

基于蒽的高效率 π - π 作用双分子发光: 激基缔合物再认识

刘海超, 高宇, 杨兵*

吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: yangbing@jlu.edu.cn

2017-08-08 收稿, 2017-09-12 修回, 2017-09-25 接受, 2017-10-31 网络版发表

国家重点研发计划(2015CB655003, 2016YFB0401001)和国家自然科学基金(51673083, 51473063)资助

摘要 在有机 π -共轭分子固体发光材料中, 强分子间 π - π 相互作用通常猝灭发光. 然而, 在蒽衍生物晶体中, 我们发现了一类高效率、长寿命的蒽 π - π 作用双分子发光体系, 并揭示了其高发光效率的本质: 一方面, 发光态等同于激基缔合物, 压缩的双分子激发态 π - π 面间距离增强了体系刚性, 降低了非辐射跃迁速率; 另一方面, 离散的二聚体 π - π 堆积结构导致了单一的、纯净的双分子发光态, 避免低能量陷阱的“暗态”形成, 有效地抑制了非辐射能量转移. 本文不仅提出了基于蒽的高效率双分子发光材料的分子结构设计策略, 成功地构筑了固体中离散的蒽二聚体 π - π 堆积结构, 而且展望了超分子发光材料的最新进展、存在问题 and 应用前景. 通过分子(堆积)结构-激发态性质-发光性能之间的关系研究, 发展新一代超分子发光材料的新概念、新原理与新应用.

关键词 蒽, 二聚体, 激基缔合物, 超分子, 发光效率

自Forster等人于1954年在蒽的正己烷溶液中发现激基缔合物以来^[1], 激基缔合物一直是化学、生物和材料等多个领域的研究热点. 激基缔合物(excited dimer, excimer)是1个激发态分子与另一个同种基态分子发生相互作用而形成一种能量相对稳定的碰撞复合物. 激基缔合物发光是2个分子作为一个整体的发光, 其发射光谱特征明显不同于单体物种: 光谱明显红移和增宽、振动精细结构消失及具有浓度依赖性等^[1]. 激基缔合物因其独特的发光性质, 在光化学反应(光二聚、光环化、光加成等)^[2]、化学识别与传感^[3-5]、生物分子探针^[6-10]、高分辨细胞成像^[11]、有机发光二极管^[11-15]和激基缔合物激光^[16]等方面都有非常重要的应用. 但是, 作为一种发光的激发态物种, 激基缔合物面临的最大问题是其通常发光很弱, 具有非常低的光致发光效率(η_{PL})^[17,18], 严重限制其进一步的扩展应用. 究其本质原因: 一方面, 激基缔合物发光态因电荷转移作用、对称性禁阻导致辐射速

率大大降低; 另一方面, 固体中激基缔合物激发态结构的复杂性, 激发态势能面交叉、激发态光化学反应、能量转移等因素导致非辐射跃迁概率大大增加, 最终表现出严重的发光猝灭问题. 因此, 激基缔合物的形成实际上一直是有机固体发光材料研究中所竭力克服和避免的. 例如, 在高效率有机 π -共轭发光材料分子结构设计中, 为避免强 π - π 相互作用猝灭发光的问题, 常常采用扭曲结构、枝化结构、大位阻取代等方法克服和减弱分子间强 π - π 相互作用, 目的在于消除或抑制能量更稳定、发光效率大幅度降低的激基缔合物陷阱态形成; 另外, 在高效率有机 π -共轭发光材料的固体中, 多数采用掺杂技术阻止分子 π - π 聚集形成激基缔合物^[17]. 以上方法都是从如何阻止激基缔合物形成的角度出发, 保证高效率的单分子发光. 但是, 激基缔合物发光具有特殊的发光性质和广泛的应用前景, 因此, 本文从激发态性质研究入手, 建立分子(堆积)结构与发光性能之间的关系, 致力于将

引用格式: 刘海超, 高宇, 杨兵. 基于蒽的高效率 π - π 作用双分子发光: 激基缔合物再认识. 科学通报, 2017, 62: 4099-4112

Liu H C, Gao Y, Yang B. High-efficiency dimer fluorescence system based on π - π interaction between anthracenes: Recognition of excimer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 4099-4112, doi: 10.1360/N972017-00864

激基缔合物发展成为高发光效率的激发态物种.

早期激基缔合物的定义是源于在流体介质(溶液或气态)中激基缔合物的动态形成过程,即由1个激发态分子和1个基态分子相互作用逐渐靠近形成的双分子激发态,这2个分子激发态表现吸引作用,而在基态相互排斥,分子间的碰撞几率依赖于分子浓度^[19,20].随着体系的发展,激基缔合物在固体或刚性介质环境中的形成明显不符合传统流体介质中的定义,即激发前的2个分子已经存在相互作用,体现非单分子吸收特性.但是,激发后依然表现出与激基缔合物同样的发光特征(红移、增宽、无振动结构、寿命延长等),说明相同的发光激发态形成^[20].为了在概念上理解和区分,我们定义其为双分子发光,它是超分子发光研究的最简单结构模型.另外,值得注意的是,最近基于光化学和光物理的激发态新结构、新原理、新机制方面的研究催生了一系列关于低成本、高效率新一代有机电致发光材料的重要进展,如聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)^[21~23]、热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)^[24~29]、三重态-三重态湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)^[30~32]、杂化态(hybridized local and charge transfer state, HLCT)和热激子(hot exciton)^[33~47]、激基复合物(excited complex, exciplex)发光^[48~55]等.同样道理,激基缔合物激发态理论需要进一步丰富和发展,设计合成具有激基缔合物特征的双分子发光新结构和新体系,拓展双分子发光的新原理和新应用.

1 高效率 and 长寿命的双分子发光

在对蒽衍生物晶体的研究中,本研究组^[56]发现了一种高效率长寿命的蒽双分子发光材料2-TA-AN,它由2-位噻蒽修饰9-位蒽得到(图1).如图2所示,2-TA-AN在四氢呋喃(THF)溶液(10 $\mu\text{mol/L}$)中的发射峰位 $\lambda_{\text{max}}=424\text{ nm}$,发光效率为 $\eta_{\text{PL}}=26\%$,荧光寿命 $\tau=2.27\text{ ns}$,呈现正常的深蓝色单分子荧光.然而,它的晶体发射峰位大幅度地红移到峰位526 nm,表现出强的绿色发光,发光效率高达80%,以及较长的荧光寿命(163.75 ns).从溶液到晶体,2-TA-AN的激发态特征出现了本质变化.虽然晶体光谱的明显增宽且振动精细结构消失也属于 π 堆积带来的影响,但其荧光光谱峰值从溶液到晶体发生了102 nm的大红移,很明显超出了一般 π 聚集堆积导致的红移范围.另外,

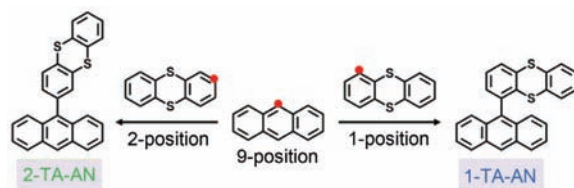


图1 (网络版彩色)2-TA-AN和1-TA-AN的分子结构

Figure 1 (Color online) Molecular structures of 2-TA-AN and 1-TA-AN

其荧光寿命增加2个数量级的事实可以更加明确地说明,2-TA-AN在晶体中确实形成了新的激发态.进一步地,逐渐增加THF溶液浓度(图2(c)) and $\text{H}_2\text{O}:\text{THF}$ 混合诱导聚集(图2(d))的研究结果表明,均出现了激基缔合物的荧光光谱峰,并且与晶体的发射峰一致,确认了2-TA-AN晶体的激基缔合物发光.值得一提的是, $\eta_{\text{PL}}=80\%$ 是迄今激基缔合物发光效率的最高记录^[57~61].

通过单晶X射线衍射实验,得到了晶体的分子堆积结构.结果表明,2-TA-AN晶体中蒽基团的堆积方式具有明显的离散特征,蒽基团以面对面二聚体形式堆积(图3(a)),2个蒽平面间距离为3.466 Å,是典型的 π - π 作用距离, π - π 重叠面积为55.6%,并且蒽二聚体之间没有相互作用,即单分散的蒽二聚体堆积.在光激发时,激发的蒽二聚体形成激基缔合物,表现出明显不同于单分子的发光特征.为了对比,改变噻蒽的取代位置,用1-位噻蒽修饰9-位蒽,合成了2-TA-AN的异构体1-TA-AN.在THF溶液(10 $\mu\text{mol/L}$)中,单分子1-TA-AN的发射峰位为418 nm,发光效率<1%,且逐渐增加THF溶液浓度和 $\text{H}_2\text{O}:\text{THF}$ 混合诱导聚集的实验中并没有产生新的荧光谱带,即没有形成激基缔合物^[56].不同于2-TA-AN晶体,在1-TA-AN晶体中,蒽基团呈现典型的长程“鱼骨架”排列,属于蒽基团的常见堆积方式,并没有离散的蒽二聚体堆积出现,发射波长为452 nm,发光效率为40%,有聚集诱导发射增强的现象.从2个异构体的发光现象来看,一方面,说明侧基的取代位置对蒽单元的堆积具有决定性的影响;另一方面,对蒽基团而言,离散的二聚体堆积形式的晶体发光效率可以远远高于普通的长程“鱼骨架”排列.这给我们一个重要启示:激基缔合物并非完全低发光效率,只要掌握激基缔合物的光物理本质,同样可以实现高发光效率的激基缔合物.分子间激基缔合物发光亦可以是实现高效率、长寿命有机固体发光的重要新途径.

