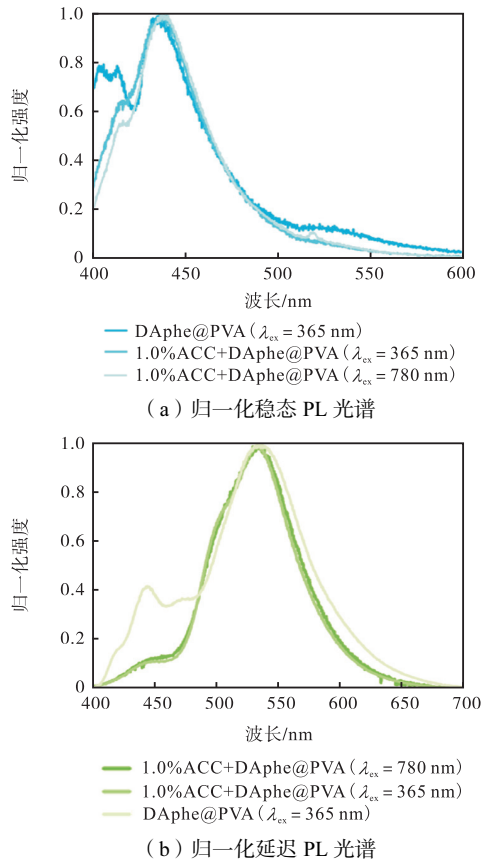


图 6 不同掺杂浓度(质量比)和激发波长的 1.0%ACC+DAphe@PVA 的归一化 PL 光谱  
Fig.6 Normalized PL spectra of 1.0%ACC+DAphe@PVA of differentially doped ACC(mass ratios) under wavelength-tunable excitation

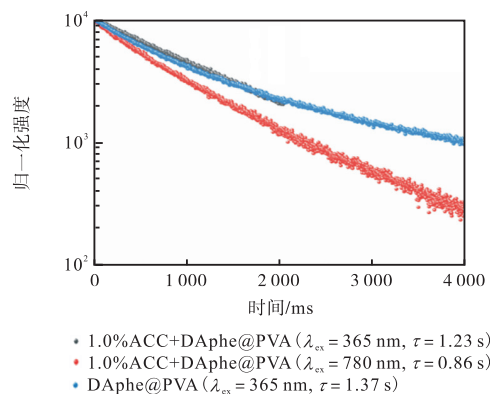


图 7 DAphe@PVA 和 1.0%ACC+DAphe@PVA 寿命衰减曲线 ( $\lambda_{em} = 530 \text{ nm}$ )  
Fig.7 Lifetime decay curves of DAphe@PVA and 1.0%ACC+DAphe@PVA ( $\lambda_{em} = 530 \text{ nm}$ )

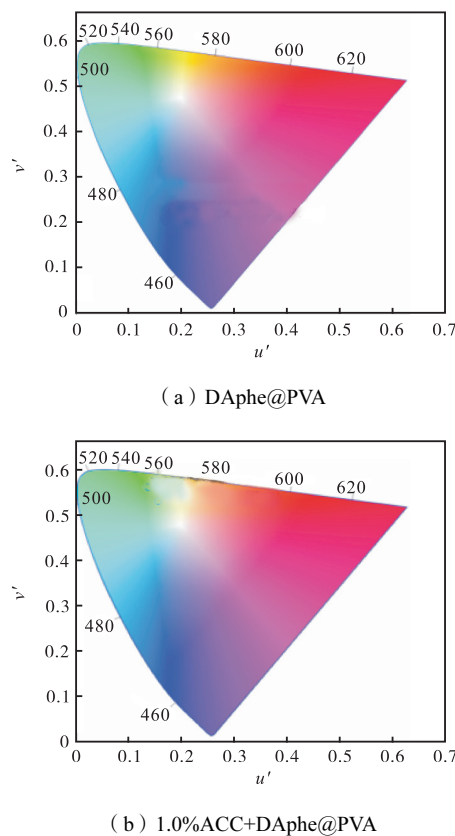


图 8 DAphe@PVA 和 1.0%ACC+DAphe@PVA 的磷光荧光颜色的 CIE 色度坐标图  
Fig.8 CIE coordinate diagram of fluorescence and phosphorescence emitted by DAphe@PVA and 1.0%ACC+DAphe@PVA

