



有机材料化学





第二章 有机材料的电子过程

2.1 分子内电子过程

吸收与跃迁(abs.)

内转换 (IC) , 10 ps

系间窜越 (ISC) , 10 ps

荧光(FL)

磷光(PHL)

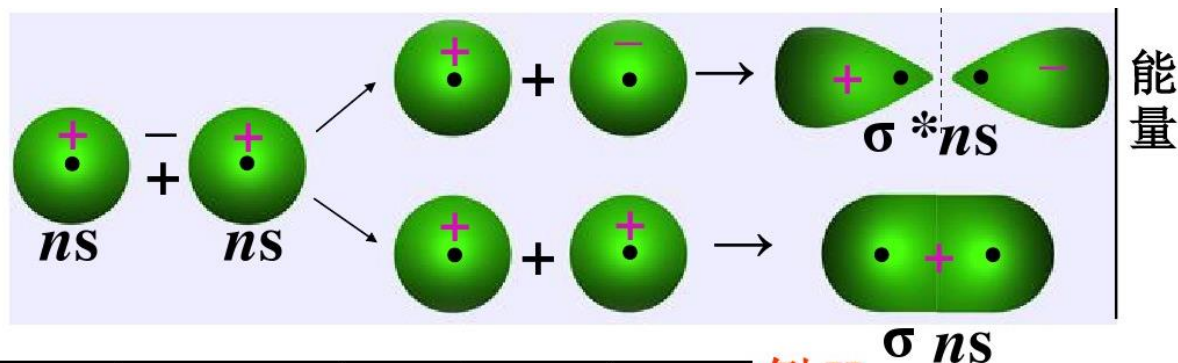
2.2 分子间电子过程

Förster能量传递

Dexter能量传递

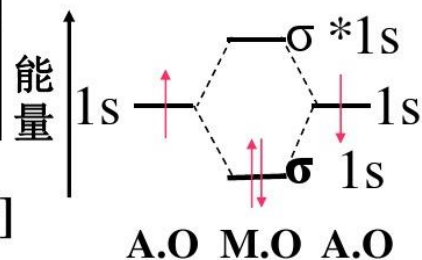
分子轨道

分子轨道是由原子轨道经线性组合而成，它与原子轨道的数量相等。分子轨道由成键轨道、非键轨道和反键轨道组成。进入成键分子轨道的电子降低分子体系能量，使分子稳定；进入反键分子轨道的电子则升高分子体系能量，降低化学键能，使分子趋于分解。



σnS	成键轨道	能量	沿键轴	σ 轨道,
$\sigma^* nS$	反键轨道	能量	对称分	σ 电子

例 H_2



H_2 分子轨道的电子排布式: $H_2[(\sigma 1s)^2]$



辐射的吸收与发射

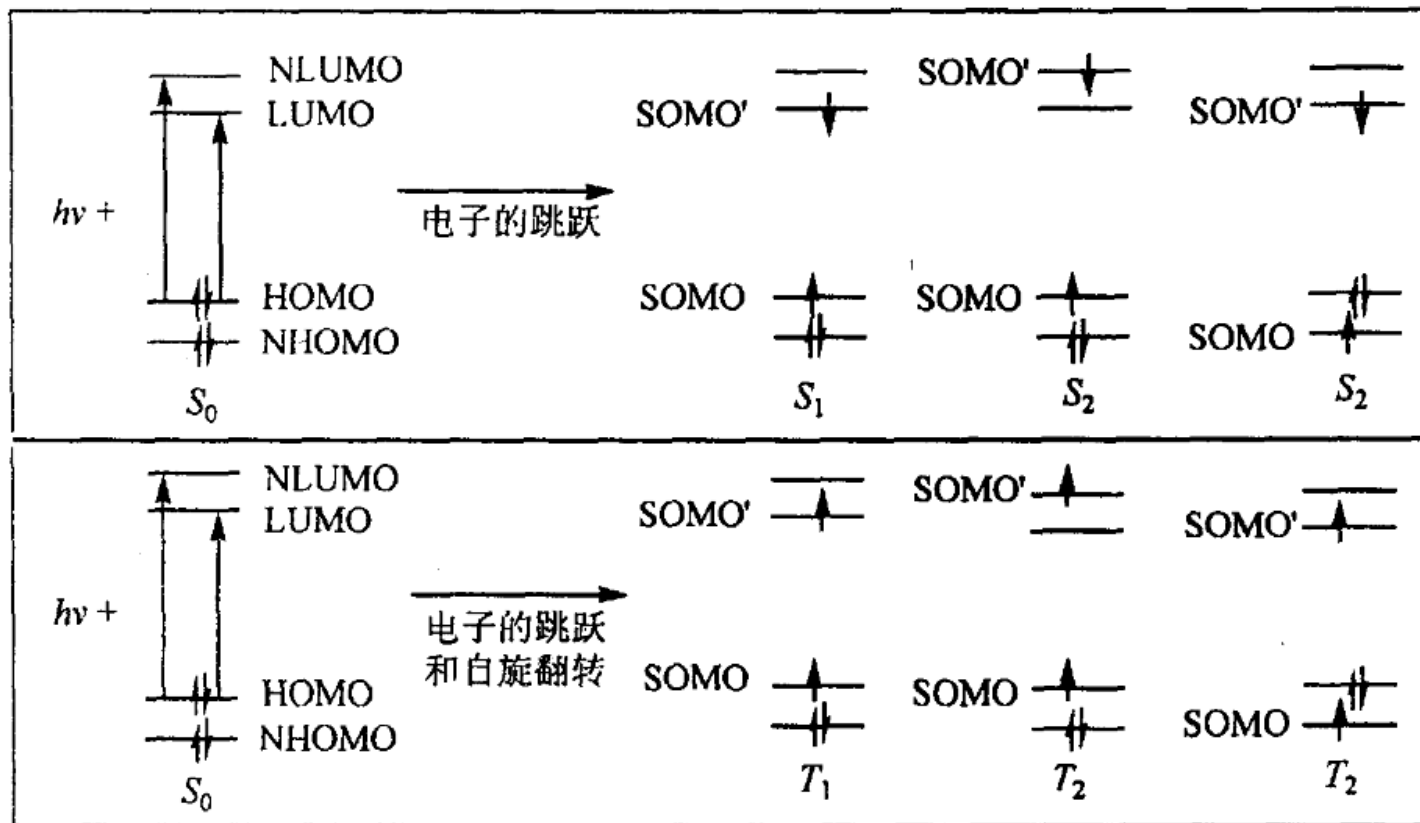
一个基态分子 (S_0) 吸收能量为 $h\nu$ 的一个光子, 占据轨道的一个电子跃迁到空轨道, 占据轨道变成半占据轨道SOMO, 空轨道也变成半占据轨道SOMO'.

