

## 光与时间魔法的奇妙碰撞——追寻长余辉寿命的足迹

孙若曦, 徐祎倩, 荣绍儒, 韩春苗\*, 许辉\*

黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080

**摘要:** 发光寿命是光化学的重要概念, 也是体现发光材料性质的一项重要参数。尽管发光材料在人类生产生活、军事及航空航天领域有广泛的应用, 但是普通大众对于“发光寿命有长有短”这一科学概念并没有清晰的认识。本项目以生活中的光为切入点, 以发光寿命在人眼可识别范围内(>100 ms)的长余辉材料作为展示媒介。通过探究三聚氰胺与苯二甲酸在水介质中的自组装, 设计并合成了一类寿命长、亮度高的有机长余辉材料, 因其合成方法简单、原料便宜易得、实验现象明显且重现性高, 非常适合作为科普主题; 同时在日常生活中探寻发光现象, 创新设计趣味动画、“光绘涂鸦”等新型科普模式, 寓教于乐、寓教于做, 点燃人们探究化学世界的热情; 借助Bilibili、抖音等网络平台广泛宣传, 拓宽化学知识的普及范围。针对具有不同年龄和知识结构对象群体的特点和需求, 科普内容设立了多个独立互动模块, “量体裁衣”, 力求获得“覆盖面广、接受度高”的效果, 让发光寿命真正贴近生活、走向大众。

**关键词:** 发光现象; 发光寿命; 长余辉; 自组装; 梯度科普

**中图分类号:** G64; O6

## The Enchanting Collision of Light and Time Magic: Exploring the Footprints of Long Afterglow Lifetime

Ruoxi Sun, Yiqian Xu, Shaoru Rong, Chunmiao Han\*, Hui Xu\*

Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry Ministry of Education, School of Chemistry and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China.

**Abstract:** Luminescence lifetime is a crucial concept in photochemistry, serving as a significant parameter that characterizes the properties of luminescent materials. Despite the widespread applications of luminescent materials in various fields such as human production, military, aerospace, the general public often lacks a clear understanding of the scientific notion that “Luminescence lifetime can vary”. This project takes everyday light as a starting point and utilizes long afterglow materials with human-recognizable lifetimes (> 100 ms) as a medium of demonstration. By investigating the self-assembly of melamine and phthalic acid in an aqueous medium, a class of organic long afterglow materials with extended lifetimes and high brightness is designed and synthesized. The simplicity of the synthesis method, cost-effectiveness of raw materials, clear experimental phenomena, and high reproducibility make it an ideal theme for science popularization. Additionally, the project explores luminescence phenomena in daily life, introducing innovative and engaging modes of science communication such as original animations and “afterglow graffiti”. By leveraging platforms like Bilibili and TikTok, the outreach of chemical knowledge is broadened. The science popularization content includes several independent interactive modules tailored to the characteristics and needs of different audience groups, aiming for broad coverage and high acceptance. This approach ensures that luminescence lifetime becomes intimately connected with everyday life and reaches a wide audience.

收稿: 2023-09-28; 录用: 2024-01-17; 网络发表: 2024-03-11

\*通讯作者, Emails: hanchunmiao@hlju.edu.cn (韩春苗); hxiu@hlju.edu.cn (许辉)

基金资助: 中国学位与研究生教育学会学位与研究生教育研究课题(2020MSA230); 黑龙江大学第三批课程思政建设重点项目; 黑龙江大学2022年研究生精品课程建设项目; 黑龙江大学2022年研究生课程思政课程建设项目

**Key Words:** Luminescence phenomenon; Luminescence lifetime; Long afterglow; Self-assembly; Multilevel science popularization

光，作为文学、建筑、视觉艺术以及人类思想的核心元素，广泛存在于自然和人类生活中。它不仅使我们清晰地看到这个世界，而且孕育出世界上灿烂的文化。随着对光本质理解的不断深入，科学家围绕光的三要素——波长、强度和寿命进行研究探索，开发出各种新型发光材料，并广泛应用于日常生活、航空航天及生物医学等领域<sup>[1,2]</sup>。对于发光材料而言，发光寿命是一项非常重要的指标。发光寿命是指激发态的分子返回基态之前在激发态所停留的平均时间，是其本征激发态寿命和周围环境相互作用共同影响的结果<sup>[3]</sup>。不同类型的发光材料具有不同量级的发光寿命，如传统荧光材料的发光寿命一般在纳秒级别；磷光材料的发光寿命稍长一些，可以达到毫秒级别；而长余辉材料的发光寿命通常大于100 ms，甚至达到秒级<sup>[4]</sup>。