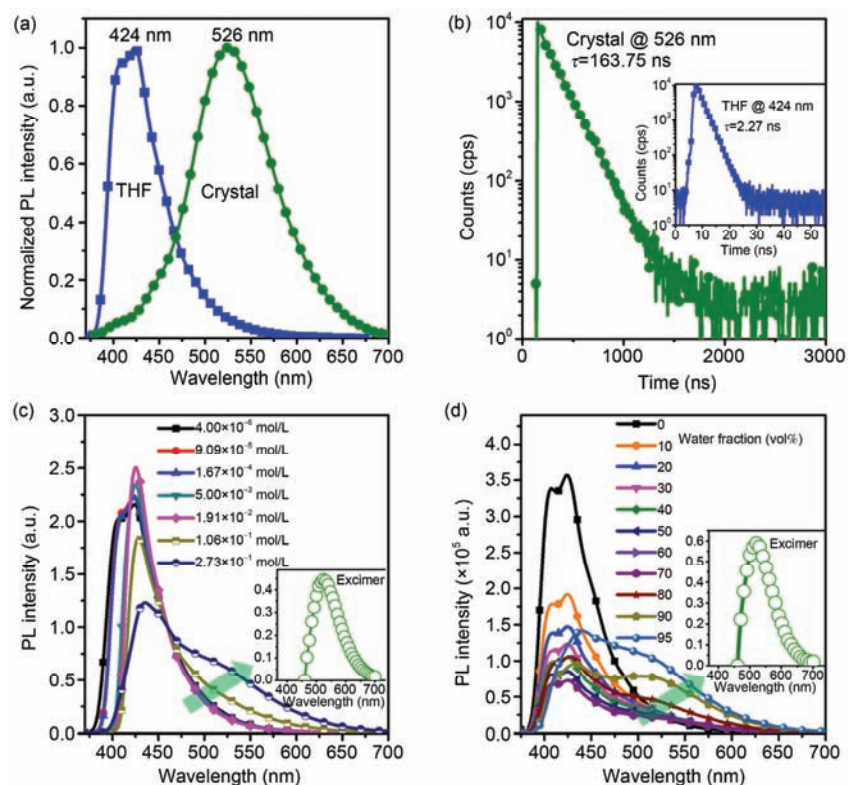


图 2 (网络版彩色) 2-TA-AN 在 THF 溶液和晶体中的荧光光谱(a) 和时间分辨光谱(b); 2-TA-AN 在不同浓度 THF 溶液中的荧光光谱(c) 和在不同 H₂O 比例的 H₂O:THF 混合溶液中的荧光光谱(d)

Figure 2 (Color online) Fluorescence spectra (a) and time-resolved spectra (b) of 2-TA-AN in THF solution and crystal. Fluorescence spectra of 2-TA-AN in THF solutions with various concentrations (c) and H₂O:THF mixtures with various H₂O fractions (d)

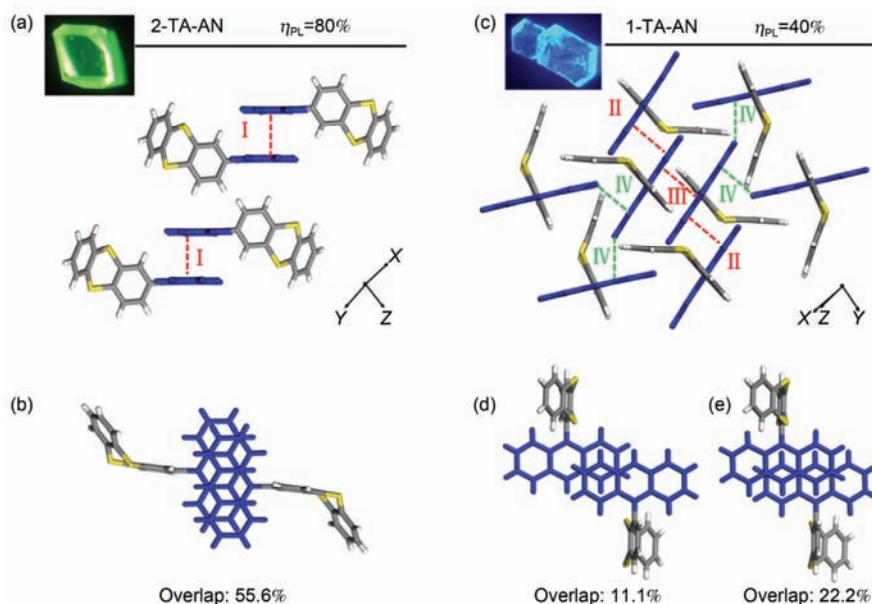


图 3 (网络版彩色) 2-TA-AN 晶体中离散的蒽二聚体堆积 (I : 3.466 Å) (a) 和二聚体(b) 的俯视图; 1-TA-AN 晶体中的蒽的“鱼骨架”堆积 (II : 3.579 Å, III : 3.632 Å, IV : 3.204 Å) (c) 和俯视图((d), (e))

Figure 3 (Color online) Disperse dimeric anthracene stacking in 2-TA-AN crystal (I : 3.466 Å) (a) and dimer with top view (b). Herringbone stacking structure of anthracene in 1-TA-AN crystal (II : 3.579 Å, III : 3.632 Å, IV : 3.204 Å) (c), and two adjacent π - π anthracene planes with top view ((d), (e))

2 离散的二聚体增强双分子发光机理

为了证实高效率双分子发光与离散的二聚体堆积相关,设计并合成了简单的分子体系-间位溴苯单侧取代蒽的分子ANP-m-Br,如图4(a)所示^[62].此分子在THF溶液中(10 $\mu\text{mol/L}$)呈现深蓝色发光($\lambda_{\text{max}}=418\text{ nm}$),从二氯甲烷和甲醇的混合液中快速沉淀,收集到淡黄色粉末,紫外激发下呈明亮的绿光($\lambda_{\text{max}}=520\text{ nm}$).因为ANP-m-Br在不同极性溶剂中并没有表现出溶致变色现象(图4(b)),而固态极化效应却使发射光谱有102 nm的红移,这种荧光反差极大的现象(固态相对于单分子展现了大的红移发射)应该是由固体中特殊的分子堆积所致.于是,采用缓慢蒸发二氯甲烷和甲醇混合液的方法培养晶体,用来分析分子堆积对荧光性质的影响.在同一个培养晶体体系中得到2种晶体(图5(a)):发蓝绿光($\lambda_{\text{max}}=479\text{ nm}$)的块状晶体B和发绿光($\lambda_{\text{max}}=521\text{ nm}$)的梭状晶体G.

通过单晶X射线衍射实验解析了晶体B和G的结构(图5(b), (c)).在晶体B($2a \times 2b \times 2c$ 个晶胞内)中发现1对蒽二聚体,此蒽二聚体的平面间距离为 $3.518\text{ \AA}$,重叠面积约23%.二聚体中的每一个蒽与邻近的非二聚蒽或苯环以 $\text{C-H}\cdots\pi$ 形式相互作用.然而晶体G中,8个晶胞里包含了4个蒽二聚体,二聚体的平面间距离为 $3.545\text{ \AA}$,重叠面积约26%,二聚体中的每一个蒽与邻近的非二聚蒽以 $\text{C-H}\cdots\pi$ 形式相互作用.时间分辨荧光测试结果表明(图4(d)),THF溶液表现出1.81 ns的短寿命,具有单分子荧光特征,晶体B和G都表现出双指数衰减的特性,其长寿命成分分别为54.69 ns(45.05%)和95.47 ns(61.65%).晶体发射光谱的红移、宽峰、精细结构消失、长寿命特征,确定了晶体B和G的激基缔合物荧光发射.由于晶体结构有明显的蒽二聚体堆积,我们把这种荧光性质也归结为双分子发光. ANP-m-Br粉末具有长达94.10 ns的

