摘 要

有机太阳能电池以其轻巧、灵活、大面积制造等优点成为太阳能领域广泛研究的热点。与无机太阳能电池相比，有机太阳能电池中激子的产生、扩散、重组以及电极收集载流子等不确定因素导致能量转换效率含量较低，阻碍了有机太阳能电池的大规模应用。受体材料作为有机太阳能电池中的电子传输层，其内部激子的扩散和复合过程对于材料结构的设计具有指导性的意义。最近随着超短脉冲激光技术的不断成熟，瞬态时间分辨光谱技术的快速发展，成为测量研究物质在激光激发后的动力学过程上的重要工具。本文分别描述了受体材料苝单酰亚胺通过丁二炔连接的二聚体(PMI-2)和苝单酰亚胺单体增加三苯基溴化膦和三甲氧基苯基溴化膦基团后形成的单体衍生物TPP-PMI、TMOPP-PMI 几种材料，利用飞秒时间分辨瞬态吸收技术和稳态吸收光谱技术相结合的方法，研究了分子内部的动力学过程。具体研究工作分为以下两个部分：

第一部分，通过飞秒瞬态吸收光谱技术和稳态吸收光谱结合量子计算阐述了 J 型二聚体 PMI-2 中混合物准分子介导的对称破却电荷分离过程的动力学。在 PMI-2 中发现形成的准分子是局部激发态和电荷转移态(CT)的混合物，并且溶剂极性可以改变准分子的组成成分比例，极性较大的二甲基甲酰胺溶液中准分子的 CT 比例比在氯仿溶液中的 CT 比例大，CT 成分较多的可以更快的实现电荷分离和电荷复合。

第二部分，通过使用稳态吸收和飞秒瞬态吸收光谱技术对 TPP-PMI、TMOPP-PMI 两种分子以及单体 PMI 的超快动力学研究。发现分散在甲苯溶液中的单体 PMI 内部不会发生电荷转移，在增加两种基团后发现了一个混合的激发态，其中包含了局域激发态和 CT 态，然后通过电荷分离实现从局域激发态向 CT 态的演变过程。同时结果表明从激发态上不仅实现了 CT 态转移，还有一部分转移形成了三重态，实现了长寿命的复合过程，达到有效的电荷分离。这为今后的分子设计提供了新的思路,为优化今后有机太阳能电池中的受体材料提供了重要的动力学规律。

关键词：瞬态吸收光谱，超快动力学，有机光伏受体材料，分子内电荷分离，三重态

ABSTRACT

Organic solar cells have become a hot research topic in the field of solar energy due to their lightweight, flexibility, and ease of large area manufacturing. However, compared to inorganic solar cells, uncertainties such as the generation, diffusion, recombination of excitons, and electrode-collecting carriers in organic solar cells lead to lower energy conversion efficiency, hindering their large-scale application. As the electron transport layer in organic solar cells, the diffusion and recombination processes of internal excitons of the acceptor material have guiding significance for material structure design. Recently, with the continuous maturity of ultra-short pulse laser technology and the rapid development of transient time-resolved spectroscopic technology, it has become an important tool for measuring and researching the dynamic processes of materials after laser excitation. This article mainly focuses on the dynamics of the acceptor material PMI-2, dimerized via butadiyne, and the monomer derivatives TPP-PMI and TMOPP-PMI, which are formed by adding triphenylphosphine bromide and trimethoxyphenyl bromide groups, respectively. By combining femtosecond time-resolved transient absorption and steady-state absorption spectroscopy techniques, the internal dynamic processes of the molecules were studied. The specific research work is divided into the following two parts:

In the first part, the dynamics of symmetry-breaking charge separation mediated by mixed excimers in the J-type dimer PMI-2 were elucidated via femtosecond transient absorption spectroscopy and steady-state absorption spectroscopy combined with quantum calculations. It was found that the excimers formed in PMI-2 are a mixture of local excited states and charge-transfer (CT) states, and the composition ratio of the excimers mixture can be changed by solvent polarity. In solutions with higher polarity, such as dimethylformamide, the CT composition ratio of the excimers mixture is higher than that in chloroform solution, and those with higher CT content can achieve faster charge separation and recombination.

In the second part, the ultrafast kinetics of TPP-PMI, TMOPP-PMI, and monomeric PMI are investigated using steady-state absorption and femtosecond transient absorption spectroscopy. It was found that there is no charge transfer within monomeric PMI dispersed in toluene solution. After adding these two groups, a mixed excited state is found, which contains a localized excited state and a CT state. The

evolution process from localized excited state to CT state is realized by charge separation. The results also show that not only the CT state transfer, but also some transfer to the triplet state, enabling long-lived recombination, is achieved from the excited state, leading to efficient charge separation. This provides new insights into important kinetic laws for future molecular design and optimization of acceptor materials in organic solar cells.

KEY WORDS: Transient Absorption Spectroscopy, Ultrafast Kinetics, Organic Photovoltaic Acceptor Materials, Intramolecular Charge Separation, Triplet state

目 录

摘 要 I

ABSTRACT III

目 录 V

第一章 绪 论 1

1.1 引言 1

1.2 有机太阳能电池简介 1

1.3 有机太阳能电池的给体材料和受体材料 2

1.3.1 给体材料 2

1.3.2 受体材料 3

1.4 苝酰亚胺类衍生物研究现状 5

1.4.1 单苝酰亚胺衍生物 6

1.4.2 苝酰亚胺二聚体衍生物 7

1.4.3 苝单酰亚胺衍生物 7

1.5 本论文研究的主要内容 8

第二章 实验装置及技术简介 9

2.1 引言 9

2.2 飞秒激光系统 9

2.3 瞬态吸收光谱系统 10

2.3.1 飞秒瞬态吸收系统简介 10

2.3.2 瞬态吸收实验外部光路 12

2.3.3 瞬态吸收实验内部光路 13

2.4 数据处理与分析 14

2.4.1 抽除背景及漫散光 14

2.4.2 去除毛刺 16

2.4.3 啁啾校正 17

2.4.4 拟合分析方法 18

2.5 稳态吸收光谱与荧光光谱仪器 19

2.5.1 稳态吸收光谱测量 19
2.5.2 稳态荧光光谱测量 20
2.6 时间分辨单光子计数技术 20
第三章 苝单酰亚胺二聚体衍生物的超快动力学研究 23
3.1 引言 23
3.2 样品制备 24
3.3 研究内容与结果分析 25
3.3.1 稳态光谱与理论研究 25
3.3.2 瞬态光谱研究 28
3.4 本章小结 33
第四章 单个苝单酰亚胺衍生物的超快动力学研究 35
4.1 引言 35
4.2 样品制备 36
4.3 研究内容与结果分析 37
4.3.1 稳态光谱研究 37
4.3.2 瞬态光谱研究 39
4.4 本章小结 44
第五章 总结与展望 45
参考文献 47
致 谢 55
攻读硕士期间发表的学术论文 57
独 创 性 声 明 59
关于论文使用授权的说明 59

第一章 绪 论

1.1 引言

随着全球能源需求的持续增长和气候变化的日益严峻，对煤油、石油、天然气等化石能源的依赖度逐渐提高，但这些能源是不可再生的，这就导致了我们对新能源技术的发展变得更加迫切。在这种背景下，太阳能作为一种充足的清洁能源得到了大家的广泛关注[1]。研究人员致力于太阳能电池，将太阳能转化为电能，并已开发出无机和有机太阳能电池。迄今为止，与无机太阳能电池相比，有机太阳能电池具有重量轻、易加工、成本低、应用前景广阔等优点。目前已经有众多光伏材料应用于太阳能电池中，但是为了更好的提高其光电转化效率以及结构的设计，了解材料内部的动力学过程就变得及其重要。

1.2 有机太阳能电池简介

有机太阳能电池(Organic Solar Cells，OSCs)的发展可以追溯到上世纪 60 年代。当时，研究人员开始使用有机半导体材料，直到 1959 年。H. Kallmann 和 M. Pope 才成功制备出了第一个有机光电转换器件，尽管该器件能量转换效率很低，但是它推动了整个有机太阳能电池的研究进展[2,3]。随之有机材料科学持续发展，直到 1986 年，美国柯达公司的 Ching W. Tang 博士利用真空蒸发技术生产出能量效率大约 1%的有机太阳能电池[4]，这使得大量研究人员对有机太阳能电池提起了兴趣，其结构如下图 1-1 所示。二十一世纪后，对于材料的合成与处理技术相比之前取得了巨大的进步，2007 年，Heeger 团队首次将叠层器件引入到太阳能电池，制备出的材料的能量转换效率达到了 6%[5]，叠层器件可以更大程度的利用各个波段的光子，可以在一定程度上缓解器件中存在的热损失和穿透损失，提高对太阳光的利用率。2011 年侯剑辉课题组与李永舫课题组一起将噻吩共轭支链引入到 PBDTTT 的 BDT 单元山，设计合成了 PBDTTT-C-T 作为给体材料，PC70BM 作为受体材料，该器件的能量转换效率达到了 7.59%[6,7]。2020 年，国家纳米中心和中国科学技术大学等人合作，研究了一种基于大平面的新型宽带隙聚合物给体材料 D18，其具有良好的分子堆积和载流子迁移率，提高了电荷分

离，使得它与非富勒烯受体材料 Y6 结合的能量转化效率达到了 18.22%[8]。这是截至目前已知的最高效率记录。

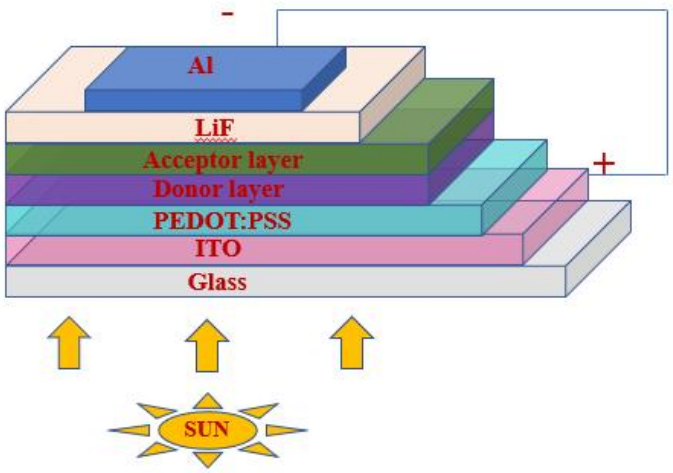

图 1-1 器件结构示意图

有机太阳能电池的活化层和界面材料均为烃类有机化合物，具有重量轻、柔韧性好、延展性强等特点，可制备成具有柔性结构和多种类型的柔性材料，可进行分子结构工程以满足不同需求[9]。随着活性材料的不断发展，有机太阳能电池的能量转换效率逐渐提升。这一进展表明有机太阳能电池具有广阔的应用前景，并有望在未来成为主流的太阳能电池之一。