基于人眼对时间的识别尺度(> 100 ms)恰好与长余辉材料的发光寿命接近，因此长余辉材料是最佳的、通过肉眼可分辨发光寿命长短的媒介<sup>[5]</sup>。为向大众“可视化”科普发光寿命的概念，本实验选用三聚氰胺和苯二甲酸在水介质中自组装<sup>[6]</sup>，制备出肉眼可见的有机长余辉材料；通过比较长余辉寿命长短的差异，凸显“发光时间有长有短”这一科学现象。再将发光寿命概念贴近到人们生活当中，在自然界与日常生活中追寻荧光和长余辉寿命的足迹，从另一角度展示有趣的发光现象及长短不一的发光寿命。最终，将发光现象随时间变化的过程具体化、形象化，以图画形式呈现作品，结合社会话题热点及新媒体传播，直观科普发光寿命概念，激发大众对化学和材料的探索热情，提升全民科学素养。

## 1 实验部分

### 1.1 实验目的

- (1) 了解发光寿命的概念，长余辉发光现象与发光机理。
- (2) 掌握长余辉发光材料的自组装合成方法及表征手段，为大众科普实验提供依据。
- (3) 理解不同苯二甲酸结构对发光寿命的影响及氢键诱导长余辉发光的基本原理。

### 1.2 实验原理

#### 1.2.1 长余辉发光机理

有机长余辉，是一种由三重激发态辐射跃迁形成的有机超长室温磷光，其发光机理<sup>[7]</sup>(图1)如下：

- (1) 电子受到激发从基态( $S_0$ )跃迁到单重激发态( $S_n$ )，再经过内转换到达最低单重激发态( $S_1$ )；
- (2)  $S_1$ 态的受激电子经过有效的系间窜越到达三重激发态( $T_1$ )；
- (3) 聚集态( $T_1^*$ )俘获 $T_1$ 态激子，并通过强的聚集作用稳定 $T_1$ 态激子；

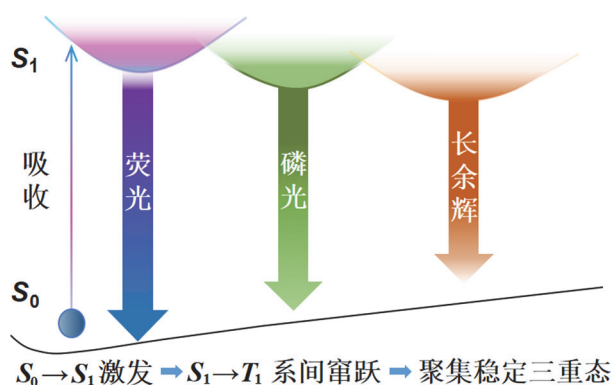


图1 长余辉发光机理

电子版为彩图，下同

(4) 被俘获的 $T_1$ 态激子缓慢释放, 回到基态( $S_0$ )并发出室温磷光。由于这一过程需要克服跃迁禁阻和聚集态对激子的稳定作用, 磷光辐射跃迁速率比较慢, 需要较长时间来完成此过程, 因此出现了长余辉现象。

为了实现长余辉发射, 通常需要采取一些稳定三重态激子的策略, 如以氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积、静电吸引、疏水作用<sup>[8]</sup>等构建超分子自组装。长余辉材料发光峰相较于单分子状态下的磷光峰有明显的红移, 并且出现新的聚集态能级特征。

### 1.2.2 超分子自组装机理(以三聚氰胺和间苯二甲酸在水介质中的自组装机理为例)

如图2所示, 三聚氰胺(MA)与间苯二甲酸(IPA)通过氢键和范德华力与水分子连接, 构建刚性超分子环境, 有效抑制非辐射跃迁, 稳定三重态激子, 从而实现超长的余辉发光。而经过热处理后, 超分子骨架中的氢键被破坏、超分子结构松散, 导致非辐射跃迁的加速和余辉发光的猝灭。