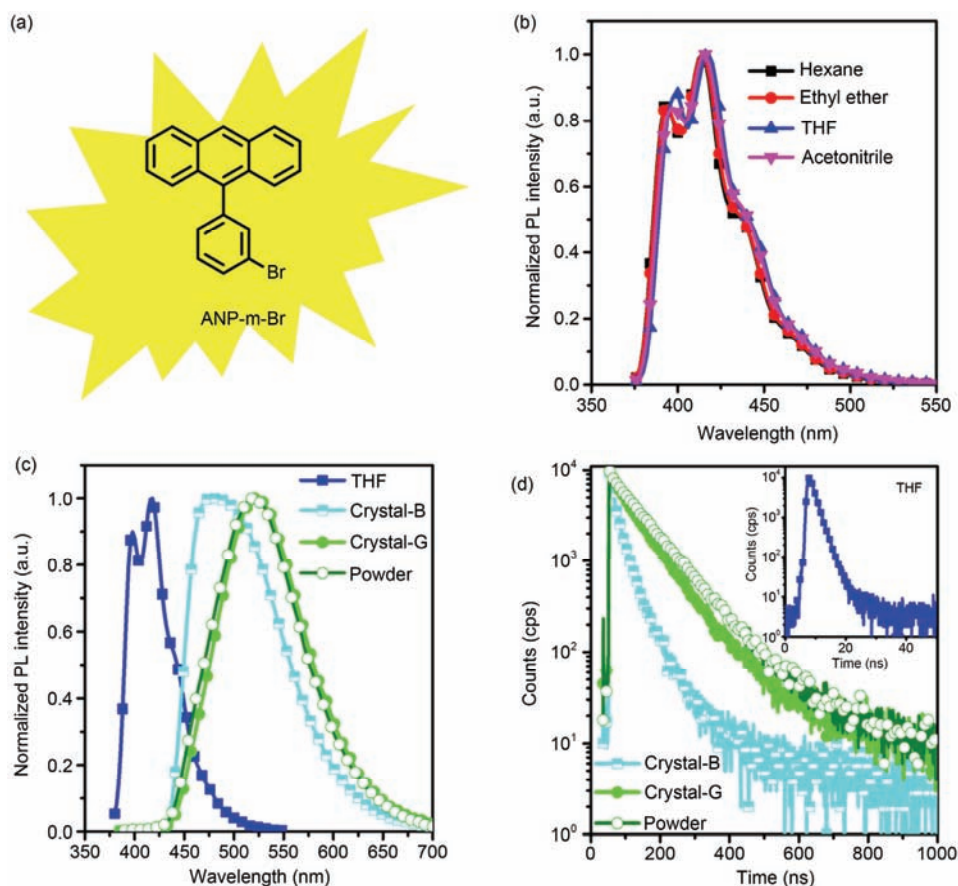


图4 (网络版彩色)ANP-m-Br的分子结构(a)和在不同极性溶剂中的荧光光谱(b); ANP-m-Br在THF溶液、晶体B、晶体G和粉末中的荧光光谱(c)与时间分辨光谱(d)

Figure 4 (Color online) Molecular structure (a) and fluorescence spectra in solvents with different polarities (b) of ANP-m-Br. Fluorescence spectra (c) and time-resolved spectra (d) of ANP-m-Br in THF solution, crystal B, crystal G and powder

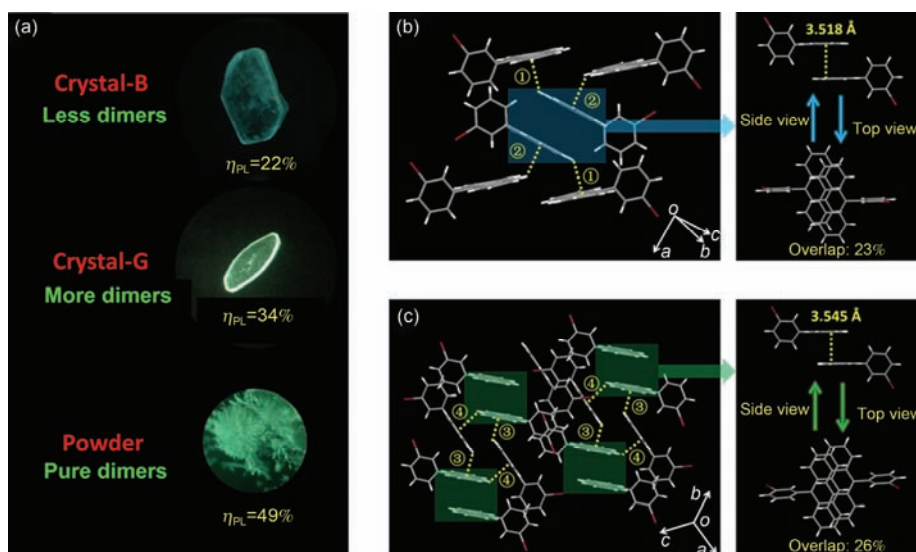


图5 (网络版彩色)ANP-m-Br的晶体和粉末的发光照片(a)、晶体B(b)和G(c)的堆积结构

Figure 5 (Color online) Photographs of ANP-m-Br crystals and powder (a), and stacking structure of crystal B (b) and G (c)

寿命,与晶体G的长寿命成分相似(95.47 ns);并且粉末和晶体的发射光谱一样,说明二者有一样的激发态性质和蒽二聚体堆积.不同的是,晶体G的荧光衰减曲线呈现两段式,不是纯净的激基缔合物发射态,这与晶体G中并非完全的二聚体堆积符合,而粉末则表现出单指数衰减特性,说明粉末中存在纯净的蒽二聚体堆积.因此,从晶体B到晶体G再到粉末,固体中蒽二聚体的浓度逐渐增加.光致发光效率测试结果表明(图5(a)),晶体B的发光效率为22%,晶体G为34%,粉末为49%,呈现了效率增加的趋势.这些实验结果说明,随着固体中蒽二聚体浓度的增加,发光效率逐渐增加,也证实了离散的二聚体堆积结构确实有利于高效率、长寿命的双分子发光.

进一步,利用实验测得的发光效率(η_{PL})、荧光寿命(τ),代入式(1)和(2),可以定量评估辐射跃迁速率(k_r)和非辐射跃迁速率(k_{nr})的数值:

$$k_r = \frac{\eta_{PL}}{\tau}, \quad (1)$$

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau} - k_r. \quad (2)$$

我们可以计算单分子在溶液中和双分子在晶体中的 k_r 和 k_{nr} .与溶液相比,晶体的 k_r 和 k_{nr} 均降低了2个数量级,而且晶体的 k_{nr} 降得更低,导致2-TA-AN晶体表现出80%的高荧光效率和163.75 ns的长荧光寿命(图6(a)).从激发态结构和晶体堆积结构理解,被大

幅度抑制的非辐射跃迁速率来源于两个方面:一方面,相对于基态时的双分子结构,双分子激发态是一个“压缩”的激发态,蒽平面间距离缩短,面外弯曲振动被大幅度抑制,整体的激发态结构刚性增强;另一方面,晶体结构中蒽二聚体的2个蒽基团之间有相互作用,形成近似于“静态激基缔合物”的过程不需要大幅度地调整二聚体的构型,晶体中蒽基团的三维“互锁”网络堆积结构形成紧密堆积,这两个因素很大程度上抑制了无辐射失活过程^[56].

从能量转移角度考虑高效率蒽双分子发光的起因,时间分辨荧光实验测出2-TA-AN晶体的单指数衰减曲线,说明离散的二聚体堆积结构导致了单一的、纯净的双分子发光态.这种离散的二聚体堆积避免了低能量缺陷态-“暗态”的形成,在辐射跃迁过程不会发生非辐射能量转移(图6(c)).因此,在固体中,激发态单一性是影响发光效率的至关重要的因素.例如,2-TA-AN晶体具有单一荧光寿命163.75 ns,发光效率80%,而长程“鱼骨架”排列的1-TA-AN晶体具有2个荧光寿命 $\tau_1=6.91$ ns, $\tau_2=18.96$ ns,其发光效率仅为40%.