1.3 有机太阳能电池的给体材料和受体材料

对于有机太阳能电池，主要分为三部分：阴极、阳极传输层以及活化层。在这其中，活化层材料的开发对于提高能量转换效率是至关重要的，主要包含了给体材料和受体材料。

1.3.1 给体材料

给体材料一般分为了聚合物材料和小分子材料两个方向。以聚合物为基础的有机太阳能电池发展十分迅速，商业价值潜力巨大。最早期，最先研发出来的给体材料是 MEH-PPV、MDMO-PPV 和 CN-PPV[10,11]，这三种是聚苯撑乙烯(PPV)类给体材料，属于聚合物材料。在有机太阳能电池中，先前使用的聚苯撑乙烯类聚合物由于吸光范围窄、带隙宽等缺点，转换效率只有 2%左右。针对该问题，已经有团队在 2015 年研制出了一种以苯并二噻吩为主体的聚合物[12]。该聚合物在 BDT 中加入了富电子噻吩单元，

提升了共轭聚合物“最高占据分子轨道”的能级，缩小了带隙，从而增强了对太阳辐射的吸收能力，提高了激子解离的可能性[13]。这说明了影响电池转换效率的关键因素是电荷分离性能和电荷传输。除此之外，吡咯并吡咯二酮(DPP)类给体材料也是一种受到广大研究者关注的一种聚合物给体材料[14]。Liu 团队制备了 5 种聚合物，并将其中光伏性能最佳的 PDPP3T-O16 和 PC70BM 作为光活性层，从而实现了太阳能电池在近红外光下的转换效率达到 5.37%。除了这些聚合物分子的给体材料，还有一些低聚噻吩类小分子的给体材料，其常见的结构是把受体材料连接到低聚噻吩的两端，构成 D-A 型的低聚噻吩类聚合物[15]。通过研究表明，作为有机太阳能电池中的给体材料还有很大的研究空间，值得广大科研工作者的进一步探索。

1.3.2 受体材料

以传输电子为主要性质的受体材料，在活化层中具有较低的 LUMO 能级，更有利于接受电子。它们主要分为两类：富勒烯和非富勒烯。上世纪末期，A. J. Heeger 团队发现了共轭聚合物激发态电荷向富勒烯迁移的光诱导效应[16]，揭示了富勒烯衍生物作为电子受体和有机光伏材料的优势，从而引起了众多科学家对富勒烯系统的关注。C60 和 C70 作为富勒烯衍生物，被广泛研究并应用于有机太阳能电池中作为受体材料。Lenes 等人在 2008 年将富勒烯 C60 引入两个苯基丁酸甲酯合成了新型富勒烯衍生物 Bis-PC61BM，与 P3HT 共混使电压提升到 0.73 V，能量转换效率也达到了 4.5%[17]。李永舫等在 2010 年设计合成了单茚和双茚取代的富勒烯衍生物 ICMA 和 ICBA[18]，它们具有较高的 LUMO 能级，可以解决 PC61BM 和 PC71BM 等富勒烯类受体开路电压 V_{OC} 较低的缺点，与 P3HT 共混后制备出高效的有机太阳能电池，其转换效率可达 6.48%(如图 1-2)。富勒烯衍生物因具有较高的电荷迁移率和良好的溶解性等特点，之前一直占据着主导地位[19–21]。但是其吸收较差、不易进行能级调控和合成成本较高等缺点限制了其进一步发展。

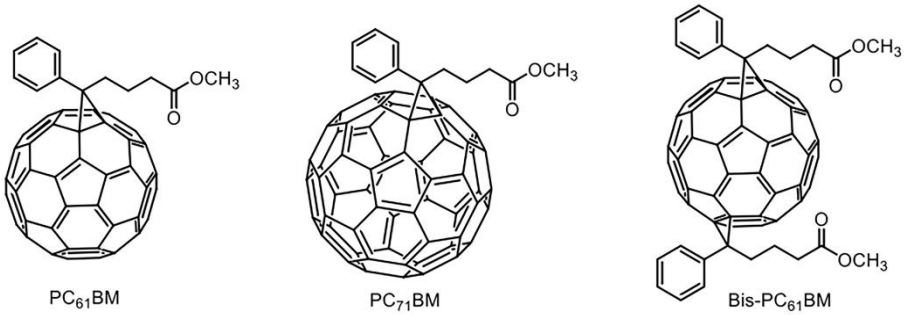

图 1-2 富勒烯类受体材料[17]

非富勒烯受体材料因其合成纯化简单、吸收光谱和能级可调、成本低廉等特点而备受关注。它们可分为小分子和聚合物两种类型，其中苝酰亚胺类小分子如 PDI 是目前较优秀的一类[22–26]，萘酰亚胺类聚合物受体中 N2200 是一种比较成熟的基于联噻吩和 NDI 的共聚物，也已经取得了较高的能量转换效率[27,28]，另外还有 A-D-A 型小分子受体，以 ITIC 为例[29–31]和 BTP 系列中的 Y6 小分子受体材料等[32,33]。2015 年，占肖卫团队设计的 ITIC 受体分子，首次提出的“受体−给体−受体”型的(A-D-A)的分子设计中，中心单元利用了富电子的稠环骨架，具有高度的平面性，能够有效的加强载流子的迁移率，两端利用了缺电子的单元，调节了受体分子的能级，中心单元与端基之间形成“推−拉”结构可以诱导分子内的电荷转移，调整光谱吸收。此外，侧链可以限制分子的聚集、降低激子的复合。其中，基于 PTB7-Th:ITIC 光敏层的电池器件光电转化效率达到了 6.8%，这是基于非富勒烯受体的光伏器件首次达到了与富勒烯受体光伏器件相当的水平[29]。

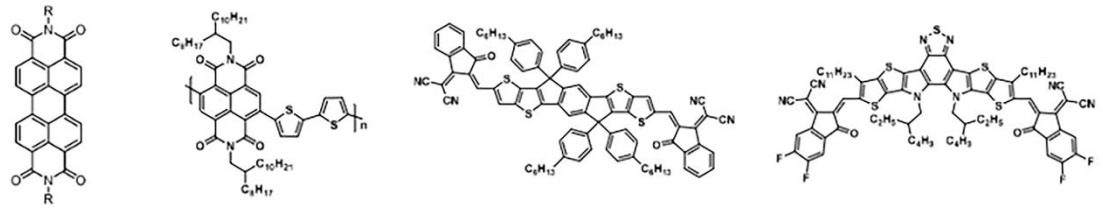

图 1-3 非富勒烯类受体材料[26,30,31,33]

对于受体分子的设计需要考虑多种因素，包括中心骨架、端基以及侧链。其中前两个单元结构主要影响分子内的电子结构，决定了分子的能级与光谱吸收范围。而侧链的结构主要影响分子间的堆积方式，对调节光敏层形貌具有显著的作用。对于受体的中心骨架与端基的设计一直是研究的热点[34–36]。

1.4 苝酰亚胺类衍生物研究现状

苝酰亚胺(PDI)衍生物是一种常见的聚合物材料，它在有机太阳能电池中被广泛应用，如下图 1-4 所示。这是因为前期研究表明，PDI 中的苝单元具有很大的共轭平面，这使得 PDI 化合物在可见光区域具有很宽的吸收范围，从而提高了光电转换效率。此外，PDI 材料很稳定，并且具有很高的电子迁移率，因此在光伏领域被广泛应用。它不仅可以作为一种受体材料，还可以作为一种很好的修饰层材料。同时，PDI 具有较低的带隙和可调节性，这使得它们能更容易地调节官能团来改变能带结构，使其更容易将光能转换为电能。

然而，PDI 也存在一些缺点。因为具有较大的π共轭体系，表现出很强的自聚集趋势，会导致在溶剂中的溶解度不高，不利于溶液的加工，抑制器件中有效的激子解离。这意味着，在有机太阳能电池的制备过程中，PDI 类材料的应用受到了一定的限制。

为了解决这个问题，许多研究人员进行了结构改良，例如在 N 位引入烷基链或其他取代基来改善 PDI 的溶解度和活性层的形貌，或者在α位或者 Bay 位引入烷基链、芳基或杂芳基等基团，则可以对 PDI 类材料的光吸收、能级等光电性能进行有效地调控[37,38]。这些改良措施可以提高 PDI 类材料的溶解度和分散性，同时改善器件的效率和稳定性，有助于进一步推动有机太阳能电池的发展。

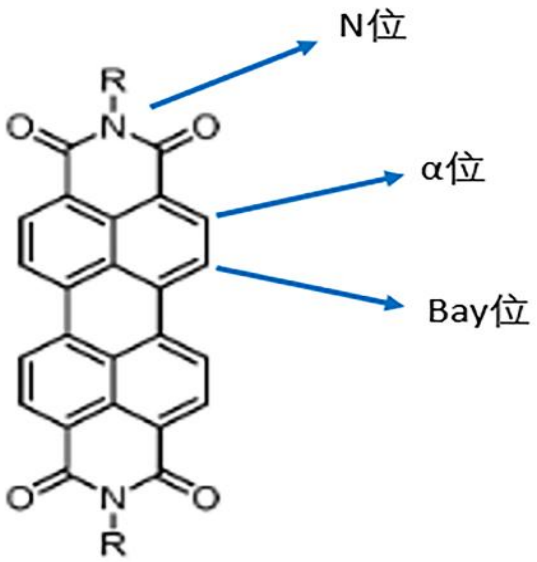

图 1-4 苝酰亚胺的化学结构与反应位点

1.4.1 单苝酰亚胺衍生物

Rachana Kumar 等人通过在 N 位加上四种不同的取代基，合成了材料 iPrP-PDI、NO2P-PDI、DPM-PDI、PFP-PDI 四种 PDI 衍生物，通过研究它们表现出优化的分子堆积，产生强的荧光和优良的电子运输性能，并可以在很短的时间里发生电荷转移[39]。

Hartnett 等人通过在α位加上苯基，合成的 Phenyl-PDI 在活化层中形成了一层一层的堆积，层状的堆积在分子之间可以形成有效的电荷分离，其应用在器件中的光电转换效率达到了 3.67%[40]。

姚建年等人在 Bay 位做了一系列的 PDI 受体分子，通过研究，在 Bay 换取代基可以很好的调控分子的溶解性和结构构型[41]。使得单 PDI 分子得到了长足的发展。然而，单 PDI 分子在溶液中很容易表现出很强的自聚集，导致了 PDI 的器件效率一直不高，最近，上海交通大学的钟洪亮等人设计了一种 PDFC 的受体材料，将 PDI 作为一个缺电子的基团，引入到 A-DA'D-A 的稠环电子受体中，最终它们做出的器件最高光电转换效率达到了 12.56%[42]。

