



## 为什么会聚集诱导发光?

时间: 2020-06-03 11:05:00 来源: 作者: 访问量: 714

“聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE)”现象自2001年被唐本忠教授研究团队以专用名词形式提出以来 (J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741.)，受到了人们的广泛关注，近年来更是取得了长足的进展。在过去将近100年的时间里 (J. Stark and P. Lipp, *Z. Phys. Chem.* **1913**, *86*, 36-41)，(特别是四苯乙烯类分子的)聚集和固化诱导发光，与正常分子行为-聚集诱导猝灭 (aggregation-caused quenching, ACQ) 完全相反，一直吸引着广泛的研究兴趣去解析其反常行为背后的机理，以期达到任意调控分子光电热转换的目的。在众多的机理推测中，目前比较广为人知的是分子运动受阻机制 (J. Mei, N. L. Leung, R. T. Kwok, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Chemical reviews* **2015**, *115*, 11718-11940.)：液体里作为电子能量受体的分子转动与振动在固体里受阻而消失，从而减慢了固体里的非辐射弛豫 “*The friction caused by their rotational or twisting motions against each other with the solvent media transforms the photonic energy to thermal energy, leading to radiationless relaxation of the excitons...In aggregates, such rotations are suppressed due to the physical constraint... Rotational motions are known to consume energy, and vibrational motions should work similarly*”。然而，这种听起来很符合直觉的猜想并不受基本物理化学原理支持。首先，液体里分子基团没有电子激发也能转动，原动力来自液体分子的相互碰撞，如有机化学教科书里的乙烷分子的重叠与叉式构像的转换。其次，一般分子的自发辐射与弱耦合下的电子能/热运动转换差不多快。只有在强耦合，即电子与原子核运动不能分开的条件下，非辐射跃迁--电子能/热运动转换才有可能远快于自发辐射而导致不发光。

最近，北京大学化学与分子工程学院郑俊荣课题组 (超快光谱) 与赵达慧课题组 (分子合成) 和洛桑联邦理工学院 Clémence Corminboeuf 课题组 (动力学计算) 合作，成功地解析了四苯乙烯 (TPE) 类分子 AIE 的机理 (文章审稿人认为: *this work brings further convincing arguments in the long-standing debate about AIE mechanism in TPEs*)。利用自主发展的超快多维紫外/红外混频光谱技术 (图1a)，他们实时观测到在电子激发后的几皮秒内大部分四苯乙烯分子在稀溶液里迅速异构，产生环状中间体 (图1e)；而在固体里没有产生任何反应 (图1c&d)。这个环状中间体是四苯乙烯分子电子激发态经过一个特殊构像的直接证据。在这个特殊构像 (图1f虚线红圈内的黄蓝线交叉点---势能面上的锥形交叉点 conical intersection, CI) 里，电子激发态和电子基态简并，即它可以由电子激发产生 (电子吸收光子挪动位置后原子核跟着挪动) 也可以由振动激发产生 (原子核间距由于振动激发产生变化后电子位置跟着变化)。由于共振，在这个特殊构像上，电子激发态变成电子基态非常迅速而且没有能量的损失，所有没有光子产生。变成电子基态后，电子就不能再跃迁衰减了，大多数的能量只能通过振动激发的衰减释放出去。在液体里，分子振动激发的寿命通常在几到几百皮秒的量级，远快于电子自发荧光的10纳秒时间量级。因此，一旦到达锥形交叉点，电子激发态的能量衰减就只能主要以非辐射跃迁的方式进行。



TOP



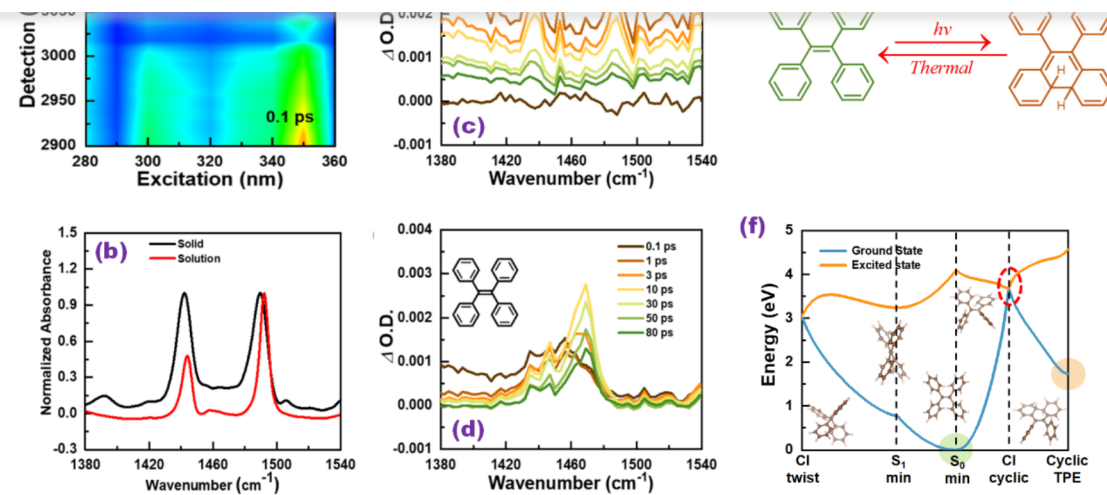


图1. (a) TPE的2D 紫外/红外光谱图。(b) TPE固体和溶液的FTIR光谱。(c) TPE固体电子激发后的红外响应，峰形与FTIR类似。(d) TPE液体电子激发后的红外响应，新峰产生，意味着产生了新结构。(e) TPE异构成不稳定的环状中间体。(f) TPE势能图。绿点是电子基态最稳定结构，黄点是环状中间体，虚线圈内的交叉点是形成环状中间体必经的CI。

