




“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

薄膜基荧光传感技术与应用

房喻著

 科学出版社



房 喻 陕西省西安市人，英国兰卡斯特 (Lancaster) 大学高分子物理化学专业哲学博士，中国化学会常务理事，陕西省化学会名誉理事长，陕西省科普作家协会理事长，先后获得全国优秀教师、全国五一劳动奖章、全国先进工作者和国家级教学名师等荣誉/称号。

长期从事薄膜基荧光传感和分子凝胶的研究工作，先后主持“863”目标导向、“重大科学仪器研制”、国防“973”课题、重点国际合作等项目30余项，在 *Nat Commun*、*JACS*、*Adv Mater*、*Chem Soc Rev* 等刊物发表论文220余篇，获授权国家发明专利38项。作为主持人先后获得陕西省科技成果奖一等奖3项、二等奖1项，获中国化学会胶体与界面化学专业委员会中国软物质研究杰出贡献奖。学生1人获全国百篇优秀博士学位论文奖，5人获陕西省优秀博士学位论文奖，1人入选中组部“青年千人计划”，1人入选国家“博新计划”。主持研制的隐蔽爆炸物荧光气相探测仪和毒品荧光探测仪实现了工业化生产。



科学出版社互联网入口
科学出版社·化学化工分社
电 话:(010)64001695
E-mail: zhangshuxiao@mail.sciencep.com

销售分类建议：化学/材料科学与技术

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-062493-2



9 787030 624932 >

定 价：128.00 元

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

薄膜基荧光传感技术与应用

房 瑜 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

薄膜基荧光传感是继离子迁移谱之后业界公认的最具发展潜力的微量物质探测技术。本书涵盖了荧光传感基本原理、敏感薄膜材料创制策略、薄膜器件化方式和途径、典型薄膜基荧光传感器的结构与性能,以及薄膜基荧光传感器发展面临的挑战等内容,比较完整地反映了当今薄膜基荧光传感技术的发展和应用现状。

本书结构合理、内容丰富、叙述严谨,对于从事相关领域教学、科研和工业生产与应用的人员具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

薄膜基荧光传感技术与应用/房喻著. —北京:科学出版社, 2019.10
(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-062493-2

I. 薄… II. 房… III. 荧光特性-化学传感器 IV. TP212.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 213762 号

责任编辑:张淑晓 高 微/责任校对:杜子昂

责任印制:吴兆东/封面设计:黄华斌

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>

北京九州迅驰传媒文化有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年10月第一版 开本:720×1000 1/16

2020年1月第二次印刷 印张:18 1/2 插页:2

字数:372 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

主 编 姚建年 褚君浩

副主编 李永舫 李树深 邱 勇 唐本忠 黄 维

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 树	王 悦	王利祥	王献红	占肖卫
帅志刚	朱自强	李 振	李文连	李玉良
李儒新	杨德仁	张 荣	张德清	陈永胜
陈红征	罗 毅	房 喻	郝 跃	胡 斌
胡志高	骆清铭	黄 飞	黄志明	黄春辉
黄维扬	龚旗煌	彭俊彪	韩礼元	韩艳春
裴 坚				

丛书序

光电子科学与技术涉及化学、物理、材料科学、信息科学、生命科学和工程技术等多学科的交叉与融合，涉及半导体材料在光电子领域的应用，是能源、通信、健康、环境等领域现代技术的基础。光电子科学与技术对传统产业的技术改造、新兴产业的发展、产业结构的调整优化，以及对我国加快创新型国家建设和建成科技强国将起到巨大的促进作用。

中国经过几十年的发展，光电子科学与技术水平有了很大程度的提高，半导体光电子材料、光电子器件和各种相关应用已发展到一定高度，逐步在若干方面赶上了世界水平，并在一些领域实现了超越。系统而全面地整理光电子科学与技术各前沿方向的科学理论、最新研究进展、存在问题和前景，将为科研人员以及刚进入该领域的学生提供多学科、实用、前沿、系统化的知识，将启迪青年学者与学子的思维，推动和引领这一科学技术领域的发展。为此，我们适时成立了“光电子科学与技术前沿丛书”专家委员会，在丛书专家委员会和科学出版社的组织下，邀请国内光电子科学与技术领域杰出的科学家，将各自相关领域的基础理论和最新科研成果进行总结梳理并出版。

