

文章编号: 0253-2239(2010)08-2350-05

4 种钌配合物室温和低温条件下发光机理的比较研究

倪泉丰¹ 陈禹² 沈涵¹ 巢晖^{1,2} 王惠¹ 计亮年^{1,2}

(¹ 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东, 广州 510275)

(² 中山大学化学与化工学院, 广东, 广州 510275)

摘要 以 4 种钌配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{PIP}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{DMNP}]^{2+}$ 为研究对象, 采用时间分辨的光谱技术分别测量了这 4 种钌配合物在室温和低温情况下的稳态发光光谱及瞬态发光动力学过程。结果表明, 4 种样品在低温条件下的发光强度较之室温条件均有所增强, 光谱形状有明显变化, 瞬态发光寿命也均有延长。分析表明, 4 种钌配合样品在低温条件下从液态介质固化为刚性介质, 电子转移情况发生变化, 导致低温发光的光谱形状与室温光谱明显不同。同时速度常数穿越系数 k_{is} 减小, 分子振动和热运动降低, 从而提高了磷光量子产率, 使得发光增强, 寿命也相应延长。

关键词 激光光学; 瞬态发光动力学; 时间分辨光谱技术; 钌配合物

中图分类号 O43 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103008.2350

Comparative Study on Luminescence Mechanism in 4 Kinds of Ruthenium Complexes at Room and Low Temperature

Ni Quanfeng¹ Chen Yu² Shen Han¹ Cao Hui^{1,2} Wang Hui¹ Ji Liangnian^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China
² Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China)

Abstract Steady-state luminescence spectra and transient luminescence dynamics process of 4 kinds of ruthenium complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{PIP}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{DMNP}]^{2+}$ are studied by using time-resolved luminescence spectroscopy. The results indicate that the luminescence intensity is enhanced, the shapes of the spectra are largely changed and the transient luminescence lifetime is prolonged when ruthenium complexes are in low temperature conditions comparing with room temperature. The solvent medium transforms from a fluid to a rigid glass when at 77 K. The electron transfer process in a rigid medium is quite different from that in a fluid media, which results in large changes in the shape of the spectra. The probability of intersystem crossing and amplitude of molecular vibration and thermal motion are all reduced at 77 K comparing with room temperature. Therefore, the phosphorescent quantum yield is highly raised, which leads to enhancement of luminescence and prolongation of lifetimes.

Key words laser optics; transient luminescence dynamics; time-resolved spectroscopy; ruthenium complexes complex

1 引言

过渡金属多吡啶类配合物, 特别是钌多吡啶配

合物具有良好的平面刚性、丰富的光化学^[1]和光物理^[2]特性, 成为生物、化学、物理等多学科交叉研究

收稿日期: 2009-10-21; 收到修改稿日期: 2009-11-20

基金项目: 国家 973 计划(NO. 2007CB815306)、中山大学光电材料与技术国家重点实验室开放课题和广东省基金团队项目(9351027501000003)资助课题。

作者简介: 倪泉丰(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事生物分子中超快过程方面的研究。E-mail: seaking4211@126.com

导师简介: 王惠(1962—), 女, 副教授, 主要从事有机和生物光电材料的超快过程和器件等方面的研究。

E-mail: stsw@mail.sysu.edu.cn

领域中十分活跃的前沿课题^[3~10]。研究钌配合物的发光特性可以探索其能级结构及能量弛豫机理,是其在生物、化学、物理等领域应用的基础。而目前为止,大部分的研究都着重于钌配合物样品的制备以及钌配合物在室温下与物质(如 DNA)相互作用时发光性能的测量^[11~13],国内关于钌配合物在低温条件下光致发光特性的研究尚处于起步阶段。

本文以最近合成的 4 种钌配合物为研究对象,采用时间分辨的光谱技术测量了这 4 种钌配合物在室温和低温条件下的稳态发光光谱及瞬态发光弛豫过程,研究了 4 种配合物在两种不同温度条件下发光强度和瞬态发光衰减时间常数变化的微观机理。结果表明,钌配合物在室温和低温条件下的发光均