电子激发态到达锥形交叉点这个构像需要各个苯环侧基围绕着碳碳单键旋转。在液体里，这种旋转的阻力主要来自于溶剂分子位置重组所需的能量，通常比较小 (<几kcal/mol)。因此可以很容易实现和很快进行。在固体里，绕着碳碳单键旋转要打破晶格，能垒太高而无法进行。所以在固体里，四苯乙烯分子在电子激发后没有办法到达锥形交叉点，自然也没有办法形成环状中间体。然而，不能通过锥形交叉点只能让电子激发能不快速非辐射跃迁，并不能保证分子在固体里不聚集诱导猝灭。

四苯乙烯类的分子有一个特殊的性质让它们与大多数有机固体不一样。这些分子庞大的非共面侧基让电子跃迁中心在固体里彼此隔得很开，不像聚集诱导猝灭分子因平面结构而紧挨在一起。因为离得比较远，能量和电荷很难在四苯乙烯类的分子固体里传递，从而避免了因分子间电子能量和电荷传递造成的猝灭现象。这种区别可以很直观地通过跃迁偶极矩夹角变化的实时测量体现出来(图2)。

总结一下，四苯乙烯类分子的AIE现象由两个因素叠加在一起造成：(1) 在液体里不发光或发光很弱是因为分子经过了锥形交叉点而让电子激发能很快非辐射衰减掉；(2) 固体发光比较强是固体里分子不能经过锥形交叉点而让电子激发能得以长时间保存，和分子间能量/电荷传递慢而避免聚集诱导猝灭的综合结果。是否通过锥形交叉点是决定辐射与非辐射跃迁比例的关键，它可以通过相变如AIE，或其他手段如压力与电刺激等来调节。

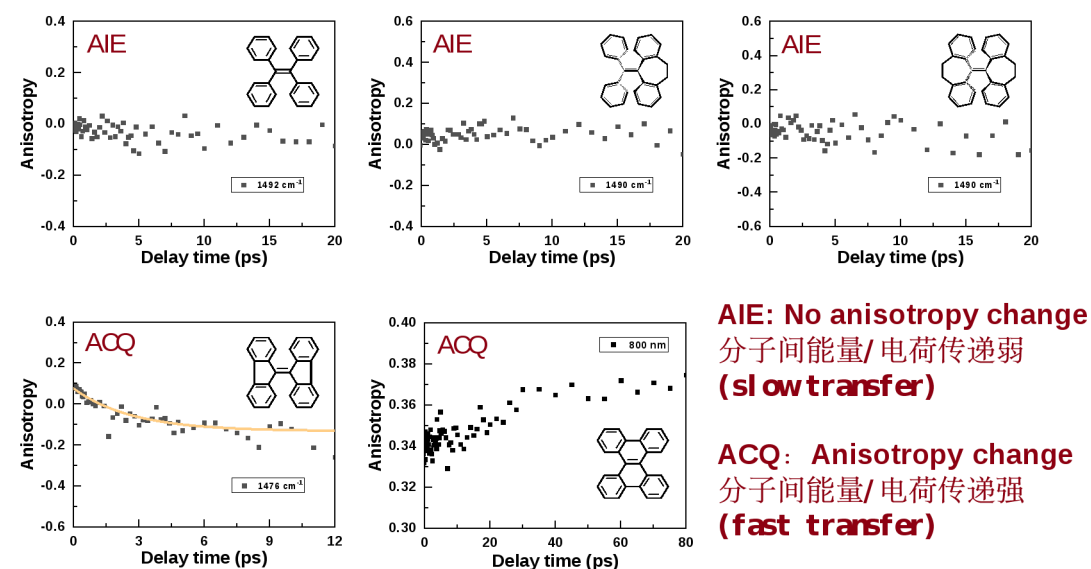
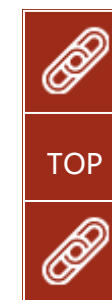


图2. AIE和ACQ分子的各向异性(跃迁偶极矩夹角)随时间的变化关系。





基金委、科技部和中国科学院北京分子科学国家研究中心的联合资助。



[教师FTP](#)  
[试剂平台](#)  
[在线办公](#)  
[信件通知](#)

[办公电话](#)  
[北京大学分析测试中心](#)  
[书记信箱](#)  
[院长信箱](#)



北大化学微信

北京大学化学与分子工程学院 地址：北京市海淀区成府路292号 邮编：100871 电话：010-62751710 传真：010-62751708