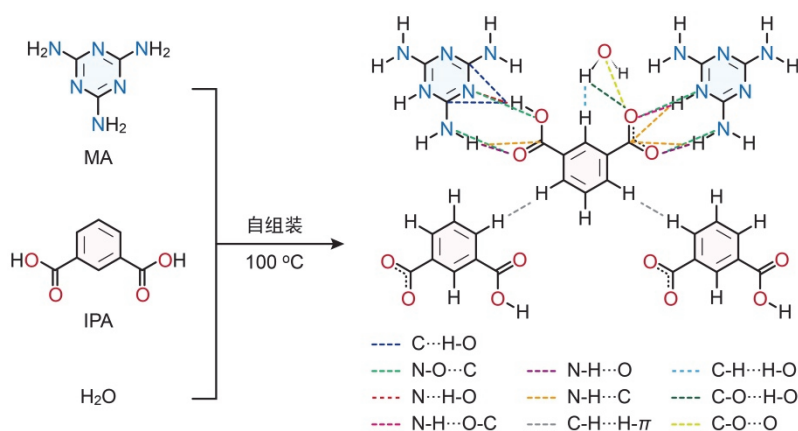


图2 超分子自组装机理<sup>[6]</sup>

### 1.3 试剂或材料

本实验所使用的试剂和材料如表1所示。

表1 试剂名称、来源及其纯度

实验试剂	厂家	纯度	实验试剂	厂家	纯度
三聚氰胺	天津市科密欧化学试剂有限公司	99%	对苯二甲酸	山东优索化工科技有限公司	99%
邻苯二甲酸	上海国药集团化学试剂有限公司	99%	无水氯化钙	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR
间苯二甲酸	山东优索化工科技有限公司	99%	无水乙醇	天津市富宇精细化工有限公司	AR

### 1.4 仪器和设备

(1) 玻璃和其他仪器。

50、100、250 mL单颈圆底烧瓶, 50 mL量筒, 干燥管, 杯型抽滤漏斗, 250 mL锥形瓶。磁子、铁夹、十字夹、铁架台。

(2) 实验及测试仪器。

本实验所使用的实验及测试仪器如表2所示。

### 1.5 实验步骤/方法/现象

#### 1.5.1 实验室制备实验

以三聚氰胺(MA)分别与邻苯二甲酸(PA)、间苯二甲酸(IPA)和对苯二甲酸(TPA)作为原料, 与水自组装合成长余辉材料, 流程见图3。

表2 实验和测试仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	BSA224S	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
数显智能控温磁力搅拌器	SZCL-2	巩义市予华仪器有限责任公司
循环水真空泵	SHZ-CD	巩义市予华仪器有限责任公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海一恒科学仪器有限公司
便携式验钞紫光灯	V58-M-25W	宁波神鱼照明科技有限公司
稳态/瞬态荧光光谱仪	FLS1000	英国爱丁堡仪器公司

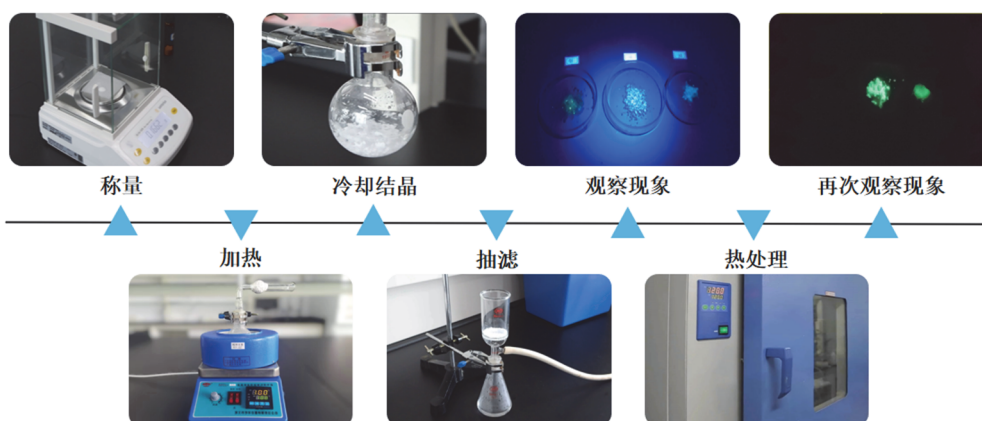


图3 长余辉材料的实验室制备流程图

**MA-PA:** 将0.1262 g三聚氰胺、0.1662 g邻苯二甲酸和50 mL去离子水加入到100 mL单颈圆底烧瓶中, 加热至100 °C反应, 10 min后固体全部溶解、溶液澄清, 即反应完成。冷却后, 析出白色针状晶体。抽滤, 乙醇洗涤, 收集固体。

