

中国科学院大学研究生教材系列

光功能材料科学

樊美公 姚建年 等 编著



科学出版社

013039195

TB34
53

中国科学院大学研究生教材系列

光功能材料科学

樊美公 姚建年 等 编著



科学出版社

北京



北航

C1648191

TB34
53

013030102

内 容 简 介

本书主要是光电功能材料及相应光电器件工作原理的阐述和分析。内容包括:荧光化学敏感器;有机光致发光材料与电致发光材料以及荧光探针和传感器件;有机光致变色与电致变色材料;有机光折变材料的新进展;有机非线性光学材料与微纳米加工技术与工程;新型光信息存储原理、材料与器件;半导体、纳米材料与分子器件;有机电致发光二极管(OLED)的研究及其进展;绿色能源化学——光电转换原理、器件与太阳能的利用。

本书可供光电功能材料科学和光电子技术等领域的科学家、教师、工程技术人员使用,也可作为理工科相关专业高年级学生和研究生的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

光功能材料科学/樊美公等编著. —北京:科学出版社,2013

中国科学院大学研究生教材系列

ISBN 978-7-03-037140-9

I. 光… II. 樊… III. 光电材料-功能材料-研究生-教材 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 049661 号

责任编辑:张淑晓 / 责任校对:李 影

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏立印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 4 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 4 月第一次印刷 印张:28 1/2

字数:563 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

近三十年来,光功能材料科学,特别是光、电功能材料化学的研究与应用探索获得了快速发展。从 20 世纪 90 年代开始,中国科学院的感光化学研究所(现理化技术研究所)和化学研究所等单位陆续开展了光、电功能材料研究,在科技部、国家自然科学基金委和中国科学院的支持下取得了一系列基础性、创新性和前沿性成果。与此同时,中国科学院研究生院(现为中国科学院大学,简称“国科大”)创新性地开设了《光功能材料化学》选修课,近几年来,每年都有一百余名来自化学与化工、光学与高能物理、生物与环境、材料与光电子技术等专业的研究生选修该课程。本书以该课程的讲义为蓝本,在分子光化学的现代理论基础上,阐述当代材料科学的发展趋势和前沿状况,以光、电功能材料科学的研究成果为中心,从材料分子的微观物理化学性质出发,围绕材料的功能特性和光、电等多功能集成性质展开论述,同时,还简明地介绍了相关光、电器件的基本原理和构建方法。

本书内容分为八章。有机光致发光材料与电致发光材料,光致发光涉及分子激发态的形成和衰变,激发态的能量传递、电子转移,分子开关,荧光探针和传感器件等。高性能电致发光分子往往是获得高性能电致发光材料的基础,电致发光材料的应用已显现出十分诱人的前景。有机光致变色与电致变色材料对于有效调控材料的吸光频率,开发新型器件具有重要意义。高分子光折变材料在全息实时存储器、光电放大器、振荡器、相位共轭器、空间调制器以及光学信息处理和光学计算技术方面具有重要应用前景。本书还对最近十余年来出现的若干新型光、电功能材料与器件进行了论述。这包括有机非线性光学材料,微纳米加工技术与工程,新型光存储的原理、材料与器件,半导体纳米材料与复合材料,有机电致发光二极管(OLED)的研究及其进展,绿色能源化学——光电转换原理、器件与太阳能的利用。总之,对于从事光、电功能材料与器件的教学与研究的工作者而言,本书不仅提供了系统而简明的前沿研究状况,而且进一步阐述了相关的基础理论,对于开发新材料、新器件具有重要的参考价值。

感谢中国科学院大学、中国科学院理化技术研究所,以及科学出版社同志的关心与支持,使本书得以出版。本书作者衷心感谢广大读者的厚爱,欢迎批评指正。

樊美公

2013 年 2 月于北京上庄家园

目 录

前言

第 1 章 光诱导电子转移和电荷转移及其在荧光化学传感器中的应用..... 1

1.1 概述	1
1.2 分子内共轭的电荷转移化合物的辐射衰变和非辐射衰变	2
1.3 光诱导电子转移及其在荧光化学传感器工作机制中的重要性.....	11
1.4 荧光化学传感器(或称传感器)的研究.....	19
1.4.1 报告器	19
1.4.2 替续器	23
1.4.3 接受体的原理和设计	24
1.4.4 荧光化学传感器	38

