

# 发 光 学 讲 座

## 第五讲 有机发光

金 长 清

(中国科学院长春物理研究所)

本文简要介绍了芳香族有机化合物的发光,着重讨论了单重态和三重态能级图以及光谱的镜像对称性,阐述了分形结构、激子渗透概念和分形有机物分子体系中的能量传递与发光动力学。最后,叙述了有机发光的应用。

在我们的物质世界中,有机物质随处可见,有机物分子的种类成千上万。在人们认识物质世界的进程中,早在本世纪初就对有机物质的发光现象进行了研究,并取得了重大进展。尽管如此,由于有机物分子的多样性和复杂性,人们已取得的认识还远远没有达到预想的结果,需要进行不懈的探索。

所谓发光,通常是说被激发了的复杂粒子(离子、原子、分子以及它们的结合物)或由这些粒子组成的物质的本征非平衡辐射。其激发态的延续时间有纳秒( $10^{-9}$ s)量级或更长;也有皮秒( $10^{-12}$ s)量级的,甚至更短到飞秒( $10^{-15}$ s)量级。

关于有机物分子的发光,研究得比较深入的要属葱、萘及其衍生物一类简单芳香族化合物和多环芳香族化合物及其衍生物,其次是各种杂环化合物。近年来,高分子聚合物的发光研究,也愈来愈受到广泛的重视。从激发条件来说,有机化合物的发光和无机物的发光类似,既可以在光、电、高能粒子、X射线、电子束等激发下发光,又可以通过氧化还原反应产生化学发光。在不同的激发条件所产生的发光中,以光激发的发光研究得最为普遍和深入。由于篇幅所限,这里只作一简略介绍。

### 一、简单芳香族有机化合物的发光

简单的芳香族有机化合物,譬如,苯

( $C_6H_6$ ), 萘 ( $C_{10}H_8$ ), 葱 ( $C_{14}H_{10}$ ), 菲 ( $C_{14}H_{10}$ ) 及其衍生物,其分子的结构特征,都包括六角苯环分子骨架,其中 $\pi$ 电子云还是局域的,但是由于它们互相重叠,在其中的电子是非局域的,而不是分布在固定的碳原子之间,这是所谓电子的非定域性。在苯分子中,碳原子之间所有的键都是等同的;在多环化合物分子中,所有的碳原子并不是处于同样的价态之中。有些碳原子并非与两个碳原子相联,而是与三个碳原子相联。这些分子具有平面的几何结构。当过渡到固态时,呈分子类型的晶体点阵占据结点上的芳香分子彼此以微弱的范德瓦耳斯力联系着,并且仍保持着单个分子的光学性质。所以,我们不但可以直接研究凝聚态的分子晶体性质,也可以通过单个分子(如极稀薄气体或极稀释的液体)的研究来推断凝聚态分子晶体的性质,这是一个非常有趣的课题。

简单芳香族分子的发光研究,已经积累了大量文献资料<sup>[1,2]</sup>。前人的研究表明,由于 $\pi$ 电子的非定域性, $\pi$ 电子很容易被激发,譬如用可见区和近紫外区的光就可使它激发而发光。所以,这些分子的发光本领与 $\pi$ 电子的非定域性密切相关。相反,这些分子中的 $\sigma$ 电子却需要很大的能量(6.3eV)才能被激发。

气态、液态、固态的简单的芳香族分子,在光和电激发下,可以给出很强的发光。其吸收光谱和发射光谱研究得最为充分。在低压的气

态分子中,由于分子间相互作用的减弱,吸收光谱和发射光谱呈现许多狭带,具有线状谱特征;在低温(4—20K)下的晶体分子中,光谱也具有同样的线状谱特征;而在液态分子中,光谱通常分布很宽。当组成分子骨架的环数增多或苯环上氢原子被不同基团取代时,由于分子的对称性遭到破坏,光谱往往向长波方向位移,并且线状谱变为带状谱。苯的发光光谱处于2540—3100 Å 之间,萘在3100—3600 Å 之间,而蒽则在可见光4000—5000 Å 区域。

液态和晶态蒽的发光研究堪称典型。它的发光在蓝区,量子产额也较高。蒽的发光寿命为纳秒量级,而且有不同时间的发光寿命。在芳香族化合物中也有长余辉发光现象,即光激发停止以后,发光仍持续几秒,甚至几分钟之久。这种长余辉发光现象具有广泛的实际应用,如显示屏、装璜、物质结构的探测和标定、确定能级结构等。

