

卟啉酞菁二元分子光谱及激发态弛豫的非简并四波混频研究*

窦 恺 张继森 徐叙璋

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

提 要

通过对卟啉酞菁二元分子 TTPP-O-Pc 和 TTPP-O(CH₂)₅-O-Pc 的发射光谱和激发光谱的系统研究,证实了(tetratolylphenyl porphyrin)TTPP 到 Pc 的能量转移,区分了后一种材料中发射光谱的两组谱带的来源. 利用非简并四波混频(NDFWM)方法研究了二元分子激发态弛豫过程,获得了这两种材料的激发态弛豫时间分别为 3.6 ps 和 4 ps,以及电荷弛豫时间分别为 18.5 ps 和 82 ps.

关键词 激发态,电荷弛豫,非简并四波混频.

1 引 言

四甲基苯基卟啉(TTPP)和酞菁(Pc)是构成有机光电转换材料的重要有机分子^[1,2]. 以共价键相联的卟啉和酞菁形成的二元分子化合物,因具有较宽的吸收光谱范围而作为一类高效有机光电转换材料得到了广泛研究^[3~5]. 以往的研究中,仅利用 ps 量级的瞬态吸收光谱技术观测了卟啉酞菁二元分子激发态和电荷转移态的吸收^[5],估计了电荷弛豫时间的数量级,这是影响光电转换效率的重要参数.

从 TTPP 和 Pc 以及它们合成的二元分子的发光特性对比研究,特别是电子激发和电子转移过程的研究中,不但能够揭示影响光电转换效率的主要因素,而且还有助于阐明其微观机理. 本文系统研究了 TTPP 和 Pc 及二元分子 TTPP-O-Pc 和 TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc 的发射光谱和激发光谱以及选择激发发射光谱,证实了二元分子中 TTPP 到 Pc 的能量传递,第一次利用非简并四波混频(NDFWM)技术研究了二元分子中激发态弛豫和电荷弛豫过程,获得了 ps 量级的弛豫时间.

2 理论和模型

2.1 理 论

非简并四波混频(NDFWM)研究介质的非线性响应过程或激发态弛豫过程可以由运动光栅特性说明. 两入射光场表示为

$$E_j(\mathbf{r}, t) = (1/2)\{A_j \exp[\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t] + C \cdot C\},$$

其中 $j = 1$ 和 2 , 其光强为 I_1 和 I_2 , 以交角 θ 作用于介质而形成调制光强,

收稿日期:1992年4月6日;收到修改稿日期:1992年9月14日

* 国家自然科学基金资助项目。

$$I(\mathbf{r}, t) = I_1 + I_2 + \Delta I \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Delta\omega t)] + C \cdot C.$$

式中 $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$, $\mathbf{q} = \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2$, $\Delta I = (1/2)nc\epsilon_0 A_1 \cdot A_2^*$.

n 为介质线性折射率, c 为真空光速, ϵ_0 为真空介电常数.

两束光相干后所形成的振荡光强项是

$$\Delta I(\mathbf{r}, t) = \Delta I \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Delta\omega t)]$$

它代表了波矢为 \mathbf{q} , 频率为 $\Delta\omega$ 的行波, 波速表示成

$$|\mathbf{v}| = \Delta\omega / |\mathbf{q}|$$

此行波使介质在时间和空间上受到调制, 从而形成瞬态光栅, 光栅矢量为 \mathbf{q} , 其运动速度为 \mathbf{v} . 这种调制可以使介质折射率变化形成折射率光栅, 或使介质激发态布居受到调制而产生布居光栅. 对后者而言, 激光诱导动态光栅的时间特性与被激发的介质中原子分子激发态弛豫相对应.

