

国家纳米中心在实现高效圆偏振发光方面取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/5313.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！

国家纳米中心在实现高效圆偏振发光方面取得进展。近日，中国科学院国家纳米科学中心段鹏飞课题组在构筑高效圆偏振发光材料的研究中取得新进展。相关研究成果相继发表在《德国应用化学》上(Angew. Chem.Int. Ed. 2019, 58, 4978; Angew. Chem.Int. Ed. 2019, 58, 7013-7019)。

圆偏振发光(CPL)是指手性发光物质受激发射出左旋或右旋圆偏振光的现象。具有圆偏振发光性质的材料由于在3D显示、光学存储、光学防伪以及不对称合成等方面的重要应用，近年来越来越受到研究人员的关注，其中发光不对称因子(glum)和发光量子效率(Φ_{PL})是表征材料圆偏振发光性质的两个重要参数。一般而言，glum是由电偶极跃迁距和磁偶极跃迁距决定的。在有机CPL材料中，一般电偶极跃迁距远大于磁偶极跃迁距。因此，具有较大电偶极的有机小分子往往发光效率高但是发光不对称因子很小。基于此，如何增大有机体系圆偏振发光的不对称因子，更进一步如何构筑兼具高发光不对称因子和高发光量子效率的有机材料依然是该研究领域的关键性问题。

在传统提升有机小分子圆偏振发光不对称性的方法中，分子自组装是一种有效的手段。但是对于一些聚集发光猝灭性质的分子来说，该方法会同时限制材料的发光效率。为解决这一问题，他们选择了结晶性质优异、结构规整的沸石类金属有机框架材料ZIF-8为模板，通过配体交换的方式将具有圆偏振发光性质的小分子重组在ZIF-8的表面骨架上。研究结果显示，配体交换后手性ZIF的圆偏振发光glum相比初始的小分子溶液提高了一个数量级，同时发光量子效率也得到了提升(Angew. Chem.Int. Ed. 2019, 58, 4978; 图1)。进一步的材料表征揭示了手性分子在ZIF-8表面的高度有序组装性质，这是发光不对称因子提高的根源。而与锌离子配位后的手性分子构象得到锁定，抑制了其非辐射跃迁速率，从而同时提高了发光效率。该研究成果还被Angew. Chem. Int. Ed.的高级副主编推荐到学术网站平台 (ChemistryViews.org)进行了报道。

在最近的研究中，段鹏飞课题组和刘鸣华团队合作制备了具有发光性质的手性电荷转移(charge transfer, CT)复合物材料，该报道首次实现了分子间电荷转移复合物的圆偏振发光。并且利用电荷转移复合物具有顺磁性的性质，得到了较大的圆偏振发光不对称因子(Angew. Chem.Int. Ed. 2019, 58, 7013; 图2)。在电荷转移复合物的形成中，由于电子受体最低未占据分子轨道(LUMO)能级较深，很多形成的复合物并不发光。在这个工作中，他们合成了含有苊的手性发光分子作为电子供体并且选择了具有合适能级的四氰基苯(TCNB)作为电子受体。手性电子给体与TCNB不仅可以形成手性CT复合物，而且还具有CT态圆偏振发光性能，得到的发光不对称因子glum高达 ± 0.017 。同时他们利用多种方法得到了手性CT复合物，包括共结晶、共研磨、旋涂等。更有趣的是电子给受体溶液混合之后在超声的作用下可以形成CT复合物的超分子凝胶。在缺少像氢键等较强分子间非共价相互作用的情况下，通过CT作用形成超分子凝胶还是比较少见的，并且超分子凝胶也表现出非常强的圆偏振发光。

这些工作为提升有机体系发光不对称因子，以及构筑兼具高发光不对称因子和发光量子效率的有机材料开辟了新的思路和方法。中科院化学研究所研究员韩布兴在《物理化学学报》上对这些工作以“highlight”形式作了总结点评(Acta Phys. -Chim. Sin. 2019, DOI: 10.3866/PKU.WHXB201904088)。该系列研究工作得到国家自然科学基金和科技部重点研发计划等的支持。

ZIF-8界面自组装同时放大圆偏振发光不对称因子和发光量子效率

具有高发光不对称因子的手性电荷转移复合物

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