为磷光过程。在低温条件下,由于样品从液态转为固态,电子转移机理发生变化,导致其发光光谱与室温光谱不同。并且,由于系间窜越几率减少,分子振动和热运动降低,发光效率明显提高,发光寿命也相应延长。

2 实验条件

实验样品由中山大学化学系提供,样品合成已有报道^[10],分子式如图 1(a)~(d)所示。(a)和(b)差别在于一个主配体。(d)相对于(c),在主配体 PIP 上引入了 N-二甲基。实验中所用样品为溶液,溶剂为无水甲醇和无水乙醇的体积比为 4:1 的混合液,配合物的摩尔浓度为 10^{-4} mol/L。

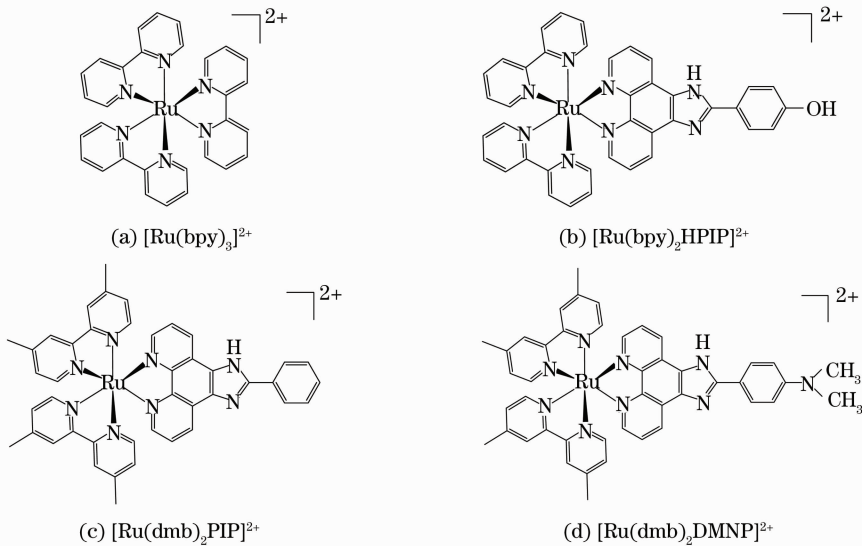


图 1 4 种钌配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of 4 ruthenium complexes

吸收光谱由日本岛津 UV-3150 紫外可见分光光度计测量。样品的发光光谱和瞬态弛豫过程的测量光路如图 2 所示。

实验利用一束皮秒脉冲激光激发待测样品,然后检测其发光强度随时间和波长的变化过程。实验光源是一台 Nd:YAG 激光器(PL2143),其发出的激光经光

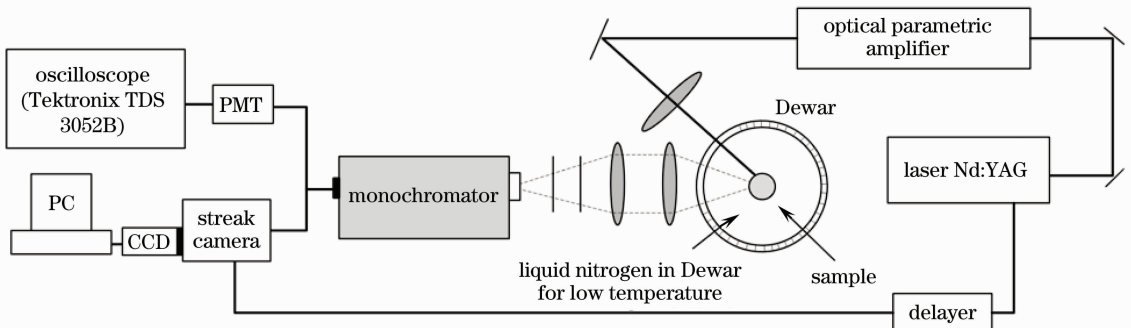


图 2 实验光路图

Fig. 2 Optical pathway diagram of the experiment

参变放大器(OPA PG401SH/DFG2-10)变成波长为465 nm(对应钌配合物的吸收峰)的激光脉冲,其重复频率为10 Hz,脉宽为22 ps,单脉冲能量为160 μ J。样品发光经大口径透镜收集后进入单色仪。稳态发光通过条纹相机(HammatsuC6860)和CCD(C4742-95)记录,瞬态发光的实验数据通过光电倍增管(PMT)和示波器(Tektronix TDS 2024B)记录。系统的仪器时间响应函数半峰全宽约为18 ns。实验分别测量了室温和低温条件下4种钌配合物的发光光谱和发光衰减曲线。其中低温条件通过将样品池浸泡在盛有液氮的带透明窗柱瓦瓶中获得,温度为77 K。