参考文献

第 2 章 有机光致变色与电致变色材料

2.1 有机光致变色材料.....	54
2.1.1 光致变色概述	54
2.1.2 俘精酸酐家族化合物	60
2.1.3 二芳基乙烯类光致变色体系	86
2.1.4 吡喃类化合物	97
2.1.5 螺吡喃和螺噁嗪	107
2.1.6 光致变色席夫碱	121
2.1.7 特殊环境中的光致变色	127
2.2 电致变色材料	146
2.2.1 引言	146
2.2.2 电致变色材料的基础参数	146
2.2.3 在共轭高分子中电致变色的形成机制	147
2.2.4 电致变色高分子的表征方法	148
2.2.5 电致变色高分子的多重颜色调控	154
2.2.6 高分子电致变色器件	161
2.2.7 展望	163
2.3 光致变色与电致变色双功能材料	164
2.3.1 二芳基乙烯类双功能材料	164

2.3.2 螺噁嗪类双功能材料	167
2.4 光致变色与电致变色材料的应用	168
参考文献	172
第3章 高分子光折变材料研究进展	201
3.1 概述	201
3.2 高分子光折变材料的必要组分及性能表征	203
3.2.1 高分子光折变材料的必要组分及相互间能级关系	203
3.2.2 高分子光折变材料的性能表征	205
3.2.3 外电场对高分子光折变材料的影响	207
3.3 高分子光折变材料	208
3.3.1 以非线性光学聚合物为基础的高分子光折变材料	209
3.3.2 以光导性聚合物为基础的高分子光折变材料	213
3.3.3 全功能型高分子光折变材料	217
3.3.4 无定形小分子光折变材料	221
3.4 高分子光折变材料中的取向增强作用	223
3.5 高分子光折变材料展望	225
参考文献	226
第4章 有机非线性光学材料与微纳米结构加工	231
4.1 非线性光学效应的基本原理	231
4.1.1 电介质中的光诱导极化和物质的非线性光学响应	231
4.1.2 非线性光学效应与应用	232
4.2 有机非线性光学材料	233
4.2.1 有机非线性光学分子的分子设计	233
4.2.2 有机二阶非线性光学材料	239
4.2.3 有机三阶非线性光学材料	248
4.2.4 有机高分子非线性光学材料应用	255
4.3 激光微纳米结构加工技术与应用	256
4.3.1 双光子过程	256
4.3.2 激光微纳米加工的基本原理	257
4.3.3 双光子聚合加工材料	258
4.3.4 双光子微纳米结构加工	263
4.3.5 微纳米结构的应用前景	266
参考文献	267
第5章 新型光存储原理、材料与器件	279
5.1 光子型光存储的原理和类型	280

5.1.1	光谱烧孔光存储	280
5.1.2	电子俘获光存储	281
5.1.3	光折变光存储	282
5.1.4	光致变色光存储	282
5.2	光子型光存储的记录方式	283
5.2.1	斑点式	283
5.2.2	矢量式	283
5.2.3	阵列式	283
5.2.4	全息光栅式	283
5.3	有机和生物分子光致变色材料用于光存储	284
5.4	可擦重写光致变色光盘	287
5.5	双色光致变色材料双波长光存储	288
5.6	光致各向异性用于光存储	291
5.7	双光子三维光存储	296
5.7.1	双光子三维光存储原理	296
5.7.2	双光子三维光存储方式	297
5.7.3	光致变色双光子三维光存储材料	298
5.8	光子型光存储发展方向	301
	参考文献	302
第6章	半导体纳米材料与复合材料	304
6.1	概述	304
6.2	过渡金属氧化物半导体光致变色材料	306
6.2.1	简介	306
6.2.2	MoO_3 、 WO_3 的光致变色	306
6.2.3	小结	314
6.3	无机/有机复合光致变色材料	314
6.3.1	光致变色机制	314
6.3.2	多酸的烷基铵盐	316
6.3.3	自组装多层光致变色超薄膜	318
6.3.4	过渡金属多酸/高分子复合光致变色薄膜	324
6.3.5	多酸/有机胺改性的二氧化硅纳米复合薄膜	328
6.4	过渡金属氧化物的电致变色	330
6.4.1	简介	330
6.4.2	组成	331
6.4.3	机制研究	336

