
簇激子策略实现室温磷光新型传感应用

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19416.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！

簇激子策略实现室温磷光新型传感应用。

2022年7月29日，香港中文大学（深圳）唐本忠院士团队在Matter上发表了一篇题为Highly efficient and persistent room temperature phosphorescence from cluster exciton enables ultrasensitive off-on VOC sensing的研究成果。

该成果利用纯有机主客体策略实现了最简单稠环芳烃-萘的高效和超长室温磷光（RTP），通过实验与理论计算揭示了萘与主体分子1,4-二氯苯形成的簇激子（cluster exciton）过渡态对促进系间穿越（ISC）和RTP效率的重要贡献。作者展示了萘/1,4-二氯苯主客体RTP可以作为检测萘蒸气的有力光谱学工具，具有广阔的应用前景。

论文通讯作者是香港中文大学（深圳）唐本忠院士；张学鹏研究员、刘峻恺博士和陈彪副研究员是论文的共同第一作者。

萘是第一代樟脑丸的主要成分，易升华，至今仍在全球范围内被广泛用作家居驱虫剂和公厕去味剂（特别是在发展中国家），同时萘也是常见的工业原料和煤焦油的重要成分。萘蒸气极易被人体吸入、对人类具有强致癌性、高毒性，且易燃易爆，已被世卫组织禁止用于樟脑丸产品，但仍有许多商家将萘樟脑丸贴上天然樟脑的标签进行售卖，因为萘与天然樟脑（一种脂肪酮）具有相似的外观和气味，执法者和普通消费者往往难以区分。因此亟需开发能对萘分子进行特异性检测的工具。

长余辉是在外界激发光停止后还能持续发光的物理现象，具有很高的识别度和直观性，发光信号易被肉眼或仪器检测且可以排除激发光源干扰，非常适合作为分析工具。最成熟的长余辉材料是无机掺杂材料，发光原理是电子被激发→被晶格缺陷捕获→在热能下缓慢重组，虽然现象普遍，但无机余辉材料往往需要很高的加工温度，能耗高且适用场景受限。有机余辉材料则具有柔性易加工、生物相容性好、易化学改性等优点，能广泛应用于化学传感、防伪加密、光电器件、生物成像等领域，近年来获得广泛关注，在有机体系中，实现长余辉最普遍的策略是利用三线态激子向基态的辐射跃迁（即室温磷光，RTP）。然而，无贵金属（铂、铱、钌等）诱导的纯有机分子往往ISC速率低，难以高效产生三线态激子，成为开发具有应用价值的有机长余辉材料的瓶颈；特别是在不含杂原子（O、N、P、Br、I等）的纯碳氢化合物中，自旋轨道耦合弱，高效RTP非常罕见（图1）。

