

团结就是力量，独立才能发光 ——关于AIE和ACQ效应的科普实验

贾艳媛*, 荣融, 刘洁, 郭晶, 姜国玉*, 郭硕*

内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021

摘要: 发光材料在生活中具有诸多的应用, 但目前面向公众的有关发光材料尤其是ACQ和AIE分子的发光现象及其光学性能研究的普及实验仍有欠缺。本实验是以科普为目的, 分别针对各个年龄段的受众设计了特色性普及实验; 同时, 本实验也是一个多场景适用性科普实验, 分别于线上线下多渠道进行展示。实验步骤简单易行, 色彩丰富, 发光效果明显。既便于操作, 又能极大地让公众了解生活中的发光分子, 更重要的是本实验可以有效引导青少年发现、提出并解决科学问题, 更有利于实现对青少年一定程度上的研究性思维与方法的培养, 具有一定创新性。

关键词: 发光材料; ACQ效应; AIE效应; 荧光; 梯度科普

中图分类号: G64; O6

Unity is Strength, and Independence Shines: A Science Popularization Experiment on AIE and ACQ Effects

YanYuan Jia*, Rong Rong, Jie Liu, Jing Guo, GuoYu Jiang*, Shuo Guo*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China.

Abstract: Luminescent materials play diverse roles in daily life, yet public awareness of their luminescent phenomena and optical properties, especially regarding ACQ and AIE molecules, remains limited. This experiment aims to bridge that gap by designing tailored outreach experiments for audiences of all ages. Moreover, it presents a versatile and accessible science outreach endeavor, showcased across various platforms both online and offline. With straightforward procedures, vibrant colors, and striking luminescent effects, the experiment not only facilitates comprehension of luminescent molecules in everyday life but also encourages teenagers to explore, propose, and address scientific inquiries. This initiative fosters a research-oriented mindset and methodology among teenagers, promoting innovation in scientific exploration.

Key Words: Luminescent materials; ACQ effect; AIE effect; Fluorescence; Multilevel science popularization

视觉是人类的基本感观之一, 研究发现人体对外界信息的获取大约有80%以上来源于视觉。通过光作用于视觉器官, 让我们的感受细胞兴奋, 清楚地看到世界万物, 因此研究发光材料的发光机理对我们来说是非常重要的。能够以某种方式吸收能量从而将其转化成光辐射的物质我们称之为发光材料。发光材料可分为无机发光材料和有机发光材料两大类, 而其中有机发光材料由于种类繁多、色纯度高、色彩丰富、可调性好以及分子设计相对比较灵活而受到了科学界的广泛关注。

目前, 有机发光材料主要分为ACQ分子和AIE分子两类^[1], 已经被广泛应用于生活中的各学科领

收稿: 2024-02-19; 录用: 2024-04-16; 上网: 2024-07-25

*通讯作者, Emails: jiayanyuan@imu.edu.cn (贾艳媛); jiangguoyu@mail.ipc.ac.cn (姜国玉); shuoguo@imu.edu.cn (郭硕)

基金资助: 国家自然科学基金(22361031); 内蒙古自然科学基金(2022QN02015); 内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目(NJZY22334)

域,如发光粉、发光油墨、夜光条、夜光标牌、有机太阳能集光器、液晶显示屏^[2],发光电化学电池(LECs)^[3],光学探针^[4],生物治疗^[5],细胞成像^[6]等。但是由于公众对以上两种分子的不了解,人们提出了诸如荧光是如何产生的、能否消失等有趣的问题。面对大众的疑问,我们通过设计实验向大众科普一下荧光知识。

本文依托聚集态荧光淬灭效应(ACQ)及聚集态诱导发光效应(AIE)现象设计了科普荧光的实验。以对比的方式分别从固体或液体状态与日光或365 nm紫外光照射下对比了ACQ与AIE分子的发光现象。结果表明,两分子的荧光效果十分鲜明。同时,本实验也针对ACQ效应的有机发光分子在固态下发光效率极低的问题,采用金属有机框架(MOFs)原位封装具有聚集诱导荧光猝灭的有机分子(ACQ分子)来制备高性能晶态发光材料,形象地科普了荧光知识。该实验方法操作简单、原料获取便捷、符合绿色化学^[7]。本科普荧光实验主要通过线上线下两种方式展示,线上方式主要通过微信、抖音等新媒体方式向大众进行展示。