3 结果与分析

3.1 吸收光谱

4种样品的吸收光谱如图3所示。钌配合物在465 nm附近存在较宽的吸收峰对应于金属(钌) \rightarrow 配体($d\pi\rightarrow\pi^*$)电荷转移(MLCT),285 nm和335 nm附近出现的吸收峰,均为配体中的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁^[14-17]。

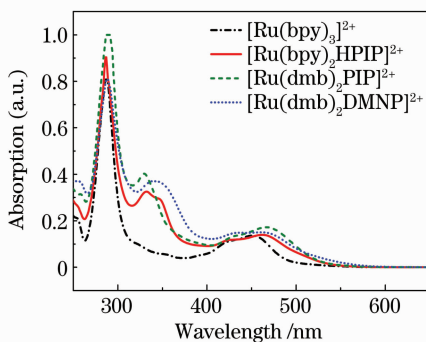


图3 4种钌配合物样品的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of 4 ruthenium complexes

3.2 稳态发光光谱

样品在室温和低温条件下的稳态发光光谱如

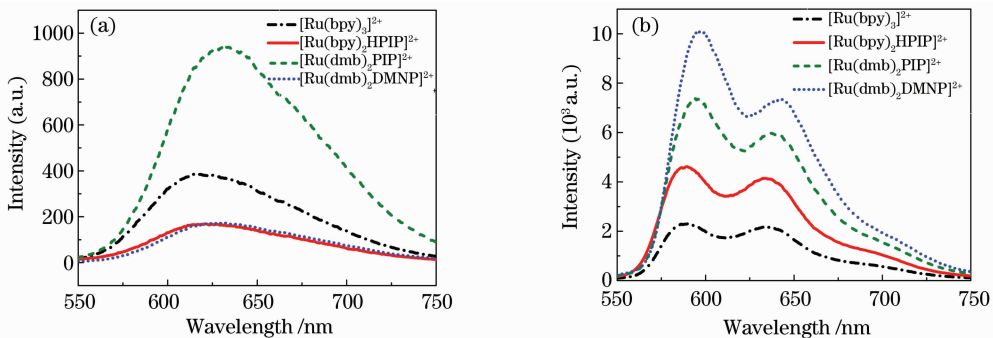


图4 4种钌配合物在室温(a)和低温(b)条件下的稳态发光光谱

Fig. 4 Steady-state luminescence spectra of 4 ruthenium complexes at room temperature (a) and low temperature (b)

图4所示。各样品在两种不同温度条件下发光的峰值波长如表1所示。

表1 4种钌配合物在室温和低温条件下的发光峰值波长分布

Table 1 Peak luminous wavelength of 4 ruthenium complexes at room temperature and low temperature

Sample	Peak luminous wavelength at room temperature	Peak luminous wavelength at low temperature	
	λ_0 /nm	λ_1 /nm	λ_2 /nm
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	618	588	635
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$	622	588	635
$[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{PIP}]^{2+}$	630	594	638
$[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{DMNP}]^{2+}$	628	596	641

在室温条件下,样品均只有一个发光峰,峰值波长分布在618~628 nm之间,低温条件下,各样品出现两个明显的发光峰,其峰值波长均分别居于室温发光峰值波长的两侧,峰值波长分布于588~641 nm。在低温条件下,可以将样品视为刚性介质,分子无法进行偶极再取向,使得动力学过程发生变化^[18,19],从而导致其光致发光电子转移过程与室温时液态样品中的电子转移过程不同。因此,低温条件下测得的发光光谱形状与室温条件下的发光光谱有明显不同。