如果跃迁过程中电子的自旋没有发生变化, 这种激发态为单重激发态, 用 S_n 标记;

如果跃迁过程中发生电子自旋反转, 这个激发态的电子自旋平行, 称为三重激发态, 用 T_n 标记。

能量最低的单重激发态为第一单重激发态 S_1 , 按激发态能量升高顺序依次定为 S_1 、 S_2 、 S_3 等。三重激发态也按能量升高顺序标记为 T_1 、 T_2 、 T_3 等。

辐射的吸收与发射





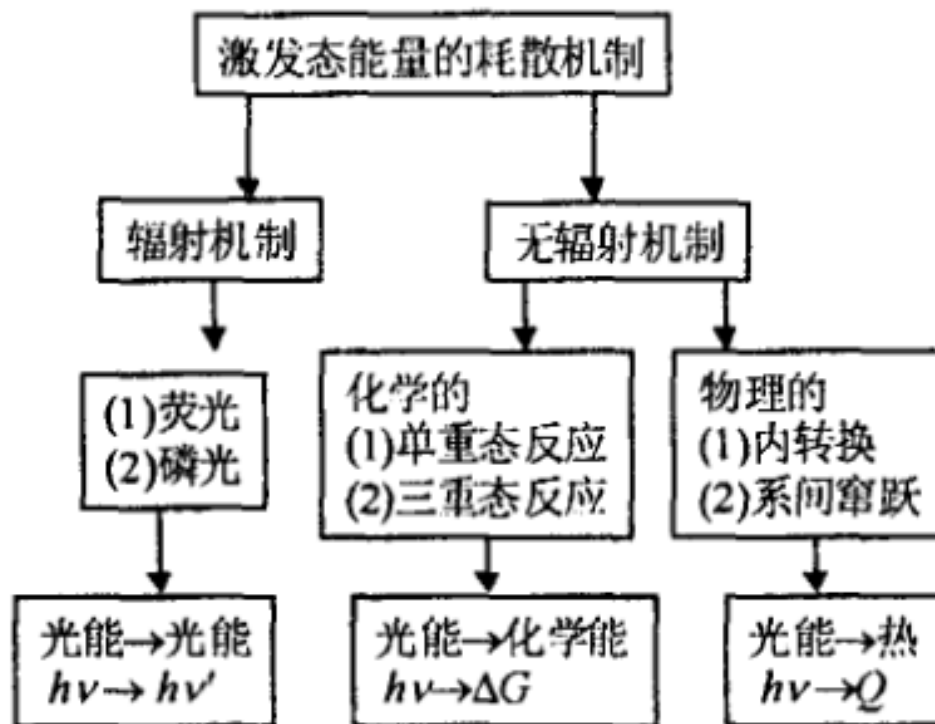