(1) 365 nm 激发时其瞬态光谱(图 6(a))显示 440 nm 主发射峰保持稳定,但 410 nm、420 nm 锐峰消失. 延迟 PL 光谱(图 6(b))中 530 nm 处出现强余晖发射,450 nm 峰消失且整体呈现蓝移,表明光照导致 410 ~ 420 nm 区域激子的系间窜越(ISC)过程受阻.

(2) 780 nm 激发时稳态 PL 光谱主峰位于 440 nm、530 nm 处磷光峰特征与文献[10]报道的 9, 10-二

氨基菲双光子吸收机制吻合. 图 8 中的 CIE 坐标分析显示, 365 nm 激发下荧光/磷光坐标为 (0.169, 0.202) 和 (0.132, 0.550), 780 nm 激发下的坐标为 (0.165, 0.209) 和 (0.137, 0.549). 从实验结果推测 ACC 的掺入增强了 9, 10-二氨基菲与 7-氨基-4-羧甲基香豆素的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用, 导致能级降低并引发红移现象: 随着 ACC 的掺杂, 长波长峰 530 nm 呈现强度增大趋势, 短波长峰 430 nm 呈现抑制趋势, 见表 2.

表 2 PVA 基余辉薄膜的光物理数据

Tab.2 Photophysical data of PVA-based afterglow films

薄膜	$\lambda_f$ /nm	$\lambda_{\text{afterglow}}$ /nm	$\tau_{\text{afterglow}}$ /ms
DAphe@PVA ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm)	440	530	1 370
1.0% ACC + DAphe@PVA ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm)	440	530	1 230
1.0% ACC + DAphe@PVA ( $\lambda_{\text{ex}} = 780$ nm)	440	530	857

注:  $\lambda_f$ 、 $\lambda_{\text{afterglow}}$  和  $\tau_{\text{afterglow}}$  分别为荧光发射峰的波长、余辉发射峰的波长和余辉寿命.

### 2.3 PVA 基薄膜 FRET 机制探究

为探究能量转移机理, 采用 M06-2X/6-311g(d, p) 水平进行 DFT 计算优化, 并通过 ZINDO 方法分析受体分子单/三线态进行能量计算. 结果表明: 受体分子 (DAphe、ACF、ACO、ANS) 中 DAphe 的  $\Delta_{\text{EST}}(S_1 \rightarrow T_3)$  最小 (0.103 eV), 低能隙利于激子自旋翻转生成三重态. 三重态激子通过两种途径回基态:

磷光:  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $\Delta_{\text{EST}} < 0.37$  eV) 直接辐射跃迁

TADF:  $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$  (热活化延迟荧光)

能量供体 ACC  $S_1$  (3.576 8 eV) 与 DAphe  $S_1$  (3.657 8 eV)、ACF  $S_4$  (3.620 1 eV)、ACO  $S_3$  (3.571 eV) 能级匹配易发生能量转移, 而与 ANS  $S_1$  (3.924 eV) 差距显著, 该结果(表 3)与实验表征图 2 一致.