首先,高效率的发光固体一定具有单一的荧光寿命,这是固体获得高效率的重要前提;其次,发光激发态本身应该具有足够高的辐射速率与非辐射速率的比值.总之,激基缔合物的高发光效率起因可以归结为:(1)空间孤立的纯粹二聚体堆积晶体结构避免了能量更稳定的不发光陷阱态“暗态”产生;(2)晶

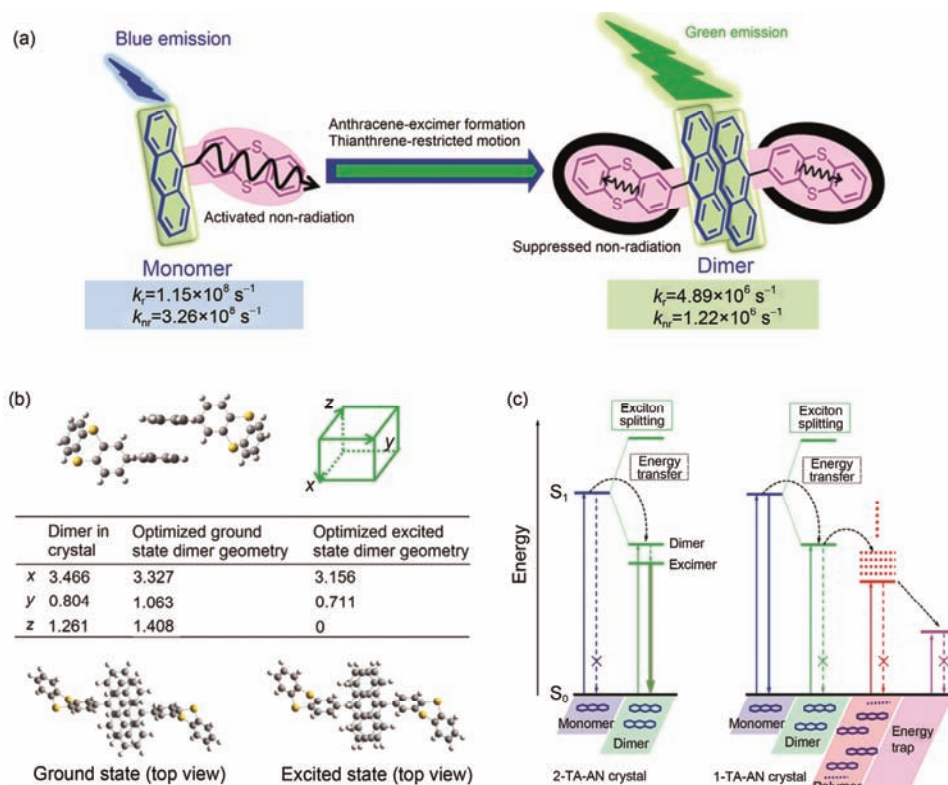


图6 (网络版彩色)二聚体堆积诱导高发光效率的机理。(a) 二聚体堆积诱导高发光效率示意图; (b) 优化的二聚体结构; (c) 能量转移示意图
Figure 6 (Color online) Mechanism of dimeric stacking inducing high-efficiency luminescence. (a) Schematic diagram of dimeric stacking inducing high-efficiency luminescence. (b) Optimized dimer geometries. (c) Schematic diagram of energy transfer

体结构中近似“静态激基缔合物”和噻蒽基团的三维“互锁”网络堆积很大程度上抑制了无辐射失活过程; (3) 噻蒽基团大的空间位阻阻止了反平行排列蒽双分子间的光化学二聚化过程。激基缔合物荧光的长寿命可以归因于从激基缔合物辐射跃迁到双分子基态是对称性禁阻过程, 导致辐射跃迁速率的大幅降低, 以及晶体中的非辐射跃迁速率被大幅度抑制。值得说明的是, ANP-m-Br粉末也呈现了单一的双分子发射态, 但是发光效率仅为49%, 没有达到非常高的数值, 这是因为在晶体G堆积中可以观察到侧基的相互作用较弱, 并不能很好地抑制非辐射途径。对于高效率的起因, 辐射过程和非辐射过程是相互制衡的两个因素, 不能单独讨论其对发光性质的影响。要想获得高效率的双分子发光材料, 除了芳香基团形成单分散的二聚体之外, 增加侧基之间的相互作用也是不可忽略的因素。

3 离散二聚体堆积的分子设计与超分子构筑

为了研究离散的蒽二聚体的发光性质, 从“分子

结构-晶体堆积结构-发光性质”三者的联系出发, 探索如何设计分子结构以实现离散的二聚体的堆积。观察已有的2-TA-AN和ANP-m-Br晶体中形成的二聚体堆积结构, 2-TA-AN二聚体的2个噻蒽侧基向蒽二聚体里靠拢, ANP-m-Br二聚体的2个溴苯侧基向蒽二聚体外延展, 但相同的是, 两种二聚体都是反向平行排列的(中心对称)。二聚体的反向平行排列需要合适大小和合适取向的空间位阻, 2个蒽基团堆积后, 侧基将蒽二聚体包围, 并排斥其他蒽基团继续进行长程的 π - π 聚集。从晶体中提取出单分子的构象, 沿着蒽基团的长轴或短轴观察, 侧基(噻蒽或溴苯)明显偏向于蒽平面的一侧, 这样的分子构象是有利于蒽基团反向平行排列的(图7(a))。如果蒽进行二聚体的堆积后, 那么侧基的体积大小会影响二聚体是否为离散的堆积。比如, ANP-m-Br分子中溴苯侧基体积较小, 使分子在晶体B和G中并不是离散的二聚体堆积, 需要控制生长条件才能形成; 而2-TA-AN分子中的噻蒽侧基体积较大, 使分子在晶体中呈现完全的二聚体堆积且与生长条件无关。为了实现离散的蒽二

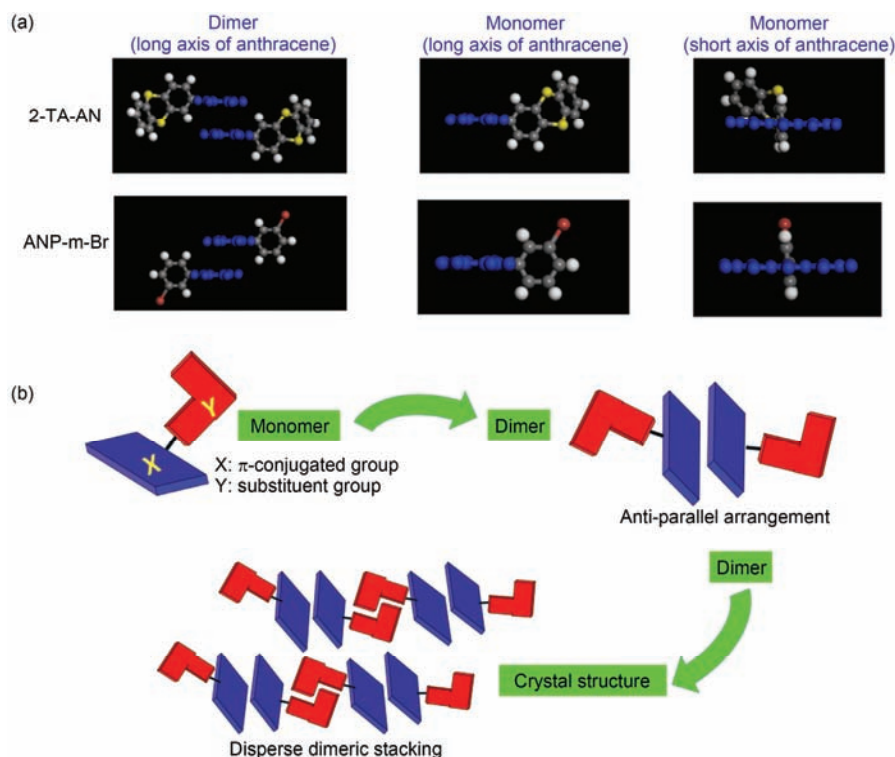


图7 (网络版彩色)离散的二聚体堆积的分子设计原理示意图。(a) 2-TA-AN晶体和ANP-m-Br晶体B中的二聚体结构和单分子构象;(b) 离散的二聚体堆积的分子设计原理示意图

Figure 7 (Color online) Schematic diagram of molecular design for the disperse dimeric stacking. (a) Dimeric structures and molecular conformations in 2-TA-AN crystal and ANP-m-Br crystal B. (b) Schematic diagram of molecular design for the disperse dimeric stacking

聚体堆积结构,我们初步总结了分子设计的原则:(1)设计的分子为X-Y结构类型(图7(b)),X单元为二聚体中单体基团,选择刚性平面 π -共轭基团(如蒽),强 π - π 相互作用利于形成共面重叠的二聚体;(2)Y单元为隔离基团,是折叠、扭曲、具有较大空间位阻的基团,且Y单元间也要有明显的分子间相互作用;(3)X单元间强 π - π 相互作用优先主导分子间的 π - π 堆积,Y单元仅仅用于隔离、包裹形成的X-X面对面 π - π 作用的二聚体。

为了验证上述分子设计原则,本研究组^[62]合成了9-苯基蒽(ANP)和对位溴苯取代的蒽(ANP-p-Br)两种材料,以便与ANP-m-Br进行比较。其目的有2个:一是为了探究有无溴原子取代的情况对蒽二聚体形成的影响;二是研究溴原子的取代位置对蒽二聚体形成的影响。如图8所示,在没有溴原子的情况下,ANP在THF(10 μ mol/L)溶液、晶体和粉末中均表现出深蓝光发射;而且,时间分辨荧光光谱证明,ANP在THF(10 μ mol/L)溶液、晶体和粉末中都有几纳秒的寿命,这些光物理现象明显不符合激基缔合物的特征。