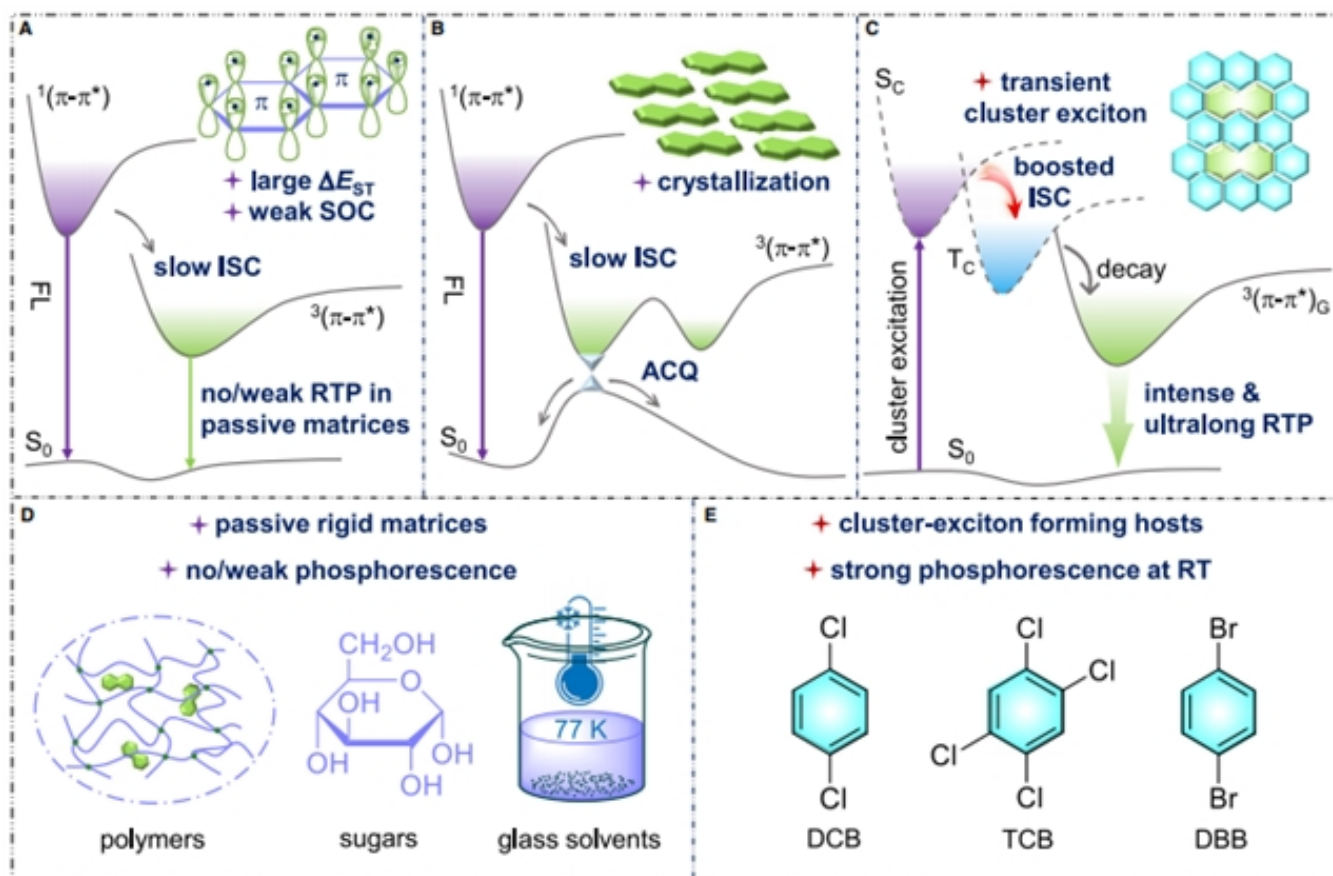


图1：A萘的电子结构和跃迁示意图；B萘的聚集淬灭效应示意图；C簇激子促进萘RTP示意图；D普通刚性基质；E能与萘形成簇激子并产生高效RTP的基质

在该工作中，唐本忠院士团队基于簇激子设计原理（Nat. Commun., 2019, 10, 5161），将萘（NL）作为客体分子以极小的比例（如质量分数百分之一或千分之一）分散到1,4-二氯苯（DCB），1,2,4,5-四氯苯或1,4-二溴苯等刚性主体基质中，一方面抑制萘分子的聚集淬灭效应和非辐射跃迁，另一方面萘与主体形成激发态离域的簇激子，促进了ISC，簇激子的三线态激发态最终弛豫到萘分子的局域三线态激发态发射高效和超长寿命的室温磷光（图1c和图2）。

特别是在萘/1,4-二氯苯主客体组合中，萘的RTP效率超过了20%，同时绿色余辉长达10 s以上（寿命> 0.7 s），实现了不含杂原子的稠环芳烃的最优RTP综合性能。

因为萘的激发谱与主体的激发谱存在很大程度的重叠，作者推测主体与客体在被紫外光激发后能同时处于激发态，而非发生传统的能量转移过程。作者通过详细的第一性原理计算（由刘峻恺博士完成），验证了萘分别和1,4-二氯苯、1,4-二溴苯在激发态存在的电荷分离和离域的簇激子属性，簇激子过渡态增加了ISC通道和自旋轨道耦合常数，大幅提高了RTP效率（图3）。