**MA-IPA:** 将0.1262 g三聚氰胺、0.1662 g间苯二甲酸和32 mL去离子水加入到50 mL单颈圆底烧瓶中, 加热至100 °C反应, 15 min后固体全部溶解、溶液澄清, 即反应完成。冷却后, 析出白色絮状固体。抽滤, 乙醇洗涤, 收集固体。

**MA-TPA:** 将0.1262 g三聚氰胺、0.1662 g对苯二甲酸和120 mL去离子水加入到250 mL单颈圆底烧瓶中, 加热至100 °C反应, 1.25 h后固体全部溶解、溶液澄清, 即反应完成。冷却后, 析出白色粉状固体。抽滤, 乙醇洗涤, 收集固体。

将产物按邻、间、对的顺序摆放, 用紫外灯照射5 s后关闭, 观察发光寿命。发光寿命肉眼可见从长到短依次为MA-IPA (间) > MA-TPA (对) > MA-PA (邻)。

将固体粉末放入120 °C烘箱中热处理1 h, 冷却取出再次观察发光寿命。三组长余辉材料的发光寿命均明显缩短。

### 1.5.2 发光性质表征

本实验制备的三种三聚氰胺-苯二甲酸超分子骨架的发射光谱和发光寿命衰减曲线如图4所示。MA-PA的最大发射峰位于510 nm处, 余辉寿命约为6 s; MA-IPA的最大发射峰位于490 nm处, 余辉寿命最长约为20 s; MA-TPA的最大发射峰位于517 nm处, 余辉寿命约为7 s。

### 1.6 生活探索

我们挑选自然界和生活中一些发光现象明显、具有科普意义的物质, 探索其在黑暗条件、紫外灯照射下的有趣发光现象(如图5)。根据发光寿命的长短, 将以上物质分为荧光和长余辉材料, 进一步加深对发光寿命的理解。

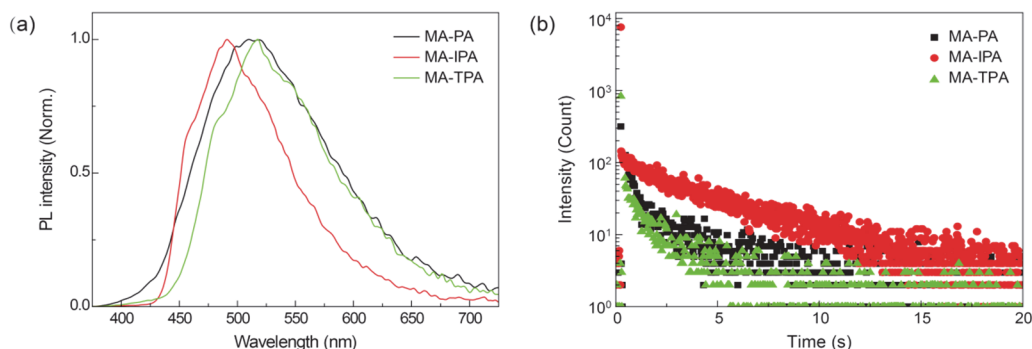


图4 三种三聚氰胺-苯二甲酸超分子骨架的发射光谱(a)和发光寿命衰减曲线(b)