本次科普实验引入生活应用案例进行科普讲解^[8],希望公众了解荧光现象、感受化学材料的神奇之处。同时普及化学知识,弘扬科学精神,提高大家对化学的兴趣,感受化学世界的奥妙,了解化学对社会发展的重要贡献,引导人们将先进科学技术与生活应用相关联,实现科技改善生活的目标^[9,10]。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 ACQ效应

绝大多数的有机发光体在稀溶液中呈现出较强的荧光,但是在高浓度溶液中或者被制成固态时,其发光性能往往会减弱甚至完全消失。这种“浓度猝灭”现象主要是由分子间聚集态的形成所引起,这就是我们常常所说的聚集态荧光猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)效应(图1)。

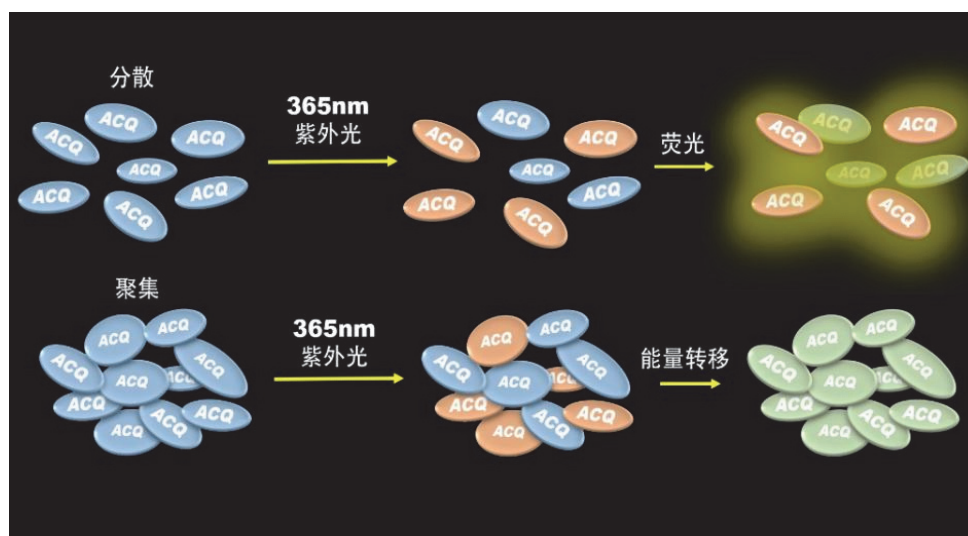


图1 ACQ效应示意图

1.1.2 AIE效应

聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)是一种与聚集导致猝灭现象截然不同的新型光物理过程:具有AIE效应的荧光分子在其稀溶液状态下并不发光,而在其浓溶液或固体状态下发生聚集时发光,并且能够有显著增强的发光现象(图2)。