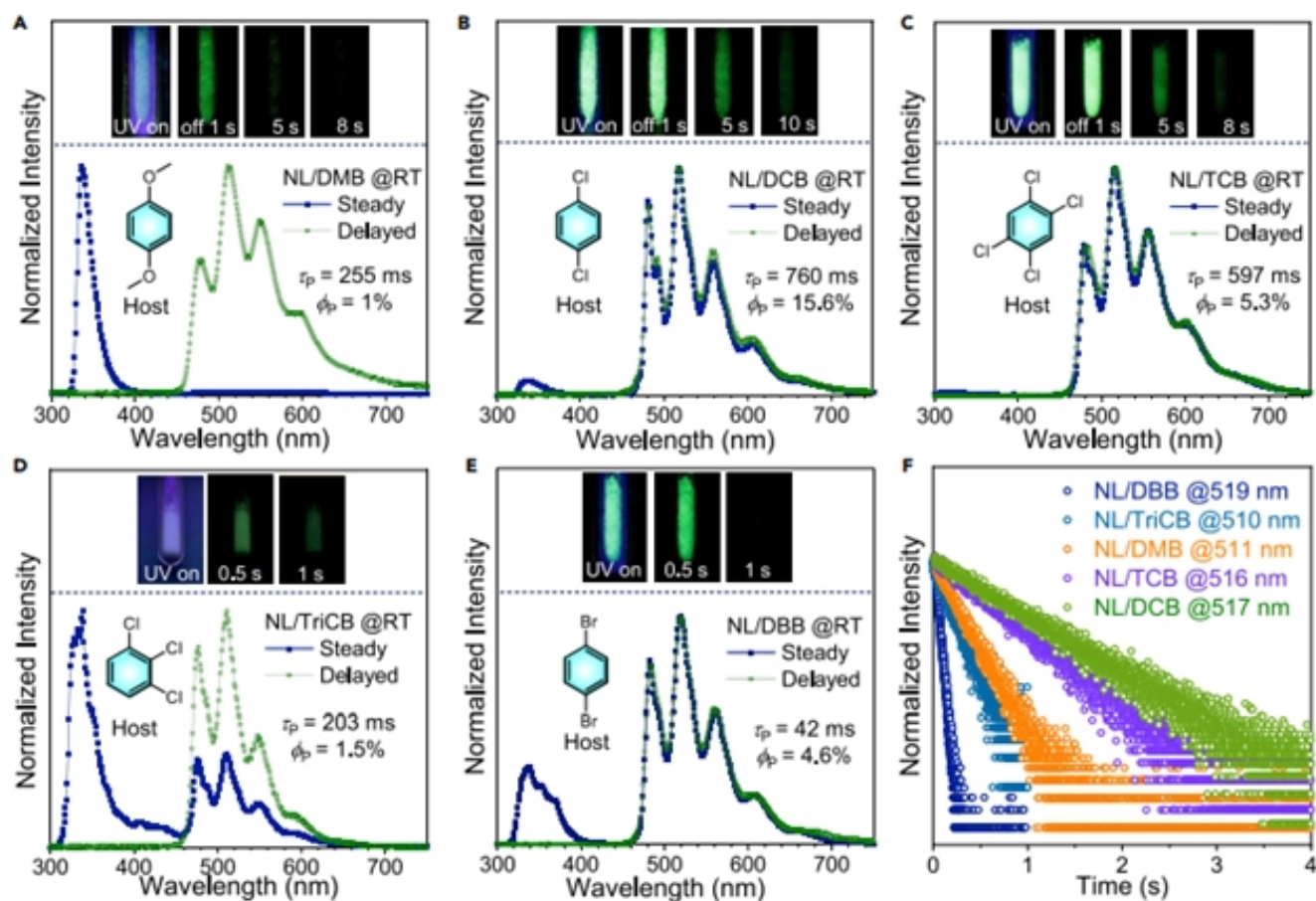


图2：蔡在不同基质中的光物理性质

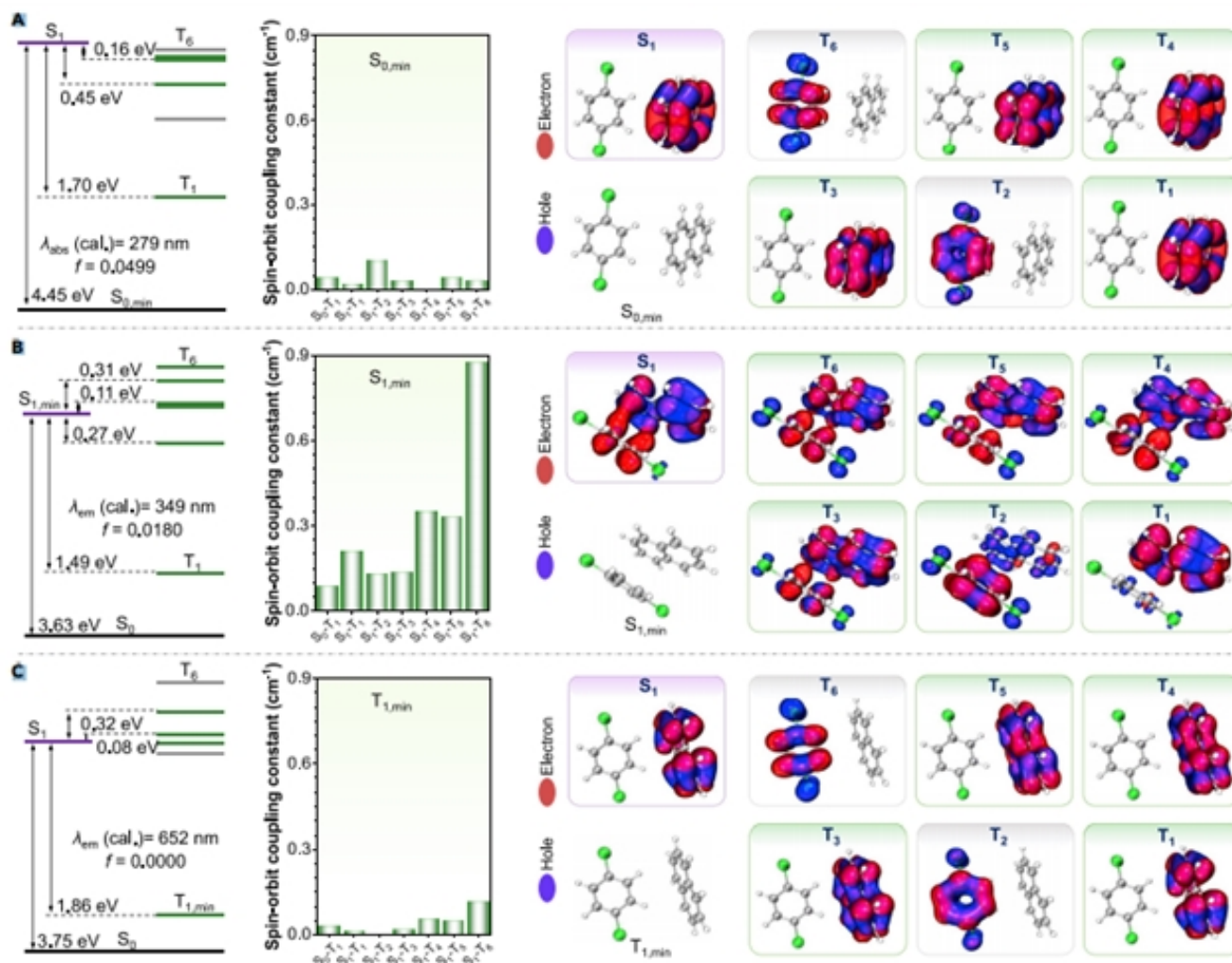


图3：萘/1,4-二氯苯簇激子的DFT理论计算

最后，作者证明了将萘樟脑丸与1,4-二氯苯共同置于封闭器皿中（石英管或PMMA器件），在两种固体不直接接触的情况下，本来不发射可见光的1,4-二氯苯固体数分钟之内就能产生肉眼可见的、具有萘特征发射峰的绿色余辉，这是因为萘分子快速升华进入1,4-二氯苯固体基质之中，形成了主客体结构，于是在紫外光激发后能产生簇激子和绿色的长寿命余辉。