实验中所测量的时间响应 $Q(t)$ 应是调制光强 $\Delta I(\mathbf{r}, t)$ 及介质对调制光强的时间响应函数 $f(t)$ 的卷积,

$$Q(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t') \Delta I(\mathbf{r}, t - t') dt'$$

利用已知的 $\Delta I(\mathbf{r}, t)$ 则有

$$Q(t) \propto \exp[i\Delta\omega t] \cdot F(\Delta\omega).$$

其中

$$F(\Delta\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t') \exp[-i\Delta\omega t'] dt'$$

称为介质对运动光栅的频率响应函数. 运动光栅的衍射效率 η 正比于 $F(\Delta\omega)$, 衍射光强 I_s 正比于 $|F(\Delta\omega)|^2$. 因此, 寻求介质的频率响应函数 $F(\Delta\omega)$ 成为研究介质响应及激发态弛豫的关键问题.

2.2 模 型

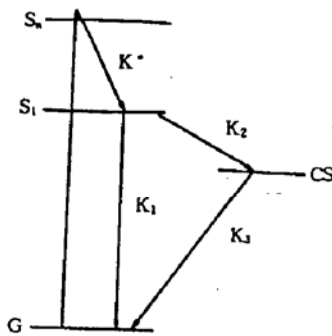


Fig. 1 Energy diagram for binary molecules

卟啉酞菁二元系统的激发态及其相关的电荷弛豫过程由图 1 所示的简化动力学模型描述. G, S_1 及 CS 分别代表基态、第 n 激发态和电荷转移态. K^*, K_1, K_2 和 K_3 分别是 S_2 至 S_1 态, S_1 态至 G 态, S_1 至 CS 态的去活化几率. 当分子处于激发态 S_2 时, 将快速弛豫到 S_1 态, 即 $K^* \gg K_1, K_2, K_3$, 因此在动力学分析中略去 K^* 而主要考虑 S_1 和 CS 及 G 三能级系统. S_1 态电子既可以向基态弛豫, 又可以发生电荷转移而处于 CS 态.

求解所建立的动力学模型的布居的速率方程, 得到 S_1 态布居数 N 为

$$N(\mathbf{r}, t) \propto \frac{\exp[i(\Delta\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]}{1 + i\Delta\omega \cdot \tau_1 (1 + i\Delta\omega \cdot \tau_2)}$$

其中 $\tau_1 = 1/K_1, \tau_2 = 1/K_2$. 频率响应函数为^[6]

$$F(\Delta\omega) = \frac{A\tau_1}{1 + i\Delta\omega \cdot \tau_1} + \frac{(1 - A)\tau_2}{1 + i\Delta\omega \cdot \tau_2}$$

式中 A 是常数. 利用上述理论函数对实验曲线拟合而获得激发态弛豫时间 $\tau = \tau_1 \cdot \tau_2 / (\tau_1 + \tau_2)$ 及电荷转移时间 τ_2 .

3 实验、结果和讨论

3.1 实验

发射光谱和激发光谱的测量仪器为 F4000 荧光光度计. 所研究的有机分子为卟啉(TTPP)和酞菁(Pc)单元分子及其二元分子 TTPP-O-Pc 和 TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc, 溶于二甲基酰胺(N-dimethyl formamide)中, 浓度为 3×10^{-5} M. 通过二元分子与单元分子的光谱对比以及不同链长的二元分子的光谱测量, 分析二元分子中 TTPP 与 Pc 的相互作用及其链长对其相互作用的影响.

非简并四波混频(NDFWM)实验配置如图 2 所示. 来自 Nd:YAG 脉冲激光器的 1.06 μm 的二倍频 532 nm 光束, 由一分束器分成两束光分别泵浦染料激光器. 其中较强的一束染料激光进一步被分成强度相等而相向传播的前向和后向泵浦光, 而另一台染料激光器输出的较弱的光束作为探测光. 探测光与泵浦光之间夹角为 5°. 信号光是探测光的共轭反射光, 取出信号光送入 Spex1403 双光栅光谱仪检光, 经 Boxcar 取样积分器放大后存入微机. 所有实验在室温下进行.

