

两种钌配合物皮秒发光动力学过程研究

徐忠扬¹ 王丽丽¹ 倪泉丰¹ 巢晖² 王惠¹ 张蕾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 采用稳态发光光谱、瞬态发光动力学测量等手段,对两种钌配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 的发光性质进行了研究。稳态发光光谱表明 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 发光明显偏弱;皮秒瞬态发光动力学测量显示 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 的激发态弛豫过程存在皮秒量级的快过程,可能与由于 HPIP 配体的存在,使电荷转移态和溶剂分子产生氢键作用有关。纳秒瞬态发光动力学测量的结果则显示了所有样品共同具有的瞬态发光衰减过程,实验结果符合能隙定律,推断其来自没有和溶剂分子形成氢键结合的配合物的激发态弛豫过程。

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;激发态弛豫

中图分类号 O43 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0830001

Study on Picosecond Luminescence Dynamics of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$

Xu Zhongyang¹ Wang Lili¹ Ni Quanfeng¹ Chao Hui² Wang Hui¹
Zhang Lei¹ 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 The luminescence properties of two kinds of ruthenium complexes, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$, are studied by steady-state and transient emission spectroscopy. The steady-state luminescence spectrum shows that $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ has a weaker luminescence intensity. And the transient emission spectrum exhibits that there is a fast component within the excited-state relaxation of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$, which may be due to the hydrogen-bonding between metal-ligand-charge-transfer (MLCT) state and solvent molecules. But the measured result of their nanosecond transient luminescence indicates that they have the same transient luminescence decay process. And this decay process accords with the energy gap law. It maybe corresponds to the excited-state relaxation of the MLCT state without combination with the solvent molecules.

Key words laser optics; transient luminescence; time-resolved spectroscopy; ruthenium complexes; excited-state relaxation

OCIS codes 300.6280; 300.2530; 300.6390; 300.6500

1 引 言

过渡金属钌具有丰富多样的成键性质,可形成多种配合物。钌配合物在可见光区域内具有较宽的电

荷转移吸收带以及良好的发光性质,是一种很好的分子天线,因此在染料敏化太阳能电池、生物系统探针、化学传感器等领域展现出良好的应用前景^[1~4]。

收稿日期: 2011-03-22; 收到修改稿日期: 2011-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(11004256)、广东省自然科学基金(9351027501000003)和中山大学光电材料与技术国家重点实验室开放课题资助课题。

作者简介: 徐忠扬(1988—),男,本科生,主要从事生物分子中超快过程方面的研究。E-mail: xzyxzy263@sina.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

典型的钌配合物在可见光区域 400~600 nm 范围内具有一个较宽的吸收带,这一吸收带通常伴随有电荷的转移。钌配合物吸收光子后,中心离子的 d 轨道电子被激发,跃迁至配体的 π^* 轨道,从而实现电荷转移。处于激发态的电子会通过辐射跃迁和非辐射弛豫等方式回到基态,其中辐射弛豫过程通常伴随着波长 600 nm 左右的发光^[5~7]。

钌配合物的发光性质对周围环境极为敏感,环境的轻微改变就有可能使钌配合物发光性质产生显著变化。因此,钌配合物是一种极好的生物系统探针和化学传感器^[8]。尤其在与 DNA 相互作用的研究中发现,DNA 可以使钌配合物发光效率提高 $10^3 \sim 10^4$ 倍,表现出明显的“光开关效应”^[9]。相关的瞬态发光性质研究则清晰地揭示了钌配合物与 DNA 作用时的激发态弛豫过程^[10,11]。对钌配合物发光性质的研究将有助于理解影响钌配合物发光性质的根本原因,进一步指导钌配合物的合成与应用。

本文所研究的钌配合物分别为 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$

$(\text{ClO}_4)_2$ 是一种典型的钌配合物,它的光物理性质已经得到了深入的研究^[12~14],在本文中作为对比标样。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 是一种新合成的钌配合物,关于其低温发光性质^[15]、自身电子结构及其与 DNA 相互作用^[16,17] 的研究已有报道。对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 发光性质的研究将有助于理解不同分子结构对发光性质的影响,进一步理解“光开关效应”的形成原因。本文利用稳态发光光谱、纳秒和皮秒瞬态发光动力学测量,对两种钌配合物发光性质进行研究。通过对比不同样品的稳态发光性质和瞬态发光性质的差异,分析这些差异的起因,并着重阐释了钌配合物激发态弛豫过程机制。