在发光强度方面,4种样品在低温条件下的发光强度较之室温条件均有明显增强。在室温条件下,样品 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{PIP}]^{2+}$ 的发光分别比 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 和 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{DMNP}]^{2+}$ 强,而低温条件下的发光强度情况恰恰相反。这种现象可能是由于各样品主配体和辅助配体引入的基团不同所致,详细作用机理有待进一步研究。

3.3 瞬态发光动力学过程

由于实验中示波器所探测的瞬态发光弛豫过程 $F_m(t)$ 包含了真实的发光衰减函数 $F(t)$ 和仪器响应函数 $E(t)$, 如(1) 式所示,

$$F_m(t) = \int E(t) * F(t-t') dt', \quad (1)$$

式中 $E(t)$ 为仪器对激发脉冲的时间响应函数; $F(t-t')$ 为样品真实的瞬态发光时间函数; $F_m(t)$ 为实验探测到的瞬态发光时间函数, $*$ 为卷积。

本文采用 Monte-Carlo 方法对最佳解进行搜索, 实现解卷积处理, 得到真实的发光衰减结果 $F(t)$, 并按(2) 式所示的单指数规律对瞬态发光衰减曲线作非线性最小平方拟合。计算得到 4 种样品在室温和低温条件下的瞬态发光衰减时间常数 τ_0 , τ_1 , τ_2 , 如表 2 所示。

$$F(t) = \sum f_i \exp(-t_i/\tau_i), \quad (2)$$

表 2 4 种钌配合物在室温和低温条件下的瞬态发光衰减时间常数

Table 2 Time constant of transient luminescence decay of 4 ruthenium complexes at room temperature and low temperature

Sample	Time constant		
	τ_0/ns	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	226	5.30	5.64
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$	254	5.61	5.78
$[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{PIP}]^{2+}$	165	5.93	5.61
$[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{DMNP}]^{2+}$	163	6.68	6.07

室温条件下的瞬态发光寿命均为百纳秒量级, 而低温条件下的瞬态发光寿命均为微秒量级。根据以往的研究, 钌配合物被激发后会迅速形成电荷转移三重态($^3\text{MLCT}$)^[20]。由单重态直接跃迁产生的荧光量子产率很低, 很难被直接探测到, 而且荧光寿命很短, 一般在百飞秒量级^[20]。电荷转移三重态($^3\text{MLCT}$)相对稳定, 由三重态跃迁到基态所产生的磷光量子产率较高, 寿命较长, 室温条件下一一般为几百纳秒, 低温条件下一一般为几微秒^[21~23]。由此可见, 实验中在室温和低温条件下所测得钌配合物的发光为由三重态跃迁到基态所产生的磷光。

钌配合物磷光过程的能级示意图如图 5 所示。以 k_f 表示荧光发射速率常数, k_{ic} 和 k_{st} 分别表示内转换与系间窜越速率常数。对一般有机物而言, $k_{st} \gg k_{ic} + k_f$ ^[24], 故磷光量子产率可表示为 $\phi_p = k_p/(k_p + k_{ts})$, 其中 k_p 和 k_{ts} 分别是 $^3\text{MLCT}$ 态发射磷光和向 S_0 态系间窜越的速率常数。有机物的 k_f 和 k_p 一般不受温度的影响, 但 k_{ic} , k_{st} , k_{ts} 会随温度而变

化。一般来说, 温度降低, 三者的值变小^[24]。由磷光量子产率表达式可以看出, 当温度降低时, ϕ_p 增大。另外, 在液氮环境中, 样品转变为固态, 因此分子振动和热运动显著降低, 分子与溶剂的碰撞淬灭机会也随之减小, 不利于分子以振动释放的方式失活, 有利于提高其以辐射跃迁的形式失活, 也提高了磷光的量子产率。因此, 在低温条件下, 样品发光明显增强, 发光寿命也相应延长。