长余辉发光谱带的起源,被认为是从磷光能级到正常态的不同能级之间的跃迁。同时,分子中 C-C 键振动比 C-H 键振动要活跃,以及在不完全的对称性振动情况下产生的分子变形,这些都有助于长余辉发光的产生。苯、萘及其取代衍生物的长余辉发光光谱分布和发光时间是不同的,尤其是取代基团不同,会有不同的发光时间。如苯的发光时间为3.1s,苯甲酸为2.2s,苯二甲酸为0.99s。实验也表明,长余辉发光是按指数规律衰减的。为了进一步说明长余辉发光谱带的起源,我们给出图1所示的能级图<sup>[1]</sup>。图中 $S_0$ 为单重态基态, $S_1, S_2$ 为第一、第二激发单重态; $T_0$ 为三重态基态, $T_1, T_2$ 为第一、第二激发三重态。单重态能级之间或三重态能级之间跃迁几率很大,而系间(单重态和三重态之间)的跃迁几率却很小。 $\alpha$ 跃迁为有机分子体系的正常激发吸收或发射。这种激发态的寿命约为纳秒量级。 $S_1$ 和 $T_0$ 之间跃迁为 $\gamma$ 型跃迁,几率很小。如果电子在能级 $S_1$ 和 $T_0$ 之间跃迁,再由 $S_1$ 跃迁到基态 $S_0$ ,由于电子在能级 $T_0$ 上的停留,使 $S_1 \rightarrow S_0$ 发光时间延长,但发光的波长和正常的 $S_1 \rightarrow S_0$ 一样,这是

一种长余辉发光;另一种长余辉发光是 $T_0 \rightarrow S_0$ 跃迁—— $\beta$ 型跃迁。从图1可见这种发射波长要向长波方向移动(与 $S_1 \rightarrow S_0$ 比较)。这两种长余辉发光的延续时间都将随着温度的降低而增加。不难想象,温度低时,电子在亚稳能级 $T_0$ 上滞留的时间要长。

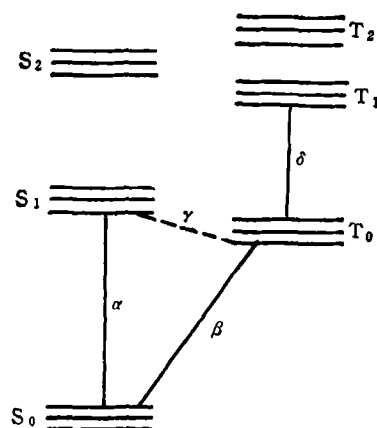


图1 单重态和三重态能级图

为了深入解释分子的亚稳态,我们引入列宁的“双基状态”概念<sup>[1]</sup>。分子跃迁到一般的单重激发态,分子内部键的电子对并不被破坏。但在一定的条件下,这种键可能遭到破坏,自旋方向本来相反的两个配对电子,在键断裂以后,却具有同方向的自旋,在分子中出现了两个自由的非饱和的键,分子的这种状态称为“双基状态”。显然,饱和键断裂时,是要消耗一部分激发能的。所以,双基状态的能级(三重态)位置比正常的激发系统(单重态)位置要低,发光跃迁的波长要向长波方向移动。这个概念已从实验上得到证实。在低温下进行强激发,大多数有机分子可被激发到 $T_0$ ,并产生图1所示的 $\delta$ 吸收。一般说来,是否产生长余辉发光,主要取决于分子的结构。因此,可以利用长余辉发光光谱验证某种化合物是否存在,也可以用来确定分子振动能级的分布,以及能级 $T_0$ 相对于能级 $S_1$ 的位置。

如上所述,蒽、萘等简单有机物质可以在光激发下产生光致发光,也可以在电场激发下,产生电致发光。从目前结果来看,蒽、吡啶、吩嗪等有机物经掺杂适量丁省,在正弦、脉冲或直流

电压下激发，有较高亮度的电致发光，颜色为蓝、绿色。其中单晶蒽的亮度达  $200\text{cd}/\text{m}^2$ ，发光波段为  $4150\text{--}5400\text{ \AA}$ ，已制成结型发光器件。