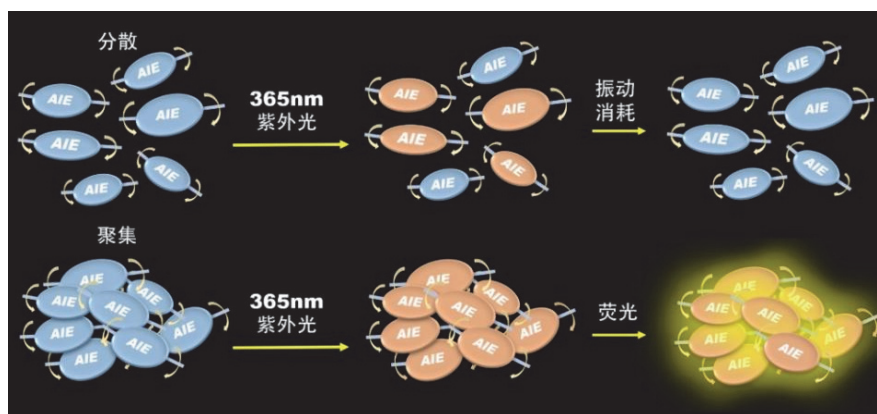


图2 AIE效应示意图

1.2 试剂或材料

本实验所用试剂或材料见表1。

表1 实验所用试剂示意表

试剂分类	试剂名称	简称	所用步骤	纯度	制造商
ACQ试剂	7-氨基-4-甲基香豆素	AMC	1.4.2	98.35%	毕加索(上海)
	4',6-二脒基-2-苯基吡啶	DAPI	1.4.2; 1.4.4	分析纯	Ruitaibio (北京)
	9-氨基吡啶	AA	1.4.2	> 97.0%	阿拉丁(上海)
	3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙氨基)香豆素	香豆素	1.4.2	98%	毕得医药(上海)
	罗丹明6G	R6G	1.4.2	95%	麦克林(上海)
	罗丹明B	RB	1.4.2	95%	麦克林(上海)
	9-(2-羧苯基)-3,6-双(二乙氨基)氧杂蒽氯化物	蒽	1.4.2	97.1%	毕得医药(上海)
	维生素B ₁₂	-	1.4.5	98%	阿拉丁(上海)
	叶绿素	-	1.4.5	98%	阿拉丁(上海)
	AIE试剂	1-(4-溴苯基)-1,2,2-三苯乙烯	BTE	1.4.3; 1.4.4	> 95%
1,1,2,3,4,5-六苯基噻咯		HS	1.4.3	> 95%	实验室合成
4-[2-[4-(二苯基氨基)苯基]乙烯基]-1-甲基吡啶鎓		DPEM	1.4.3	> 95%	实验室合成
缬氨酸		VAL	1.4.5	98%	阿拉丁(上海)
天冬氨酸		ASP	1.4.5	98%	阿拉丁(上海)

1.3 仪器

离心管(2 mL), 手提式紫外灯(365 nm), 塑料瓶(20、100 mL), 塑料烧杯(50、100 mL), 塑料滴管, 药匙等。

1.4 实验步骤/方法/现象

1.4.1 自然光以及365 nm紫外光下固体染料的颜色观察

分别取AMC、DAPI、AA、香豆素、R6G、RB和蒽七种ACQ分子及BTE、HS和DPEM三种AIE分子的固体粉末置于称量纸上, 在自然光及手提式紫外灯发出的365 nm紫外光下观测以上代表性有机染料分子在固态下的发光情况(图3)。

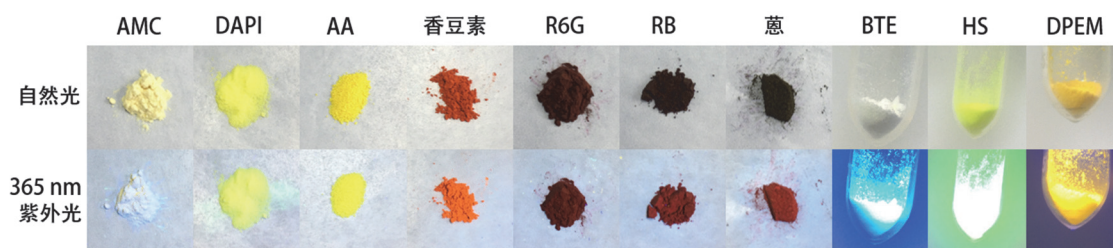


图3 有机染料分子固体的颜色观察

1.4.2 有机发光染料溶液的配制

利用电子天平分别称取0.0263 g AMC、0.0525 g DAPI、0.0291 g AA、0.0649 g香豆素、0.0719 g R6G、0.0719 g RB和0.0719 g蒽七种ACQ染料粉末，分别置于7个不同的50 mL容量瓶中，加入DMF至容量瓶刻度线，摇晃均匀备用，浓度均为 $3.000 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

利用电子天平分别称取0.2057 g BTE、0.2694 g HS和0.1831 g DPEM三种AIE染料粉末，分别置于3个不同的50 mL容量瓶中，加入乙醇至容量瓶刻度线，摇晃均匀备用，浓度均为 $10.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.4.3 自然光及365 nm紫外光下染料溶液的颜色观察