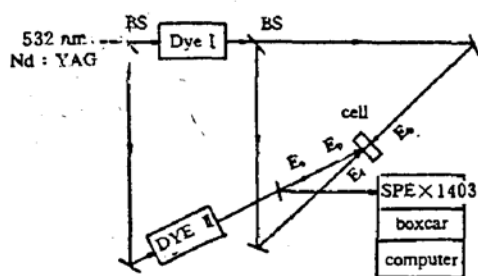


Fig. 2 Experimental set-up for NDFWM

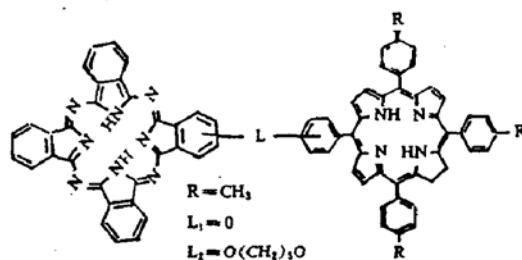


Fig. 3 Molecular structures of binary molecules

3.2 结果和讨论

卟啉酞菁二元分子材料的化学结构如图 3 所示, 两种二元分子化合物是由中科院感光化学所合成和提供的^[2]. 样品在强光下具有良好的稳定性.

3.2.1 TTPP-O-Pc 光谱特征

在图 4 中给出了 Pc, TTPP 和 TTPP-O-Pc 的激发光谱. Pc 的激发光谱由两个带组成, λ_{max} 分别位于 350 nm 和 660 nm. 而 TTPP 在可见光区的激发光谱则由四组谱带构成, 峰值 λ_{max} 分别是 420 nm, 520 nm, 550 nm 和 590 nm. 然而, 在二元分子 TTPP-O-Pc 监测 Pc 的发光激发光谱中, 除了 Pc 的特征激发带 350 nm 和 660 nm 外, 还出现了另外几组谱带, 实验发现这些谱带的 λ_{max} 恰好与 TTPP 的特征激发谱带相对应. 这表明在二元分子中只要激发 TTPP 就可以获得 Pc 的发光, 亦即存在着 TTPP 到 Pc 的能量转移.

选择激发发射光谱实验能够进一步证明二元分子中的能量传递. 从图 4 的激发光谱看到 520 nm 或 550 nm 是 TTPP 的特征激发带, 因此可以有效地激发 TTPP, 而较难激发 Pc 发光. 但是当选用 520 nm 和 550 nm 激发 TTP-O-Pc 时, 观察到了较强的 Pc 发射(如图 5 所示, Pc 发射峰 690 nm), 这意味着发生了 TTPP 向 Pc 的能量传递. 后面将深入研究这种电荷转移引起的能量转移过程.

3.2.2 TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc 光谱研究

二元分子 TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc 与 TTPP-O-Pc 相比, 发射光谱明显不同(如图 6 所示), 它的两个发射谱带为 655 nm 和 716 nm. 以往的研究中认为 TTPP 与 Pc 间链长由 -O- 增加到

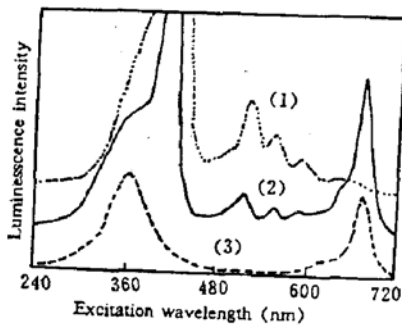


Fig. 4 Excitation spectra for Pc, TTPP and TTPP-O-Pc

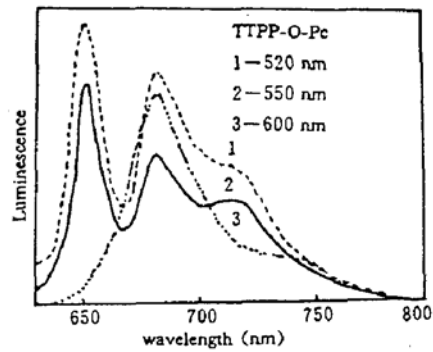


Fig. 5 Luminescence spectra of TTPP-O-Pc under selective excitation of TTPP and Pc

-O-(CH₂)₅-O-时,它们之间可能已无相互作用,因而认为这两组谱带只与 TTPP 有关. 本文将证明 716 nm 发射带来自 Pc.