激发态分子的去活化过程（失能过程）

处于激发态的分子不稳定，必须通过各种形式释放能量，回到低能级，最终回到基态。

根据释放能量形式的不同，分为：

- 辐射跃迁（荧光、磷光）
- 无辐射跃迁（振动弛豫、内转换、隙间窜越）

激发态分子的去活化过程（失能过程）





分子内部的运动及分子能级

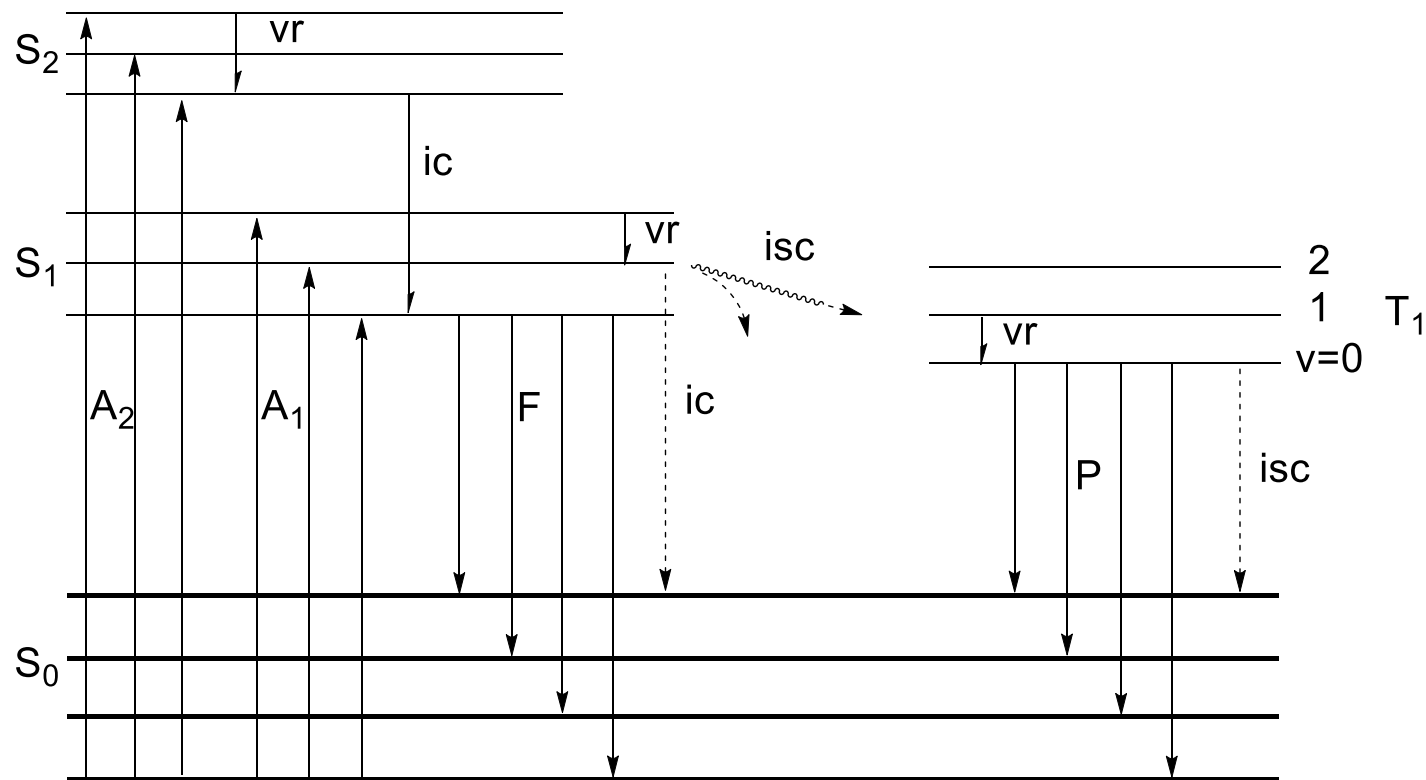
分子内部的运动包括电子相对于原子核的运动，对应于电子能级，能级跃迁产生紫外、可见光谱；