## 二、多环芳香族有机化合物的发光

现在我们讨论比苯、蒽较为复杂的有机分子的发光。例如在蒽分子碳骨架第 9 个和第 10 个位置上有取代基的蒽的衍生物，分别用 9, 10-二氯蒽和 9-氯蒽表示。将它们和蒽的光致发光光谱比较，可以看到都有三个发射谱带，9, 10-二氯蒽比蒽有最大的红移，光谱的构造和各谱带的强度分布并没有改变；当在 9, 10 位置上引入溴时，情形也是如此，只不过红移更大了；如引入烷基群作取代物，也引起光谱的红移。蒽分子中若有较多的苯环取代基时，其发光光谱的性质强烈地依赖于苯环取代位置。可见，比蒽分子复杂的含有多个氯、溴、苯环的取代基化合物，其光谱特性将取决于取代基化学性质和取代位置。我们还看到，这类有机分子的吸收光谱与发射光谱具有镜象对称性，如图 2 所示。图中曲线 1 是 9-氯蒽的吸收光谱，曲线 2 是发射光谱。曲线 1 和 2 彼此具有镜象对称性。所谓镜象对称性是说某种有机分子的吸收光谱与发射光谱的位置和分布形状具有镜象

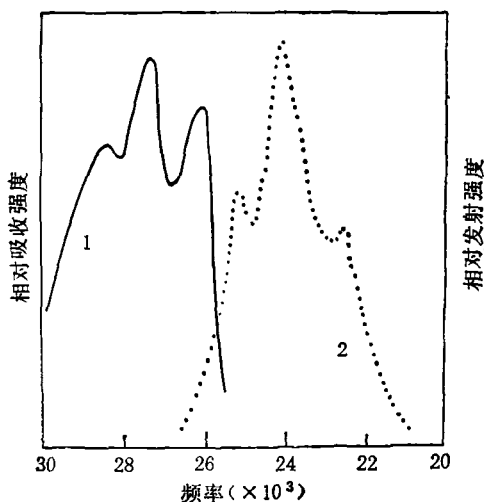


图 2 9-氯蒽在苯中的吸收光谱(曲线1)和发射光谱(曲线2)

对称性。稍为严格的说法是“吸收光谱和发射光谱如果表示为频率的函数，它们对通过两个光谱曲线的交点并垂直于频率轴的直线是镜象对称的”<sup>[4]</sup>。利用镜象对称性可以从吸收光谱得出发射光谱，反之亦然。这种对称性的数学表述是

$$\nu_A - \nu_E = 2(\nu_A - \nu_0),$$

式中  $\nu_E$  是发射频率， $\nu_A$  是吸收频率， $\nu_0$  是对称线的频率。显然  $\nu_A - \nu_E$  与  $\nu_A$  成线性关系。罗达明 6G、9-氯蒽以及吡啶衍生物的吸收和发射光谱证明了这个数学式的正确性。镜象对称性的物理意义可以理解为对应吸收谱带和发射谱带的能级系统具有同样结构，而对称线的频率则相当于电子跃迁的频率。这是因为从图 2 我们可以看到，对称线的频率正好是吸收频率与发射频率之和的一半，即吸收频率或发射频率，也就是说，吸收光谱与发射光谱对称的频率相应于相同序数基态与激发态之间的电子跃迁。利用镜象对称性，可以阐述分子过渡到激发态时其内部相互作用力是不变的。

在蒽分子中若以氮原子取代位置 10 上的碳原子，则蒽分子骨架本身发生了变化，形成所谓吡啶  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}$  一类化合物，从而可以演化出诸多的衍生物。这一类化合物具有各种实际应用，可以成为染料，也可以成为抗疟素。这类化合物无论处于溶液状态或是晶体状态，都有一定的发光本领。如 3-氨基吡啶的吸收带为  $4180\text{ \AA}$  和  $3530\text{ \AA}$ ，发射带为  $5230\text{ \AA}$  和  $5150\text{ \AA}$ 。实验结果表明，吡啶衍生物的发光光谱是宽阔的谱带，发光峰的数目、位置和位移等光谱特性，决定于取代基位置及其化学性质，并且满足光谱的镜象对称性。

## 三、分形有机物分子体系的发光

近年来，在有机物分子体系的发光研究中，采用了分数维 (Fractal dimension, Fractal, 以下简称分形) 结构概念，开辟了发光学研究的新领域<sup>[5-6]</sup>。所谓分形结构体系是指某种集合，其维数用非整数或整数表示，称为豪斯道夫