表 3 原料的计算能级

Tab.3 Calculated energy levels of raw materials

原料	激发态	能级/eV	原料	激发态	能级/eV
ACC	$S_1$	3.576 8	ACF	$S_2$	3.292 5
	$S_2$	3.622 2		$S_3$	3.338 2
	$S_3$	3.858 1		$T_6$	3.449 6
	$S_4$	4.068 7		$S_4$	3.620 1
	$S_5$	4.817 4	ACO	$T_1$	2.646 1
	$S_6$	5.081 1		$T_2$	2.919 2
	$S_7$	5.269 1		$T_3$	2.993 4
	$S_8$	5.604 6		$T_4$	3.131 2
	$S_9$	5.651 0		$S_1$	3.180 9
ANS	$T_1$	3.025 1		$S_2$	3.264 2
	$T_2$	3.869 0		$T_5$	3.266 6
	$S_1$	3.924 3	$T_6$	3.498 9	
	$T_3$	4.222 3	$S_3$	3.570 7	
	$T_4$	4.507 5	$T_7$	3.671 1	
	$S_2$	4.516 8	DAphe	$T_1$	3.092 9
	$T_5$	4.571 4		$T_2$	3.323 6
$T_6$	4.739 1	$T_3$		3.367 7	
$S_3$	5.049 3	$T_4$		3.554 0	
$T_7$	5.252 7	$S_1$		3.657 8	
ACF	$T_1$	2.232 3		$T_5$	3.677 0
	$T_2$	2.292 7		$T_6$	3.734 4
	$T_3$	2.629 1		$S_2$	3.910 2
	$S_1$	3.040 8	$T_7$	4.060 2	
	$T_4$	3.201 0	$T_8$	4.089 5	
$T_5$	3.265 0				

对基质 PVA、DAphe、ACC、ACF、ACO 以及 ANS 进行表面静电势 (ESP) 计算, 图 9 为计算出的静电势分布图, 其中红色和蓝色分别为静电势的正电中心和负电中心, 1 a.u. = 27.21 eV. 在基质 PVA, 能量供体 ACC 和磷光分子之间存在着静电相互作用, 这可以促进 PVA 对 ACC 的空间限域作用, 缩短分子间