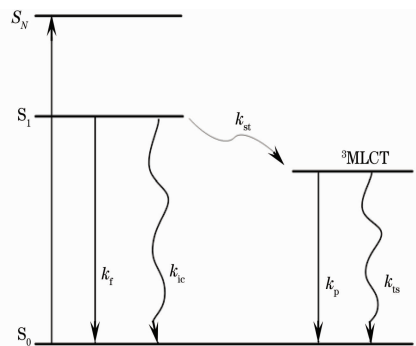


图 5 钌配合物能级结构示意图

Fig. 5 Energy-level structure of ruthenium complexes

4 结 论

采用时间分辨光谱技术, 测量了 4 种钌配合物: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{PIP}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\text{DMNP}]^{2+}$ 在室温和低温条件下的稳态和瞬态的发光性能。探索和比较了钌配合物在室温和低温条件下的发光过程。结果表明: 钌配合物在室温和低温条件下的发光均为磷光过程, 低温时发光强度明显增强, 光谱形状亦发生明显变化。室温时样品发光寿命为 163~254 ns, 低温时发光寿命为 5~7 μs 。主要因为低温条件下样品发生固化, 能级结构和电荷转移过程不同于室温, 通过进一步的对钌配合物在室温和低温条件下发光性能的比较研究, 可以更好地分析和掌握钌配合物的能级结构和发光机理, 有助于为其在生物、化学、物理等领域的应用创造有利条件。

参 考 文 献

- 1 Wang Wei. Electrochemiluminescence mechanism and application in analytical chemistry of Tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II)[J]. *Tianjin Pharmacy*, 2006, **18**(1): 53~56
王卫. 三-(2,2'-联吡啶)钌(II)电致化学发光机理及在分析化学领域中的应用[J]. *天津药学*, 2006, **18**(1): 53~56
- 2 Peng Yanli, Shi Shikao, Ye Jianping. Assemblies of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) into zirconium phosphate layered materials and their photophysical properties[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, **66**(8): 937~942
彭艳丽, 石士考, 叶建平. 三(2,2'-联吡啶)钌(II)在磷酸铝层状物中的组装及光物理性质[J]. *化学学报*, 2008, **66**(8):