原子核在其平衡位置附近的振动，相对应于振动能级，能级跃迁产生振动光谱；分子本身绕其重心的转动，对应于转动能级，能级跃迁产生转动光谱。

即：分子的运动对应于电子能级、振动能级和转动能级三种能级。



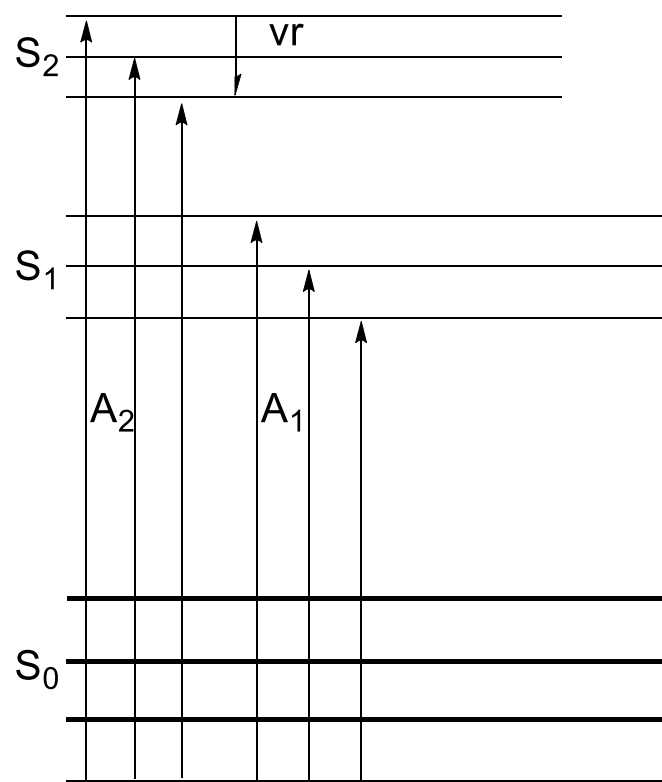
分子激发与退激发过程



F: 荧光; P: 磷光; A_1 , A_2 : 吸收; ic: 内转换; isc: 系间窜越; vr: 振动弛豫

激发态分子的去活化过程（失能过程）

- 1) 振动弛豫：在液相或压力足够高的气相中，处于激发态的分子因碰撞将能量以热的形式传递给周围的分子，从而从高振动能层失活至低振动能层的过程，称为振动弛豫。



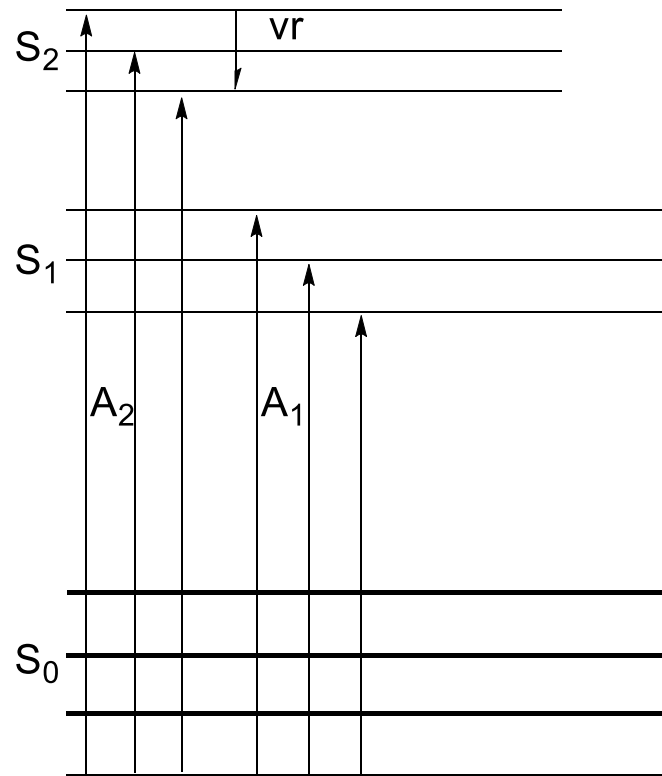
激态分子的去活化过程1:震动弛豫



特点:

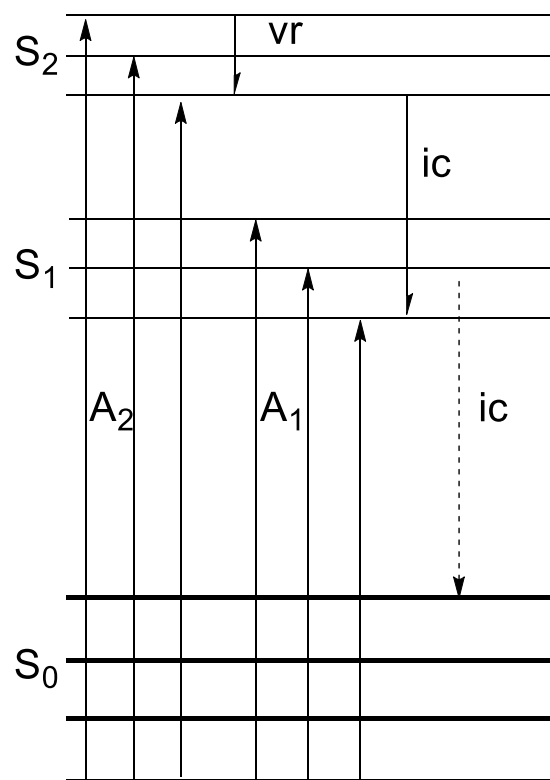
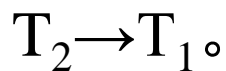
时间极短 (约 10^{-12} 秒)