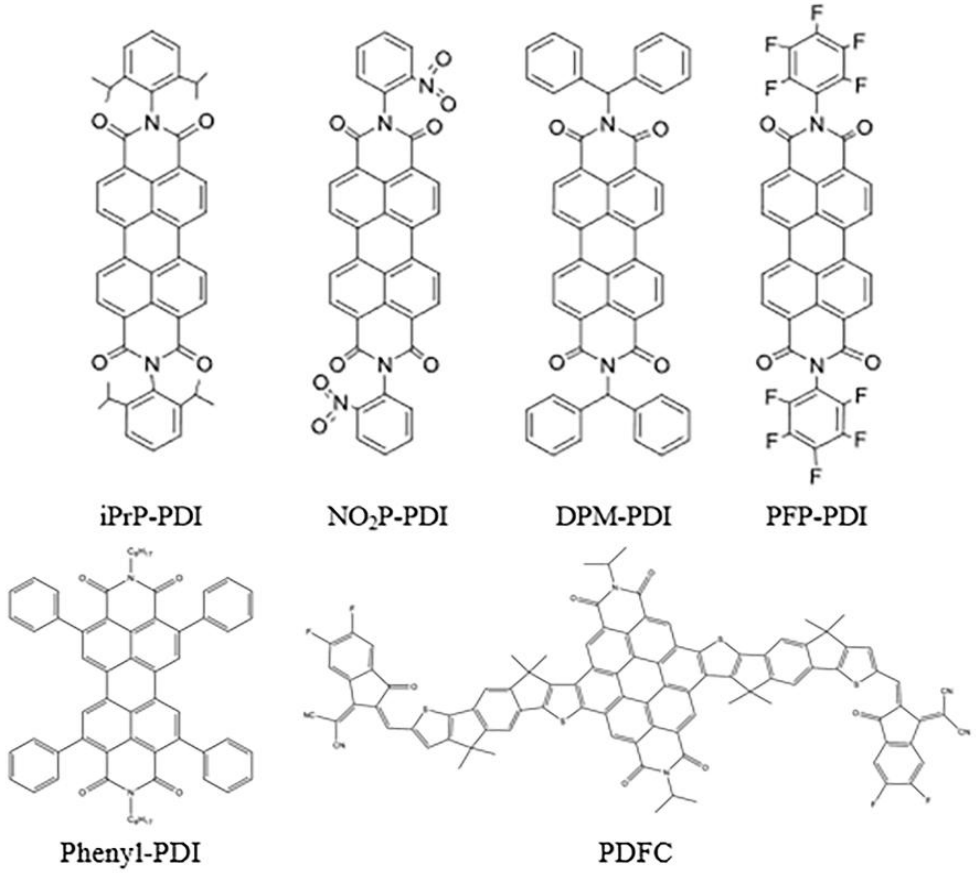

图 1-5 单苝酰亚胺衍生物的化学结构[39–42]

1.4.2 苝酰亚胺二聚体衍生物

通过在上面三个位置上加入取代基可以很好的改变其溶解性以及结构构造，同样在两个 PDI 单元之间用取代基连接也是一种很好的改变 PDI 性质的方法。这为有机太阳能电池的受体材料增加了很多可能性。

其中，2016 年 Gregory C. Welch 等人报道了具有烷基侧链的 N 环化的 PDI 二聚体—N-annulated PDI 7b，当用在器件中时，该体系的有机太阳能电池光电转换效率达到了 7.55％[46]。这种采用 N 原子进行 Bay 环化的 PDI 二聚体得到了广泛的关注，这不仅仅能提高 PDI 中心的共轭面积，也提供了额外的活性位点增加分子的结构多样化。

另外常见的就是通过 C-C 单间连接的两个 PDI 单元，例如 Alex K.-Y. Jen 等人通过 Bay 位合成的 di-PBI[47]、肖义等人通过α位取代合成的 oo-2PDI，取得了出色的 7.55% 和 8.30%的光电转换效率。还有一些通过低聚噻吩、联噻吩等进一步合成的 PDI 二聚体的结构分子[48–50]，例如，以螺二芴为中心单元桥梁的两个 PDI 单体，SF-PDI2，在基于 PSTEA:SF-PDI2 的器件中实现了高达 9.50%的效率[51]。

1.4.3 苝单酰亚胺衍生物

苝酰亚胺在光伏器件中已经得到了广泛的研究与关注，可以作为良好的受体材料。而苝单酰亚胺(PMI)只拥有一个酰亚胺基团，使得其不容易被还原，如图 1-6。但是它的结构、性质、能级与 PDI 极其相似，但是却得到很少的关注。

图 1-6 PMI 分子结构图

在 2015 年，Xiao 等人合成了以芴为中心的苝单酰亚胺二聚体(PMI-F-PMI)，如图 1-7，用它当做受体，最低未占分子轨道(LUMO)水平为 3.50 eV, 与 P3HT 给体的最高开路电压(Voc=0.98 V)很好的匹配，光电转换效率达到了 2.30%[52]。2017 年，Li 等人以基于 PMI 的 n 型宽带隙有机半导体 PMI-F-PMI 为受体，双苯并噻吩基宽带隙共聚物 PTA1 为给体，由于 PMI-F-PMI 受体的 LUMO(-3.42 eV)和聚合物给体的 HOMO(-5.31 eV)，使得表现出非常高的开路电压(Voc=1.3 V), 光电转换效率为 6%[53,54]。

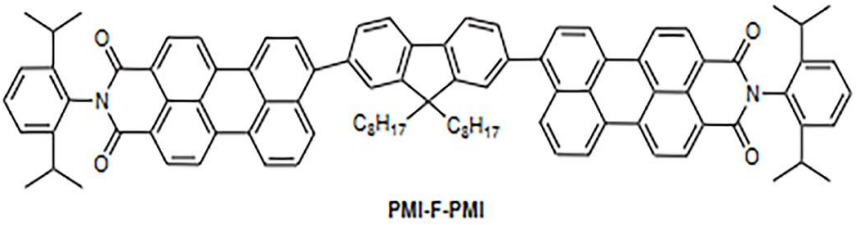

图 1-7 PMI-F-PMI 分子结构图[53]

1.5 本论文研究的主要内容

近年来，随着有机太阳能电池光伏材料的不断发展，光电转换效率已经有了明显的提升，作为传输层的受体分子，其结构对于激子扩散和解离具有重要的影响。特殊的结构可以使分子产生不同的动力学过程，在有机太阳能电池中实现不同的光电转换效率。目前，已经有许多研究发现电荷分离，单重态裂变，三重态等对于有机太阳能电池的应用起到积极的作用，但是其分子内部的光物理机理仍存在较大的争议，尤其是在超快动力学过程上。研究传输层受体分子的光物理机理对于分子的设计和应用具有指导意义。本论文主要利用飞秒时间分辨吸收光谱技术和稳态光谱技术相结合的方法对有机太阳能电池中的受体材料 PMI 的衍生物系列 PMI-2 二聚体，以及 PMI-TPP, PMI-TMOPP 进行的超快动力学分析，论文的主要内容及结构安排如下：

第一章绪论部分，首先介绍了目前有机太阳能的研究现状，有机太阳能电池中的给、受体材料，以及目前受体材料中苝酰亚胺类衍生物的研究现状。

第二章实验装置部分，主要介绍了一些实验中所使用的的仪器系统和所测得的数据的处理方法，其中对飞秒时间分辨瞬态吸收光谱技术的一些原理做了详细的阐述。

第三章主要研究了 PMI 衍生物中的一种 PMI-2 二聚体在不同溶剂中可以调节混合态准分子成分的动力学过程。通过分析瞬态吸收光谱以及量子计算，明确阐述了一种通过溶剂可以调节准分子混合态的成分比例，来影响对称破缺电荷分离速率的现象。

第四章主要研究了 PMI 单体的衍生物 TPP-PMI 和 TMOPP-PMI 两种小分子在甲苯溶液中的动力学过程。通过使用不同的激发波长，在飞秒瞬态吸收光谱中发现在激发后混合态下的电荷分离导致的一个演变过程。阐明了其增加基团后对分子的影响，以及分子内部的激发态弛豫过程。

第五章概括总结了本论文中所做的工作，并对今后的研究工作进行了展望。

第二章 实验装置及技术简介

2.1 引言

1916 年，阿尔伯特·爱因斯坦首次描述原子的受激辐射和自发辐射的关系，从而引发了科学家们的关注。激光技术始于 1960 年，当时美国科学家梅曼用红宝石发出了第一束红光。近百年来，激光技术不断进步，科学家们追求更短的脉冲时间，从纳秒到飞秒。1981 年，美国贝尔实验室的 Fork 等人首次制造了飞秒染料激光器，并在 1985 年得到了 27 ps 的超短脉冲。从那以后，激光器正式进入了飞秒激光阶段，他们还在 1985 年获得了时间尺度为 27 ps 的超短脉冲。

20 世纪 80 年代末，随着晶体生长技术的发展，大量的荧光固体增益介质出现。其中，掺杂钛蓝宝石(Ti: Sapphire, Ti: S)是最具代表性的。这种介质有诸多优点，如：好的热传导性、高硬度、宽吸收光谱(400 nm-600 nm)、宽荧光光谱(660 nm-1100 nm)以及良好的光学均匀性等。1991 年，英国科学家用钛蓝宝石作增益介质，首次制造出飞秒激光器，其激光脉冲宽度仅为 60 fs。这一成果标志着飞秒激光技术从染料激光器向固体激光器转变。在本文中，我们将使用飞秒时间分辨吸收光谱和稳态吸收相结合的技术，研究有机分子中苉单酰亚胺衍生物的超快动力学过程。本章将介绍实验中使用的实验装置和飞秒瞬态吸收技术原理。

2.2 飞秒激光系统

实验使用的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱测量系统如图 2-1 所示，主要包含四个部分：振荡器、再生放大光路、泵浦源和展宽压缩。该钛宝石飞秒激光系统产自美国相干公司(Coherent Int.)。

激光产生的第一步是在振荡区域生成一个 800 nm/80 MHz 的种子光，然后输入到一个调 Q 的激光器内，输出 532 nm/1 KHz 的激光。因为此时输出功率较低，需要进行展宽，并进行放大，泵浦源 Revolution 38(527 nm/1 KHz)提供激发。最后通过压缩区域将脉冲压缩，通过啁啾脉冲放大技术，恢复到飞秒量级。

最终，激光器输出的飞秒激光中心波长为 800 nm、脉冲宽度为 35 fs、重复频率为 1 KHz、单脉冲能量为 7 mJ，是一种窄脉宽、高能量的飞秒激光。

图 2-1 飞秒激光器

2.3 瞬态吸收光谱系统

2.3.1 飞秒瞬态吸收系统简介

飞秒瞬态吸收技术是一种常用的飞秒泵浦-探测技术，一般分子的能级跃迁伴随着光子的吸收与发射，利用飞秒瞬态吸收技术可以研究分子动力学过程，这项技术被广泛应用于研究能量传递、电荷转移、弛豫以及异构化过程。简单来说，只需要两束光就可以实现。其中飞秒脉冲可以作为泵浦光，用来激发基态分子达到较高的激发态，然后利用另一束具有时间延迟的激光脉冲作为探测光，用来探测分子的粒子数布局情况。因为分子受到较高能量的激光激发到较高能级后，导致了激发态和基态的粒子数布局发生了改变，其会利用辐射(荧光、磷光)和非辐射(内转换、系间交叉、振动弛豫)等形式再弛豫回基态。飞秒泵浦-探测技术是通过改变两束激光的光程差来调节到达样品的时间差，从而来实现飞秒时间尺度的时间分辨[43]，如下图所示飞秒瞬态吸收光谱示意图。