(Hausdorff) 维数, 对应的空间叫分形空间。豪斯道夫维数小于或等于欧几里德空间中的维数。形象地说, 分形结构是某种几何形状, 其性质不是欧几里德空间中的一般点(零维)、线(一维)、面(二维)所具有的性质, 而是指具有某种自相似性, 即在几何自相似 (self-similar) 变换下, 具有结构不变的性质。与通常我们讨论的规则晶体不同, 它不具有平移不变性, 而是具有膨胀对称性 (dilatational symmetry)。如图 3 所示, 其中(a)为三角形的自相似变换下的结构不变性, (b)为地毯花纹图案的膨胀对称性, 都是分形结构。具有分形结构的物质很多, 线性 and 分叉有机多聚物, 多肽结构生物分子, 生物多聚物, 多孔材料, 掺杂的有机分子晶体, 无序萘, 葱-聚乙烯, 络合物等都是分形结构的体系。此外, 非线性偏微分方程的奇异性, 奇异引力子也可作为分形结构的例子。

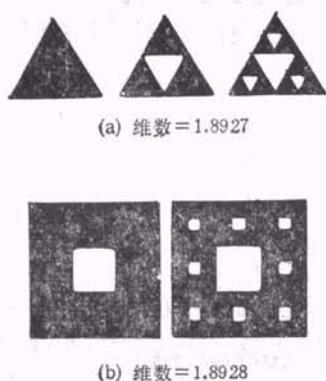


图 3 分形结构图形

为了运用分形结构概念, 我们先介绍激子渗透概念。在某一体系(如葱、萘、有机聚合物)中, 当掺杂某种有机分子之后, 其分布具有局域不均匀性, 并可以用随机模型来描述。我们设想一个很大的正方点阵, 有如一个大棋盘。其中某一格点有两种可能状态: 占据或缺。每一个这种格点被占据或缺完全是随机的, 与其近邻格点是否被占据或缺无关, 而由占据的几率  $P$  决定。推广到非正方点阵, 一般情况下我们就说格点位置被占据或缺。被占据的格点位置是彼此分离的, 或是一些近邻被占据

的格点位置形成一组, 人们把这种最近邻被占据的格点位置的集合定义为基团。如果是  $S$  个占据格点位置组成的基团, 就称  $S$ -基团。现在我们来讨论掺杂分子以几率  $P$  占据格点位置的情况。当  $P \approx 0$  时, 各占据位置将彼此分开, 只能有少数两个近邻格点位置或三个近邻格点位置被占据; 当  $P \approx 1$  时, 从点阵的一端到另一端, 可把所有占据格点位置彼此相联形成一个大的基团。如果点阵足够大, 则不是形成大的基团, 就是形不成基团, 决没有两个或更多个“无限”基团(或叫网络)存在。为了区分“无限”基团是否存在, 人们引入渗透阈值  $P_c$ , 即临界点。所谓临界点, 是指掺杂分子以有限的几率通过格点开始作无限网络的渗透(占据)。所以,  $P_c$  可表明某种相变的存在:  $P > P_c$  渗透网络存在;  $P < P_c$  渗透网络不存在。人们往往研究某种激子(或施主、受主)在分形结构基团上的渗透, 于是该基团也被叫做激子(或施主、受主)渗透基团。

分形体系中的激动力学、能量传递、发光动力学、化学反应动力学和催化机制等直接和体系的自相似特性有关。这样我们可以利用激子在分形结构体系中的渗透概念来研究分形有机体系中的晶格动力学、能量传递和发光动力学等问题。

在分形有机体系中, 对施主和受主间能量传递的研究无疑具有很大的理论和实际意义。如上所述, 施主受主是随机分布的, 激发施主的衰减规律和生存几率可以表示分形结构中受主随机分布和能量传递。实验表明, 被激发的施主把能量传递给随机分布的受主是与分形维数有关, 经过理论处理和实验测量, 可以得到分形维数值。如多孔玻璃中能量从罗达明 B 传到孔雀绿分子, 通过时间分辨光谱的测量和理论计算, 得到分形维数是 1.74。由此可见, 在分形结构中, 能量传递和分形维数有关, 这不同于规则晶体结构的情形。其实, 分形维数是欧几里德空间维数的推广。分形维数表示分形结构的特征, 因为它与宏观量有关, 所以可以通过宏观量的测量(如发光学测量)和分形空间理论,