单晶X射线衍射实验结果明确指出,蒽基团在ANP晶体中表现出长程 π - π 堆积(3.706 Å),并无二聚体存在。同理,ANP-p-Br与ANP表现出类似的结果,在晶体中也没有二聚体堆积。对ANP-m-Br而言,由于邻位氢的排斥作用,苯基与蒽平面存在较大的扭曲,间位溴的取代方式保证溴原子在蒽平面的上方或下方,起到保护、隔离蒽二聚体结构的作用。因此,ANP-m-Br容易在固体中形成二聚体堆积结构。在此,取代基的大小和取向非常重要,起到分离间隔每对反平行排列的 π - π 二聚体的作用。采用上述分子设计原则,本研究组^[63]已经成功构筑了几个离散的二聚体堆积结构(包括蒽、芘和茈等),并获得了高效率、长寿命的双分子发光,这些结果将陆续发表。

上述构筑离散的二聚体堆积的分子设计策略由本研究组首次提出,并且在已经形成蒽二聚体堆积的晶体结构中得到进一步证实。Hariharan课题组^[64]将9号位蒽和1号位芘连接得到分子M1,虽然芘是共轭型的平面基团,但是芘基团在堆积中取向合适和形成相互作用能达到隔离蒽二聚体的目的,与

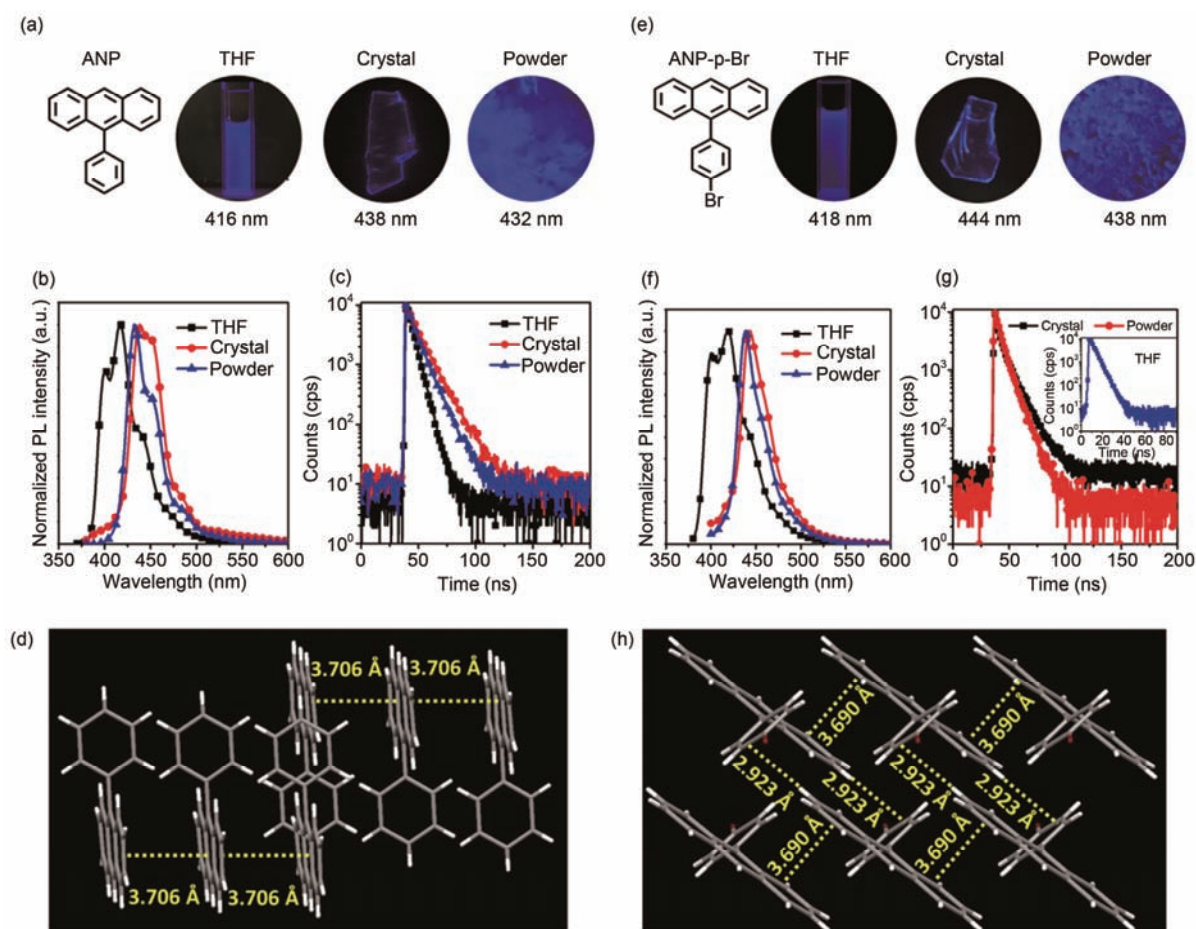


图 8 (网络版彩色) ANP 的分子结构及其 THF 溶液、晶体和粉末的发光图片(a)、荧光光谱(b)、时间分辨光谱(c)和晶体堆积结构(d); ANP-p-Br 的分子结构及其 THF 溶液、晶体和粉末的发光图片(e), 荧光光谱(f), 时间分辨光谱(g)和晶体堆积结构(h)

Figure 8 (Color online) Molecular structures and its photographs (a), fluorescence spectra (b), time-resolved spectra (c) and crystal structures (d) of ANP in THF solution, crystal and powder under irradiation. Molecular structures of ANP-p-Br and its photographs (e), fluorescence spectra (f), time-resolved spectra (g) and crystal structures (h) in THF solution, crystal and powder under irradiation

前面提到的能形成二聚体堆积的分子设计相符合。控制生长条件得到两种晶体: 发蓝光的晶体 AP-I 和发绿光的晶体 AP-II (图9)。在这两种晶体中, 其分子构型都是茈单元在萘平面的一侧, 有形成二聚体的可能。在 AP-I 晶体中, 萘与萘及茈与茈之间存在 C-H $\cdots$ π 相互作用, 还有更重要的 C-H $\cdots$ H-C 相互作用存在萘与茈以及萘与萘之间。而在 AP-II 晶体中, 除了具有 C-H $\cdots$ π 相互作用于萘与茈之间, 还有明显的 π - π 作用存在于萘与萘之间(平面间距离为 3.6 Å)以及茈与茈之间(平面间距离为 3.3 Å)。作者用 Hirshfeld 分析晶体中的相互作用, 认为二聚体存在于晶体 AP-II 中, 但不存在于晶体 AP-I 中。光物理性质表征结果表明, 两种不同的堆积方式促成了两种不同的发光性质: AP-II 晶体比 AP-I 晶体的激发光谱和发射

光谱都要红移, 是由二聚体堆积引起的。AP-I 晶体的寿命为 4.3 ns, 效率仅为 30%, 而 AP-II 晶体的寿命增长至 96 ns, 发光效率提高到 40%。AP-II 晶体的大红移的发射光谱和长寿命衰减特征符合二聚体发光的特征, 而且相对于 AP-I 晶体, 离散的二聚体的堆积方式有利于高效率双分子发光。

为了更精准地获得离散的二聚体堆积结构, 需要引入超分子结构构筑理念, 通过多种分子间弱相互作用协同辅助分子间二聚体的形成。例如, Kohmoto 课题组^[57]设计了一系列的氢键辅助二聚体堆积的聚集诱导发光分子(图10)。这里用分子 M2 来描述这类分子体系的设计理念。他们用氨基甲酸酯和酯基分别取代萘的 9-和 10-位, 当 M2 处于溶液中呈现单分子状态时, 氨基甲酸酯和酯基的旋转振动使分子

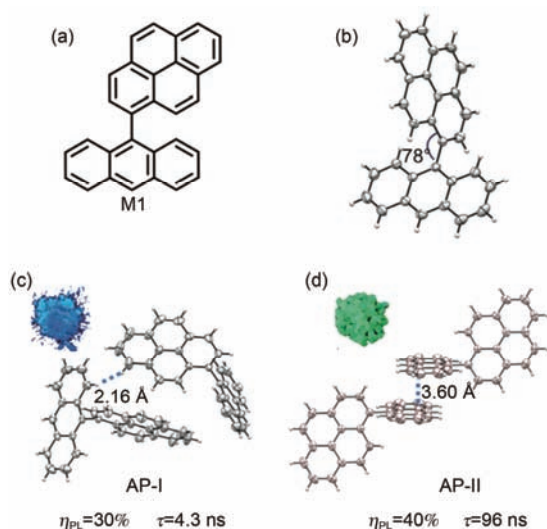


图9 (网络版彩色)M1 的分子结构(a), 在晶体AP-II 中的分子构象(b); AP-I (c)和AP-II (d)的晶体堆积

Figure 9 (Color online) Molecular structure of M1 (a), molecular conformation in AP-II (b); stacking structure of AP-I (c) and AP-II (d) crystal