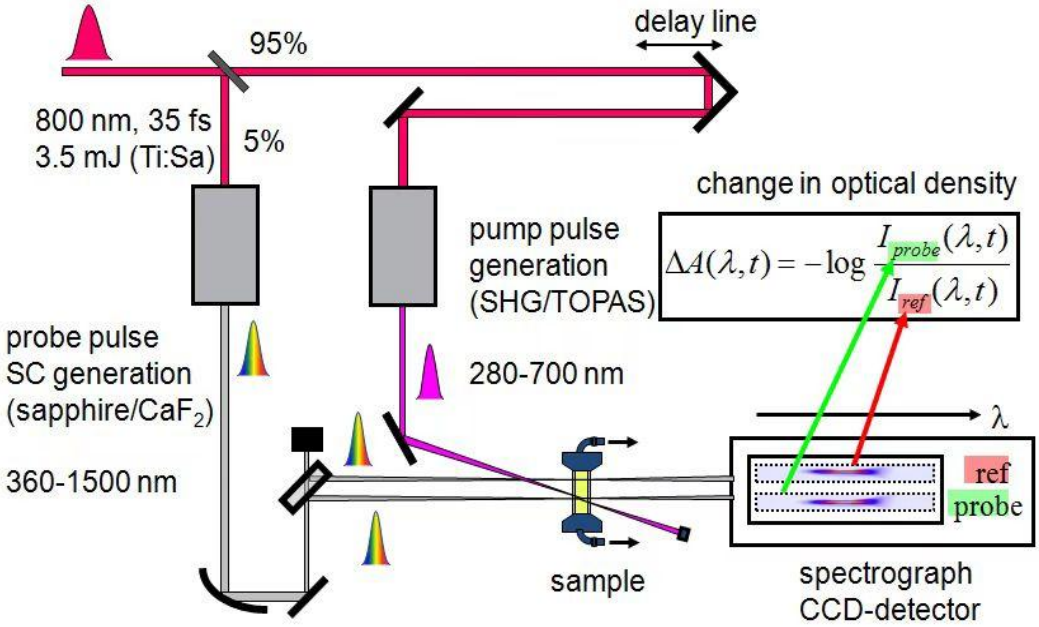

图 2-2 飞秒瞬态吸收光谱示意图

实验中通过在瞬态吸收装置等泵浦光路中安装一个频率为 500 Hz 的斩波器来实现对泵浦光的控制，工作示意图如下 2-3。泵浦光被斩波器周期性地开关，探测光检测样品在有无泵浦光时的吸收差异。通过电动延迟位移台调节泵浦和探测之间的时间差，就能得到样品在不同时间和波长下的吸收变化曲线[44]。因此，瞬态吸收光谱也可以被称为时间分辨瞬态吸收光谱。

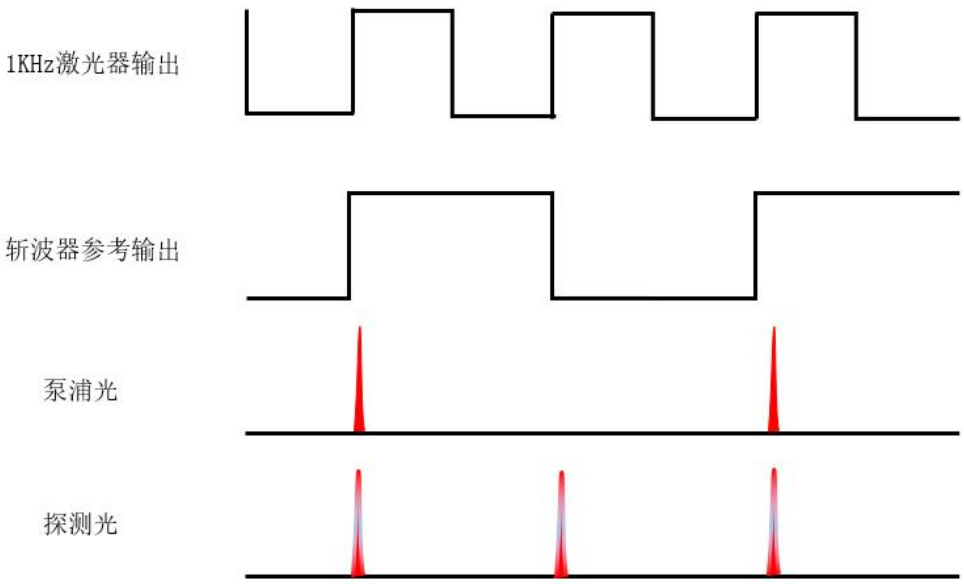

图 2-3 斩波器工作原理图

而瞬态吸收光谱得到的是样品被激发后前后的吸光度的变化[45]，因此我们需要得到样品被激发前的吸光度和被激发后的吸光度。这里的吸光度一般是测得的数据的差分吸收谱（ΔA），通常 ΔA 的计算方式如下：

$$\Delta A(\lambda) = -\log[I(\lambda)_{pro} / I(\lambda)_{ref}]_{pump} / [I(\lambda)_{pro} / I(\lambda)_{ref}]_{unpump} \quad (2\text{-}1)$$

其中，$\Delta A(\lambda)$ 是和波长一起变化的差分吸收值，I 是通过探测器测得的激光强度，$[I(\lambda)_{pro} / I(\lambda)_{ref}]_{pump}$ 是泵浦光通过时的探测光激光强度比参考光激光强度的值，$[I(\lambda)_{pro} / I(\lambda)_{ref}]_{unpump}$ 是泵浦光没有通过被斩波器挡住探测光激光强度和参考光的激光强度的比值。值得注意的是，我们实验中的参考光和探测光为同一束光，因此更为简单。

飞秒泵浦探测技术是利用激光泵浦与探测光共同作用于样品，通过检测样品对光的吸收和辐射现象来对样品的光谱特性进行测量的技术。具体来说，样品被泵浦光激发后，其中的粒子便会从基态向激发态转变，而探测光经过样品时，处于激发态的粒子可能吸收能量并释放光子，也可能回到基态，从而产生了不同类型的信号，如基态漂白信号、受激辐射信号和激发态吸收信号。基态漂白信号表现为负信号，因为样品被激发导致了对泵浦光的吸收，从而使基态粒子数减少，探测光所探测到的光强相应增大，此时的 $\Delta A(\lambda) < 0$。受激辐射信号也为负信号，因为激发态的粒子会辐射光子，使得探测光所探测到的光强增大此时的 $\Delta A(\lambda) < 0$。而激发态吸收信号表现为正信号，因为样品仍在吸收能量，探测光的光强因此减少此时的 $\Delta A(\lambda) > 0$。

这三种信号的位置与样品的光谱特性是对应的，可以通过对瞬态吸收的测量来研究样品的光谱特性。

2.3.2 瞬态吸收实验外部光路

瞬态吸收系统是通过用超短脉冲激光激发后测得不同延迟时间的光学性质变化，来分析其物质的超快动力学过程，如图 2-4 是我们课题组所使用的瞬态吸收系统的外部光路图。

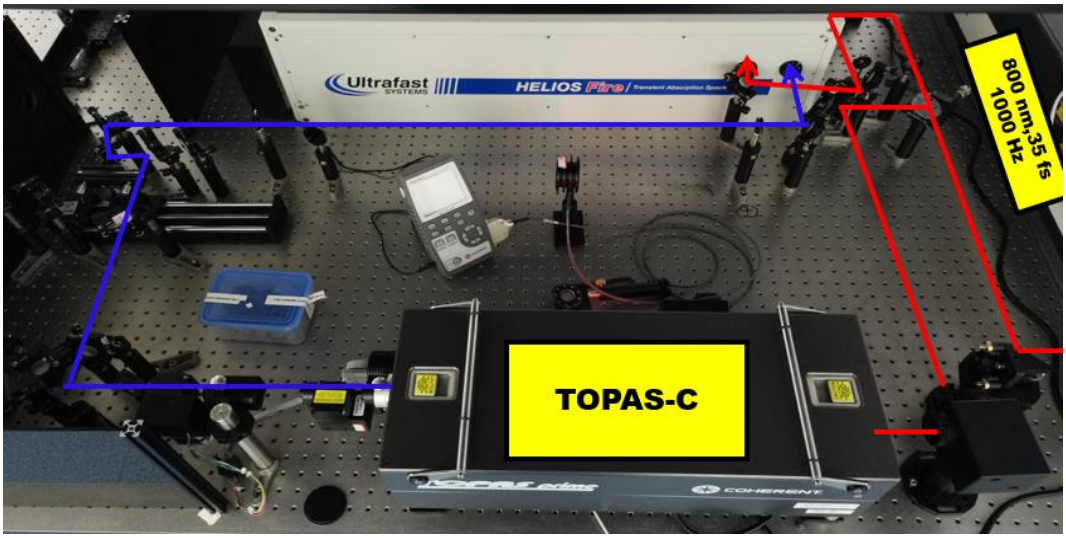

图 2-4 飞秒瞬态吸收实验外部光路图

飞秒激光系统产生的飞秒激光经过扩束、分束和缩束后，分别进入 TOPAS、Helios 和其他实验装置，用作不同波长的泵浦光和探测光。TOPAS-Prime 是一个两级白光参量放大器，由泵浦光学系统、白光发生器、前置放大器、信号扩展器和功率放大器等组成。经过调整和校准后，可以用 WinTOPAS 软件方便地改变泵浦光波长。

2.3.3 瞬态吸收实验内部光路

飞秒瞬态吸收光谱仪的内部光路如图 2-5 所示。

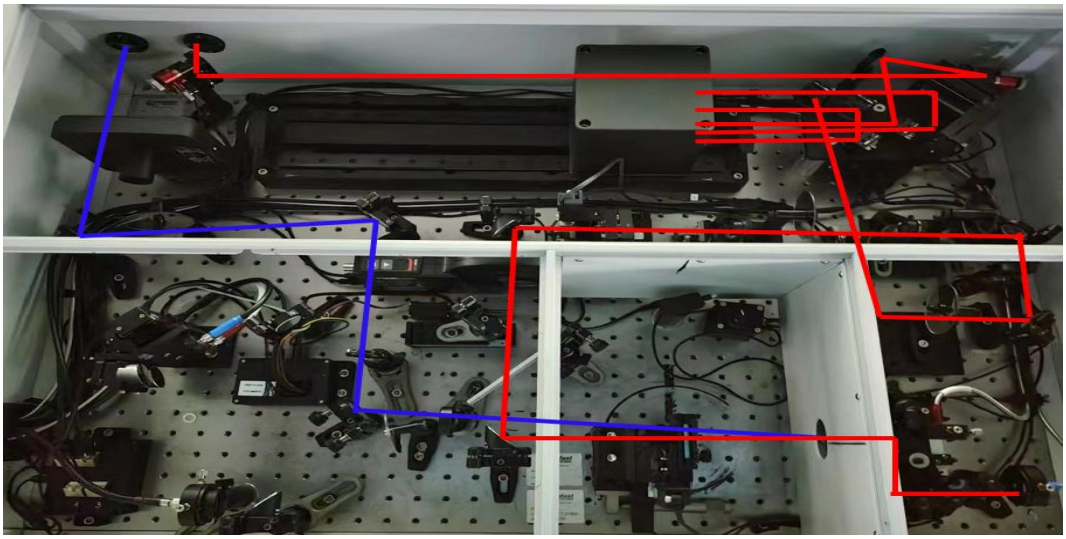

图 2-5 飞秒瞬态吸收实验内部光路图

其中，泵浦光的光路从外部光路中的 2-4 图中蓝色线条进入内部实验光路，经过一个电动位移平台提交光学延迟后聚焦到样品池中，红线的探测光进入到内部光路中产生超连续白光，产生高质量的白光是瞬态吸收实验中最重要的部分。我只需要在