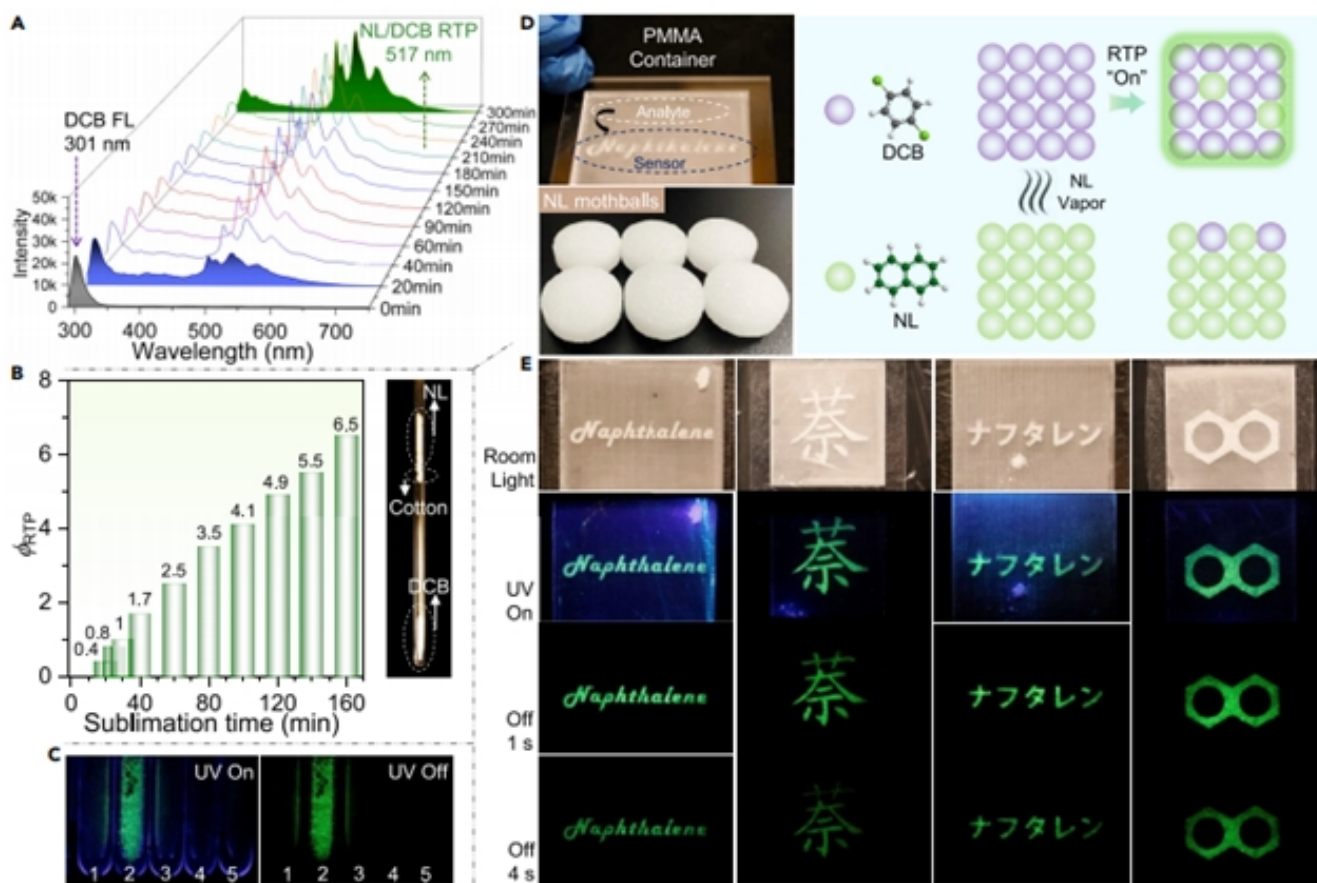


图4：1,4-二氯苯对萘蒸气的RTP点亮型和特异性传感

该研究不仅通过簇激子策略实现了不含杂原子的芳环的超高RTP性能，也通过理论研究深入阐述了簇激子促进RTP的原理；同时，该工作中萘/1,4-二氯苯主客体组合的高效RTP现象能作为可视化检测常见空气污染物萘蒸气的有力光谱学工具，这将对产品质量控制、空气质量监测与环境保护具有重要意义。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.07.010>

作者：唐本忠等 来源：《物质》

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](https://www.iikx.com)转发