- 937~942
- 3 Huang Xiaomei, Liu Yunjun, He Lixin *et al.*. Synthesis and DNA-binding studies of ruthenium(II) complex[J]. *J. Guangdong College of Pharmacy*, 2008, **24**(2): 148~150
黄晓媚, 刘云军, 何丽新等. 钌(II)配合物合成及其与 DNA 键合方式研究[J]. 广东药学院学报, 2008, **24**(2): 148~150
- 4 Zhu Weiling, Liu Xuewen, Wang Hui *et al.*. Study of transient optical properties in 3 kinds of [DNA and Ru] complexes[J]. *Science in China*, 2007, **37**(6): 777~782
朱伟玲, 刘学文, 王 惠等. 3 种钌配合物与 DNA 相互作用的瞬态发光特性研究[J]. 中国科学, 2007, **37**(6): 777~782
- 5 E. J. C. Olson, D. Hu, A. Hormann *et al.*. First observation of the key intermediate in the "light-switch" mechanism of [Ru(phen)2dppz]2+[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(47): 11458~11467
- 6 A. E. Friedman, J. C. Chambron, J. P. Sauvage *et al.*. A molecular light switch for DNA: Ru(bpy)2(dppz)2+[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**(12): 4960~4962
- 7 Hao Qiang, Duan Zhiming, Han Meijiao *et al.*. A novel Ru(II) complex based DNA molecular light switch[J]. *Chemical J. Chinese Universities*, 2006, **27**(7): 1217~1219
郝 强, 段智明, 韩美娇等. 新型 DNA 分子光开关钌(II)配合物的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, **27**(7): 1217~1219
- 8 Jiang Hui, Li Hongxiang, Yang Xianjin *et al.*. Test method of electrical properties in DNA and the research progress of DNA-based molecular device[J]. *Progress in Natural Science*, 2005, **15**(7): 769~775
姜 辉, 李洪祥, 杨贤金等. DNA 电性能测定方法以及 DNA 分子器件的研究进展[J]. 自然科学进展, 2005, **15**(7): 769~775
- 9 Chen Xiaodong, Jiang Siguang, Liu Minhua. DNA-based molecular device[J]. *Progress in Chemistry*, 2003, **15**(4): 332~337
陈晓东, 姜思光, 刘鸣华. DNA 分子器件[J]. 化学进展, 2003, **15**(4): 332~337
- 10 Ji Liangnian, Zhang Qianling, Cao Hui. The function and application prospect of multiple polypyridyl complexes in nuclei DNA[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(6): 451~460
计亮年, 张黔玲, 巢 晖. 多吡啶配合物在大分子 DNA 中的功能及其应用前景[J]. 科学通报, 2001, **46**(6): 451~460
- 11 Shen Han, Wang Hui, Liu Jie *et al.*. Direct observation of the ultrafast energy transfer in a porphyrin and ruthenium dyad[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(7): 646~649
- 12 Chu Fenghong, Cai Haiwen, Qu Ronghui *et al.*. Dissolved oxygen sensor by using Ru-fluorescence indicator and a U-shaped plastic optical fiber[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(6): 401~404
- 13 Zhu Weiling, Liu Xuewen, Wang Hui *et al.*. Effects of pyrimidine ring with -NH2 on transient luminescence properties in ruthenium complexes bonding to DNA[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(6): 1155~1160
朱伟玲, 刘学文, 王 惠等. 带-NH2 的嘧啶环对钌配合物与 DNA 相互作用的瞬态发光特性的影响[J]. 光学学报, 2008, **28**(6): 1155~1160
- 14 Ling Liansheng, He Zhike, Zeng Yune. Spectral studies on the interaction of DNA and Ru(bipy)2(dppx)2+[J]. *Spectrochimica Acta*, 1999, **55**(6): 1297~1302
- 15 Deng Hong, Li Hong, Xu Hong *et al.*. Influence of ligand configuration and hydrophobicity on DNA binding of polypyridyl ruthenium(II) complexes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, **60**(12): 2159~2166
邓 洪, 李 红, 徐 宏等. 配体的空间构型及疏水性对钌(II)多吡啶配合物与 DNA 作用的影响[J]. 化学学报, 2002, **60**(12): 2159~2166
- 16 Lin Liansheng, Yang Xi, He Zhike *et al.*. Spectral studies on the interaction of DNA and Ru(bipy)2(dppz)2+[J]. *J. Analytical Science*, 2001, **17**(1): 11~15
凌连生, 杨 洗, 何治柯等. Ru(bipy)2(dppz)2+与 DNA 相互作用的光谱研究[J]. 分析科学学报, 2001, **17**(1): 11~15
- 17 Shen Han, Yu Huijuan, Zhu Weilin *et al.*. Study on ultrafast dynamics of luminescence enhancement in a [DNA and Ru] complex[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1333~1337
沈 涵, 于会娟, 朱伟玲等. 一种钌配合物与 DNA 相互作用发光增强的超快过程研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(7): 1333~1337
- 18 Pingyun Chen, Thomas J. Meyer. Medium effects on charge transfer in metal complexes[J]. *Chemical Reviews*, 1998, **98**(4): 1439~1478
- 19 Pingyun Chen, Thomas J. Meyer. Electron transfer in frozen media[J]. *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**(19): 5520~5524
- 20 A. C. Bhasikuttan, M. Suzuki, S. Nakashima *et al.*. Ultrafast fluorescence detection in tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) complex in solution: relaxation dynamics involving higher excited states[J]. *J. the American Chemical Society*, 2002, **124**(28): 8398~8405
- 21 G. J. Wilson, W. H. F. Sasse, A. W. H. Mau. Singlet and triplet energy transfer processes in ruthenium(II) bipyridine complexes containing covalently bound arenes[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **250**(5-6): 583~588
- 22 A. Bouskila, E. Amouyal, C. Verchere-Beaur *et al.*. Mononuclear and binuclear ruthenium(II) heteroleptic complexes based on 1,10-phenanthroline ligands. Part II: Spectroscopic and photophysical study in the presence of DNA [J]. *J. Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2004, **76**(1-3): 69~83
- 23 B. Schlicke, P. Belsler, L. D. Cola *et al.*. Photonic wires of nanometric dimensions. electronic energy transfer in rigid rodlike Ru(bpy)3~2+-(ph)n-Os(bpy)3~2+ compounds (ph = 1, 4-phenylene; n = 3, 5, 7)[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(17): 4207~4214
- 24 Fan Meigong. Photochemical Basic Principles and Material Science in Photonics[M]. Beijing: Science Press, 2001. 6~28
樊美公. 光化学基本原理与光子学材料科学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 6~28