2 实 验

实验中采用的两种钌配合物均由中山大学化学系生物无机实验室制备,两种配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 的结构式如图 1 所示。

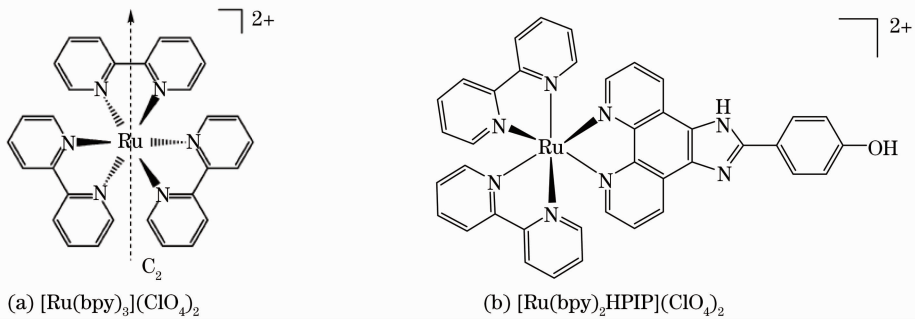


图 1 钌配合物结构式

Fig. 1 Molecular structure of ruthenium complexes

实验中所采用的 4 种样品分别为 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的甲醇/乙醇混合溶液(体积比 4:1,简称 3C), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的乙腈溶液(简称 3J), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 甲醇/乙醇混合溶液(体积比 4:1,简称 2C), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}](\text{ClO}_4)_2$ 的乙腈溶液(简称 2J),浓度均为 10^{-4} mol/L。实验中采用厚度为 1 cm 的石英样品池。

紫外可见吸收光谱由 PerkinElmer 公司的 Lambda900 紫外/可见/近红外分光光度计测量,稳态发光光谱由 Hitachi 公司的 F-4500 荧光分光光度计测量,瞬态发光动力学过程由图 2 所示的光路进行测量。在图 2 中,Part 1 为纳秒瞬态发光动力学信号接收和记录部分,Part 2 为皮秒瞬态发光动

力学信号接收和记录部分。

瞬态发光动力学测量光路中,光源是一台 EKSPLA 公司制造的 PL2143B/SS 高能皮秒 Nd:YAG 激光器,发射 355 nm 激光,通过光学参量放大器(OPA)后,输出波长为 450 nm(对应钌的吸收带)的激光脉冲激发样品发光。利用一组大口径透镜收集样品发光,样品发光通过单色仪后由信号记录部分进行记录。纳秒瞬态发光动力学测量利用光电倍增管(PMT)和示波器接收并记录信号,皮秒瞬态发光动力学测量则利用条纹相机、CCD 以及计算机接收并记录信号。所有数据均在室温(20 ℃)下测得。