6.4.4	器件开发	340
6.4.5	其他	342
6.4.6	小结	343
6.5	二氧化钛薄膜及纳米颗粒——环境治污明星	343
6.5.1	简介	343
6.5.2	实际应用	345
6.6	半导体光诱导特性在绝缘体表面金属化的应用	348
6.7	展望	351
	参考文献	351
第7章	有机电致发光二极管的研究及其进展	365
7.1	概述	365
7.2	对 OLED 器件功能的评价和功率效率	369
7.3	OLED 的发展简史	371
7.3.1	单层发光器件	371
7.3.2	异质结 OLED 的出现	372
7.3.3	能量转移和染料掺杂的 OLED	374
7.4	有关能量转移问题的讨论	376
7.5	高分子的电致发光器件	378
7.6	有关激子的形成和三重态磷光 OLED	379
7.7	蓝色三重态发光化合物的研究及吸热的能量转移	387
7.8	有关提高器件量子产率的进一步讨论	396
7.9	有关器件的输出耦合问题	397
7.10	载流子的注入——决定器件功率效率的重要因素	398
7.10.1	电极与有机层的接触及载流子的注入	398
7.10.2	在电极与有机层间插入缓冲层以提高器件工作效率的问题	404
7.11	有关 OLED 的老化和破坏问题	407
7.12	结束语	409
	参考文献	409
第8章	绿色能源化学——光电化学转换太阳能	412
8.1	概述	412
8.2	半导体材料	413
8.2.1	能带结构和导电机制	413
8.2.2	费米能级和平衡载流子的统计分布	414
8.2.3	光吸收性质	416
8.2.4	半导体/电解液界面性质	417

8.3 纳米粒子半导体	420
8.3.1 光学性质	420
8.3.2 电学性质	424
8.4 半导体光电化学电池	425
8.4.1 光能转换为电能的光电化学过程	425
8.4.2 能量转换效率	427
8.4.3 光稳定性能	429
8.5 纳晶半导体光电化学电池	431
8.5.1 半导体纳晶薄膜电极的光电化学性能	431
8.5.2 半导体纳晶薄膜电极的光谱敏化	435
参考文献	440

第1章 光诱导电子转移和电荷转移及其在荧光化学传感器中的应用

1.1 概 述

光诱导电子转移(PET)和电荷转移(CT)是光化学与光物理中的基本问题^[1, 2]。近年来,人们不仅对其过程机制有了更深入的认识、发展和提高,而且在其实际应用上也越来越清楚地看到:这类作为分子间(各种)相互作用力基础的电子运动,在许多重要科学技术领域中起着不可替代的作用。近年来受到广泛重视的有机电子学领域以及由此所派生出来的诸如有机发光二极管^[3](OLED)、有机场效应晶体管^[4](OFET)以及有机光生伏打电池^[5](OPVC)等,都涉及有机分子与其他分子实体(包括有机和无机)间的光诱导电子转移。而考察有关荧光发射化合物的发光机制,包括分子结构与发光关系、不同激发态的发光、发光的强度与色调和发光的猝灭现象等,都涉及与化合物分子内的电荷转移、分子间的电子转移等相关的机制。

自1987年诺贝尔化学奖授予了C. J. Pederson, D. J. Cram和J. M. Lehn三位科学家^[6],表彰他们在发展具高度选择性和结构——特征性体系的研究领域中所做出的重大贡献以来,分子识别问题和具有分子器件性质的荧光化学传感器(fluorescence chemical sensor)研究,得到了迅速的发展,引起人们广泛的重视。超分子科学的发展以及与之相关的诸多科学问题,如分子组装、主客体化学和非共价键相互作用研究的进步,显然对荧光化学传感器的发展有着重大作用,但值得明确指出的是,传感器的发展与光化学、光物理研究的进步,特别是上述的光诱导电子转移,以及分子内共轭的电荷转移化合物结构与性能关系研究的进步等有着密切的关系。它们有力地促进了荧光化学传感器和分子识别问题的快速发展,不仅使传感器科学具备了健全的理论,同时也帮助人们使对器件工作的机制有深入的了解,进而在促使传感器件的实际应用上起到重要的作用。

应当认真指出的是,目前这一领域的研究状况尚处于初级阶段,许多问题尚待进一步深入。不必说该研究领域所涉学科的多样性,单从对一合乎要求的分子识别过程进行分析,就可发现:其间有底物分子与接受体二者间的形状与尺寸的最佳匹配问题;有各种不同作用力的单独作用与协同作用以及接受体内、作用位点的分布问题。这些问题和分子识别的特征选择性和专一性密切相关。而在对每一具体