来揭示分形有机物体体系的结构与性能之间关系。

作为例子,我们来讨论萘(客体)-氘萘(主体)体系。通过样品制备实验,我们可以控制这一体系为分形体系,并具有微观不均匀性。在低温下,进行时间分辨磷光和延迟发光的测量,研究客体的两个三重态经二元反应形成单重态的湮灭,比较欧几里德空间中动力学方程和分形空间中动力学方程。我们可以建立实验可测的量——延迟发光、磷光与分形空间维数的联系,从而确定分形空间的维数。就这个体系来说,在较大的渗透基团上,随机分布的三重态激子渗透湮灭,其渗透阈值为6%。小于这一阈值时,渗透为分形空间的局域非均匀性行为;大于这一阈值时,随着萘浓度的增大,渗透趋于欧几里德空间的扩散行为,分形空间维数逐渐趋于欧几里德空间维数。

分形结构概念和激子渗透概念,在有机发光研究中的应用已日益广泛。为了探讨分形结构与发光机制的依赖关系,为了建立分形结构体系中激发过程、激子相互作用、能量传递、发光动力学等新理论,人们正深入广泛地开展研究工作,可望在不久的将来取得一系列新的结果。

#### 四、有机发光的应用

当前,国内外已经广泛地开展了有机发光的基础性应用研究和具有重大经济效益的应用研究<sup>[7]</sup>。有机染料的合成及其发光性能的研究成果,在油漆、涂料、塑料和合成纤维工业中已有普遍应用。尤其是在太阳光(环境光)照射下

的发光塑料已在太阳能的利用和霓虹灯广告事业中出现了可喜的应用前景。在舞台灯光下具有绚丽荧光的人造纤维也将受到人们的青睐。至于发光涂料和发光油漆也是人们迫切需要的。

有机发光在生物学中的应用是十分有趣的。萤火虫的发光已研究了多年,其发光是某种酶促过程,酶催化的化学发光,是一种高效率的冷光。这种发光是一种性信号,反映出萤火虫特征的“莫尔斯密码”。飞行着的雄性发出这种密码闪光,大约两秒钟后收到雌性回答,借此寻求配偶。当闪光频率增加时,可提高发光亮度,避免落在水中或粘在蜘蛛网上。深海鲨鱼在腹部附近长有发光器官,当鲨鱼在黑暗中游过一条鱼的身边时,该器官就发光,突然见到亮光的猎物大吃一惊,停在原处一动不动,于是,鲨鱼就轻而易举地美餐一顿。所以,萤火虫、鲨鱼等这种生物发光是一种适应性的生物化学发光。这种适应性使得生物在其生物学环境中能更有效地进行竞争。

总之,有机发光作为某种研究手段或方法,在物理学、化学,以及生物学和医学等学科中正发挥日益独特的作用。

- [1] B. Л. 辽夫申著,许少鸿、张志三译,液体和固体的光致发光,科学出版社,(1968),202—249.
- [2] 袁慧君,发光与显示,6(1985),161.
- [3] 黄灼,物理,15(1986),269.
- [4] 施德祥、王建国,自然杂志,8(1985),799.
- [5] B. B. Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature, San Francisco, (1982), 14—19.
- [6] 金长清,发光学报,7-1(1986),12.
- [7] Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, Органические Люминофоры. Издательство «Химия», 1984г., 173—263С.

### 1990年第10期《物理》内容预告

超微粒子物理(解思深);超微粒子的多重孪晶结构(金寿日);介观系统中的量子相干性和输运(顾本源);ALEPH实验及其在LEPI能区的最新结果(谢一冈);传导电子的弱局域化现象(王世光);发光在工业和国防上的应用(刘行仁);浮栓式保温水箱(潘根);反射电子衍射及其应用(李宗全);磁场对液化石油气燃烧性能影响的研究(徐克仁等);液晶的奇异的光学性质第一讲:光学各向异性的液体(王新久);我国原子能事业的园丁——胡济民教授(汪厚基等);爱因斯坦对光辐射理论的重大贡献(李树春);低报酬,超工时(Leon M. Lederman);物理学方面的专利发明(一组短文)。