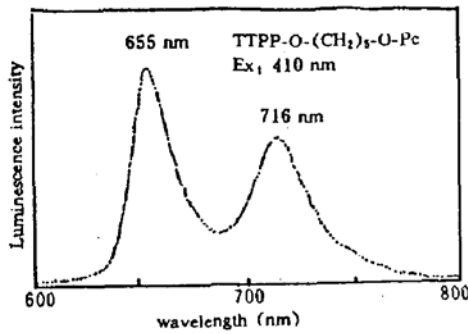


Fig. 6 Luminescence spectra of TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc

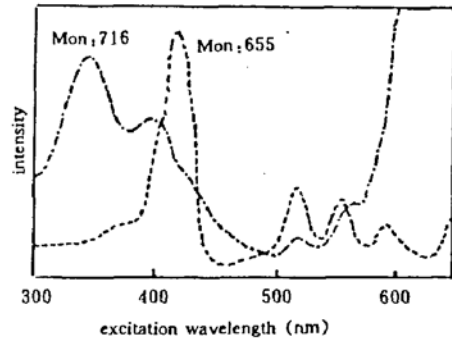


Fig. 7 Excitation spectra for TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc

分别做这两个发射带(655 和 716 nm)的激发光谱,不仅能鉴别二者是否属于同一发光中心,还可以证明 TTPP 和 Pc 间能量转移. 图 7 是监测这两组峰的激发光谱,其结构是完全不同的,655 nm 的激发光谱与 TTPP 相同,而 716 nm 则与 Pc 的激发光谱相似. 因此断言,655 nm 是 TTPP 的发射,而 716 nm 属于 Pc 的跃迁. 注意到监测 Pc (716 nm)的激发光谱中含有 TTPP 的特征激发带成分,从而说明激发 TTPP 可以观察到 Pc 的发光. 激发 TTPP 的特征激发带(如图 8 所示)更直观地证明了二元分子中 TTPP 到 Pc 的能量转移.

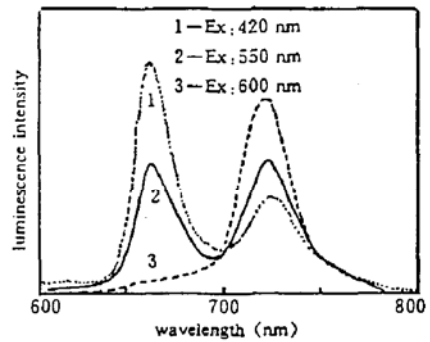


Fig. 8 Emission spectra of TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc under selective excitation of TTPP and Pc

3. 2. 3 电荷弛豫时间测量

实验中利用理论函数对信号温度的频率分布 $I_s(\Delta\omega) \sim \Delta\omega$ 实验曲线进行拟合,从中获得激发态弛豫或电荷弛豫时间. 令频率响应函数 $F(\Delta\omega)$

$$F(\Delta\omega) = R(\Delta\omega) + iI(\Delta\omega).$$

所测信号强度

$$I_s(\Delta\omega) \propto |F(\Delta\omega)|^2 = R^2(\Delta\omega) + I^2(\Delta\omega)$$

实验测量中信号受到非共振极化因素,以及激光频率改变 $\Delta\omega$ 而引起的吸收截面变化等因素的影响,信号光强的拟合函数取为 $S(\Delta\omega)$, 即有

$$S(\Delta\omega) = [R(\Delta\omega) + C_1]^2 + [I(\Delta\omega) + C_2]^2$$

C_1 和 C_2 是考虑了上述因素的修正常数.

NDFWM 信号强度与频移的实验曲线及理论拟合曲线如图 9 所示, a 是实验曲线, b 是拟合曲线(实线), 结果表明理论曲线与实验值是符合的. 拟合数值结果列于表 1 中. 其中修正参数 C_1 和 C_2 都很小, 这表明实验中其它非线性光学作用产生的背景光较弱, 因此对信号的影响较小. τ_2 是激发单重态电荷弛豫时间, 从表中看到随着二元分子链长增加, τ_2 明显增大. 激发态弛豫时间为 τ , 对于两种二元分子材料分别为 3.6 ps 和 4 ps, 这正与文献[7]所报道的 TTPP-O-Pc 的其它方法得到的结果是一致的.