分别取配制好的ACQ及AIE有机染料溶液置于15 mL塑料瓶中，在自然光及365 nm紫外光下观测以上代表性有机染料分子在液态下的发光情况，可以看到7种ACQ溶液在自然光下分别为无色、无色、淡黄色、黄色、橙色、粉色、红色溶液，在365 nm紫外光下分别发出蓝、青蓝、青、绿、中黄、橙、红色的荧光。另分别取20 μL BTE、HS、DPEM于离心管中，在自然光下分别为无色、黄色、黄绿色溶液，在365 nm紫外光下观察到其分别具有微弱的蓝、黄、绿色荧光(图4)。

分别向20 μL 的BTE、HS、DPEM溶液中加入180 μL 去离子水，观察到荧光增强的现象(图5)，这是因为乙醇是AIE分子的良溶剂，而水是AIE分子的不良溶剂，随着水分子的增多，乙醇溶液中处于溶解状态的AIE分子逐渐聚集，使分子的运动被抑制，因此光激发后，能量主要以辐射跃迁耗散，即体现为发光增强的现象。

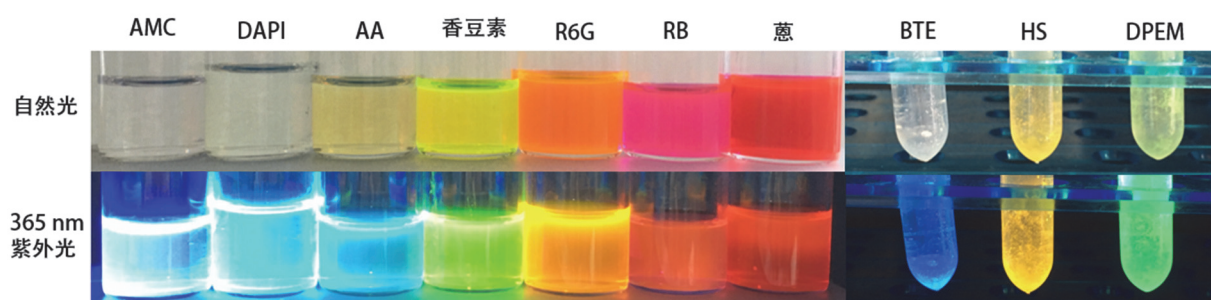


图4 有机染料分子溶液的颜色观察

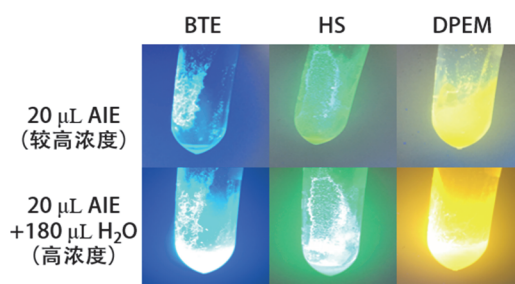


图5 AIE分子溶液不同浓度的颜色观察

1.4.4 ACQ及AIE现象的对比

在紫外箱中，取一定量的10.00 mL的BTE溶液于50 mL塑料烧杯中，在365 nm紫外光下观察到溶液有微弱的荧光，沿杯壁向塑料烧杯中缓慢加入去离子水，由于发光分子不溶于水，加入水使发光分子聚集浓度升高，由于其结构的特殊性，分子的聚集会因彼此牵制作用限制了分子内部的运动，各种振动和转动被抑制，因此观察到随着水的加入，发光现象不断增强(如图6上行所示)，即为AIE效应。

在紫外箱中，取10.00 mL的DAPI分子溶液于50 mL塑料烧杯中，在365 nm紫外光下观察到溶液发出强烈的荧光，沿杯壁向塑料烧杯中缓慢加入去离子水，由于发光分子不溶于水，加入水使发光分子聚集浓度升高，因其共轭结构，未被激发的低能量分子和被激发的高能量分子因接触发生了能量转移，辐射跃迁增加，因此观察到随着水的加入，发光减弱直至完全消失(如图6下行所示)，即为ACQ效应。