Helios Fire 软件程序中选择 UV(320 nm-650 nm)、VIS(420 nm-820 nm)、NIR(820 nm-1600 nm)按钮即可。当选择 UV 时，自动的晶体支架在聚焦光束位置会移动到 CaF_2 晶体并产生 UV 的连续光谱，因为 CaF_2 晶体易导热和不稳定，我们可以使基底移动更换位置来避免由于激光强度过强而导致的损坏或白光质量不佳，我们可以通过 PROBE MONITOR 软件屏幕来监控光的质量。当选择 VIS 时，平台移动到蓝宝石晶体的位置，使其产生白光。NIR 中的连续光谱需要使用不同的基板将 800 nm 的光聚焦成为较大的点。

2.4 数据处理与分析

飞秒瞬态吸收光谱用于探测各领域物质的光学性质，是一种分析工具，采集的数据是复杂的二维矩阵，包含不同组分的光谱和动力学信息，当数据多时难以分析想要的组分。并且因为一些环境散射光等的影响，对于数据的分析是有一定的困难的。因此，采用恰当的数据处理方法和技巧是准确分析数据模型的必不可少的关键步骤。实验数据统一在 Surface Xplorer 软件中处理，界面如图 2-6 所示。它可以实现对测得的三维时间分辨的数据进行彩图显示，数据可视化，并进行单独数据拟合分析，全局拟合分析等，简单方便。

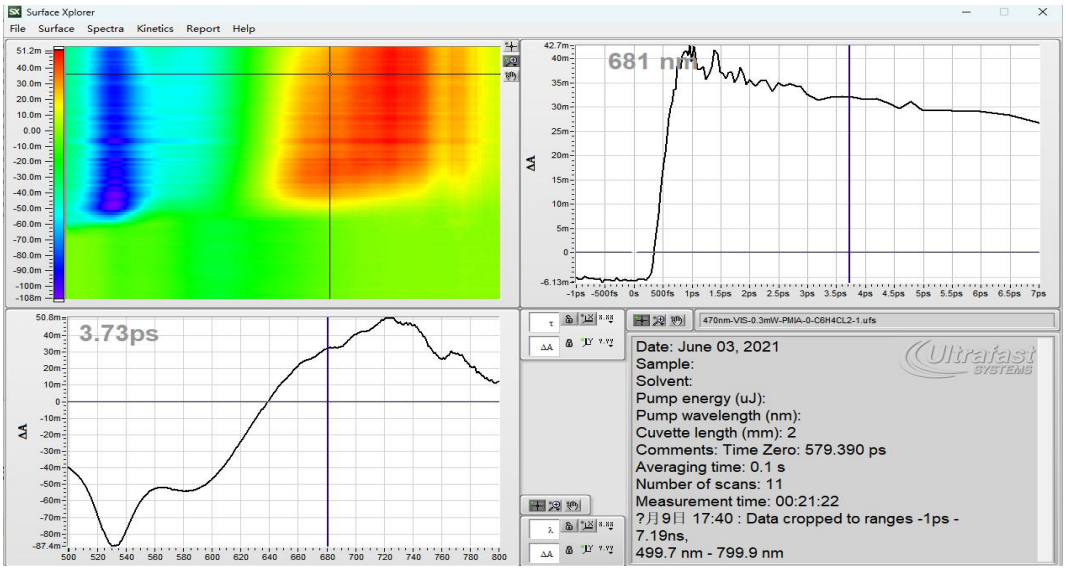

图 2-6 Surface Xplorer 主界面

2.4.1 抽除背景及漫散光

为了消除时间零点前的信号，需要抽除背景，因为泵浦光和探测光重合时会有明显的信号，这是背景和真实信号的叠加，会影响信号分析。因此，我们在处理这些数

据的时候抽除掉一定数量的背景，一般不超过 5 次，防止抽除一些我们需要的信号信息。如下图 2-7 所示，使用 Surface Xplorer 软件中所得。

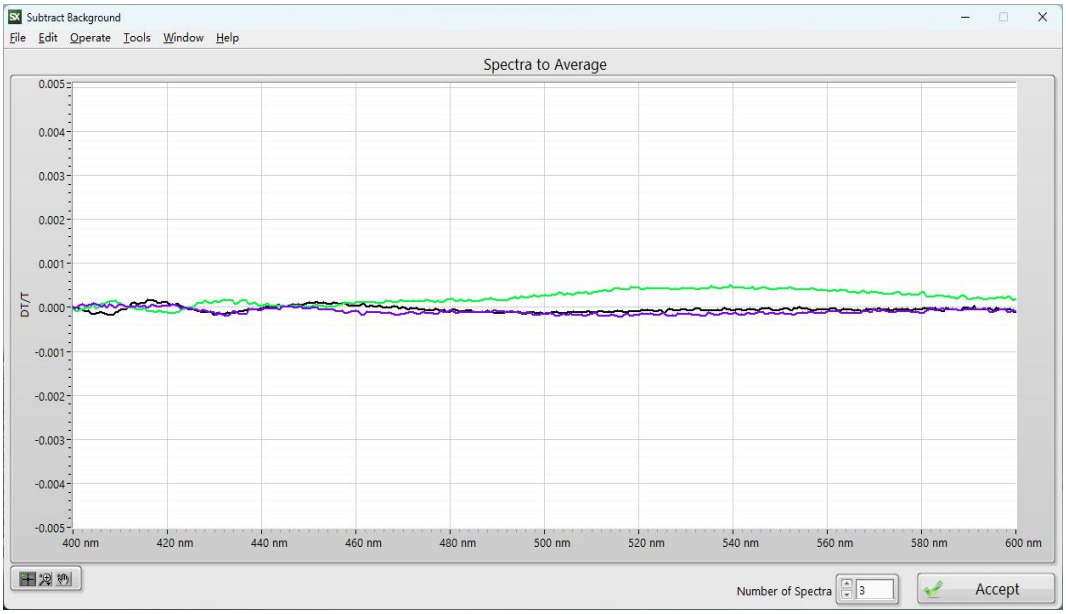

图 2-7 Surface Xplorer 软件抽除背景操作界面

对漫散光的抽除也是非常重要的，除了在时间零点之后的背景光要抽除，在测试的过程中由于一些环境的影响或者是泵浦光与探测光的额透射率改变较大，导致了一些漫散光进入了探测器中，因此我们需要把一些进入探测器影响我们分析处理数据的漫散光也抽除掉，这里 Surface Xplorer 软件中也提供了一键操作的支持。如下图 2-8，是在软件中处理抽除漫散光的界面。

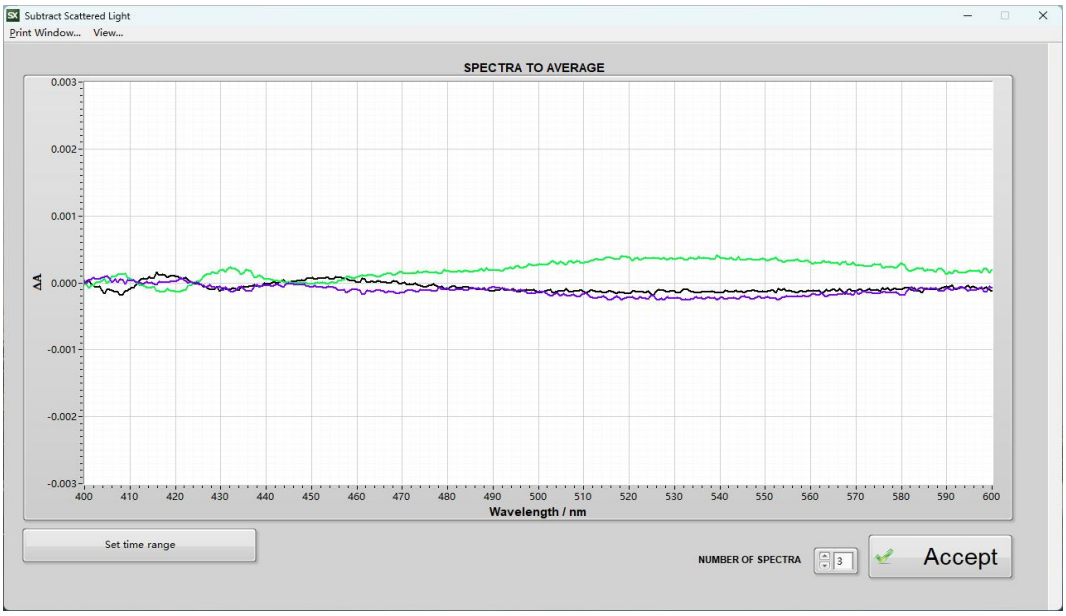

图 2-8 Surface Xplorer 软件抽除漫散光操作界面

2.4.2 去除毛刺

在实验测试的过程中，由于实验室本身存在一些噪声以及仪器发出的噪音，这都会对仪器测试的数据产生一定的影响，导致数据存在一些毛刺，如下图 2-9 中的上图，Surface Xplorer 软件中的去除毛刺界面中，会识别出一些红点，这些红点就是毛刺，这会影响最终所得的数据的质量。利用傅里叶变换可以去除噪声，它把光谱的时空信号转为频域信号，然后用低通滤波去掉高频，再通过傅里叶变换得到降噪后的信号。如图 2-9 中的下图再经过去除噪声之后，可以看出红点明显减少，我们可以进行多次重复操作来减少红点数量，使数据趋于更优。