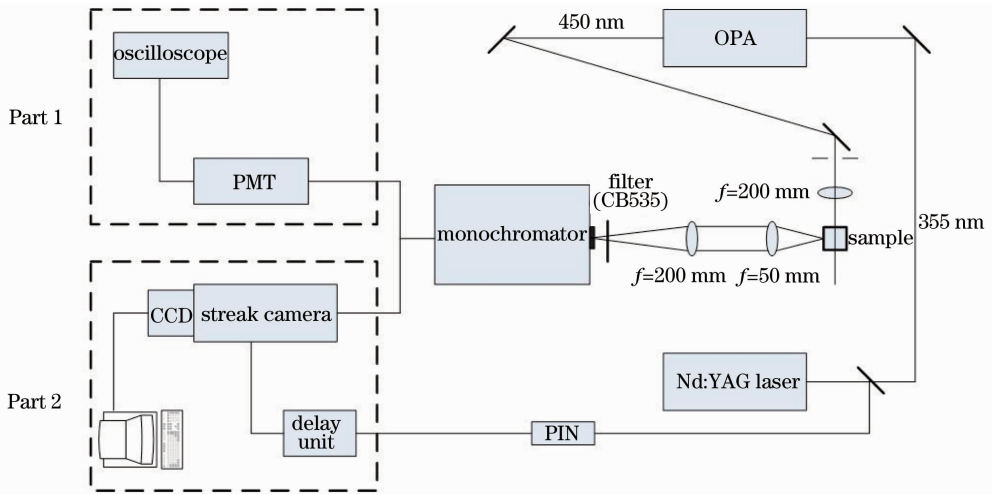


图2 瞬态发光动力学测量光路

Fig. 2 Optical path diagram of transient luminescence kinetics measurement

3 实验结果与分析

图3(a)为样品金属-配体电荷转移(MLCT)态的紫外可见吸收光谱。4种样品在400~600 nm之间均存在较宽的吸收带,其吸收机制为中心金属离子中的d轨道电子吸收光子后跃迁到配体的反成键态 π^*

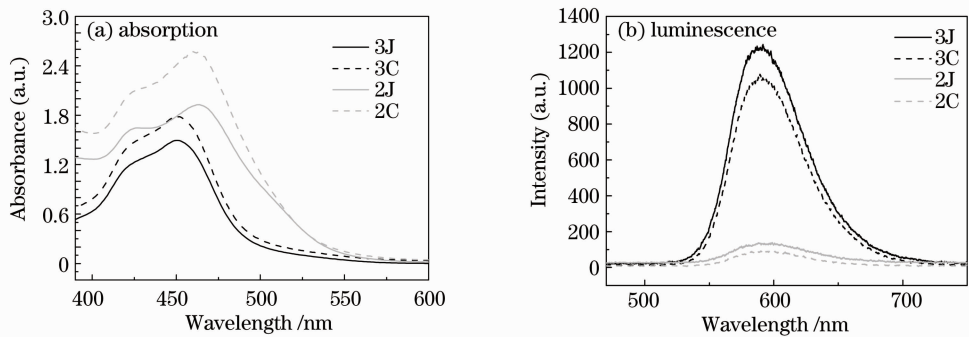


图3 4种样品的紫外可见吸收光谱和稳态发光光谱

Fig. 3 Steady-state absorption and luminescence spectra of 4 samples

4种样品在450 nm波长光源激发下,在600 nm左右均有发光[如图3(b)所示]。含有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的样品虽然吸收更明显,其发光强度却远远弱于含有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的样品。以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的甲醇/乙醇混合溶液(体积比4:1)的发光量子产率0.068作为标准^[14],计算4种样品的发光量子产率(如表1所示)。计算结果表明含有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的样品发光效率明显偏低。

一般地,激发态电子不能长时间停留在高能级,而是要通过辐射弛豫和非辐射弛豫过程回到基态。由于样品发光来源于辐射弛豫过程,所以发光量子产率反映了辐射弛豫过程在激发态弛豫过程中所占的比例,如表1所示。发光量子产率较小的物质激

轨道^[5,6]。含有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的样品相对于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的吸收略有增强。主要原因是HPIP配体取代 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 中的一个bpy基团之后,HPIP提供了吸电子基团,使得电子从中心金属离子到配体的转移更容易发生,使得MLCT态的吸收更加明显。

发态弛豫过程中往往存在较强的非辐射弛豫过程,因此推测 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 应该存在一个较快的非辐射弛豫过程,从而大大削弱了样品的发光强度。

表1 4种样品的发光量子产率

Table 1 Luminescence quantum yields of 4 samples

Sample	3J	3C	2J	2C
Luminescence quantum yield	0.099	0.068	0.0078	0.0049

在发射峰600 nm处对4种样品分别进行皮秒瞬态发光动力学测量,得到的实验数据如图4所示。通常情况下,实验室测得的发光衰减函数 $G(t)$ 是真实的发光衰减函数 $F(t)$ 与系统响应函数 $R(t)$ 的卷积,样品的真实发光衰减函数 $F(t)$ 则一般是单指数