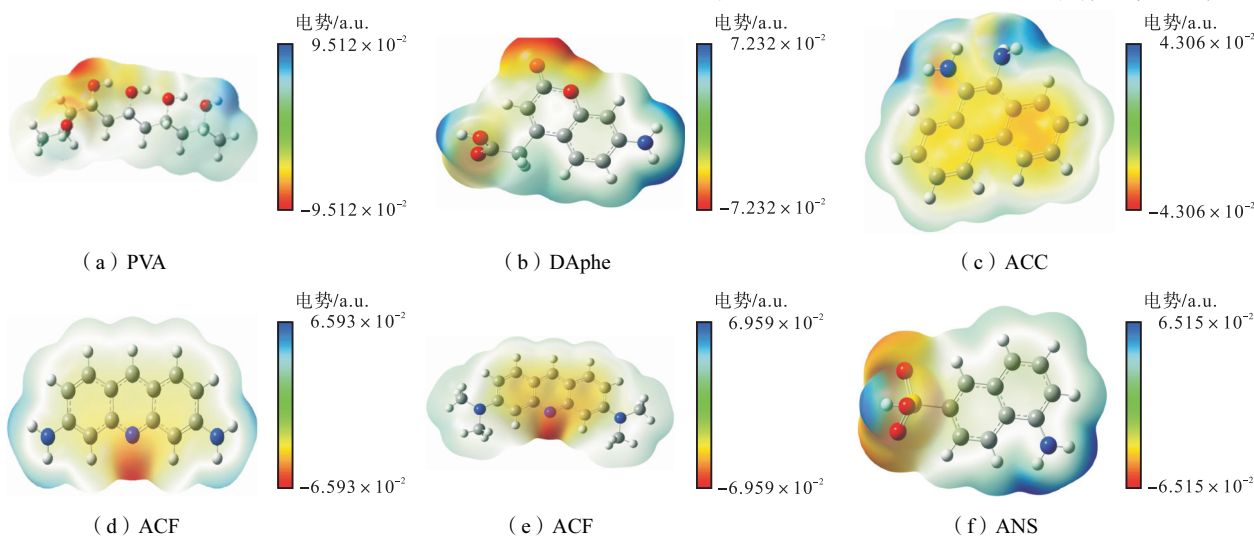


图 9 原料的静电势分布图

Fig.9 ESP distribution map of raw materials

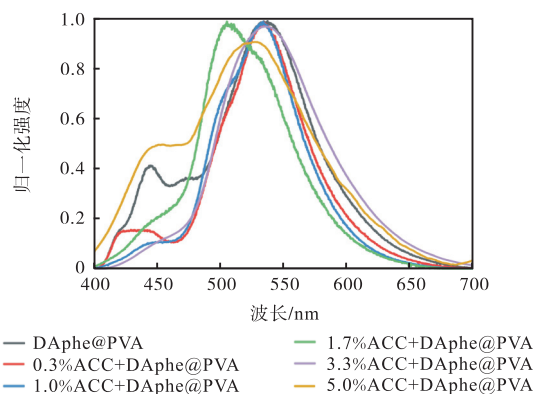
的距离,有利于抑制非辐射跃迁和能量传递过程。

为探究上转换机制,实验采用比例掺杂法将 ACC 引入 DAphe@PVA 体系,如图 10 所示,通过对质量分数为 0~5.0% 掺杂薄膜进行稳态光谱、磷光光谱及寿命分析发现如下规律。

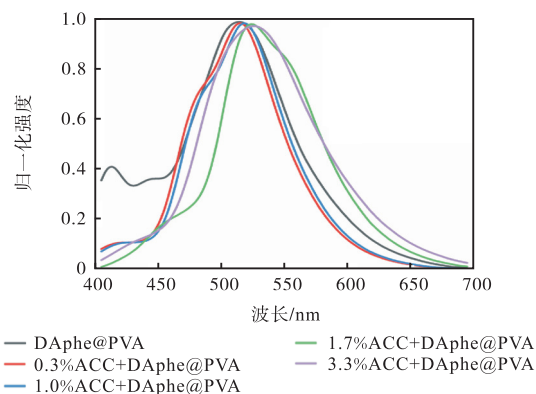
(1) 紫外激发(365 nm)光谱特征. 稳态 PL 谱显示:随 ACC 含量增加,410 nm 峰强度衰减且整体光

谱蓝移,1.0% 掺杂时因  $\pi$ - $\pi$  堆积引发激子轨道重叠与荷电转移导致 9,10-二氨基菲发射峰红移. 延迟磷光谱表明:450 nm 峰受聚集体增加诱发的能级分裂及聚集诱导荧光淬灭 (aggregation-caused quenching, ACQ) 效应影响显著减弱. 磷光寿命随掺杂量增加降低,归因于光吸收竞争效应与 ACQ 综合作用。

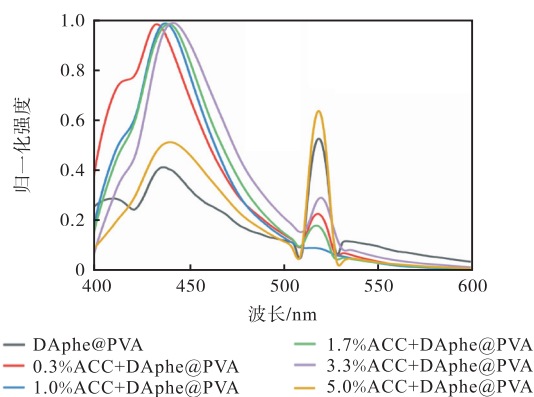
(2) 长波长激发(780 nm)光谱特征. 稳态 PL 谱



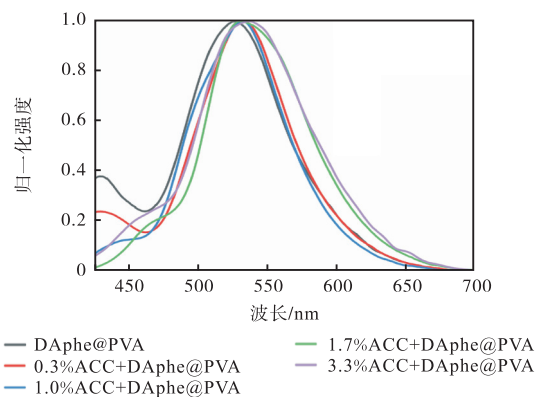
(a)  $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$  时的归一化稳态 PL 光谱