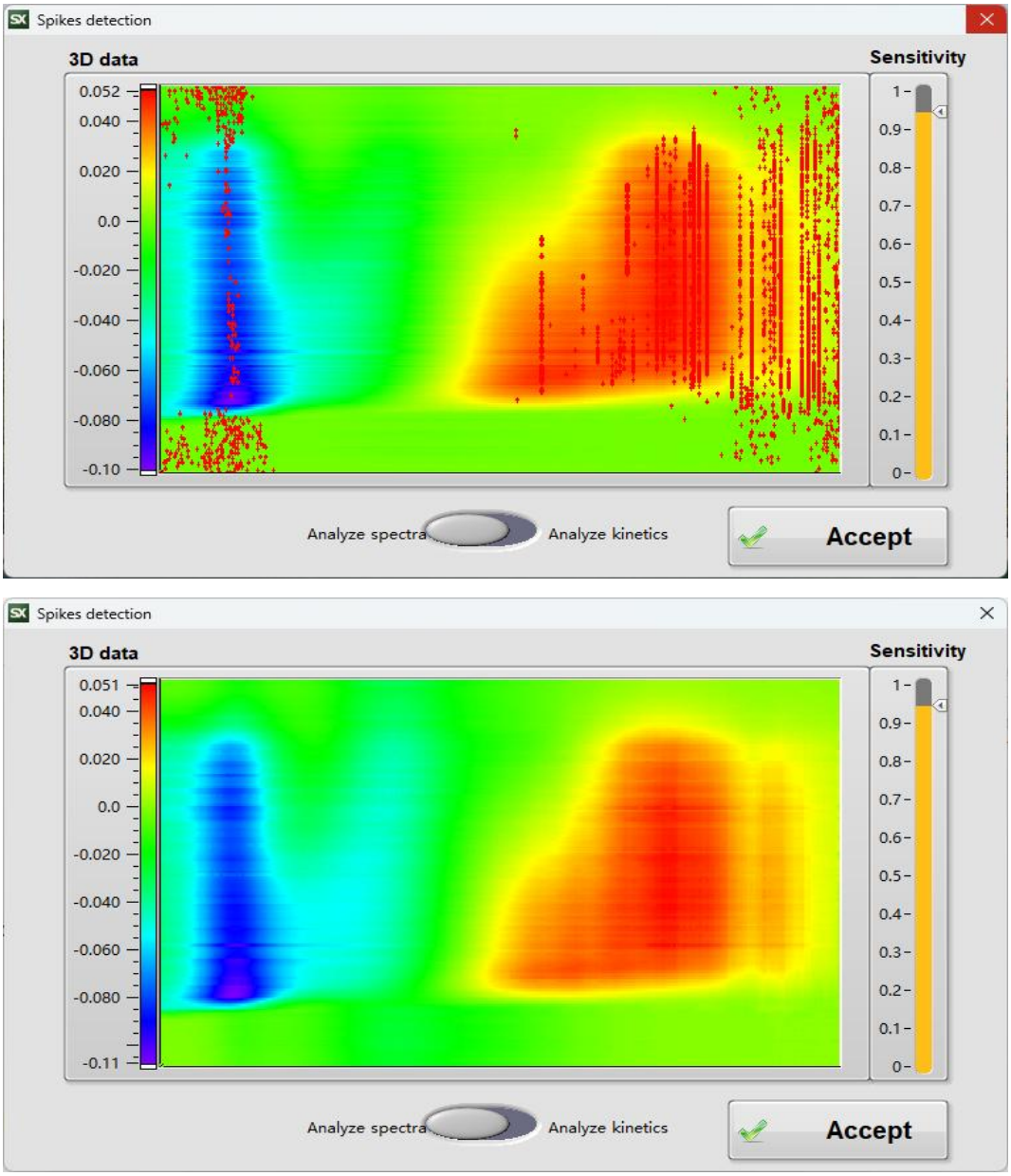

图 2-9 去除毛刺前与去除毛刺后对比

2.4.3 啁啾校正

啁啾校正是瞬态吸收数据处理的最后一步，也是对于处理动力学过程最关键的一步。在数据采集的过程中，由于泵浦光、探测光时间上的延迟和探测器接收不同波长下的光信号时间差异，以及数据处理中的瑕疵，这些综合性的干扰就会导致我们测得的数据信号产生时间与实际信号产生时间具有一定的差异，也就是导致了零点不一致的现象。如下图 2-10 所示，就会显示出不同波长下的动力学曲线时间零点不同，这会严重影响我们分析不同波长下动力学曲线拟合寿命之间的关系。

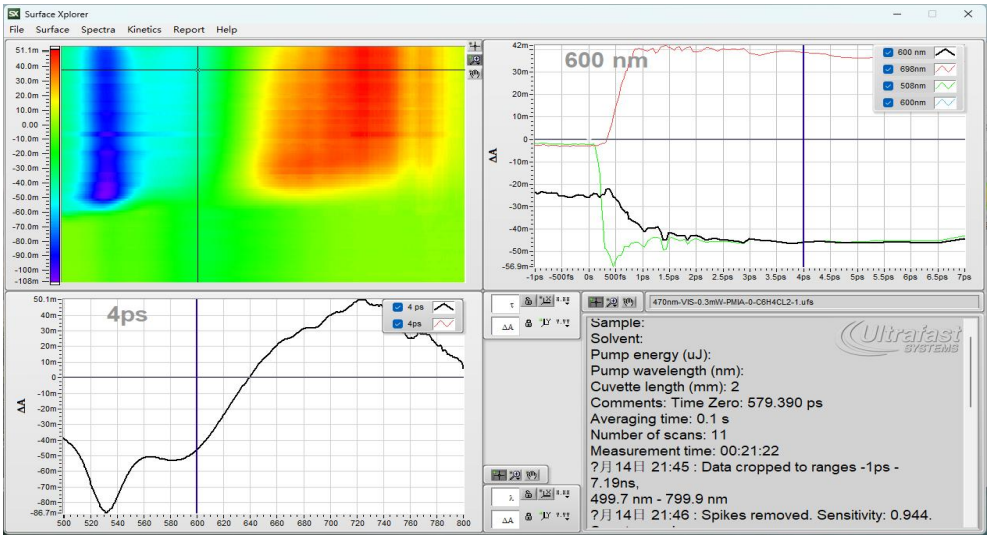

图 2-10 未啁啾校正的光谱

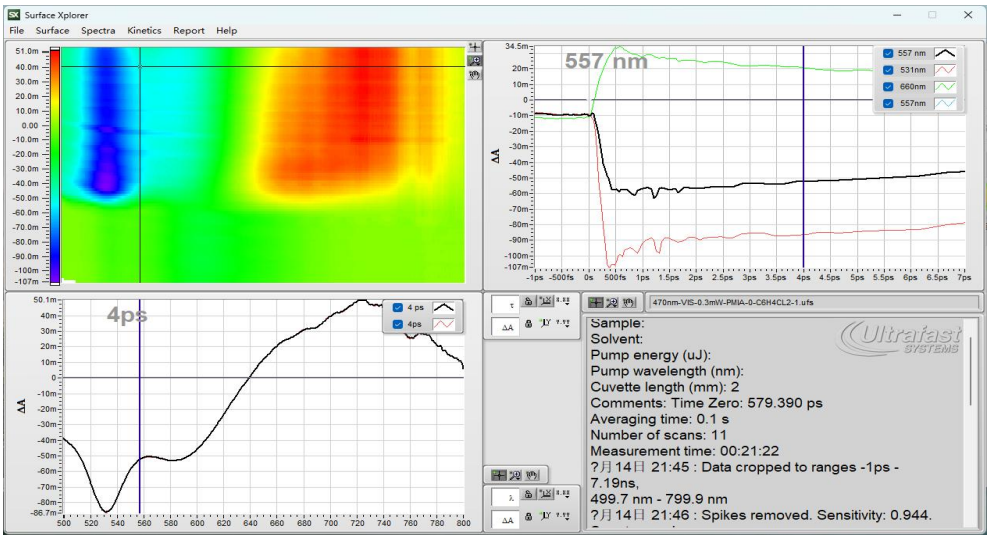

图 2-11 啁啾校正后的光谱

啁啾的过程依然使用 Surface Xplorer 软件就可以直接方便的操作。为了实现在所有波长下以及所有时间下的零点一致，我们在处理的过程中选取 4 个具有代表性的波

长下的零点，然后利用数学方法拟合出一条沿着各个时间零点的曲线，将这条曲线当作基线进行“拉平”，校正后的光谱如下图 2-11 所示，此时的数据处理就完成了。

2.4.4 拟合分析方法

为了更好的分析我们用飞秒瞬态吸收仪器测得的数据，我们会进行动力学拟合，来更详细的分析样品的动力学过程。这就需要进一步的处理和分析数据，样品的不同，分析的方法也不同，主要有以下三种动力学分析拟合方法。

（1）动力学拟合

这是一种最经常使用的拟合方法，也可以称为单波长下的动力学拟合。我们测得的数据是一个有关时间、波长以及动力学过程的三维时间分辨的图像。使用动力学拟合就可以准确提取出来单个波长下的动力学过程，然后就可以进行多指数函数拟合样品波长下的寿命。一般情况下，动力学过程包含两个或两个以上的多指数函数来拟合。

$$S(t) = e^{-(\frac{t-t_0}{t_p})^2} * \sum\nolimits_i iA_i e^{-\frac{t-t_0}{t_i}} \tag{2-2}$$

$$t_p = \frac{IRF}{2 \cdot \ln 2} \tag{2-3}$$

t_0 是时间零点，A_i 是第 i 个指数函数振幅(指前因子)，t_i 是第 i 个衰减寿命，*是卷积，IRF 为仪器响应函数。通过拟合可以得到寿命的值以及指前因子的特性，最后就可以分析数据了。

（2）奇异值分解

经过处理后的瞬态吸收数据也是非常复杂的，根据样品的不同，所测得的动力学数据组分也是不同的，其包含了很多弛豫过程混合在一起，这对于我们准确分析其包含几个动力学过程以及对寿命的分析是很难分辨出来的。因此，我们为了更好的分析样品的动力学过程，我们在对飞秒瞬态吸收光谱测量数据做以上处理后，可以使用奇异值分解(singular value decomposition, SVD)来准确分析每个组分的动力学过程。其基本原理就是利用了数学矩阵的方式来处理并分解采集到的数据，因为我们测得的数据是一个二次矩阵的形式。得到几种组分后，再根据样品本身的性质或可能的情况来具体选择其中的主要组分，最后对这些提取出来的主要组分进行分析，就可以获得样品所包含的几种组分的动力学过程以及成分占比等信息。

处理奇异值分解就是处理下面一组特征向量，具体的矩阵乘积如下：

$$\Delta A = U \times S \times V \tag{2-4}$$

其主要就是解析上式中U和V的主要成分，以及相应的U和V的S。其中通过奇异值分解就可以得到一组向量，但这些向量是线性无关的。从这些向量中，奇异值小的就当作是噪音，我们只分析其中奇异值比较大的，这样分析的数据会更准确。

（3）全局拟合

通常来说，全局拟合是和奇异值分解一起分析处理的，当我们获得一组数据处理好瑕疵后，并不知道其物质应该包含几种组分，或者说包含几种动力学过程。我们通过了奇异值分解才能得到具体的组分数量，当我们已知总共有几种组分后，还需要对每一种组分的弛豫过程进行处理分析，也就是其寿命。为了得到这些寿命具体的数值大小以及占比成分，我们就要对奇异值分解后的数据进行全局拟合处理。通过全局拟合的结果，我们就可以知道整体的光谱信息。全局拟合分析的优势是显而易见的，能更快的了解我们测试样品的整个动力学过程，这与单波长下的动力学拟合是不同的。

结合来看，为了更好的分析我们的数据，我们要巧妙的结合以上的数据处理方法和分析方法来解答我们的样品的动力学过程，

2.5 稳态吸收光谱与荧光光谱仪器

2.5.1 稳态吸收光谱测量

稳态吸收光谱是一种重要的分析方法，通过测量物质在不同波长下的吸收光的能力，可以研究物质分子与辐射之间的相互规律以及物质分子的电子结构和分子结构等方面信息。一般稳态吸收光谱技术中的仪器主要包含光源、单色仪、样品池、检测器以及数据处理系统组成。其中，光源和单色仪是测量稳态吸收光谱必不可少的仪器。通常使用的是氙灯等白光源，能够提供连续的宽波长范围的光源。单色仪则用于将光源的连续光谱分解成不同波长的单色光，以便用于精确的波长选择和测量。

在本实验中，我们使用的稳态吸收光谱仪是一套双光束分光光度计(Cary-5000, Agilent)。该仪器通常由两个光路组成，一个光路用于测量样品的吸光度，另一个光路用于测量参比样品(空白)的吸光度，从而消除了光源、检测器和光纤的变化对测量结果的影响，具有优异的稳定性、分辨率和精度。

2.5.2 稳态荧光光谱测量

稳态荧光光谱是研究材料光物理过程的一种方法，通过激发样品中的分子或原子，使其到达激发态，随后在退激发过程中放出能量，产生发光现象。该方法能够研究样品的电子结构、光物理过程等信息。稳态荧光测量仪器由激发光源、单色仪、样品池、检测器和数据处理系统组成。其中，激发光源采用激光或白光源，提供不同波长和强度的激发光；单色仪用于分离激发光和发射光，以便测量样品的荧光。样品产生的激发态可通过非辐射衰减或辐射衰减来消失。