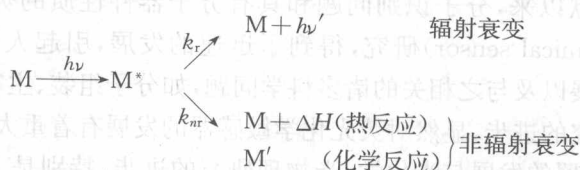
物种的识别和检测的研究中,首先是要求设计和合成出对该物种有特征识别和选择能力的接受体化合物,这就涉及一系列的科学问题,包括:分子结构理论、溶液的物理化学、各种基团的相互作用以及有机合成化学等,当然其中也包括如何将作为报告器的发光分子引入器件,科学地组织传感器内部分间的光诱导电子转移,从而使器件对物种检测的灵敏度有大幅度的提高。从上面的简单讨论中可以看出这一问题研究的复杂性,并知道在面对如此复杂的问题时所应持的郑重态度。

本章将对荧光化学敏感器的发展现状作一般性的讨论,使读者能对这一重要而有趣的科学问题有一个基本的了解。本章先单独地对光诱导电子转移,以及分子内共轭的电荷转移化合物作专门讨论。希望能便于读者对这一重要机制的原理有更清晰的认识。

1.2 分子内共轭的电荷转移化合物的辐射衰变和非辐射衰变

对具荧光(或磷光)发射能力有机化合物的分子设计和合成以及对其结构与性能关系研究,历来是一个备受关注的科学问题。有机化合物分子在受光照激发后可形成激发单重态,或经过系间窜越过程(inter-system crossing, ISC)形成三重态,然后通过辐射衰变释出荧光(或磷光),并使化合物分子回到基态。这是光致发光(photo-luminescence, PL)化合物的基本工作(发光)过程。对这些过程机制的深入研究,搞清过程的细节,十分显然,将对合成高效发光化合物提供重要的依据。

分子激发态的衰变(decay),是光化学和光物理研究中的基本问题。一个化合物分子激发后的衰变过程可简略地分为下列两个方面:



即,可将过程区分为辐射与非辐射衰变两个不同的步骤。在非辐射衰变过程中,又可分为热过程衰变和化学反应衰变等,因此十分明显,如何控制上述衰变过程,即开拓和扩展辐射衰变的途径,以及堵塞或截断非辐射衰变过程,将大有利于提高化合物分子的荧光发射能力。上式中的 k_r 及 k_{nr} 分别为辐射衰变及非辐射衰变的速率常数。它们可通过测定化合物的发光量子产率 Φ_f 以及化合物激发态的发光寿命 τ_f 等,按式(1-1)进行估算:

$$\begin{aligned}
 k_r &= \Phi_f / \tau_f \\
 k_{nr} &= (1/\tau_f) - k_r
 \end{aligned} \quad (1-1)$$

对于一个化合物分子激发态的衰变过程,除分子结构、基团等本身固有特征的

影响外,分子周围的环境,对于激发分子的衰变也具有重要影响。下面将分别对上述两方面的影响进行讨论。

可从下列一般性的分子势能曲线来了解激发态的衰变过程^[7]。

势能图 1.1 中列出了分子的基态 A 和激发态 A* 的能量及其核坐标间的变化关系。可以看出:在分子激发态核坐标和其基态坐标变动不大的区间内即光谱构型区,激发态的衰变主要为辐射衰变。这说明辐射衰变常发生于与分子吸收光能时,激发态构型变化不大的区域之内。而当分子激发态的核构型可发生较大幅度的变动时,则往往导致化学变化的发生,使化合物分子吸收的激发能耗失于化学反应中,从而使发光消失。从这一观点出发,可以理解为什么一些具有刚性结构的芳香化合物如:萘、蒽和芘等具有较强的荧光发射能力,就是与它们的激发态不易发生构象变化有关^[8]。当然具体到某一化合物荧光发射效率的大小,问题还不那样简单,可以刚性结构化合物为例,如萘和蒽相比,它们的荧光量子产率分别为 0.2 和 0.4。其原因是和萘的 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁为“轨道对称禁阻”有关。由于萘分子良好的对称性,以至光的电矢量难以找到一个与之相应的电子振动轴,因此它的摩尔吸收系数甚小, $\epsilon_{\max} \approx 10^2$, 而荧光发射速率常数 k_F 又与禁阻的 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜越常数 k_{ST} 相接近,均为 10^6 s^{-1} 量级,因此发光的量子产率较低,而生成 T_1 态的比例就较大。相反,蒽的 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁是对称允许的(蒽的长轴可以成为光的电矢量引起分子电子振荡最好的轴)。于是其 $\epsilon_{\max} \approx 10^4$, $k_F \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$, 使荧光量子产率得以增大。由此可见,虽化合物同为刚性结构的芳香稠环化合物,但尚有许多相关的分子参数,如分子结构的对称性、取代基的性质(卤素或羰基的引入)等,给化合物的发光行为带来重大影响。此外,在图 1.1 中还可进一步看到:分子激发态还可经构型变化,而通过临界区域释出热能而回到基态。也可通过临界区,进一步地