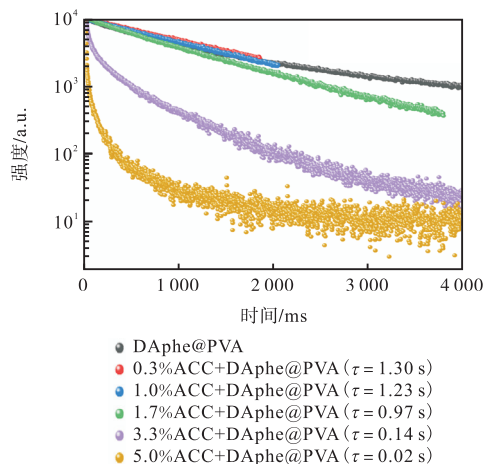
(b)  $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$  时的归一化延迟 PL 光谱



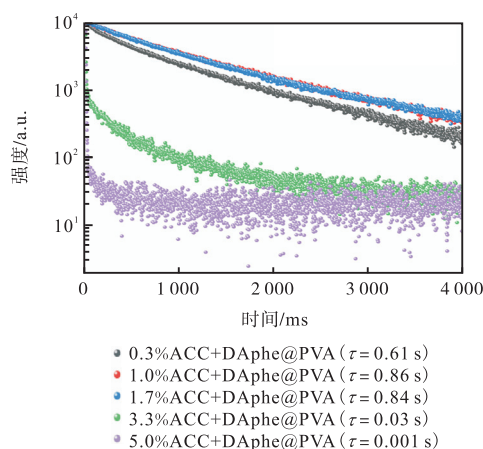
(c)  $\lambda_{\text{ex}} = 780 \text{ nm}$  时的归一化稳态 PL 光谱



(d)  $\lambda_{\text{ex}} = 780 \text{ nm}$  时的归一化延迟 PL 光谱



(e)  $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$  时 530 nm 处的寿命衰减曲线



(f)  $\lambda_{\text{ex}} = 780 \text{ nm}$  时 530 nm 处的寿命衰减曲线

图 10 掺杂不同浓度 ACC 的 DAphe@PVA 在不同波长激发的光物理性质

Fig.10 Photophysical properties of DAphe@PVA of differentially doped ACC under wavelength-tunable excitation

出现 530 nm 新峰,其强度随 ACC 量呈现倒 U 形变化:低浓度时能量转移导致峰抑制,高浓度时聚集效应阻隔能量传递.双光子吸收效应导致相似激发条件(780 nm 与 365 nm)下磷光寿命降低 23%.磷光寿命出现非单调响应:0 ~ 2.0% 掺杂阶段寿命提升 18%,源于 ACC 的双光子能量转移;大于 3% 时因 ACC 效应寿命衰减 31%,见表 4 和表 5.

表 4 不同掺杂量的 PVA 基余辉薄膜的光物理数据 ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ )

Tab.4 Photophysical data of PVA-based afterglow films with different doping concentrations ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ )

薄膜	$\lambda_f/\text{nm}$	$\lambda_{\text{afterglow}}/\text{nm}$	$\tau_{\text{afterglow}}/\text{ms}$
DAphe@PVA	440	530	1 370
0.3% ACC + DAphe@PVA	441	531	1 300
1.0% ACC + DAphe@PVA	443	533	1 230
1.7% ACC + DAphe@PVA	445	537	870
3.3% ACC + DAphe@PVA	448	540	130
5.0% ACC + DAphe@PVA	450	—	0

表 5 不同掺杂量的 PVA 基余辉薄膜的光物理数据 ( $\lambda_{ex} = 780 \text{ nm}$ )

Tab.5 Photophysical data of PVA-based afterglow films with different doping concentrations ( $\lambda_{ex} = 780 \text{ nm}$ )