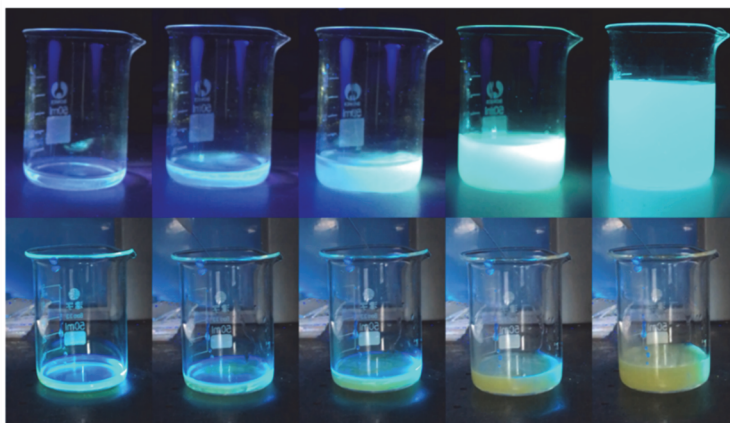


图6 AIE和ACQ现象对比

1.4.5 包覆染料的ACQs@Zn-HKUST-1样品的合成

利用六水合硝酸锌和1, 3, 5-苯三羧酸通过原位封装法制得荧光晶体，具体步骤见参考文献^[11]。

1.4.6 个性化定制实验

(1) 学龄前儿童：制作荧光瓶。

取适量膨大剂于塑料烧杯中，加入一定量水使其膨胀，分别加入不同颜色的有机发光染料(如AA、RB、葱等)，将其装入塑料瓶中制备不同的荧光瓶，根据色彩分为不同的主题，如以蓝绿色为主的“海底世界”和包括各种颜色的“七彩花园”(图7)。观察其在自然光以及365 nm紫外光下的发光情况。

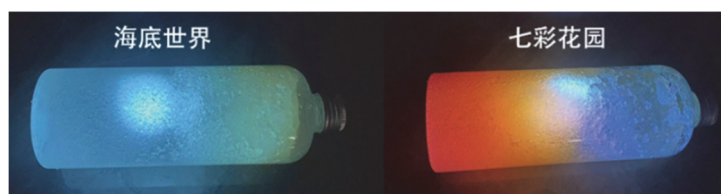


图7 海底世界和七彩花园

(2) 小学生至初中阶段人群：调制不同颜色的光。

在塑料烧杯中分别对具有ACQ、AIE效应的固体及溶液进行混合，调制不同颜色的光，观察其在

自然光以及365 nm紫外光下的发光情况(图8)。



图8 现象对比示意图

(3) 高中阶段人群：进行聚集发光和聚集猝灭现象实验。

取一定量的ACQ、AIE分子溶液分别置于50 mL塑料烧杯中，在365 nm紫外光下观察到溶液发光现象，沿杯壁向塑料烧杯中缓慢加入去离子水，观察加去离子水过程中溶液发光变化情况。

对于已经具备一定的化学知识及素养的高中生而言，在介绍ACQ与AIE基础理论知识讲解及发光现象对比后，让学生亲自动手进行聚集猝灭和聚集发光的实验操作。以引导其科学思维发散为目的，由实验员抛出相关科学问题(图9)。如：为什么该染料分子有ACQ/AIE效应？与其结构有何种联系？ACQ、AIE现象不同的原因是什么？

实验员对学生进行ACQ、AIE原理专业知识讲解，并引导学生对于如何解决ACQ效应进行思考。在充分思考后由实验员向学生们简单讲述利用原位封装ACQ分子以解决ACQ效应的方法并展示合成出的多彩荧光晶体(图10)，激发他们对化学的兴趣，从而体系化地培养其化学思维。