无辐射跃迁



激发态分子的去活化过程（失能过程）

- 2)内转换：具有相同多重度的分子，如果较高电子能级的低振动能层与较低电子能级的高振动能层相重叠时，则电子可在重叠的能层之间通过振动耦合产生无辐射跃迁，如 $S_2 \rightarrow S_1$ ；





激发态分子的去活化过程2：内转换

特点：

内转换在激发态与基态之间不易发生

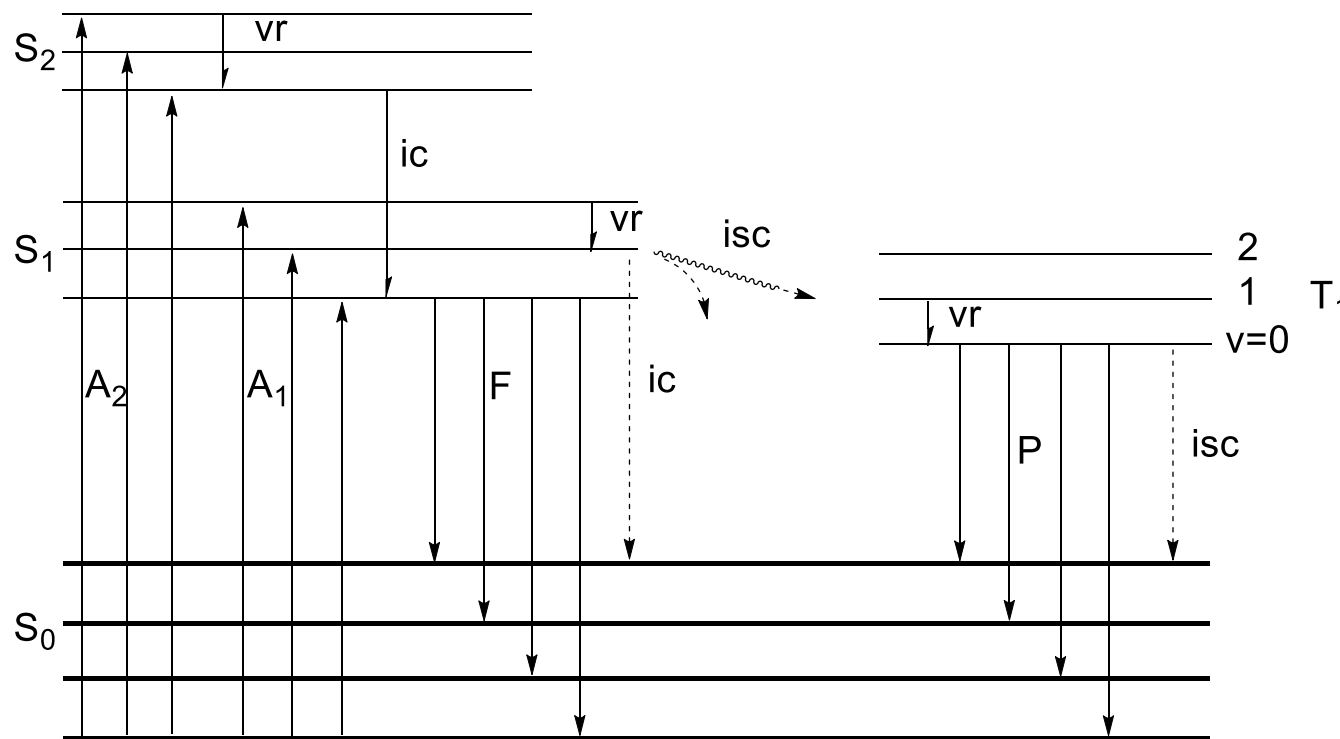
在两电子激发态能级非常靠近以至其振动能级有重迭，
能量相差较小时容易发生。



激发态分子的去活化过程（失能过程）

3) 系间窜跃

- 指不同多重态间的无辐射跃迁，例如 $S_1 \rightarrow T_1$ 就是一种系间窜跃。



通常，电子由 S_1 的较低振动能级转移至 T_1 的较高振动能级处。有时通过热激发，有可能发生 $T_1 \rightarrow S_1$ ，然后由 S_1 发生荧光。这是产生延迟荧光的机理。



激发态分子的去活化过程（失能过程）

- 4)外转换
- 受激分子与溶剂或其它溶质分子相互作用发生能量转换。
- 这一转换过程能使荧光或磷光强度减弱甚至消失的过程，也称“**熄灭**”或“**淬灭**”。