薄膜	$\lambda_f/\text{nm}$	$\lambda_{\text{afterglow}}/\text{nm}$	$\tau_{\text{afterglow}}/\text{ms}$	$\Phi_{\text{FRET}}/\%$
DAphe@PVA	440, 535	530	0	—
0.3% ACC + DAphe@PVA	442, 536	532	610	22.3
1.0% ACC + DAphe@PVA	444	536	860	31.3
1.7% ACC + DAphe@PVA	445, 537	539	840	30.7
3.3% ACC + DAphe@PVA	448, 539	549	30	1.1
5.0% ACC + DAphe@PVA	450, 540	—	0	0

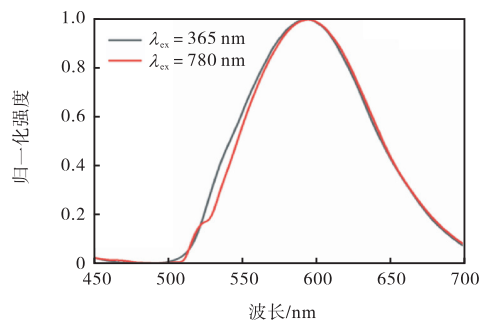
注:  $\Phi_{\text{FRET}}$  为荧光共振能量转移的效率.

通过对 ACC + DAphe@PVA 在不同掺杂浓度下光物理性质的探究,对其能量传递机制进行推测:在 780 nm 的激发下,供体 ACC 双光子吸收后,被激发的单线态( $S_1D$ )激子会一部分返回到  $S_0$ ,形成荧光的发光,同时另一部分  $S_1D$  激子会转移到受体 DAphe 的单线态( $S_1A$ )上,形成供受体间的  $S_1D-S_1A$  FRET 的能量传递过程.之后,DAphe 部分的  $S_1A$  激子则会通过 ISC 转化为三线态( $T_1A$ )激子,回到基态发出磷光.

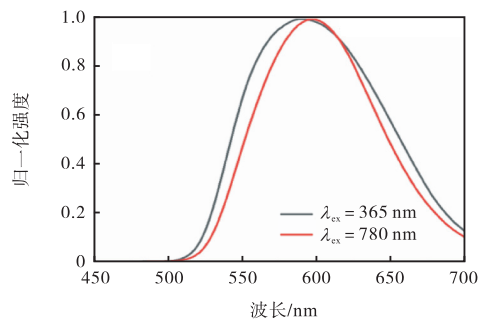
### 2.4 其他磷光受体材料上转换性能研究

选用了 ACF、ACO 和 ANS 3 种不同颜色的水溶性磷光材料作为受体材料与 ACC 物理共混,深入探究

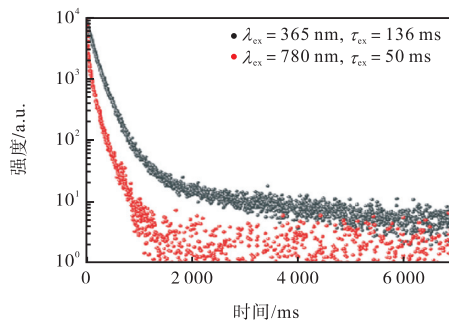
它们的光物理性质.如图 11 ~ 图 13 所示,1.0%ACC+ACF@PVA 在 780 nm 激发下,磷光发射在 530 nm 处有 203 ms 的磷光寿命,反斯托克斯位移为 250 nm. 1.0%ACC + ACO@PVA 在 780 nm 激发下,磷光发射在 590 nm 处有 50 ms 的磷光寿命,反斯托克斯位移为 190 nm. 1.0%ACC + ANS@PVA 在 780 nm 激发下,磷光发射在 525 nm 处有 386 ms 的磷光寿命,反斯托克斯位移为 255 nm. 3 种材料都具有双发射性质,都可以在 365 nm 与 780 nm 下具有磷光以及磷光寿命,两个不同的激发光下,曲线性质都基本一致,其曲线都有小部分的红移.此外,由于 ANS 与 ACC 的光谱重叠性较差,寿命损失最高,而 1.0%ACC + ACF@PVA 和 1.0%ACC + ACO@PVA 寿命损失较小,表明了能量转移过程的发生.