的能量耗散, 在溶液中不发光; 当M2在结晶(绿相晶体)聚集态时, 9-和10-位取代基分别成为氢键的给体和受体, 诱导蒽形成二聚体堆积, 限制了分子的振动, 因此呈现增强的激基缔合物发光. 晶体结构分析结果表明, 这些晶体中蒽二聚体之间是独立分散的. 这里, 蒽的双侧取代基团有两方面作用: 一方面利用氢键诱导2个蒽分子面对面 π - π 堆积形成蒽二聚体, 另一方面在蒽双侧位置引入柔性长链的取代基以

达到隔离保护蒽二聚体的目的. 这种分子设计原则与本文中提出的设计理念有异曲同工之妙, 虽然蒽两侧被取代, 但是要求取代基体积不能太大, 以保证2个蒽基团堆积时有适当的空间位阻. M2呈二聚体堆积的晶体的发光效率为38%, 寿命为135 ns, 效率稍低于本文中提到的其他双分子发光效率, 这可能是因为M2侧基过长导致分子振动增强和非辐射速率变大. 但是, 与一系列的同类分子相比(相似的取代基和分子间作用), M2的双分子发光晶体的效率是最高之一. 所以, 离散的二聚体堆积有利于实现高效率的双分子发光. 从大量的晶体结构和光物理数据分析得出, 蒽二聚体中2个蒽平面的重叠面积会影响发射波长和荧光寿命: 重叠程度越大, 发射波长越长, 寿命增长, 更利于激基缔合物发光.

从以上例子我们可以得出规律: 侧基的种类和体积大小对二聚体堆积有至关重要的作用, 也为分子设计提供了无限的可能. Yoshizawa课题组^[65]设计合成了具有双蒽的V-型芳香烃分子M3. 蒸发不同的溶剂得到两种荧光性质不同的固体(图11): 蒸发二氯甲烷或三氯甲烷得到淡黄色固体粉末mono-1, 蒸发乙腈或甲醇得到白色固体粉末ortho-1. 固体粉末mono-1在紫外激发下发蓝绿光, 峰位为481 nm, 具有高的发光效率72%, 荧光寿命为92.2 ns. 固体粉末ortho-1在紫外激发下发蓝光, 峰位为442 nm, 发光效率为32%, 荧光寿命为5.3 ns. 晶体结构解析发现, mono-1晶体中, V-型分子呈现头碰头的二聚体堆积,

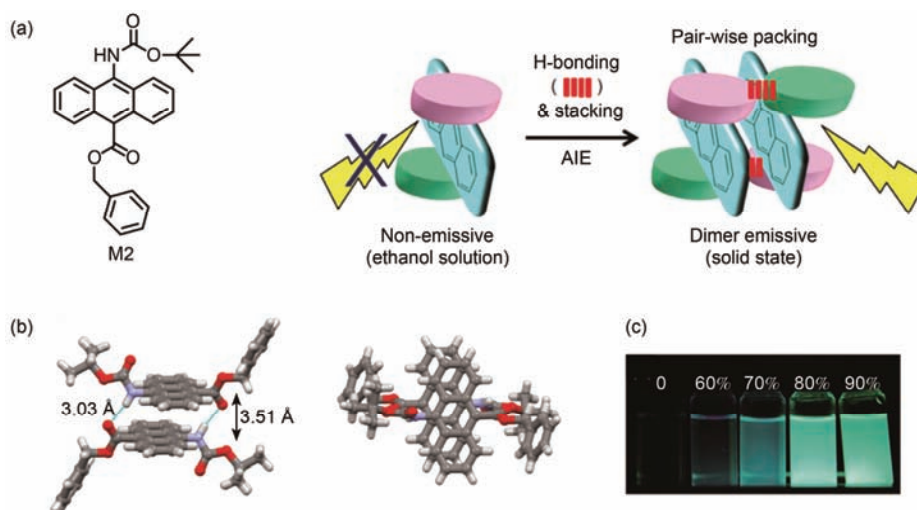


图10 (网络版彩色)M2 的分子结构及设计示意图(a)、晶体堆积结构(b)和聚集诱导发光图片(c)

Figure 10 (Color online) Molecular structure of M2 and schematic diagram of molecular design (a), crystal stacking structure (b) and photographs of aggregation-induced emission (c)

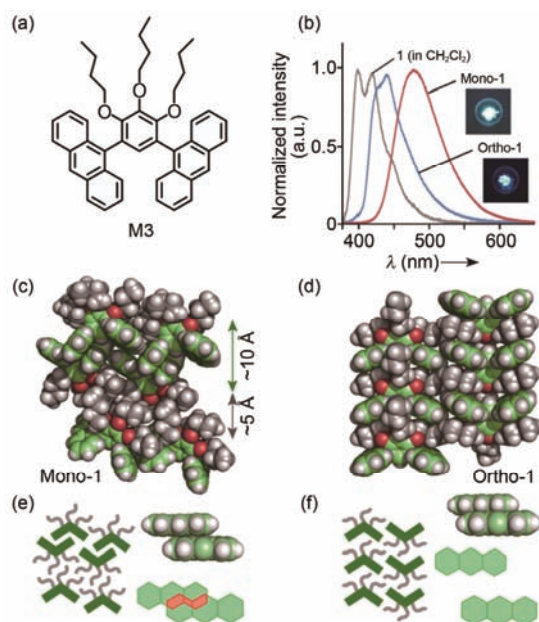


图 11 (网络版彩色)M3 的分子结构(a), 固体荧光光谱(b)和晶体堆积结构((c)~(f))

Figure 11 (Color online) Molecular structure of M3 (a), fluorescence spectra of two solids (b) and crystal stacking structures ((c)~(f))

使得一个分子的蒽单元和另一个分子的蒽单元形成 π - π 堆积, 平面间距离为 3.4 Å, 2 个蒽的重叠面积占整个蒽环的 27%。然而, ortho-1 晶体中分子呈现头尾相连, 蒽基团之间的 π - π 相互作用被烷基链阻断, 二聚体不能形成。mono-1 固体的高发光效率源于分散的蒽二聚体 π - π 堆积增强激基缔合物发光。以上实验进一步证实了我们利用离散的二聚体堆积结构实现高效率双分子发光的思路。

4 双分子与超分子发光存在问题与展望

尽管初步发现和验证了基于蒽的高效率双分子发光的关键机理和分子结构设计原则, 但是仍然存在许多重要基础理论和加工应用等方面的问题。首先, 建立构筑固定尺寸单分散聚集体堆积结构的分子与超分子精准设计方法, 生长具有不同尺寸的单分散聚集体堆积结构的晶体和薄膜。但是, 晶体工程学还远不能精准设计和构筑较复杂的聚集体堆积结构, 特别是不同尺寸单分散聚集体的薄膜制备工作尤为艰巨。其次, 揭示不同尺寸单分散聚集体结构与发光性能之间的定量关系。由于分子间相互作用的引入, 体系增大, 影响发光性能的因素愈加复杂。因此, 对激发态本质特征和动力学行为的实验和理论

研究将面临更大挑战。最后, 利用不同尺寸单分散聚集体结构材料的特殊发光性质, 拓展其独特的功能和应用。因此, 系统深入的理论与实验相结合的研究有待进一步加强, 涉及如下几个方面:

(1) 发展新结构。明确离散二聚体堆积结构的分子与超分子精准设计理念, 扩展 π 核单元和外围取代基结构设计, 发展高效率分子间双分子发光的新结构与新体系; 通过扩展 π 核单元的 π 平面共轭程度(如蒽、蒽、苊、苊、并四苯等), 调节 π - π 堆积的距离和 π - π 共面重叠程度, 达到调控双分子发光颜色的目的, 实现全可见光区及红外波段的双分子发光。发展具有不同分子间相互作用类别(如氢键等)的双分子发光体系, 研究其发光特性和激发态相互作用本质。进一步建立超分子弱相互作用调控分子堆积的有效方法和手段, 理解各种分子间弱相互作用力的本质, 利用协同作用构筑稳定的不同尺寸、单分散聚集体堆积结构, 并尝试逐渐增大单分散聚集体的尺寸, 实现高效率双分子甚至三分子、四分子到超分子发光。