“光电子科学与技术前沿丛书”以高质量、科学性、系统性、前瞻性和实用性为目标，内容既包括光电转换导论、有机自旋光电子学、有机光电材料理论等基础科学理论，也涵盖了太阳电池材料、有机光电材料、硅基光电材料、微纳光子材料、非线性光学材料和导电聚合物等先进的光电功能材料，以及有机/聚合物光电子器件和集成光电子器件等光电子器件，还包括光电子激光技术、飞秒光谱技

术、太赫兹技术、半导体激光技术、印刷显示技术和荧光传感技术等先进的光电子技术及其应用，将涵盖光电子科学与技术的重要领域。希望业内同行和读者不吝赐教，帮助我们共同打造这套丛书。

我们期待能为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿著作，希望丛书的出版为助力光电子科学与技术研究的深入，促进学科理论体系的建设，激发创新思想，推动我国光电子科学与技术产业的发展，做出一定的贡献。

最后，感谢为丛书付出辛勤劳动的各位作者和出版社的同仁们！

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

2018年8月

前 言

从严格意义上讲,传感器是一类具有信息感受和物理量转换功能的有形器件。一般而言,传感器主要由敏感元件、转换元件、变换电路和辅助电源等四个部分组成,四者协同才能完成对信息的感知、转化、加工和输出功能。

根据感知类型,传感器可分为光敏、磁敏、声敏、热敏、力敏、湿敏、气敏、色敏、味敏和放射线敏感等十大类别。从传感信息的属性讲,又可将传感器分为物理传感器、化学传感器和生物传感器三大类。传统上,传感器的研发主要局限于半导体专业、信息专业和分析化学专业,其他专业人士介入相对较少。然而随着信息化的普及,智能化时代的到来,人们对传感器的类别要求越来越多,对传感器的性能要求越来越高,而新的传感器往往又涉及化学物质和生命活性物质的高选择、高灵敏传感,这就必将涉及越来越多和越来越深入的表界面科学基本问题,也必将对特定结构的理性设计和控制制备能力提出越来越高的要求。因此,当代高性能传感器的研制必须有新的力量加入。

事实上,近年来,越来越多的物理化学、有机化学、高分子化学,乃至无机化学专业人士陆续加入到传感器研究队伍中来。不过需要指出的是,化学科学专业人士擅长的通常是敏感材料的创制,以及化学物质和生命活性物质传感的分子机理研究,而传感器的研制则需要不同学科背景人士的通力合作,甚至需要产业界的介入。也就是说,传感器的研制具有突出的跨学科、跨领域特点,跨界研究是传感器研制的必需。

实践表明,有商业价值的传感器的研制具有投入高、周期长、风险大的特点,需要长期坚守、稳定支持,才能见效。著名传感器专家,德国学者 Wolfbeis 就曾指出,一种化学或生物传感器从概念的提出到产品的推出一般需要至少 15 年的坚

守，也正因此，一些重要传感器的研制往往被列为国家计划。

除了上述特点之外，传感器的研制还需要构建链条完整的研发体系。这个体系至少包括以下几个环节：①围绕敏感材料设计制备和传感机理进行的基础研究；②工况条件下的敏感材料性能评价和器件化研究；③电路、信号、结构工程师等专业人员参与的配套研究；④系统集成、结构与性能优化研究；⑤实际测试与评价等。由此可见，传感器研制确实具有跨领域、技术密集和研发门槛高等特点。这就是传感器技术被视为高新技术，而且传感器的研发能力被认为是反映一个国家和地区科技创新能力与科技发展水平的重要标志之一的的原因。

业界普遍认为，传感器技术与通信技术、计算机技术一样，是构成信息产业三大支柱之一，是发展人工智能、物联网的基础。正是得益于世界各国对传感器技术的重视，以及资金和人才的持续投入，传感器行业近年来得到了迅猛发展，至今全球有 2.6 万余种传感器，全球传感器研发机构与生产厂商数量也达到了 6500 家左右。这些研发机构和生产厂商主要集中于美国、日本和欧盟，俄罗斯传感器研发和生产能力也不容小觑。