本实验使用的 FluoroMax-Plus 分光光度计是一种高灵敏的荧光光谱测量仪器，可测量不同波长下的荧光发射光谱，提供有关样品的物理信息。该仪器由激发光源、单色仪、样品池、检测器和数据处理系统组成。样品通过激发光源激发产生荧光，通过单色仪分离激发光和发射光，检测器用于检测荧光信号。FluoroMax-Plus 分光光度计具有高灵敏度、快速响应和广泛的应用范围。

2.6 时间分辨单光子计数技术

时间分辨单光子计数技术(Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC)是一种高灵敏度、高精度的光谱测量技术，通过检测光子在样品中的时间延迟，用来研究物质的光物理过程和动力学行为。具有较高的时间分辨率、灵敏度以及测量精度，被广泛应用于物理、化学、生物等领域的荧光寿命研究中。

光子计数的基本原理是在样品中引入短脉冲激光，使样品中的分子或原子受到激发后进入到激发态，然后经过一段时间发生非辐射跃迁或者是辐射跃迁，释放出光子，其在激发态上停留的平均时间就是荧光寿命。这些发射光子经过单光子探测器检测，每个光子到达探测器的时间被记录下来。通过多次记录和累加光子到达探测器的时间，可以获得样品在不同时间点的单光子数量，从而揭示样品中的光物理过程和荧光寿命。荧光衰减的规律一般是符合 e 指数的：

$$I(t) = I_0 \exp(-\frac{t}{\tau}) \tag{2-5}$$

其中，$I(t)$ 是光激发后某一时刻 t 样品的荧光发射强度，I_0 是 $t = 0$ 时的荧光强度，τ 是平均寿命。荧光的发射不是一瞬间完成的，在发射的过程中很少一部分可以在 τ 时刻受激发射产生荧光，因此，荧光寿命反映出的是一个荧光衰减至 $1/e$ 时所需要的时

间，所以在拟合寿命的时候我们要进行多指数拟合，在本实验中，我们通常选取的是一个二阶拟合来得到其平均寿命，如下式：

$$\bar{\tau} = (A_1 * \tau_1^2 + A_2 * \tau_2^2) / (A_1 * \tau_1 + A_2 * \tau_2) \quad (2\text{-}6)$$

本实验使用的仪器 FluoroMax+生产自美国 HORIBA Instruments Incorporated 公司，该系统主要由氙灯荧光光源，参比检测器，样品架，单色仪，荧光检测器等部分组成。可以测试单波长动态扫描，激发波长包括 375 nm 以及 510 nm。

第三章 苝单酰亚胺二聚体衍生物的超快动力学研究

3.1 引言

为了解决能源问题，人类从未停止过对自然光合作用系统的研究。在光合作用系统中，“特殊对”，即叶绿素二聚体，已经证明在一些关键过程中起着重要作用，例如吸收太阳能、有效的电子空穴分离和转移[55–59]。这些二聚体位于光捕获中心(LHCs)和反应中心(RCs)，在空间上以某种模式排列，这使它们能够驱动高效的电荷分离和能量转移[60–62]，其中对称性破缺电荷分离(SB-CS)是有机太阳能电池(OSCs)中激子有效解离的一种很好的解决方案。人们一直在尝试构建各种人工二聚体来模拟和阐明这些特殊二聚体中的物理化学图像，目的是实现高效的人工有机光伏(OPV)器件。在研究的苝酰亚胺(PDI)分子中，由于大的平面结构，它们的单体表现出强烈的π-π堆积趋势，容易形成聚集或微米级结晶，导致 SB-CS 效率低下，电池转换效率低[63,64]。常用的解决方案是通过连接两个或多个相同的单体中心核，形成的扭曲或立体系统有利于通过 SB-CS 进行电荷分离。然而，这些非富勒烯材料的动力学过程极其复杂，并且对结构、环境、中间物种等比较敏感。到目前为止，人们对这些动力学过程的理解还不够。

例如，典型的中间物种，名为准分子，就其在 SB-CS 中的积极作用还是消极作用进行了很多研究。在一些分子组装体中，准分子的形成是不利的，并且是阻碍所需能量或电荷转移过程的陷阱状态[65]。最近报道了新的观点，即准分子并不总是耗散激发能量，相反，它们可以为一些材料中的电荷分离或单线态裂变积极准备[66]。人们认为，在超分子系统中形成的准分子可能是两种或三种物质的混合物，例如局部 Frenkel 激子、离域 Frenkel 激子、CT 态和三线态等[67–69]，成分含量可以随时间或环境而改变[70]。Wasielewski 等人指出，在一些单线态激子裂变过程中观察到的准分子是三种非绝热态的混合物：局部 Frenkel 激子($|^1(S_1S_0)>$)，CT 态($|CT>$)和三重态($|^1(T_1T_0)>$)。并且不同程度的混合可以随着时间的推移而演变，然后准分子通过不同的退相干坍缩到某种状态，例如 SB-CS 或陷阱型状态[71]。在 Kim 的工作中，共面堆叠的 PBI 二聚体的中间的准分子具有 Frenkel 和 CT 特性，其 CT 特性通过取代强的给电子基团得到增强，从而导致 1 ps 内的非常快的 SB-CS[72]。

Qin 课题组最近研究合成了一种 PMI 二聚体衍生物——PMI-2，这是一种通过丁二炔基作为桥连接的二聚体，如图 3-1b 所示[73,74]。通过一个供体 PBDB-T，两个受体 PMI-2 和 ITIC 构建了一种三元有机太阳能电池，通过调整两个受体的比重，优化了活化层的形貌、电荷迁移率、吸光窗口以及吸光能力，最终结果实现了 9.34%的电池转换效率，这对于 PMI 的衍生物在有机太阳能电池的应用是一项巨大的跨越，表明 PMI 也可以作为一种非常有前途的受体材料。

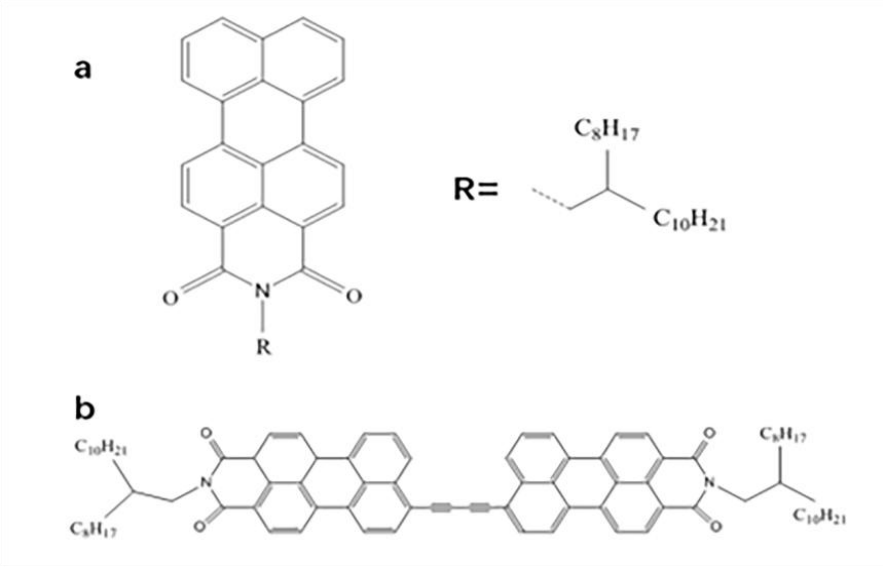

图 3-1 PMI(a)和 PMI-2(b)分子结构图

在我们这项工作中，利用了从紫外到红外的飞秒瞬态吸收(fs-TA)光谱连同稳态光谱和量子计算。通过研究分析，明显地被观察到准分子状态是局部 Frenkel 激发和 CT 的混合物。随后的 SB-CS 过程，即准分子从混合物转变为 CT 主导状态，在低极性溶剂中在约 20 ps 内完成，而这个时间在高极性溶剂中显著缩短。CT 态的寿命也随着溶剂的极性而变化，极性越大，CT 态的寿命越短，这是由于它们的 CT 态能级不同所致。在整个动力学过程中，PMI-2 中形成的准分子作为预备态在 SB-CS 中发挥积极作用，其速率受溶剂环境的调节。

3.2 样品制备

PMI 和 PMI-2 的合成过程之前已经详细讨论过。PMI 分子采用传统的湿法溶液一步法反应由苝二酐制得。由正炔基(n = 2)连接得到化合物 PMI-2。氯仿($CHCl_3$)和二甲基甲酰胺(DMF)被用作光谱和光物理表征的溶剂。对于在室温和常压下的所有稳态光

谱测量，$CHCl_3$ 和 DMF 被用作浓度为 1×10^{-4} mol/L 的溶剂。在 1×10^{-5} mol/L 至 1×10^{-4} mol/L 的 $CHCl_3$ 溶液中对 PMI-2 进行变浓度的稳态光谱(图 3-2)。

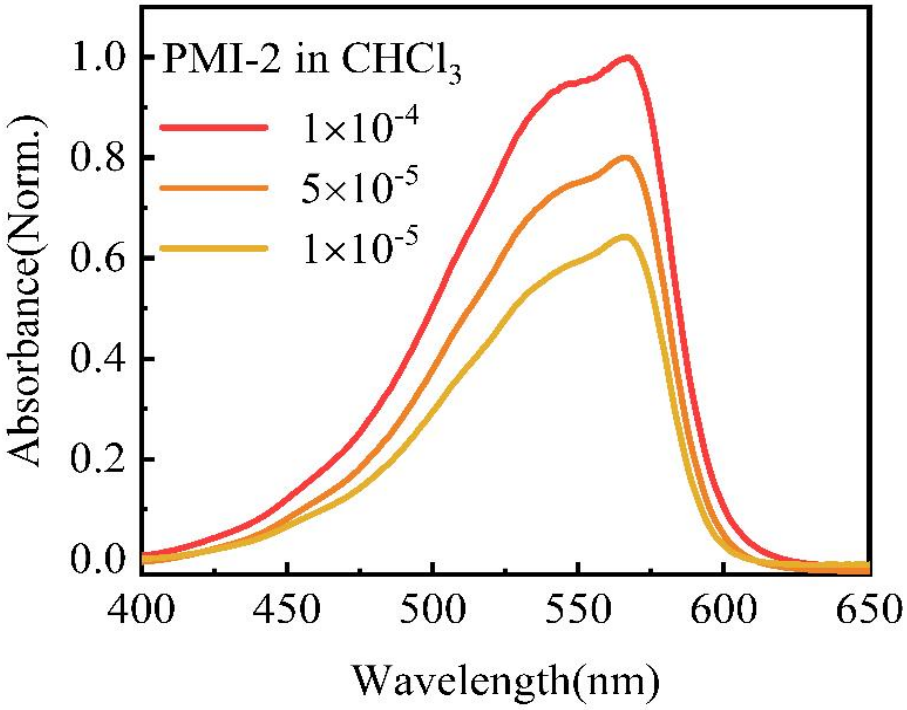

图 3-2 PMI-2 在 $CHCl_3$ 中的变浓度吸收光谱

3.3 研究内容与结果分析

3.3.1 稳态光谱与理论研究

图 3-3a 是 PMI 单体和 PMI-2 二聚体在 $CHCl_3$ ($\varepsilon = 4.81, \eta = 0.57$) 和 DMF ($\varepsilon = 36.7, \eta = 0.92$) 溶液中的实验归一化稳态吸收和发射光谱。在 $CHCl_3$ 中，PMI 的吸收光谱在 400 nm-550 nm 范围内在 510 nm(0-0) 和 485 nm(0-1) 附近有两条明显的谱带。与 PMI 单体相比，在 PMI-2 (582 nm) 的吸收光谱中发现了超过 72 nm 的红移。同时，以 0-0 为中心的电子振动带相对于 0-1 处的强度明显增加，这是 J 型聚集体的典型特征。当浓度大于 1×10^{-5} mol/L 时，这种吸收线型将不再发生变化(图 3-2)，从而表明了我们所研究的动力学过程包含在分子内，排除了分子聚集产生的现象。红移和电子振动峰的变化表明 PMI-2 中两个单元之间存在有效耦合[75,76]。PMI-2 在 $CHCl_3$ 中的荧光相对于单体的红移约为 52 nm，发射区域延伸至超过 750 nm。