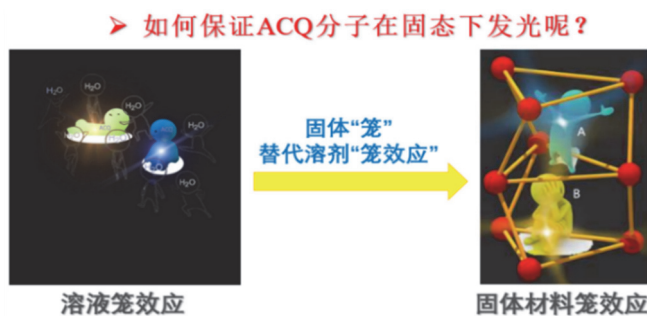


图9 解决ACQ效应思路引导示意图

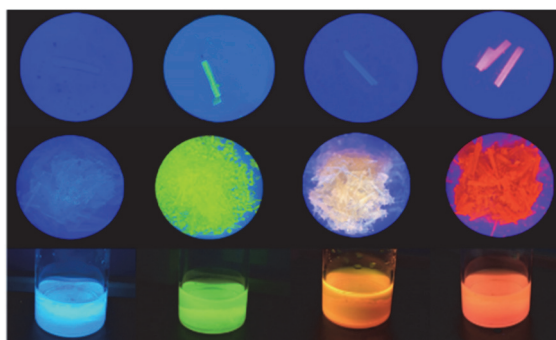


图10 原位封装法合成的多彩荧光晶体展示图

(4) 社会人群。

取少量含缬氨酸、叶绿素组成部分及维生素B₁₂成分的固体置于微量离心管中封装好，观察其在365 nm紫外光下的发光情况(图11)。



图11 缬氨酸、叶绿素组成部分及维生素B₁₂ (从左到右)在365 nm紫外光下的发光现象

1.4.7 注意事项

步骤1.4.1至1.4.4中所提到的ACQ及AIE试剂及其溶液调配的浓度仅供各位老师参考，可作为在实验室做提前预备展示用的溶液的比例。学生现场配制溶液时，可大致按比例自由进行调配，因本实验现象对溶液的浓度要求不高，在观察到现象的前提下，学生可不用严格按照具体量进行溶液的配制。

2 科普展示和互动方案

本作品实现梯度科普，通过线上线下两种方式进行科普展示，线上主要通过微信、抖音等新媒体方式向大众进行展示。我们针对不同年龄段的人群制定不同的科普方案，具体方案如下。

2.1 学龄前阶段人群：观荧光之美，感化学之趣

该阶段人群对科学知识有初步了解，对有颜色变化的化学过程很感兴趣，但还不具备了解深奥的化学原理的能力，因此侧重让他们了解实验过程，感受化学之美与实验之趣。

(1) 实验员带着预先准备好并塑封的有机染料溶液(如上述实验步骤1.4.2)，走进教室，让小朋友们观察其分别在自然光及365 nm紫外光照射下的颜色变化，激发其学习兴趣。

(2) 实验员以动画片情景导入的形式向小朋友们简单介绍发光现象。

(3) 在实验员和老师的看护下，让小朋友们取适量膨大剂于塑料烧杯中，加入一定量的水使其膨胀，再加入约一定量的有机发光染料，根据发光效果的需要可以灵活调整，将其装入塑料瓶中塑封好，制作自己喜欢的荧光瓶。

(4) 制作恐龙蛋：将一定量的发光颜料放入如图12所示模型中，让小朋友们利用生活中的物品制作“会发光的恐龙蛋”类似的DIY玩具，通过动手制作玩具加深小朋友对荧光知识的印象。

2.2 小学至初中阶段人群：基础理论科普+现象观察对比

该阶段人群已经具备了一定的化学学科知识，并具有一定的知识接受能力，但是对光化学现象还缺少认知。因此通过向学生进行基础理论科普以及ACQ、AIE现象展示，让同学们在探索发光现象、体验化学实验乐趣的同时，对相关知识有一定了解(图13)。

(1) 初识发光效应：实验员向学生简单讲解ACQ、AIE效应，使其对此有一定了解。

(2) 对比颜色变化：实验员向学生展示ACQ固体在自然光和365 nm紫外光下的发光现象。后将7种代表性染料粉末用DMF配制成溶液，再向学生展示ACQ溶液在自然光和365 nm紫外光下的发光现象。

实验员向学生展示AIE固体在自然光和365 nm紫外光下的发光现象。将三种AIE固体用乙醇配制为稀溶液，让学生观察其在自然光和365 nm紫外光下的发光现象，再向配制好的稀溶液中按照1:19

的比例加入去离子水，得到高浓度的AIE溶液，在自然光和365 nm紫外光下观察发光现象。

(3) 随心调配荧光：让学生自己动手对不同固体或溶液进行混合，启发学生思维，根据自己的想法调制不同颜色的光，如将三原色进行叠加调制白光，将发互补色光的物质混合观察现象。