激发态分子的去活化过程（失能过程）

- 5) 荧光发射

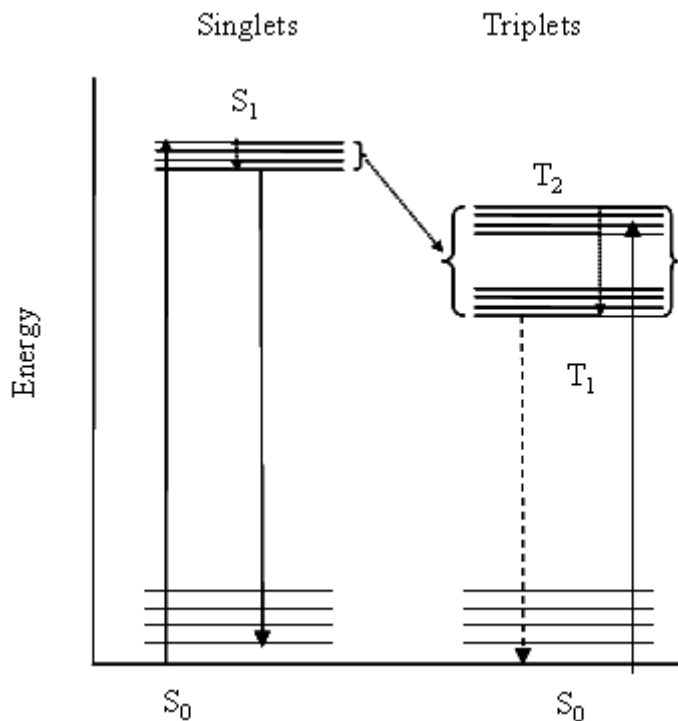
- 处于 S_1 的电子跃迁至基态 S_0 各振动能级时，将得到荧光F。
- 荧光的产生在 10^{-7} - 10^{-9} s内完成。

- 6) 磷光发射

- 处于 T_1 的电子跃迁至基态 S_0 各振动能级时，将得到磷光P。
- 磷光的产生在 10^{-4} - 10^{-2} s内完成。

分子荧光

当激发分子通过振动弛豫达到**第一电子激发单重态**的最低振动能级后，再以辐射形式发射光量子而返回至**基态**的各个振动能级时，所发射的光量子即为**荧光**。



由于振动弛豫和内转换损失了部分能量，荧光的能量小于原来吸收紫外光（激发光）的能量，所以**发射的荧光波长总比激发光波长更长**。

分子荧光

光照激发  荧光光谱

电激发  电致发光





分子荧光

产生荧光必须具备两个条件:

- 1) 分子的激发态和基态的**能量差**必须与激发光频率相适应;
- 2) 吸收激发能量之后, 分子必须具有一定的荧光量子效率。

荧光光谱形状与激发波长无关。尽管分子受激可到达不同能级的激发态, 但由于去活化(内转换和振动弛豫)到第一电子激发态的速率或几率很大, **好像**是分子受激只到达**第一激发态**一样。



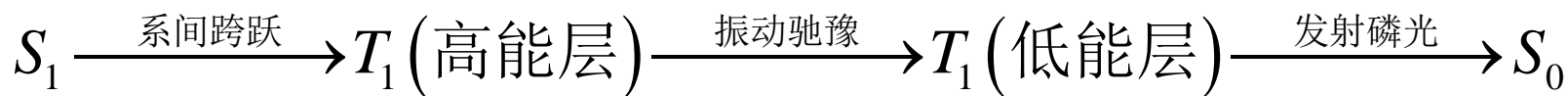
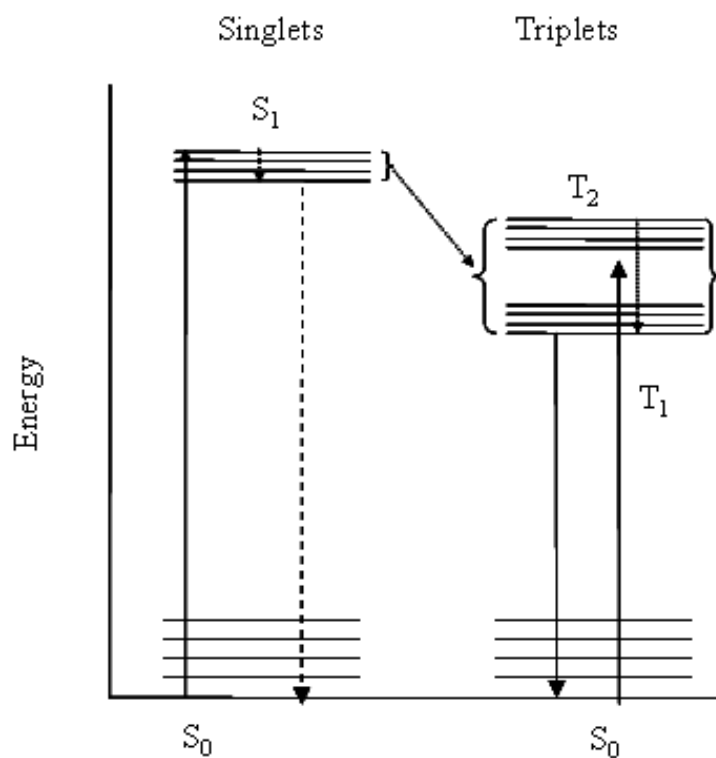
特点:

