
合肥研究院等给出三种发光现象的统一解释

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/11741.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近期，中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所研究员伍志鲲课题组与多个课题组合作，在发光机制研究中取得进展。团簇间距离相关的激发电子非辐射转移机制，能够解释晶体诱导发光减弱现象、聚集诱导发光淬灭（ACQ）和聚集诱导发光（AIE）现象。

研究材料发光现象具有重要的理论价值和广阔的应用前景，长期得到学界的关注。一些传统有机染料存在ACQ现象。中科院院士唐本忠于2001年发现了相反的现象——AIE现象，这开启了相关材料的研究和实际应用。研究人员利用结构的区别，解释AIE和ACQ现象，认为当有机物中存在平面结构可形成强的分子间 . . . 重叠时，导致ACQ现象；当有机物结构扭曲、分子内运动受限时，导致AIE现象。

AIE和ACQ针对聚集态和非聚集态而言。2017年，伍志鲲课题组发现了同为聚集态的晶体团簇的发光比无定形态的弱，而随后其他课题组在团簇研究中报道了晶态诱导发光增强现象（CIEE）。CIEE现象可搬用现有的AIE机制来解释，而CIPW不能用现有的ACQ机制来解释，因为团簇内没有类似的大平面结构。如何解释该现象？这些发光现象背后是否存在统一的解释？解决这些问题的一种思路是得到同种团簇的不同晶相排列结构（团簇粒子作为一个整体在晶体中的排列方式），通过比较它们的荧光强弱，探寻潜在规律。从该思路出发，研究人员通过调控晶相排列结构，得到同种团簇的不同晶相结构（方形晶体 $Au_{60}S_{8r}$ 和针状晶体 $Au_{60}S_{8n}$ ，图1），发现团簇间平均距离小的晶相结构具有相对较弱的发光。

对于同种团簇，是否团簇间平均距离越小，发光越弱？为探究该问题，研究人员引入高压手段以缩小团簇间距离。原位测试发现，随压力增加，团簇发光强度逐渐减弱（图2a, c），且发射强度与压力成负的指数关系（图2e, f）。把压力卸掉时，在一定范围内团簇发光可恢复（图2b, d），这证实固态团簇的发光与团簇间距离有关。为什么在一定范围内团簇间距离越小，发光越弱？研究人员提出距离关联的团簇激发电子非辐射转移机制，即在一定范围内，随团簇间距离减小，激发态电子除在团簇内非辐射转移之外，在团簇间非辐射转移也增强（图3a），导致辐射能量相对减少，从而发光减弱。发光的强弱是辐射与非辐射角逐的结果，非辐射能量损失多，导致发光减弱；反之则导致发光增强。

由于不易用实验直接观察到这种团簇间的激发电子转移，研究人员采用理论计算，发现团簇间距离变小时，团簇集合体通过电子云重叠形成前线分子轨道的能量间隙也减小（图3b, c），这为团簇内和团簇间电子非辐射转移创造了能量上的有利条件。进一步的团簇发光寿命测试表明，在较高压力下，出现新的发光寿命，这个寿命随压力增加而减小（图3d-i），与理论计算相呼应，为团簇内、团簇间非辐射电子转移随距离减小而增强的推测提供证据。

团簇间距离相关的激发电子非辐射转移机制，能够解释晶体诱导发光减弱现象、ACQ和AIE现象：对于具有大平面结构的有机分子，分子间靠得较近时，激发电子非辐射转移增强，导致发光淬灭；对于具有扭曲结构的有机分子，分子间难以靠得很近，激发电子非辐射转移的几率较小，因而能够保留较强的发光。因此，研究人员提出的该机制为AIE、ACQ、CIPW等发光现象提供了统一解释。

相关研究成果以Distance makes a difference in crystalline photoluminescence为题，在线发表在《自然-通讯》(Nature Communications

)上，固体所副研究员甘自保为论文的第一作者。中国地质大学(武汉)教授巫祥、上海高压科学与技术先进研究中心研究员王霖(现就职于燕山大学)、固体所博士姜树清(现就职于吉林大学)等参与研究。研究工作得到国家自然科学基金、安徽省自然科学基金、合肥研究院“十三五”规划和院长基金、中科院创新团队国际合作伙伴计划等的支持。

[论文链接](#)

图1. $Au_{60}S_8$ 团簇的两种晶相结构 (a) $Au_{60}S_{8r}$, (b) $Au_{60}S_{8n}$
(插入图分别为两种晶相结构所对应单晶的光学照片)

图2. (a, b) 不同压力下 $Au_{60}S_{8r}$ 的发射光谱 (a) 升压阶段 (b)

) 降压阶段; (c, d) 不同压力下 $Au_{60}S_{8n}$

的发射光谱 (c) 升压阶段 (d) 降压阶段; (e, f) 升降下阶段两种晶相结构发射强度与压力的关系 (e) $Au_{60}S_{8r}$, (f) $Au_{60}S_{8n}$ (注: 插入图代表金刚石对顶砧装置示意图)

图3. (a) 激发电子非辐射转移模型

; (b, c) 不同间距下 Au_{24} 团簇的HOMO-LUMO分布和能隙 (b) 14.97埃, (c) 7.97埃; (d-

i) 不同压力下 $Au_{60}S_{8r}$ (d, f, h) 和 $Au_{60}S_{8n}$

(e, g, i) 的发光衰减曲线 (d, e) 常压, (f, g) 0.2 GPa, (h, i) 1.8

GPa (注: 高压下 Au_{24} 团簇晶体具有类似的荧光变化趋势, 为简化计算以 Au_{24} 作为计算模型)

研究团队单位: 合肥物质科学研究院

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有, 请勿用于商业用途, [爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发