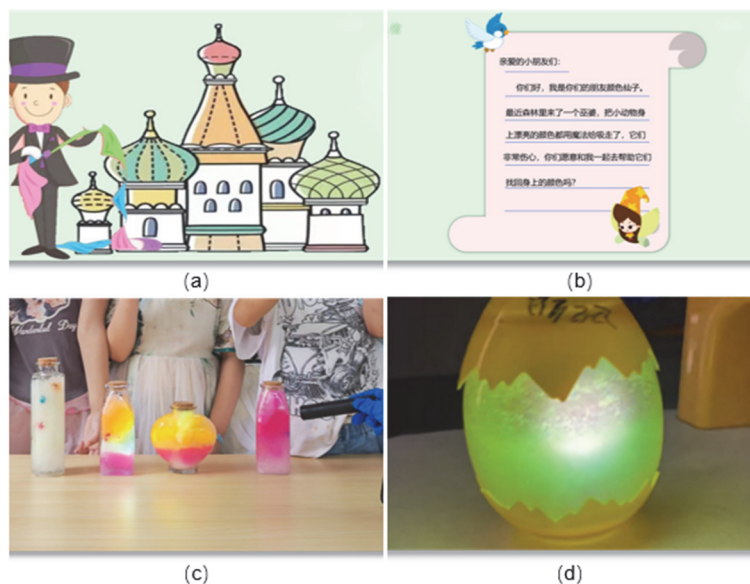


图12 (a), (b) 实验员情景导入示例; (c) 荧光瓶展示; (d) 恐龙蛋展示



图13 (a) 实验员向学生讲解ACQ、AIE效应; (b) 实验员向学生展示发光现象; (c) 学生制作荧光瓶

2.3 高中阶段人群：ACQ、AIE原理科普+科学问题引导

该阶段人群有较高的化学知识储备，能够较好地理解所科普的内容。因此通过专业知识科普以及视频观察，向学生抛出问题，鼓励学生自主思考问题(图14)。

(1) 在实验员指导下让同学们配制ACQ、AIE的溶液，并在自然光和紫外光下进行对比，初步观察到两种现象。

(2) 让学生向配制好的溶液中加入去离子水以直观地观察到聚集猝灭和聚集发光的现象。在紫外箱中，分别取10 mL ACQ分子溶液、10 mL AIE溶液于两个50 mL塑料烧杯中，在365 nm紫外光下观察二者发光现象。沿杯壁向塑料烧杯中缓慢加入去离子水，观察两种溶液发光现象的变化。