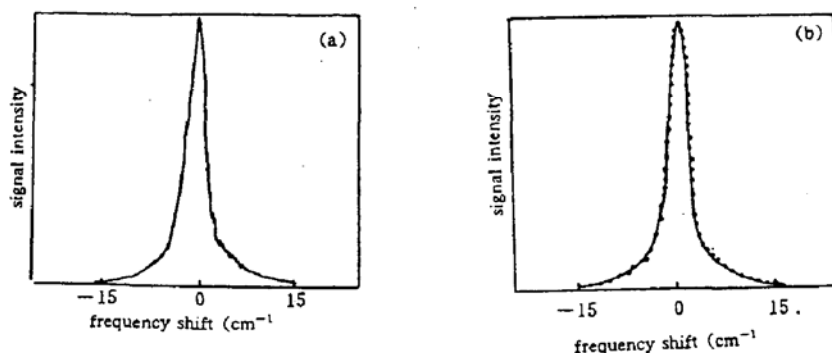


Fig. 9 Frequency response relationship of NDFWM in TTPP-O-Pc

Table 1 Results of theoretical fitting experiment of NDFWM
TTPP-O-Pc and TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc

samples	fitting values					
	τ (ps)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	C_1	C_2	A
TTPP-O-Pc	3.6	4.5	18.5	0.024	0.016	0.84
TTPP-O-(CH ₂) ₅ -O-Pc	4	4.2	82	0.032	0.02	0.88

作者对许慧君教授、周庆复教授、刘继祥和田宏键为本项研究提供样品表示感谢, 并对费浩生教授所给予的鼓励及有益讨论致以衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] N. Mataga, H. Yao, T. Okada *et al.*, Picosecond dynamics of intramolecular electron and energy transfer in porphyrin dimer model compounds. *Chem. Phys.*, 1989, **131**(23): 473~480
- [2] J. X. Liu, Q. Yu, Q. F. Zhou *et al.*, Photoinduced electron transfer in a zinc phthalocyanine-viologen linked system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, **3**: 260~261
- [3] T. H. Tran-Thi, C. Desforge, C. Thiec *et al.*, Singlet-singlet and triplet-triplet intramolecular transfer processes in a covalently linked porphyrin-phthalocyanine heterodimer. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(4): 1226~1233
- [4] A. Osuka, K. Maruyama, I. Yamazaki *et al.*, Singlet excitation energy transfer in conformationally restricted zinc-free-base hybrid diporphyrins. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **165**(5): 392~396
- [5] N. Mataga, S. Nishikawa, T. Asaki *et al.*, Femtosecond-picosecond laser photolysis studies on the photoinduced charge separation and charge recombination of a produced ion pair state of some typical intramolecular exciplex compounds in alkanenitrile solvents. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(4): 1443~1447

- [6] 费浩生,陈肖慧,韩力等, 用激光频域技术测量卟啉激发态弛豫时间. *物理学报*, 1991, **40**(1): 43~48
- [7] U. Rempel, B. Maltzan, C. Borczykowski, Competition between energy transfer and charge separation in covalently linked quinone-porphyrin dimers on a picosecond timescale. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **169**(4): 347~354

Investigation on luminescence and excited state relaxation in binary molecules by NDFWM

DOU Kai ZHANG Jisen XU Xurong

(*Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021*)

(Received 6 April 1992; revised 14 September 1992)

Abstract

The confirmation of energy transfer from TTPP to Pc in binary molecules of TTPP-O-Pc and TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc has been made by studying the luminescence and excitation spectra, and the two emission bands in the latter were distinguished. The nondegenerate four-wave mixing (NDFWM) was employed to investigate the relaxation processes of excited states (τ_1) and charge transfer (τ_2). The relaxation times of τ_1 and τ_2 were, for the first time, obtained to be 4.5 ps and 18.5 ps for TTPP-O-Pc, and 4.2 ps and 82 ps for TTPP-O-(CH₂)₅-O-Pc.

Key words nondegenerate four-wave mixing (NDFWM), excited state, charge relaxation.