(a) 归一化稳态 PL 光谱

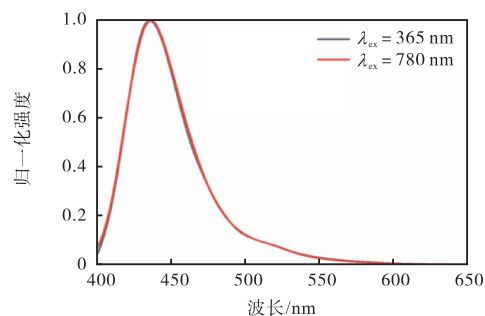


(b) 归一化延迟 PL 光谱

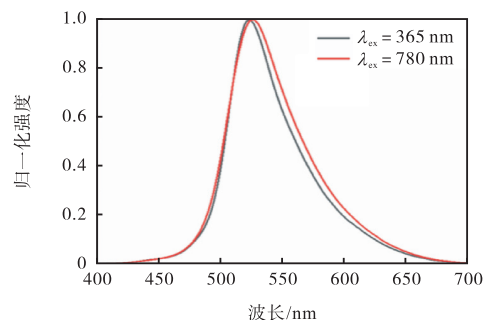


(c) 寿命衰减曲线

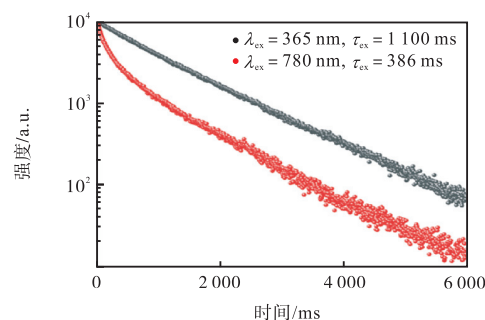
图 11 1.0%ACC + ACF@PVA 光物理性质曲线  
Fig.11 Photophysical property curves of 1.0%ACC + ACF@PVA



(a) 归一化稳态 PL 光谱



(b) 归一化延迟 PL 光谱



(c) 寿命衰减曲线

图 12 1.0%ACC + ACO@PVA 光物理性质曲线

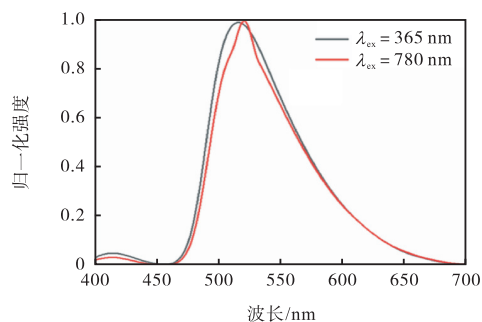
Fig.12 Photophysical property curves of 1.0%ACC+ACO@PVA

### 3 结论

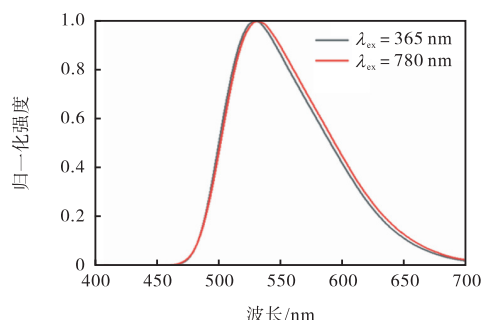
通过将 5-氨基萘-2-磺酸(ANS)、吡啶黄(ACF)、吡啶橙(ACO)、9,10-二氨基菲(DAph)与 7-氨基-4-羧甲基香豆素(ACC)复合于聚乙烯醇(PVA)基质,制备了系列 ACC 共掺杂薄膜(ACC + ANS/ACF/ACO/DAph@PVA),对其光物理性质进行了探究,结论如下。