(2) 揭示新机理。理论与实验结合, 系统研究双分子、超分子激发态形成、特征、组成、作用本质与调控因素。建立分子结构-聚集结构-激发态电子结构-发光性质之间的关系, 具体为分子聚集体结构(如空间距离、重叠程度、 π 电子离域程度、取代方式等)与激发态性质(能量、效率、寿命和单三重态能级劈裂 ΔE_{ST} 等)之间的关系。开展双分子、超分子激发态动力学研究, 进行超快时间分辨光谱、高压光谱、变温光谱实验表征, 研究能量转移过程和激发态相互作用本质; 探讨高效率 π - π 作用双分子、超分子高效率发光的光物理、光化学本质机理, 定量预测双分子、超分子激发态的辐射和非辐射速率, 揭示辐射和非辐射速率的关键结构控制因素。

(3) 拓展新功能。高效率双分子、超分子发光材料可能在电致发光器件、有机激光、化学传感、信息存储、生物探针等方面有所应用。由于双分子、超分子发光材料的发光性质强烈依赖于分子间相互作用的种类和强度, 因此, 未来在多刺激响应方面可能更具优势和特色。需要解决的关键问题是离散二聚体堆积结构的成膜加工工艺, 利用超分子弱相互作用(氢键、亲疏水作用等)协同诱导 π 核单体形成 π - π 共面重叠的二聚体堆积。进一步采用表面诱导定向生长、溶剂熏蒸、热退火等方法制备具有离散二聚体堆积结构的发光薄膜, 争取新一代高效率超分子发光材料

方面的自主知识产权。

5 结论

研究发现了一类高效率、长寿命的蒽双分子发光体系,具有典型的 π - π 作用,是在固体环境中形成的激基缔合物,其高发光效率的结构本质源于固体中均一、离散的二聚体堆积。双分子增强发光的机理为:一方面,双分子激发态压缩 π - π 作用距离(π - π 作用增强),增强双分子体系刚性,大大降低非辐射能量失活;另一方面,离散的二聚体堆积结构导致了单一的、纯净的双分子发光态,避免低能量缺陷态——

“暗态”的形成,有效抑制了非辐射能量转移。本研究组初步总结提出了构筑离散的蒽二聚体堆积结构的分子和超分子设计策略,即 π -核单元为单侧取代,取代基的大小和取向合适,担当分隔保护每对反平行堆积的 π - π 二聚体的作用。同时,展望了超分子发光材料面临的问题和应用前景,发展高效率超分子发光材料新结构,揭示超分子发光的新原理,拓展超分子发光新应用。以双分子、超分子激发态为研究特色,建立分子结构-聚集体结构-激发态发光性质之间的关系,发展低成本、高效率的新一代超分子发光材料。

参考文献

- 1 Birks J B. Excimers. *Rep Prog Phys*, 1975, 38: 903–974
- 2 Bouas-Laurent H, Castellán A, Desvergne J P, et al. Photodimerization of anthracenes in fluid solutions: (Part 2) mechanistic aspects of the photocycloaddition and of the photochemical and thermal cleavage. *Chem Soc Rev*, 2001, 30: 248–263
- 3 Jang H S, Zhao J, Lei Y, et al. Unique effects of the chain lengths and anions of tetra-alkylammonium salts on quenching pyrene excimer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 14801–14811
- 4 Chopra R, Kaur P, Singh K. Pyrene-based chemosensor detects picric acid upto attogram level through aggregation enhanced excimer emission. *Anal Chim Acta*, 2015, 864: 55–63
- 5 Singla P, Kaur P, Singh K. Discrimination in excimer emission quenching of pyrene by nitroaromatics. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56: 2311–2314
- 6 Chen K H, Yang J S, Hwang C Y, et al. Phospholipid-induced aggregation and anthracene excimer formation. *Org Lett*, 2008, 10: 4401–4404
- 7 Zhang R X, Tang D, Lu P, et al. Nucleic acid-induced aggregation and pyrene excimer formation. *Org Lett*, 2009, 11: 4302–4305
- 8 Wang Y, Chen J, Jiao H P, et al. Polymer-templated perylene-probe noncovalent self-assembly: A new strategy for label-free ultrasensitive fluorescence turn-on biosensing. *Chem Eur J*, 2013, 19: 12846–12852
- 9 Wang Y, Chen J, Chen Y, et al. Polymer-induced perylene probe excimer formation and selective sensing of DNA methyltransferase activity through the monomer-excimer transition. *Anal Chem*, 2014, 86: 4371–4378
- 10 Han G, Kim D, Park Y, et al. Excimers beyond pyrene: A far-red optical proximity reporter and its application to the label-free detection of DNA. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3912–3916
- 11 Osaki H, Chou C M, Taki M, et al. A macrocyclic fluorophore dimer with flexible linkers: Bright excimer emission with a long fluorescence lifetime. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7131–7135
- 12 Hu J Y, Pu Y J, Nakata G, et al. A single-molecule excimer-emitting compound for highly efficient fluorescent organic light-emitting devices. *Chem Commun*, 2012, 48: 8434–8436
- 13 Liu Y, Nishiura M, Wang Y, et al. π -Conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 5592–5593
- 14 Mallesham G, Swetha C, Niveditha S, et al. Phosphine oxide functionalized pyrenes as efficient blue light emitting multifunctional materials for organic light emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 1208–1224
- 15 D'Andrade B W, Forrest S R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting. *Adv Mater*, 2004, 16: 1585–1595
- 16 D'Aleo A, Sazzad M H, Kim D H, et al. Boron difluoride hemicurcuminoid as an efficient far red to near-infrared emitter: Toward OLEDs and laser dyes. *Chem Commun*, 2017, 53: 7003–7006
- 17 Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, et al. Aggregation-induced emission: Together we shine, united we soar! *Chem Rev*, 2015, 115: 11718–11940
- 18 Brown K E, Salamant W A, Shoer L E, et al. Direct observation of ultrafast excimer formation in covalent perylenediimide dimers using near-infrared transient absorption spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2588–2593
- 19 Forster T. Excimers. *Angew Chem Int Ed*, 1969, 8: 333–343

- 20 Winnik F M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media. *Chem Rev*, 1993, 93: 587–614
- 21 Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications. *Chem Commun*, 2009, 4332–4353
- 22 Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361–5388
- 23 Mei J, Hong Y N, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts. *Adv Mater*, 2014, 26: 5429–5479
- 24 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–240
- 25 Zhang Q S, Li B, Huang S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nat Photon*, 2014, 8: 326–332
- 26 Hirata S, Sakai Y, Masui K, et al. Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nat Mater*, 2015, 14: 330–336
- 27 Zhang D D, Duan L, Zhang Y G, et al. Highly efficient hybrid warm white organic light-emitting diodes using a blue thermally activated delayed fluorescence emitter: Exploiting the external heavy-atom effect. *Light Sci Appl*, 2015, 4: 1–7
- 28 Cai M H, Zhang D D, Huang T Y, et al. Multifunctional materials for high-performance double-layer organic light-emitting diodes: Comparison of isomers with and without thermally activated delayed fluorescence. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 17280–17290
- 29 Zhang D D, Zhao C G, Zhang Y G, et al. Highly efficient full-color thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes: Extremely low efficiency roll-off utilizing a host with small singlet-triplet splitting. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 4769–4777
- 30 Luo Y C, Aziz H. Correlation between triplet triplet annihilation and electroluminescence efficiency in doped fluorescent organic light-emitting devices. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1285–1293
- 31 Chiang C J, Kimyonok A, Etherington M K, et al. Ultrahigh efficiency fluorescent single and bi-layer organic light emitting diodes: The key role of triplet fusion. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 739–746
- 32 Aydemir M, Haykir G, Battal A, et al. High efficiency OLEDs based on anthracene derivatives: The impact of electron donating and withdrawing group on the performance of OLED. *Org Electron*, 2016, 30: 149–157
- 33 Li W J, Liu D D, Shen F Z, et al. A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2797–2803
- 34 Zhang S T, Li W J, Yao L, et al. Enhanced proportion of radiative excitons in non-doped electro-fluorescence generated from an imidazole derivative with an orthogonal donor-acceptor structure. *Chem Commun*, 2013, 49: 11302–11304
- 35 Li W J, Pan Y Y, Xiao R, et al. Employing similar to 100% excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1609–1614
- 36 Li W J, Pan Y Y, Yao L, et al. A hybridized local and charge-transfer excited state for highly efficient fluorescent OLEDs: Molecular design, spectral character, and full exciton utilization. *Adv Optical Mater*, 2014, 2: 892–901
- 37 Yao L, Zhang S T, Wang R, et al. Highly efficient near-infrared organic light-emitting diode based on a butterfly-shaped donor-acceptor chromophore with strong solid-state fluorescence and a large proportion of radiative excitons. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2119–2123
- 38 Pan Y Y, Li W J, Zhang S T, et al. High yields of singlet excitons in organic electroluminescence through two paths of cold and hot excitons. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 510–515
- 39 Zhang S T, Yao L, Peng Q M, et al. Achieving a significantly increased efficiency in nondoped pure blue fluorescent OLED: A quasi-equivalent hybridized excited state. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1755–1762
- 40 Liu H C, Bai Q, Yao L, et al. Highly efficient near ultraviolet organic light-emitting diode based on a meta-linked donor-acceptor molecule. *Chem Sci*, 2015, 6: 3797–3804
- 41 Wang C, Li X L, Pan Y Y, et al. Highly efficient nondoped green organic light-emitting diodes with combination of high photoluminescence and high exciton utilization. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 3041–3049
- 42 Gao Y, Zhang S T, Pan Y Y, et al. Hybridization and de-hybridization between the locally-excited (LE) state and the charge-transfer (CT) state: A combined experimental and theoretical study. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 24176–24184
- 43 Liu H C, Bai Q, Li W J, et al. Efficient deep-blue non-doped organic light-emitting diode with improved roll-off of efficiency based on hybrid local and charge-transfer excited state. *RSC Adv*, 2016, 6: 70085–70090
- 44 Zhang S T, Dai Y X, Luo S Y, et al. Rehybridization of nitrogen atom induced photoluminescence enhancement under pressure stimulation. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1602276
- 45 Wang C, Li X L, Gao Y, et al. Efficient near-infrared (NIR) organic light-emitting diodes based on donor-acceptor architecture: An improved emissive state from mixing to hybridization. *Adv Optic Mater*, 2017: 1700441