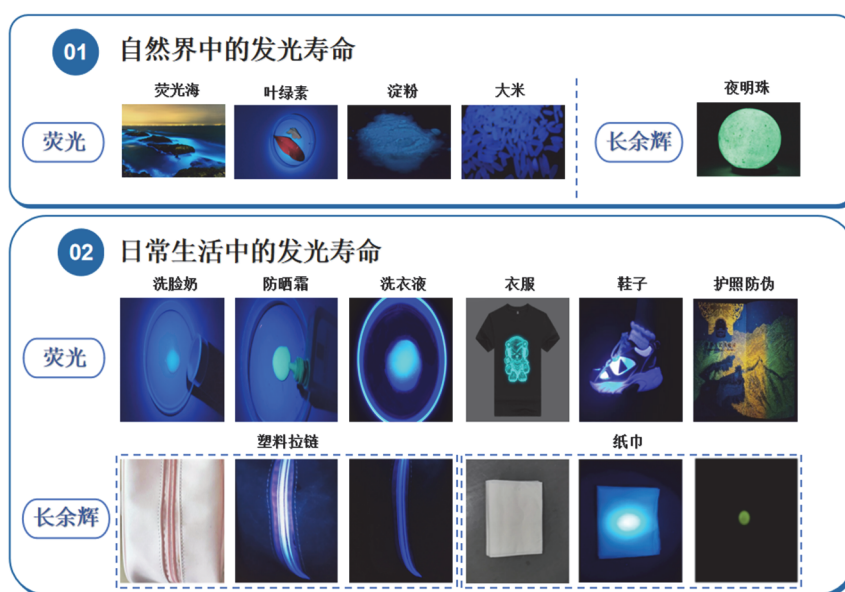


图5 黑暗条件、紫外灯照射下自然界及生活物质的发光照片

## 2 科普展示和互动方案

科普实验遵循层次递进的原则，具有模块化、多样化的特点，可实现幼儿、小学、中学到大学生以及社会大众等不同化学知识储备人群的科普需求全覆盖。另外，利用自媒体平台传播科学知识，进一步实现线上线下融合式的全民共享科普。

### 2.1 科普作品展示

#### 2.1.1 发光绘画

利用实验产物和长余辉墨水以“感悟后疫情时代，展望美好未来”的主题进行光绘涂鸦(如图6)。在紫外灯的照射并移除后，两幅图生动形象地展现了不同发光寿命现象。



图6 感悟后疫情时代科普作品

### 2.1.2 原创科普动画

用生动有趣的角色形象和故事情节，向公众介绍长余辉的基本概念和原理(如图7)，提高青少年学习化学的兴趣，加强对化学知识的理解，鼓励大众去探索发光寿命在日常生活中的应用。

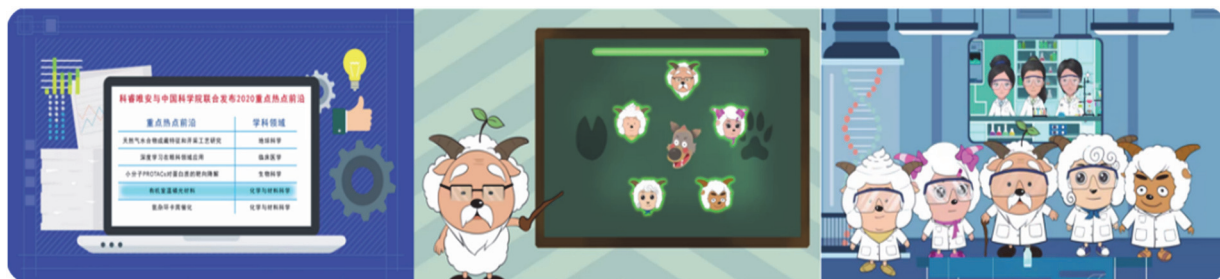


图7 科普动画展示

## 2.2 互动方案

### 2.2.1 面向幼儿及小学

科普地点：幼儿园、小学教室。

科普主题：发光寿命现象。

方案设计：向小朋友展示发光绘画，吸引他们的关注和兴趣，直观引出发光寿命的概念，提出发光寿命为什么有长有短，播放长余辉发光寿命科普动画片解释科学现象，鼓励小朋友们探索化学的奥秘(如图8)。随后开展“会发光的绘画”趣味情景互动，利用不同颜色和发光寿命的长余辉墨水进行绘画互动，在安全、简易、快乐的动手实践中感受“玩中学”的乐趣，并在思考科学问题中感受发光寿命的魅力，深刻体会发光寿命现象。



图8 幼儿科普互动展示

### 2.2.2 面向中学

科普地点：中学教室。

科普主题：(1) 发光寿命原理；(2) 发光寿命的影响因素。

方案设计：对中学生已有教学知识的丰富和拓展。以古诗“葡萄美酒夜光杯，欲饮琵琶马上催”引出长余辉概念，进行发光寿命的解释并展示“抗疫”科普作品(如图9)。引导学生在身边寻找发光现象和发光寿命，切实感受发光寿命的存在和意义。随后，观看实验视频，利用球棍模型讲解长余辉发光机理，加深学生对基础化学知识的理解。最后进行DIY“光绘涂鸦”，以趣味展示的形式揭秘发光寿命，鼓励学生课后在生活中继续寻找长余辉寿命的足迹，领略化学之美、化学之趣，激发探究科学的热情。