由于振动弛豫和内转换损失了部分能量，荧光的能量小于原来吸收紫外光（激发光）的能量，所以发射的
荧光波长总比激发光波长更长。

对荧光来说，当激发光停止照射时，发光过程随之消失（ $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 秒）

磷光光谱

- 磷光**：处于基态的物质分子受到激发后，跃迁到能量较高的能级，再从 T_1 跃迁回 S_0 所产生的光辐射，称之为磷光。



特点:

- 1) 波长比相同物质所发出的荧光波长长($T_1 < S_1$);
- 2) 磷光寿命比荧光的长 ($10^{-4} \sim 10^{-2}$ s) ——(磷光为禁阻跃迁产生, 速率常数小);
- 3) 寿命和强度对重原子和氧敏感(自旋轨道耦合, 使系间窜跃增加)。

由于磷光寿命长, T_1 的非辐射跃迁、碰撞失活、光化学反应几率都增加, 所以磷光较弱。



荧光与磷光的根本区别：

荧光是由激发单重态最低振动能级至基态各振动能级间跃迁产生的；而磷光是由激发三重态的最低振动能级至基态各振动能级间跃迁产生的。



第二章 有机材料的电子过程

2.1 分子内电子过程

吸收与跃迁(abs.)

内转换 (IC) , 10 ps

系间窜越 (ISC) , 10 ps

荧光(FL)

磷光(PHL)

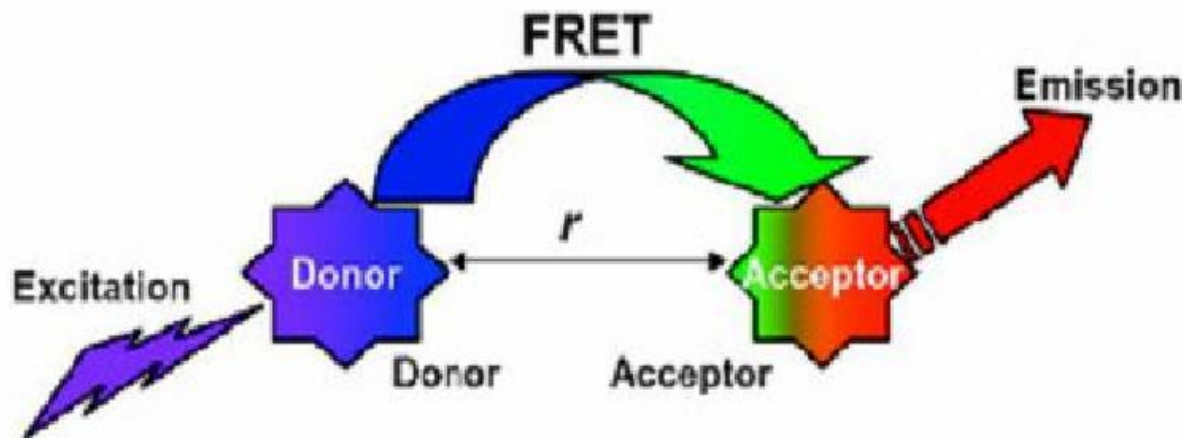
2.2 分子间电子过程

Föster能量传递

Dexter能量传递

Förster能量传递

1948 年, Förster 首先提出了共振能量转移理论, 即 FRET (Förster Resonance Energy Transfer) 理论。



当一个荧光分子（供体分子，donor）的荧光光谱与另一个荧光分子（受体分子，acceptor）的激发光谱相重叠时，供体荧光分子的激发能诱发受体分子发出荧光，同时供体荧光分子自身的荧光强度衰弱，其中 r 指供体分子与受体分子之间的距离。FRET 转移效率与供、受体分子之间的空间距离有着紧密的关系。



Förster能量传递

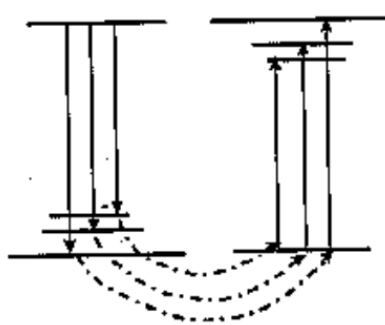
当给体分子D受激发生成激发态后，受体分子A的跃迁偶极子产生一个电场，此场诱导激发态给体分子D的发射。也可以将Förster能量传递转移**想象**成为这样一个过程，即受体分子A在给体分子D完成发射光子前吸收这个**虚拟光子**。