不过，需要指出的是，在科技含量高、研发难度大的高端传感器研发过程中，化学家扮演的角色会越来越重要，这主要得益于当代化学学科强大的“合成+组装”新物质创造能力。因为高性能敏感材料永远是高性能传感器的基础，也是高端传感器最核心的技术。正是基于这样的认识，在过去的二十年里，我领导的团队坚持开展薄膜基荧光传感科学与技术研究，在敏感薄膜材料创新制备、薄膜和薄膜器件性能评价条件建设、跨学科研究队伍组建以及跨界研发体制建设等方面均做出了努力，取得了一些重要进展，为性能更加优异的薄膜基荧光传感器的研制奠定了良好的基础。《薄膜基荧光传感技术与应用》一书正是在这些努力的基础上撰写而成的。

本书主要由七章构成。第 1 章简要介绍荧光传感器研究涉及的基本光物理知识；第 2 章主要介绍文献已经报道、比较常见的薄膜制备技术与策略；第 3 章主要介绍普通荧光物理薄膜的制备方法和传感应用；第 4 章主要介绍基于表面化学组装的荧光薄膜的制备方法和传感应用；第 5 章主要介绍分子凝胶基荧光物理薄膜的制备策略，以及由此而来的荧光薄膜的传感性能与应用；第 6 章主要介绍薄膜器件化过程和典型的薄膜基荧光传感器，以使读者对薄膜基荧光传感器有更加直接的认识；第 7 章主要结合薄膜基荧光传感器研究现状和信息化、智能化社会发展对高端化学和生物传感器发展的迫切需要，简要论述薄膜基荧光传感器的发展趋势和面临的挑战。

需要说明的是，虽然我曾经有过从事生物无机化学、蛋白质与碳水化合物工

程学习和研究的经历，但终归因时间久远，未敢将具有重要研究价值和巨大应用潜力、与生命过程密切相关的薄膜基荧光传感列入本书。同样，本书也未涉及各界极为看好、发展势头强劲的柔性传感。不过，我相信，随着薄膜基荧光传感研究的深入，柔性传感、生命过程相关薄膜基荧光传感研究必然会受到越来越多的关注。

另外，还需要说明的是，三十多年前，我对荧光技术一无所知，但却经由荧光探针(1,6-二苯基己三烯)将静态荧光偏振用到了黄芩类药物对细胞膜流动性的影响研究，而且还得到了很不错的结果。自此，我被荧光技术所吸引。有幸的是，20世纪90年代初，我有机会加入著名光物理学家 Ian Soutar 教授研究组，开始接受光物理，特别是荧光技术方面的系统训练，并因此而有机会聆听多位世界级前辈学者的教诲。不幸的是，在20世纪末我回国后不久，导师 Ian Soutar 教授就因突发疾病而不幸辞世。在本书稿撰写过程中，我不时会想到他，想到他那难以企及的学识高度，想到他那至今都有些令人生畏的将化学当作哲学讲的课程，想到他那苏格兰人所特有的厚道，想到每到酒吧所有学生的第一杯酒永远都是他买单的那些情景，想到他给过我的点点滴滴的帮助，甚至还能想到他永远都是来去匆匆，即便是在大雪天也只着短袖的身影。可以说，没有他，我就不会真正进入荧光这一领域，更不会使“荧光”成为我个人的教学科研人生标签。本书基本成稿，凝视电脑屏幕，思绪万千，我很是觉得，冥冥之中，似乎什么都是上苍早已安排好了的，唯有此，才能理解 Ian 与我的邂逅，Ian 对我的知遇。回国服务二十多年，能够从事薄膜基荧光传感研究，能够坚守这一几乎是冷门的领域，而且独立完成了书稿，也算是对他的一个交代。但愿他在天之灵能够感知我这个为数不多的异国学生对他的祝福和深切思念。