(1) ACC 分子表现出双光子吸收的性质,作为能量供体,将吸收能量转移至磷光受体分子,从而实现上转换磷光,借助密度泛函理论(DFT)模拟和静电电势(ESP)分布探究了能量转移机理。

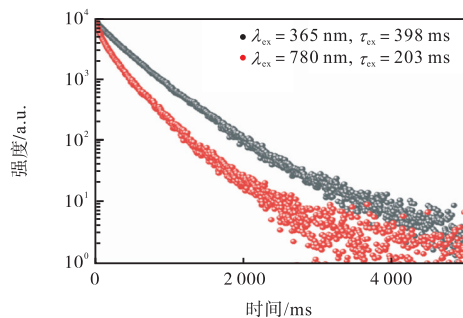
(2) 制备的 PVA 复合薄膜体系均实现反斯托克斯位移(180 ~ 250 nm),其中 ACC + DAph@PVA 体



(a) 归一化稳态 PL 光谱



(b) 归一化延迟 PL 光谱



(c) 525 nm 处寿命衰减曲线

图 13 1.0%ACC + ANS@PVA 光物理性质曲线

Fig.13 Photophysical property curves of 1.0%ACC+ANS@PVA

系性能最优(反斯托克斯位移 250 nm,磷光寿命 0.8 s),并呈现肉眼可分辨的余辉色差。本文工作为多光子激发调控的长波长激活 ORTP 材料设计提供了重要参考。

#### 参考文献:

- [1] Mallesham G, Vinod A K, Rajadurai C. Room-temperature phosphorescent organic materials for optical waveguides[J]. Journal of Materials Chemistry, 2021, 9(40): 14115-14132.
- [2] Rui H W, Gang X Y, Hua J Q, et al. Long-lived room temperature phosphorescence of organic-inorganic hybrid systems[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(8): 1942-1950.
- [3] Wei X Y, Yang J W, Hu L L, et al. Recent advances in

- room temperature phosphorescent carbon dots: Preparation, mechanism, and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2021, 9(13): 4425-4443.
- [4] Wang W Z, Zhang Y, Jin J W. Halogen bonding in room-temperature phosphorescent materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 404: 213107.
- [5] 丁梅鹃, 史慧芳, 安众福. 有机室温磷光材料在生物医学中的应用[J]. *材料导报*, 2022, 36(3): 22010004.  
Ding Meijuan, Shi Huifang, An Zhongfu. Organic room temperature phosphorescent materials for biomedical applications[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(3): 22010004 (in Chinese).
- [6] 黄睿琦, 潘梅, 苏成勇. 基于超分子作用设计余辉材料的策略、应用与最新进展[J]. *中国科学: 化学*, 2024, 54(9): 1488-1505.  
Huang Ruiqi, Pan Mei, Su Chengyong. Design strategies, applications and recent advances of afterglow materials based on supramolecular interactions[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2024, 54(9): 1488-1505 (in Chinese).
- [7] 孙静, 马会利, 安众福, 等. 高分子长余辉发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1490-1503.  
Sun Jing, Ma Huili, An Zhongfu, et al. Recent development of polymers with long-lived persistent luminescence[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1490-1503 (in Chinese).
- [8] Kaláb P, Soderholm J. The design of Förster (fluorescence) resonance energy transfer (FRET)-based molecular sensors for Ran GTPase[J]. *Methods*, 2010, 51(2): 220-232.
- [9] Loura L M S, Fernandes F, Prieto M. Membrane microheterogeneity: Förster resonance energy transfer characterization of lateral membrane domains[J]. *European Biophysics Journal*, 2010, 39: 589-607.
- [10] Shen Z Y, Yan X L, Cui S Q, et al. Color-tunable, time-dependent, temperature and humidity-responsive afterglow from hyaluronic acid-based films[J]. *Dyes and Pigments*, 2023, 212: 111113.

(责任编辑: 田 军)