通过这个过程，激发态给体分子D将能量传递 / 转移到一个空间范围为5~100Å的未激发受体分子A上面，结果使得给体分子D回到基态，而受体分子A跃迁至激发态。

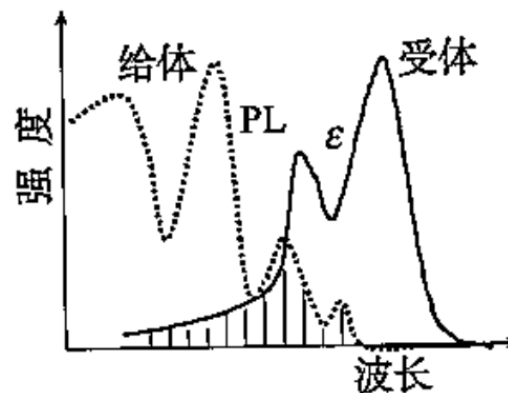
本质是偶极与偶极之间的库仑作用。

Förster能量传递与辐射能量传递转移的发生条件是相同的，但是Förster能量传递时不存在实际的光子发射和吸收过程。

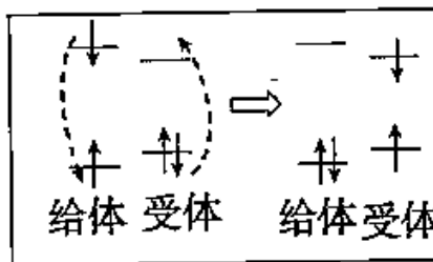
Förster能量传递



(a)



(b)



(c)

Förster能量传递/转移过程的示意图：(a)给体与受体之间以偶极子—偶极子方式相互作用；(b)给体的发光与受体的吸收光谱之间的重叠；(c)能量传递/转移前后给体与受体的电子结构情况



Förster能量传递

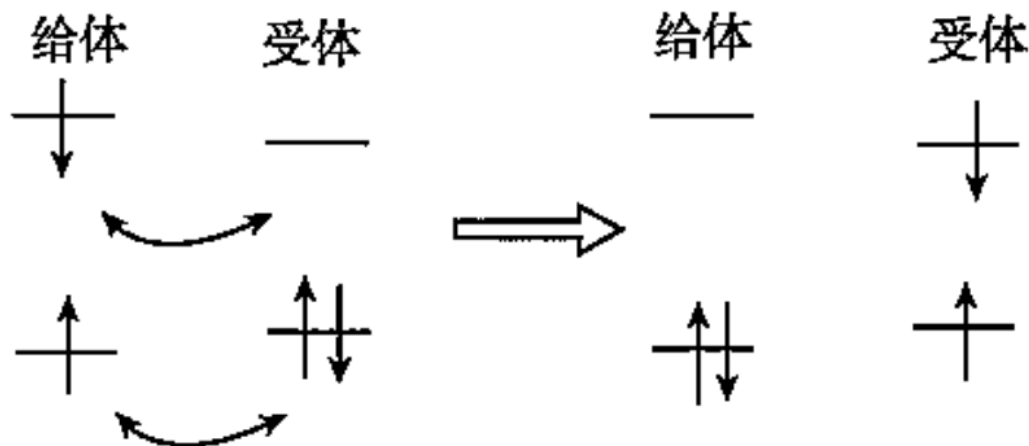
影响Förster能量传递/转移的主要因素：

1. 与给体荧光光谱和受体吸收光谱的重叠积分成正比；
2. 与在没有淬灭物质存在的情况下给体分子的辐射速率成正比（亦可表示为：与给体的发光寿命成反比）；
3. 在吸收光谱范围内，与受体摩尔消光系数成正比；
4. 与给体与受体之间的距离成反比；
5. 与方位因子成正比。

根据第一点，给体发射与受体吸收要有很好的光谱重叠；根据第二点，Förster能量传递/转移过程要求给体是发光的；根据第二点，受体分子要有较大的吸收才有利于F能量传递，而三线态的摩尔消光系数通常都很小，因此以Förster方式将能量传递转移到三线态的作用，通常是可以忽略的（通常用于解释单重态与单重态之间的能量转移）。第四点中，以偶极—偶极相互作用为主要机制的Förster能量传递/转移过程，是长距离能量传递/转移过程，其有效距离在100Å以内。

Dexter能量传递

Dexter能量传递是指激发态分子与相邻基态分子之间的双电子交换过程，也称为激子的跳跃输运。



由于激发态分子与基态分子之间的LUMO-LUMO、HOMO-HOMO轨道相互作用（波函数重叠），激发态给体分子D中的LUMO电子转移到基态受体分子A的LUMO中，同时，基态受体分子A中的一个HOMO电子转移到激发态给体分子D中的HOMO轨道上，结果使受体A变为激发态，而给体D变为基态。

主要用于解释三重态与三重态之间的光诱导能量转移。