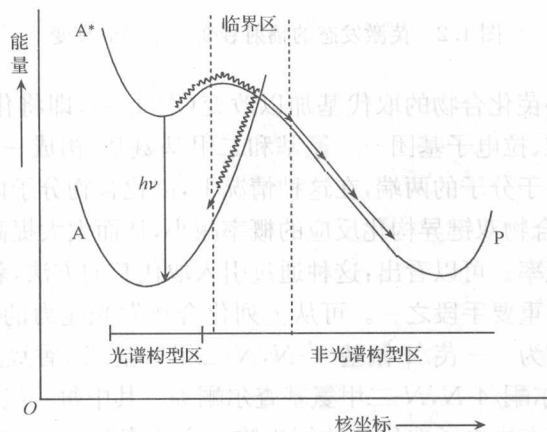


图 1.1 发光化合物基态和激发态的势能曲线图

改变分子构型而生成反应产物 P。由此可见,要使一种化合物的激发态主要通过辐射衰变形式回到基态,必须限制化合物分子构型的变化,并使其能在激发态的寿命范围内,跃迁回到基态。对于如何限制化合物分子激发态构型的变化,即如何增大构型变化的能垒、来阻止变化的发生,除可通过改变分子结构,如在分子中引入桥键以阻止分子的旋转等外,也可通过外部环境的改变,来增大构象变化的难度等。事实上这已涉及化合物分子的发光和其所处环境间的关系问题。

除了具刚性结构的芳香稠环化合物外,另一类重要的发光化合物是具有共轭结构的分子内电荷转移化合物(另外,某些金属配合物也具有发光能力,这里从略)。

分子内电荷转移化合物在受光激发后,可引起分子的极化和激发态电偶极矩的改变。这显然和分子内的电荷分布、因电子激发而引起的变化相关。如以共轭的芪分子为例,光的激发可使芪分子双键处的电荷密度增强,于是芪分子就可发生双键的异构化反应^[9,10],使由原来的反式芪(*trans*)转变为顺式(*cis*)。十分显然,在这种情况下,光的激发引起了化学变化,实际上,已使上述激发分子从势能图的光谱构型区,返回基态发光过程的可能性完全丧失了。如图 1.2 所示。