- 46 Liu T X, Zhu L P, Gong S L, et al. A red fluorescent emitter with a simultaneous hybrid local and charge transfer excited state and aggregation-induced emission for high-efficiency, low efficiency roll-off OLEDs. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700145
- 47 Liu T X, Zhu L P, Zhong C, et al. Naphthothiadiazole-based near-infrared emitter with a photoluminescence quantum yield of 60% in neat film and external quantum efficiencies of up to 3.9% in nondoped OLEDs. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1606384
- 48 Feng J, Li F, Gao W B, et al. White light emission from exciplex using *tris*-(8-hydroxyquinoline) aluminum as chromaticity-tuning layer. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3947–3949
- 49 Cherpak V, Stakhira P, Minaev B, et al. Mixing of phosphorescent and exciplex emission in efficient organic electroluminescent devices. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1219–1225
- 50 Lai S L, Chan M Y, Tong Q X, et al. Approaches for achieving highly efficient exciplex-based organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 143301
- 51 Lai S L, Tong Q X, Chan M Y, et al. Carbazole-pyrene derivatives for undoped organic light-emitting devices. *Org Electron*, 2011, 12: 541–546
- 52 Lin T, Zhang T Y, Song Q G, et al. Thermally activated delayed-fluorescence organic light-emitting diodes based on exciplex emitter with high efficiency and low roll-off. *Org Electron*, 2016, 38: 69–73
- 53 Su S J, Cai C, Takamatsu J, et al. A host material with a small singlet-triplet exchange energy for phosphorescent organic light-emitting diodes: Guest, host, and exciplex emission. *Org Electron*, 2012, 13: 1937–1947
- 54 Chen D C, Wang Z H, Wang D, et al. Efficient exciplex organic light-emitting diodes with a bipolar acceptor. *Org Electron*, 2015, 25: 79–84
- 55 Chen D C, Xie G Z, Cai X Y, et al. Fluorescent organic planar pn heterojunction light-emitting diodes with simplified structure, extremely low driving voltage, and high efficiency. *Adv Mater*, 2016, 28: 239–244
- 56 Liu H C, Yao L, Li B, et al. Excimer-induced high-efficiency fluorescence due to pairwise anthracene stacking in a crystal with long lifetime. *Chem Commun*, 2016, 52: 7356–7359
- 57 Hisamatsu S, Masu H, Takahashi M, et al. Pairwise packing of anthracene fluorophore: Hydrogen-bonding-assisted dimer emission in solid state. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 2291–2302
- 58 Liu Y, Tao X T, Wang F Z, et al. Intermolecular hydrogen bonds induce highly emissive excimers: Enhancement of solid-state luminescence. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6544–6549
- 59 Liu Y, Tao X T, Wang F Z, et al. Aggregation-induced emissions of fluorenonearylamine derivatives: A new kind of materials for non-doped red organic light-emitting diodes. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3975–3981
- 60 Yuan M S, Wang D E, Xue P C, et al. Fluorenone organic crystals: Two-color luminescence switching and reversible phase transformations between pi-pi stacking-directed packing and hydrogen bond-directed packing. *Chem Mater*, 2014, 26: 2467–2477
- 61 Zhang Z L, Zhang Y, Yao D D, et al. Anthracene-arrangement-dependent emissions of crystals of 9-anthrylpyrazole derivatives. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 5069–5076
- 62 Liu H C, Cong D L, Li B, et al. Discrete dimeric anthracene stackings in solids with enhanced excimer fluorescence. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 2945–2949
- 63 Shen Y, Liu H C, Zhang S T, et al. Discrete face-to-face stacking of anthracene inducing high-efficiency excimer fluorescence in solids via a thermally-activated phase transition. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 10061–10067
- 64 Nagarajan K, Rajagopal S K, Hariharan M. C–H $\cdots$ H–C and C–H $\cdots$ π contacts aid transformation of dimeric to monomeric anthracene in the solid state. *CrystEngComm*, 2014, 16: 8946–8949
- 65 Sekiguchi S, Kondo K, Sei Y, et al. Engineering Stacks of V-shaped polyaromatic compounds with alkyl chains for enhanced emission in the solid state. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6906–6910

Summary for “基于蒽的高效率 π - π 作用双分子发光: 激基缔合物再认识”

High-efficiency dimer fluorescence system based on π - π interaction between anthracenes: Recognition of excimer

LIU HaiChao, GAO Yu & YANG Bing*

State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding author, E-mail: yangbing@jlu.edu.cn

Excimer is a class of dimeric excited-state species, which is often formed by association of an electronically excited molecule with the same one in the ground state. In the excited state, the intermolecular interactions are attractive while they are repulsive in the ground state. Therefore, as typical spectral characteristics, excimer usually exhibits red-shifted, structureless and broadened emission spectrum relative to that of monomer. Since Forster and Kasper firstly found the pyrene excimer fluorescence in hexane solution in 1954, aromatic excimer formation has received tremendous attention because of its many potential applications in organic light-emitting diodes (OLEDs), chemo-sensors, bio-probes, high-resolution bio-imaging, organic lasers and so on. Although the spectral characteristics of excimer in rigid media (crystals, glassy matrixes, supramolecular capsules, etc.) are similar to those of excimer in fluid or gas media, the definition of excimer in rigid media is not supported by that in fluid or gas media. Therefore, we prefer to name them as dimer emission as a result of the pre-associated π - π dimer of ground state in solid state. Generally, in the solid state of planar and rigid aromatic molecules, the strong intermolecular π - π interactions tend to quench the solid-state luminescence, which commonly causes very low efficiency of solids. As a solution, the chemical modification with bulky substituents or physical doping was usually adopted to suppress the intermolecular π - π stacking and achieve the high-efficiency single-molecule luminescence. Interestingly, we have found a class of dimer fluorescence in crystal with high efficiency and long lifetime, which is based on intermolecular π - π interaction between two anthracenes in ground state. The emission spectra of these crystals are characterized by those of excimer. Experimental evidences and theoretical calculations revealed the essences for high-efficiency luminescence: on the one hand, the stringent interplanar π - π distance of dimer excited state reinforces the geometric rigidity and significantly decreases the non-radiative energy decay; on the other hand, the monodisperse dimeric π - π stacks produce the pure and uniform dimer emissive excited state to avoid the formation of energy-trapping dark state, which effectively suppresses the non-radiative energy transfer. The explanation of high-efficiency dimer fluorescence has been also evidenced by the further experimental data, i.e., the more anthracene dimers in solids, the higher fluorescence efficiency. Furthermore, based on the relation between molecular conformation and stacked structure in crystal, molecular design strategy of high-efficiency dimer fluorescence is put forward to successfully construct the monodisperse dimeric π - π stacks in solids. The molecular structure should contain two moieties, i.e., π -conjugated group and substituent group, and the spatial position of substituent group leans to the one side of π plane. When two π -conjugated units stack in dimeric form, the substituent groups play a role in isolating every dimer which makes the dimer monodisperse in crystal structure. Intermolecular dimer belongs to the simplest supermolecular system, and is significant for the study on supermolecular luminescence materials. Besides, this review concludes the latest progresses of dimer fluorescence, existent issues and application prospects of supermolecular luminescence materials. Expectedly, new-generation high-efficiency dimer and supermolecular luminescence materials could be developed on the basis of new concepts, new principles and new applications, as well as the structure-property relationship could be established among molecular (stacking) structure, excited state property and luminous performance.

anthracene, dimer, excimer, supermolecule, luminous efficiency

doi: 10.1360/N972017-00864