(3) 实验员提出问题：为什么该染料分子有ACQ/AIE效应？与其结构有何种联系？ACQ、AIE现象不同的原因是什么？

(4) 实验员对学生进行ACQ、AIE原理专业知识讲解，并引导学生自主思考如何解决ACQ效应。

(5) 实验员向同学们简单讲述利用原位封装ACQ分子以解决ACQ效应的方法并展示合成出的多彩荧光晶体，激发他们对化学的兴趣，培养化学思维。

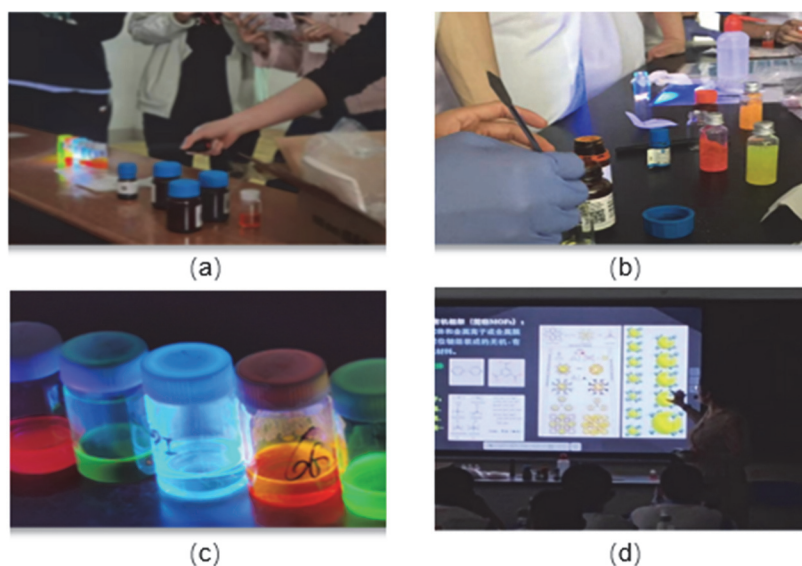


图14 (a) 课堂展示示意图；(b) 学生配制示意图；
(c) 观察样品示意图；(d) 实验员向学生进行知识讲解

2.4 社会各阶段人群：现象观察+原理应用科普

社会中有各个年龄段的人群，因此我们选择在社区、公园等地方摆一个小摊位，对各阶段人群进行ACQ、AIE现象及应用科普(图15)。

对于中老年人，我们向其进行ACQ、AIE效应应用科普，表明生活中已有很多常见现象涉及这类效应，使群众发现生活中的化学之美。

对于小朋友以及学生，我们进行ACQ、AIE原理简单介绍，向其展示发光现象，鼓励其自己动手验证。

3 结语

本文依托ACQ效应及AIE效应设计了科普荧光的实验。以ACQ分子及AIE分子为切入点，通过对比其发光现象，同时辅助线上线下两种方式展示科普荧光的实验。结果表明，实验的荧光聚集效果及荧光猝灭效果十分鲜明，科普性较强。另本科普实验安全、绿色、有趣、易操作，将荧光材料创新性地开发为科普实验，适合各类人群参与。本科普实验已经针对不同年龄段人群在幼儿园、小学、初高中以及社区内选用不同主题多次进行科普展示，反馈良好，并已入选为省内某重点中学科技小镇主题活动，在第四届全国大学生化学实验创新设计大赛“微瑞杯”总决赛中获二等奖。



图15 (a) 社区中向中老年人进行科普展示；(b) 社区中向中小學生进行科普互动展示

4 特点/特色/创新性声明

- (1) 将ACQ效应与AIE效应发光现象对比, 实验现象明显, 生动易懂好推广。
- (2) 梯度科普, 尤其对于高中生抛出问题引导思考, 培养化学思维。
- (3) 采用多场景多主题科普, 便于展示和传播, 让大家感受科学生活与生活科学。

参 考 文 献

- [1] Zhang, X.; Liu, H.; Zhuang, G.; Qi, R. *J. Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3543.
- [2] Chen, M. S.; Zhang, X.; Luo, C. H.; Peng, H.; Lin, H. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 2062.
- [3] Yu, R. Y.; Song, Y. J.; Zhang, K.; Pang, X. C. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110623.
- [4] Fang, Y.; Shang, J. Z.; Liu, D. K.; Shi, W.; Li, X. H.; Ma, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15271.
- [5] Cao, H. M.; Gao, H. Q.; Wang, L. X.; Cheng, Y. Q.; Wu, X. L.; Shen, X. H.; Wang, H.; Wang, Z.; Zhan, P. P.; Liu, J. F.; *et al.* *ACS Nano* **2022**, *16*, 13992.
- [6] Chen, S. S.; Wang, H. R.; Wu, B.; Li, Q. Y.; Gong, J. Y.; Zhao, Y. L.; Zhao, Y.; Xiao, X.; Lam, J. W. Y.; Zhao, Z.; *et al.* *ACS Central. Sci.* **2023**, *9*, 883.
- [7] 裴强, 吴晋晋, 张芳. 化学教育(中英文), **2022**, *43* (12), 5.
- [8] 肖怡婷, 赵瑾瑜, 孟莹, 帅琴, 欧阳磊. 大学化学, **2023**, *38* (9), 114.
- [9] 祁雪, 温志慧, 邱晓航. 大学化学, **2024**, in press. doi: 10.3866/PKU.DXHX202310070
- [10] 潘玉珍, 薛淞匀, 张健平, 毛诗雨, 张文珠. 大学化学, **2023**, *38* (7), 223.
- [11] Jia, Y. Y.; Yin, J. C.; Li, N.; Zhang, Y. H.; Feng, R.; Yao, Z. Q.; Bu, X. H. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 589.