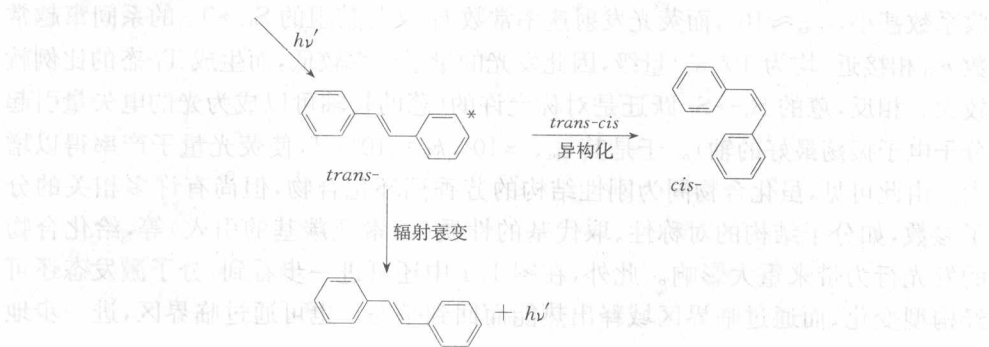


图 1.2 芪激发态的辐射衰变与非辐射衰变

但如果我们将芪化合物的取代基加以改变(图 1.3),即将化合物分子的两端分别联以不同的推、拉电子基团——氰基和二甲基氨基,构成一个极性分子,使分子的电荷分布集中于分子的两端,在这种情况下,因化合物分子内双键处的电荷密度弱化,就可使化合物双键异构化反应的概率减小,从而大大提高化合物激发态经辐射过程衰变的概率。可以看出:这种通过引入取代基的方法,就可作为提高化合物发光量子产率的重要手段之一。可从上列化合物发光能力的比较中看到:上列的 3 组化合物分别为——芪/4-氰基-4'-N,N-二甲氨基-芪,香豆素/7-N,N-二甲氨基香豆素,以及查尔酮/4-N,N-二甲氨基查尔酮等。其中每一组内的一种化合物,均为其另一种的带有推电子取代基的衍生物。实验表明:上列带有取代基的衍生物,都有较强的发光量子产率。因此,在设计合成具高发光量子产率的化合物时,

首先要注意的是应在化合物分子的两端引入推、拉电子基团,使化合物分子能在激发时发生强烈的分子极化,使电子云密度比较集中于分子的两端,避免化合物易于发生如光异构化,或光二聚等反应,以提高激发分子辐射衰变的比例,促进化合物荧光量子产率提高。

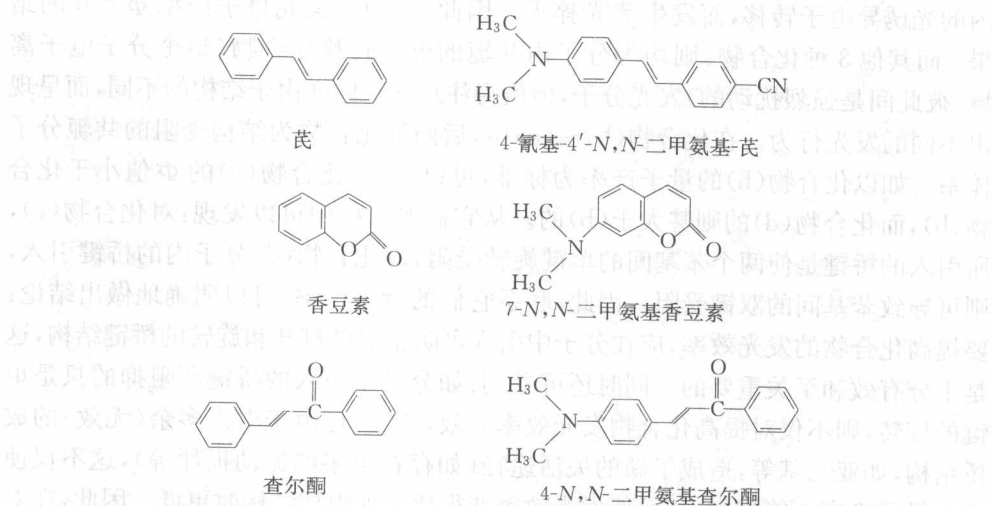
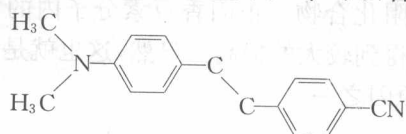
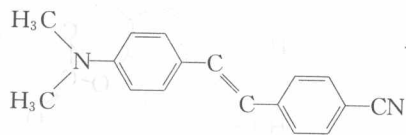


图 1.3 具有推拉电子基团的化合物

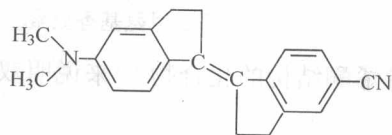
为进一步提高化合物的荧光量子产率,除上述采用引入取代基的方法外,还可通过控制激发态的分子构型,即通过分子结构桥键化的途径来加以实现。从下面列出的一组化合物及其荧光量子产率可以看出,4种化合物的荧光量子产率强烈



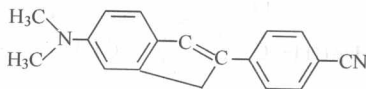
(a) $\Phi_f = 0$



(b) $\Phi_f = 0.11^{[11]}$ (乙腈中)



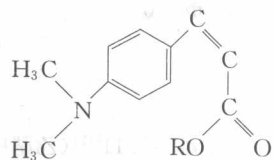
(c) $\Phi_f = 0.006^{[11]}$ (乙腈中)