在本书即将付梓出版之际，我要深深感谢这么多年来参与薄膜基荧光传感研究工作的同事、学生，特别是要感谢辛云宏教授、丁立平教授、高莉宁教授、张淑娟教授、何刚教授、刘静副教授、吕凤婷副研究员、刘太宏副教授、彭浩南副教授、王渭娜博士等，没有他们的辛勤付出，就没有撰写这本书的基础。同时，我也要深深感谢国家自然科学基金委员会、科技部、教育部、财政部、陕西省科技厅以及陕西师范大学，没有他们持续的经费支持和条件保障，相关研究也不会坚持至今。

与此同时，我还要感谢佟振合院士、李永舫院士、张生勇院士，是他们的支持和推荐才使得本书获得国家科学技术学术著作基金的资助。我深知，这份资助是一份荣誉，更是一份责任，唯有努力将本书质量做好，才能对得起这份珍贵的荣誉。此外，我也要感谢陕西师范大学研究生院的经费支持。

最后，还要感谢科学出版社张淑晓女士，没有她几年来看似不经意，然而长时间也不曾间断的提醒与督促，这本书可能还要拖很长时间才能完稿。我现在的学生，尚丛娣、刘建飞、王朝龙、黄蓉蓉、李敏、徐文君、杨经纶，以及萌萌也必须在感谢之列，因为他们在书稿形成过程中给予了太多的帮助。

我还必须将我的感谢之意送给我的夫人宁云霞，我的女儿房小华，没有她们的包容和理解，我将一事无成。

房 喻

2019年2月20日于陕西师范大学长安校区

目 录

丛书序	i
前言	iii
第 1 章 荧光技术原理概述	001
1.1 常见荧光技术	001
1.2 Jablonski 能级图和跃迁	002
1.2.1 光吸收过程	003
1.2.2 荧光发射	004
1.2.3 磷光发射	004
1.2.4 内转换和外转换	005
1.2.5 振动弛豫	005
1.2.6 系间窜越	006
1.3 荧光发射特征	006
1.3.1 斯托克斯位移	006
1.3.2 卡沙规则	007
1.3.3 镜像规则	007
1.3.4 荧光量子产率和荧光寿命	009
1.3.5 内滤效应与自吸收现象	010
1.3.6 荧光产生的结构基础	011
1.4 荧光寿命测定	012
1.4.1 荧光寿命测定的主要方法	013

1.4.2	荧光寿命测定中的数据处理	016
1.5	荧光猝灭技术	020
1.5.1	静态荧光猝灭	020
1.5.2	动态荧光猝灭	021
1.5.3	荧光猝灭的其他形式	024
1.6	荧光各向异性测量	025
1.6.1	荧光偏振和荧光各向异性	025
1.6.2	旋转相关时间的实验测定	027
1.6.3	时间分辨荧光各向异性测量	028
1.7	时间分辨荧光光谱	030
1.8	能量转移相关过程和技术	032
1.8.1	辐射能量转移	032
1.8.2	荧光共振能量转移	033
1.8.3	经由电子交换的能量转移	034
1.8.4	不同形式能量转移的比较	036
1.8.5	H 聚集与 J 聚集	037
1.9	荧光发射中的溶剂效应	039
1.10	时间分辨荧光技术应用概述	040
1.11	荧光传感策略	041
1.11.1	光诱导电子转移	041
1.11.2	分子内电荷转移	042
1.11.3	非辐射能量转移	044
1.11.4	激基缔合物形成	045
1.11.5	化学反应利用	046
	参考文献	049
第 2 章	荧光薄膜制备的一般策略	052
2.1	衬底表面修饰与荧光薄膜制备	053
2.2	衬底表面物理修饰	054
2.2.1	物理涂覆	054
2.2.2	层层自组装	055
2.2.3	旋涂-喷雾-层层自组装联用技术	056
2.2.4	LB 膜技术	057
2.2.5	分子凝胶制膜技术	059