### 2.2.3 面对大学

科普地点：大学基础化学实验室。

科普主题：(1) 自组装诱导长余辉发光原理；(2) 掌握现代光谱分析技术。

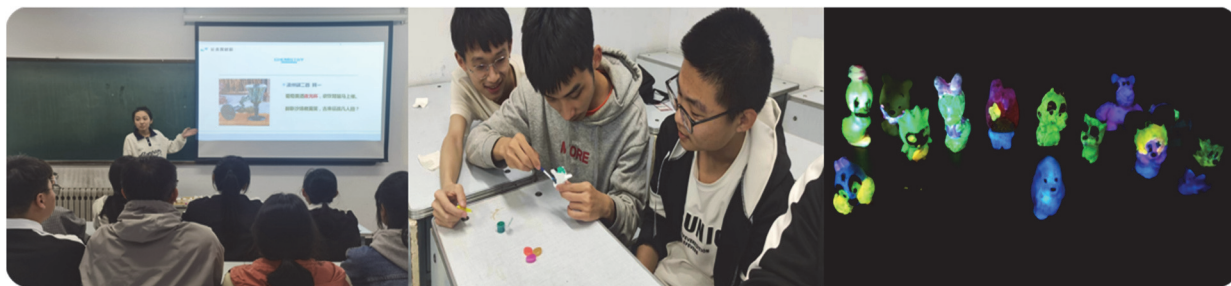


图9 中学科普互动展示

方案设计：在本科生“荧光仪器分析”教学实验的基础上开设“三聚氰胺与苯二甲酸自组装制备长余辉发光材料”实验(4学时)，内容涵盖分析化学、结构化学知识点的介绍以及自组装诱导长余辉发光原理，通过补充分子发光原理及波谱分析实验增加科普的广度和深度(如图10)。本实验可以供大学化学实验使用，让学生在实验中系统掌握现代光谱分析技术。实验结束后引导学生废物利用，将制备的长余辉发光材料涂抹于矿泉水瓶内壁，自制“发光许愿瓶”。学生既是科普实验的开发者也是推广者，有利于提升本科生的专业素养，增强社会服务意识和社会责任感。



图10 大学科普互动展示

## 2.2.4 面向社会大众

科普地点：线下——社区广场、科技馆等公共场所；线上——“Bilibili”、抖音等自媒体平台。

科普主题：(1) 发光寿命概念；(2) 发光寿命应用。

方案设计：线下抓住生活热点——“信息安全”，结合二十大报告内容及当代科技发展下仍存在的安全隐患，在国家安全日进入社区开展科普展示(如图11)。以人民币荧光防伪为切入点，介绍发光寿命的概念，传播发光寿命知识及长余辉发光材料的应用。通过分专题展示实验材料、生活发光物质、中小学绘画作品和长余辉防伪二维码，让化学真正走进生活。同时，以新媒体为载体，发布实验视频和科普动画，强化科普服务功能，拓展科普服务人群，进行问卷调查(如图12)，助力传播发光寿命科学概念。



图11 大众科普互动展示



图12 问卷反馈

### 3 结语

本科普实验绿色安全、操作简单、趣味性强, 将科学前沿热点长余辉发光材料创新性地与生活、实践相结合, 让化学实验走出实验室, 让大众切实感受到发光寿命的奇妙之处, 激发青少年对化学的学习热情, 提升全民科学素养。科普中以有趣的原创动画、生动的科普模式、通俗易懂的科普语言诠释发光寿命科学概念, 多元化多层次科普并凸显长余辉发光的重要性, 体现化学来源于生活又服务于生活, 让大众感受到化学之美。

### 参 考 文 献

- [1] 徐知雨. 当代化工研究, 2017, 20 (8), 54.
- [2] 朱雅琪. 过渡金属离子掺杂镓锗酸锌近红外长余辉发光纳米粒子的设计、制备及机理研究[博士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2022.
- [3] 顾洁. 激基复合物长余辉材料的设计、制备及性能研究[硕士学位论文]. 南京: 南京邮电大学, 2022.
- [4] 韩江丽. 小分子掺杂有机晶体的长余辉发光性能和应用研究[博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.
- [5] Kabe, R.; Adachi, C. *Nature* 2017, 550, 384.
- [6] Bian, L.; Shi, H.; Wang, X.; Ling, K.; Ma, H.; Li, M.; Cheng, Z.; Ma, C.; Cai, S.; Wu, Q.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 10734.
- [7] Singh, M.; Liu, K.; Qu, S. L.; Ma, H. L.; Shi, H. F.; An, Z. F.; Huang, W.; Hu, C. F.; Zeng, S. S.; Wang, W. X. *Adv. Opt. Mater.* 2021, 9, 2002197.
- [8] 刘亚楠. 基于氢键和 $\pi$ - $\pi$ 相互作用的共轭化合物自组装及应用[硕士学位论文]. 武汉: 中南民族大学, 2021.