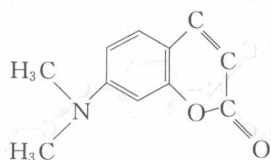
(d) $\Phi_f = 0.85^{[12]}$ (乙腈中)

依赖于化合物的结构。其中的化合物(a):由于分子中的双键为单键所代替,因此,其分子结构并非整体共轭,这就使化合物的结构区分为两个彼此仅有微小相互扰动的独立组分,具体地说,其中一个是电子给体另一个则为电子受体。这样,由光照所引起激发物种(激发物种可以是电子给体,或为受体)的荧光发射就会因分子内的光诱导电子转移,而发生荧光猝灭。因此,出现其荧光量子产率 $\Phi_f = 0$ 的结果。而其他3种化合物,则均为分子内共轭的电荷转移化合物(整个分子电子离域、彼此间是强烈扰动的)的发光分子,但值得注意的是同样由于结构的不同,而呈现出不同的发光行为。在化合物(b)~(d)中,后两种化合物为结构受阻的共轭分子体系。如以化合物(b)的量子产率为标准,可以看出:化合物(c)的 Φ 值小于化合物(b),而化合物(d)的则甚大于(b)的。从它们的结构中可以发现:对化合物(c),所引入的桥键是使两个苯基间的单键旋转受阻,而化合物(d)分子内的桥键引入,则可导致苯基间的双键受阻。因此,联系它们的量子产率,可以明确地做出结论:要提高化合物的发光效率,应在分子中引入可防止双键打开和旋转的桥键结构,这是十分有效和至关重要的。同时还可看到:如分子中引入的桥键所阻抑的只是单键的旋转,则不仅对提高化合物发光效率无效,相反,还由于引入多余(无效)的成桥结构,如亚乙基等,造成了新的失活途径(如存在更多的振动损耗等),这不仅使荧光量子产率不能增加,相反使发光效率变得比未加阻抑结构时更低。因此,在对发光化合物进行化学修饰,特别是在分子内引入桥键时,必须谨慎小心,以免误入歧途。

有关通过双键受阻提高化合物荧光量子产率,事实上在上面提到的香豆素荧光染料就是一个实例,比较肉桂酸酯和香豆素的结构可以看出:香豆素是肉桂酸的内酯,事实上就是肉桂酸酯的结构受阻化合物。正因香豆素分子内的单键和双键均因环化而受阻,因此其发光效率也得到较大的提高。显然,这也就是香豆素化合物之所以成为一类重要激光染料的原因之一。

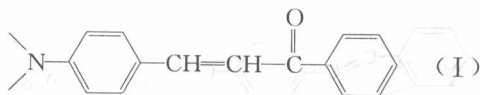


4-N,N-二甲基肉桂酸酯

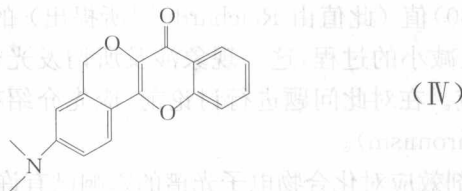
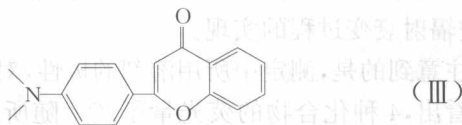
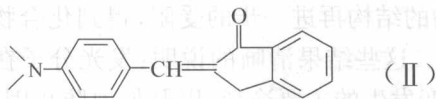


7-N,N-二甲基香豆素

下面还可进一步列出一系列具有烯酮结构的化合物^[13]来说明双键受阻对提高化合物荧光量子产率的重要意义。



(I)



从列出的化合物结构可以看出:化合物从 I 至 IV,分子结构的受阻逐步强化,即从具有 3 个自由单键和 1 个自由双键的查尔酮(I),通过引入桥键使成为具 1 个单键和 1 个双键的茚酮类化合物(II),再进一步的桥键化成为仅有 1 个自由单键的黄酮类化合物(III)和最后形成完全受阻的苯并吡喃类化合物(IV)。从实验测得它们在不同溶剂中的荧光量子产率列于表 1.1:

表 1.1 不同结构烯酮化合物在不同极性溶剂中的荧光量子产率^[13]