2.3 衬底表面化学修饰	060
2.3.1 硅烷化反应	062
2.3.2 有机磷酸酯的表面反应	065
2.3.3 有机羧酸的表面反应	066
2.3.4 儿茶酚(邻苯二酚)的表面反应	069
2.3.5 含烯键或炔键化合物在衬底表面的固定化	071
2.3.6 其他有机化合物的表面反应	075
2.4 薄膜表征	075
2.4.1 非光谱学方法	076
2.4.2 光谱分析和显微分析方法	077
2.4.3 薄膜荧光性能的一般表征	078
参考文献	080
第 3 章 普通荧光物理薄膜的特点与传感应用	084
3.1 高分子包埋法所得荧光薄膜	085
3.2 溶胶-凝胶法所得荧光薄膜	092
3.3 层层自组装和 Langmuir 荧光薄膜	098
3.4 共轭高分子荧光薄膜	105
3.5 其他无序荧光薄膜	115
3.6 无序荧光薄膜传感应用的局限性与解决策略	119
参考文献	120
第 4 章 荧光化学组装膜的特点与传感应用	127
4.1 硅基材料与表面化学组装膜	128
4.2 小分子基荧光化学组装膜	131
4.3 共轭高分子基荧光化学组装膜	151
4.4 配合物基荧光化学组装膜	162
4.5 化学组装膜传感应用的局限性与解决策略	167
参考文献	168
第 5 章 凝胶基荧光物理薄膜的特点与传感应用	175
5.1 荧光传感与光漂白	177
5.2 分子凝胶的结构与应用	180

5.3 凝胶基荧光薄膜及其传感应用	187
5.4 凝胶基荧光薄膜传感应用的局限性与解决策略	200
参考文献	209
第6章 薄膜器件化与薄膜基荧光传感器	216
6.1 传感器与传感技术	218
6.2 薄膜基荧光传感器的制备	220
6.2.1 衬底选择	220
6.2.2 衬底活化	221
6.2.3 传感元素固定化	222
6.2.4 传感薄膜性能评价	222
6.2.5 膜片封装	223
6.2.6 工装检验	224
6.2.7 性能终检	224
6.3 敏感薄膜器件制备示例	225
6.3.1 衬底的选择	225
6.3.2 衬底清洗与活化	225
6.3.3 溶液配制	226
6.3.4 薄膜制备	226
6.3.5 薄膜结构检验	226
6.3.6 荧光测定	226
6.3.7 薄膜的包装储运	228
6.4 薄膜基荧光传感器结构	229
6.4.1 常规结构	229
6.4.2 波导管结构	230
6.4.3 叠层结构	230
6.5 薄膜基荧光传感器示例	231
6.6 薄膜器件与荧光传感器研究建议	235
参考文献	236
第7章 总结与展望	238
7.1 衬底表面精准有机合成与超分子组装新方法研究	239
7.2 薄膜光化学漂白机理研究	240

7.3 衬底效应研究	247
7.4 传感器结构研究	253
7.5 薄膜基荧光传感器研究建议	256
参考文献	262
附录	266
索引	275
彩图	

第 1 章

荧光技术原理概述

荧光技术的出现和广泛应用得益于 100 多年来人们对荧光现象和本质的不懈研究,以及相关学科的发展与工业技术的进步。

在过去几十年里,随着化学科学向生命科学等领域的渗透和化学学科自身的发展,荧光技术得到了极大的普及。与关注物质基态(ground state)行为的紫外-可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、核磁共振波谱、顺磁共振波谱等化学学科常用谱学技术不同,荧光技术关注的是物质的激发态行为。因此,在理论上任何影响荧光物质激发态形成、存在和变化的因素都会引起物质荧光性质的变化,这就使得荧光分子常作为探针(probe)或标记物(label)使用。这种技术对于当今化学学科特别关注的超分子体系、动态体系中分子间弱相互作用的发生和变化显得特别重要,这就不难理解为什么化学学科发展进入超分子化学阶段后,荧光技术随之得到了迅速普及和发展。

基于探针或标记物的荧光技术具有灵敏度高、可采集信号丰富、仪器使用相对简单等优点,然而,可靠荧光信号的获得,荧光技术的恰当使用,以及对相关实验结果的准确解释均依赖于对可资选用的主要荧光技术和所涉及的光物理过程的正确理解。

1.1 常见荧光技术

荧光技术有稳态荧光技术(steady-state fluorescence technique)和时间分辨荧光技术(time-resolved fluorescence technique)之分。其中,稳态荧光(含磷光)技术主要包括:①荧光激发光谱(fluorescence excitation spectrum)和荧光发射光谱(fluorescence emission spectrum)测量;②荧光猝灭(fluorescence quenching);③荧