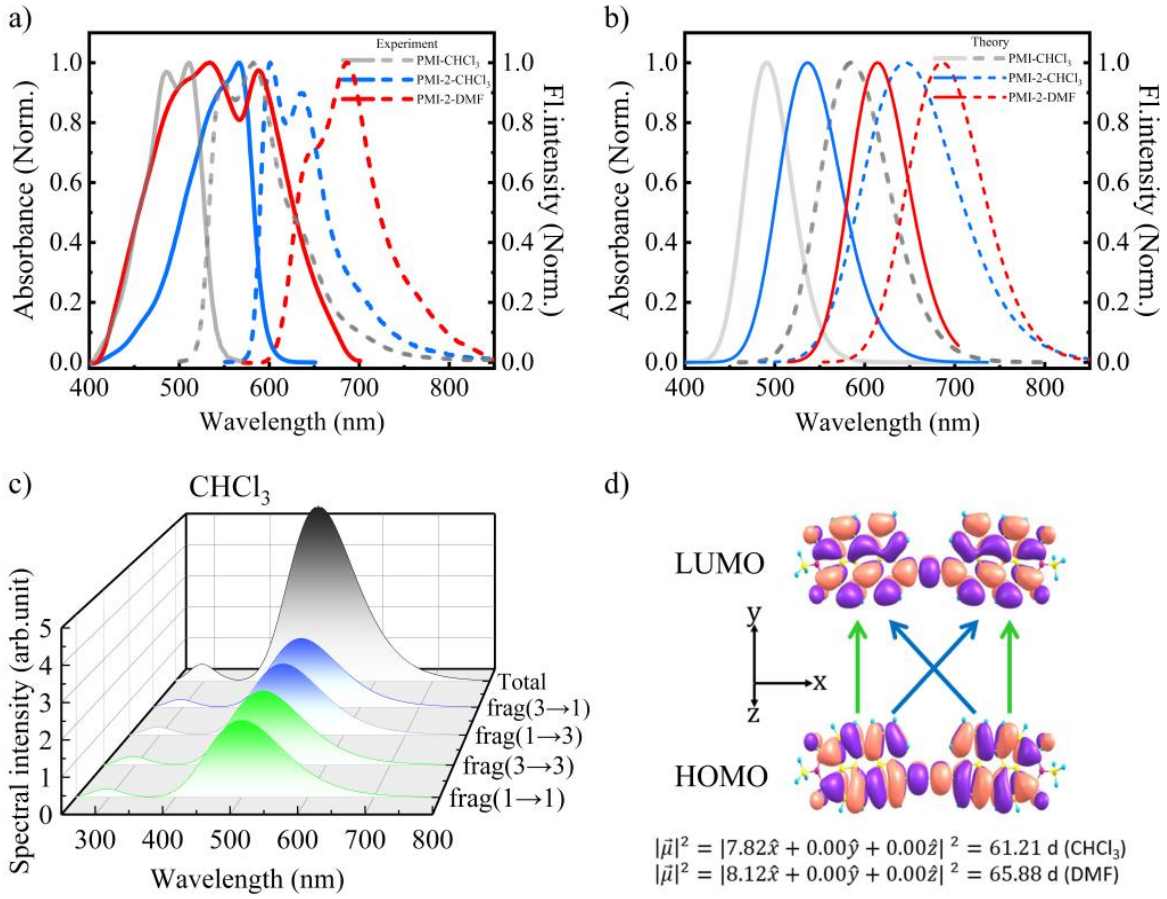

图 3-3 a) PMI-2 在 DMF 和 $CHCl_3$ 中的稳态吸收和发射光谱，参考 PMI 在 $CHCl_3$ 中的稳态吸收和发射光谱；b) 在 DMF 和 $CHCl_3$ 中计算 PMI-2 的吸收和发射光谱，参考 PMI 在 $CHCl_3$ 中的吸收和发射光谱；c) PMI-2 在 $CHCl_3$ 中的计算电荷转移光谱(CTS)；d) PMI-2 在 $CHCl_3$ 中的 HOMO、LUMO 轨道和 PMI-2 在 DMF 和 $CHCl_3$ 中的跃迁偶极矩。

同时，我们通过时间相关单光子计数(TCSPC)测量比较了单体 PMI 在 548 nm 和 582 nm 发射峰的荧光寿命与二聚体 PMI-2 在 730 nm 和 750 nm 发射位置的荧光寿命(图 3-4)。可以看出，PMI-2 在 750 nm 附近表现出比单体发射峰更长的荧光寿命。根据先前的研究，红移、宽发射和长荧光寿命特征表明准分子态的形成[77–79]。与单体相比，PMI-2 在吸收光谱和发射光谱之间具有更好的镜像对称性。这表明 PMI-2 的几何结构和受激稳定结构的骨架更坚固，差异更小[80]。与 $CHCl_3$ 相比，PMI-2 在 DMF 中的吸收略有红移且更宽，具有 588 nm、533 nm 峰和 500 nm 肩峰。DMF 中的荧光进一步加宽，相对于 $CHCl_3$ 中的荧光有较大的红移，其最红边缘达到 820 nm，也表明准分子的形成。

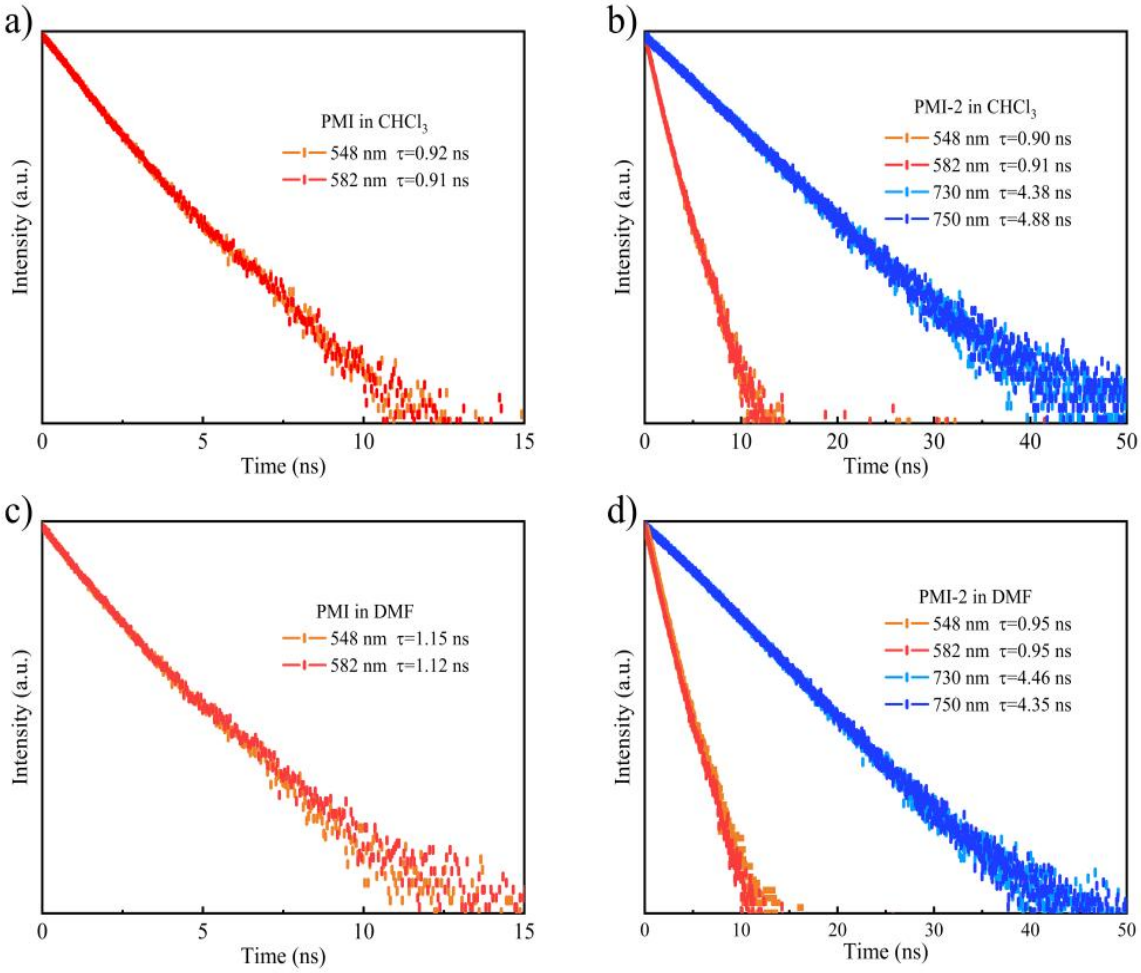

图 3-4 $CHCL_3$ 溶液中 a) PMI 和 b) PMI-2、DMF 溶液中 c) PMI 和 d) PMI-2 在 506 nm 激发波长下不同发射波长位置的荧光寿命

密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TDDFT)能够用于分析和理解 PMI-2 的激发态。前沿轨道、最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)(图 3-3d)表明 PMI-2 的 S0 → S1 中典型的π-π* 跃迁，类似于 PDI 或 PBI 二聚体[81,82]。HOMO 和 LUMO 在单体和丁二炔连接体上的高度离域化意味着单元之间的有效电子耦合，并且导致相对于单体的光谱红移。PMI-2 的稳定结构是平面和刚性的，基态和激发态两个单元之间的最大扭转角在两种溶剂中均小于 ~ 3°。具有非平衡溶剂化校正的 TDDFT 很好地再现了实验的吸收/发射光谱模式(图 3-3b)。计算结果表明，DMF 中的吸收/发射光谱相对于 $CHCl_3$ 中的吸收/发射光谱略有红移，这主要是由于高极性溶剂中更强的分子内转移。前者具有更大的偶极矩矢量(图 3-3d)和电子空穴距离。为了进一步了解 PMI-2 吸收光谱的固有特性，进行了基于碎片间电荷转移(IFCT)分析的电荷转移光谱(Charge-transfer spectrum，CTS)，它可以评估片段内电子激发和片段间电子转移对系统吸收光谱的贡献，方法如下。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/568063115143007024