溶剂	溶剂的经验 极性参数 $E_T(30)$	荧光量子产率 Φ_f			
		I	II	III	IV
环己烷	31.2	0.0007	$< 10^{-4}$	0.007	0.50
甲苯	33.9	0.037	0.039	0.76	1
乙醚	34.6	0.054	0.046	0.87	1
乙酸乙酯	38.1	0.21	0.11	1	0.95
四氢呋喃	37.4	0.24	0.12	1	0.91
丙酮	42.2	0.33	0.077	—	—
乙腈	46.0	0.13	0.045	1	0.86

从表 1.1 中的数据可以看出:以用乙醚为溶剂的结果为例,化合物(I)的量子产率大于化合物(II),这是由于化合物(II)虽其分子结构得到一定程度的受阻,但受阻部分并未涉及关键部位,即未对双键加以阻抑,相反,因引入亚甲基增大了无辐射损耗,因此其量子产率反比化合物(I)小。值得注意的是:涉及双键受阻的化合物(III),其荧光量子产率则表现出有较大幅度的增长,如以乙醚为溶剂时,其 Φ_f 从(II)的 0.046,增大至(III)的 0.87,发生了数量级的变化(在其他溶剂中也可看到类

似的情况)。当化合物的结构再进一步的受阻,得到化合物(IV),其量子产率将继续增大,甚至接近于1。这些结果清晰的说明:发光分子在受光照激发后,激发态辐射衰变与非辐射衰变发生的主要途径,以及如何防止因构型变化而引起的非辐射衰变的发生,和促进辐射衰变过程的实现。

在表1.1中还可注意到的是,测定中所用溶剂的极性,对于化合物荧光量子产率大小的影响。可以看出,4种化合物的荧光量子产率随所用溶剂极性的增大或经验的极性参数 $E_T(30)$ 值(此值由Reichardt^[14]所提出)的增大,而出现了量子产率从小到大,又减小的过程,这一现象涉及所谓发光化合物的溶致动力学(solvato-kinetics)效应。在对此问题进行讨论前,应先介绍有关发光化合物的溶致变色现象(solvatochromism)。

化合物分子的溶剂效应对化合物电子光谱的影响已有许多专著和评论。具体的实验现象就是当发光化合物处于不同极性的溶剂中时,其发光光谱的峰值波长和发光强度会因溶剂极性的增大而有所变化。出现所谓的光谱红移、蓝移以及荧光量子产率的变化。有关溶致变色效应的物理基础可作如下的说明:众所周知,化合物的单重激发态寿命 τ 约为 10^{-9} s,而许多有机溶剂在室温下因不同的分子间相互作用力而引起的介电取向弛豫时间 τ_R 则约为 $10^{-12} \sim 10^{-10}$ s,即在室温下溶剂的取向弛豫时间 τ_R 短于单重激发态发光分子的平均寿命(即 $\tau_R < \tau$)。在这种情况下,溶质分子和溶剂介质间新的平衡将在溶质分子被激发后,先于荧光发射而重新建立起来。由于新平衡的建立会导致部分的激发能量转移给介质,因此荧光发射的峰值波长就会移向长波。由于存在着不同的极性溶剂与溶质分子间的相互作用,这就会因溶剂的不同而出现不同的变化,并导致消耗于建立新的平衡时所需能量的不同,因此就会出现峰值波长红移程度的不同。这就是所谓溶致变色行为的物理基础^[15]。

可以举例如下:化合物N,N-二甲基氨基黄酮的结构及荧光光谱如图1.4所示。由于该化合物分子具有较强的电荷转移特征,因此它在不同的极性溶剂中,有着不同的光谱行为,其峰值波长随溶剂极性的增大而不断红移。

可以将这种效应,按溶剂分子与溶质分子间作用力的不同而大致的区分为下列两类,即:一般性的效应,以及某些特殊的效应。前者是与溶剂的折射率(n)相关的电子极化能力(electronic polarizability)相联系而构成的所谓一般性效应。而后者则是通过如氢键,酸/碱作用或配合物的生成等复杂过程而构成的特殊效应。由此可以看出,对那些存在特殊相互作用的体系,由于它们的复杂性,仅考虑溶剂的介电常数 ϵ ,折射率 n 以及温度 T 等,就过于简单。因此,要企图得到一种包括复杂体系,具有坚实理论基础,并能相当普遍满足于各种不同相互作用场合下应用的极性参数,谈何容易。所以,也只能通过用上述经验参数的方法来解决这一复杂的问题了。