或多指数形式。因此,为得到样品真实的瞬态发光数据,本文采用蒙特卡罗方法对最佳解进行搜索,实现解卷积处理和对发光信号的多指数拟合^[18],如表 2 所示,表中 3J 和 3C 瞬态发光衰减函数拟合形式为

$$I = 1 + A \exp(-t/\tau),$$

而 2J 和 2C 拟合形式为

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_2).$$

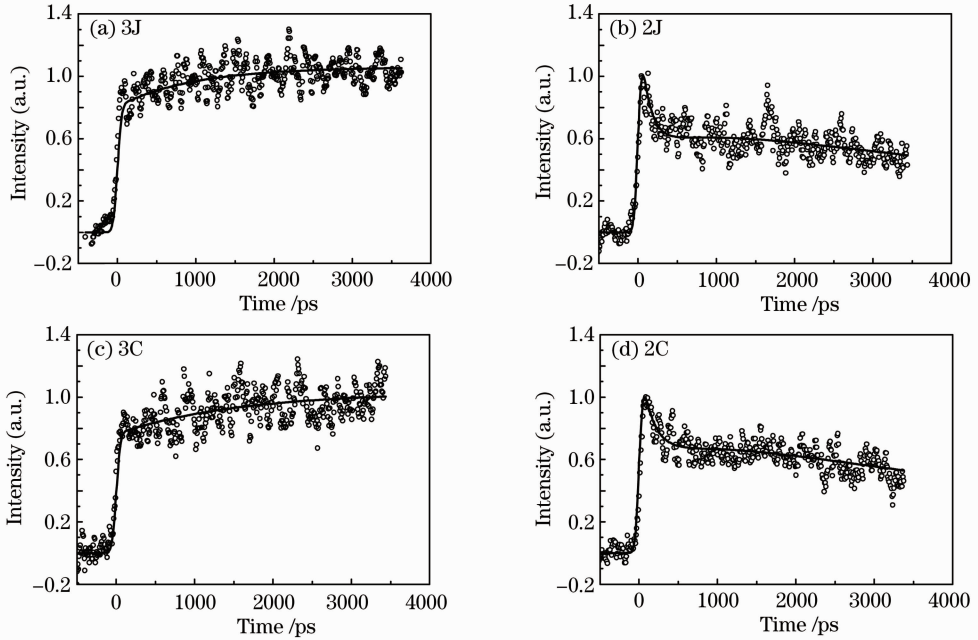


图 4 皮秒瞬态发光动力学测量,圆点表示实验数据,实线表示拟合曲线

Fig. 4 Measurement results of 4 samples' picosecond transient luminescence kinetics. Dots are experimental data and solid lines are fitting curves

表 2 皮秒瞬态发光动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of picosecond luminescence kinetics curves

Sample	3J	3C	2J	2C
$\tau_1/\text{ps}, A_1$	—	—	117.6, 0.603	153.2, 0.506
$\tau_2/\text{ps}, A_2$	—	—	7875.1, 0.554	7035.9, 0.688
$\tau_3/\text{ps}, A_3$	1243.7, -0.196	1583.4, -0.262	901.9, -0.157	962.91, -0.194

由图 4 中可以发现含有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的样品瞬态发光规律和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的存在着显著差异。含有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的样品在 3.8 ns 测量时间内发光未表现出衰减的趋势,而是出现了略微上升的趋势;含有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的样品的上升过程却被更为明显的衰减过程所掩盖,衰减过程的时间常数分别为 100 ps 和几纳秒。两种钌配合物皮秒瞬态发光动力学测量结果迥然不同,说明在皮秒时间内两种物质的激发态弛豫过程存在明显差异,具有不同的激发态弛豫机制。

对 4 种样品进行纳秒发光动力学测量,同样在 600 nm 波长处测量得到结果如图 5 和表 3 所示。4 种样品均呈现出明显的衰减过程,衰减过程可以用双指数衰减形式较为准确地描述,其中包含一个和响应函数宽度相当的快过程和一个明显的慢过程。这两个弛豫过程均慢于皮秒瞬态发光弛豫过程,且在所有 4 种样品中均含有相似的瞬态发光衰减过程。由此推断,纳秒瞬态发光动力学测量得到的发光衰减过程和皮秒瞬态发光衰减过程对应于不同的激发态弛豫过程,代表着不同的激发态弛豫机制。

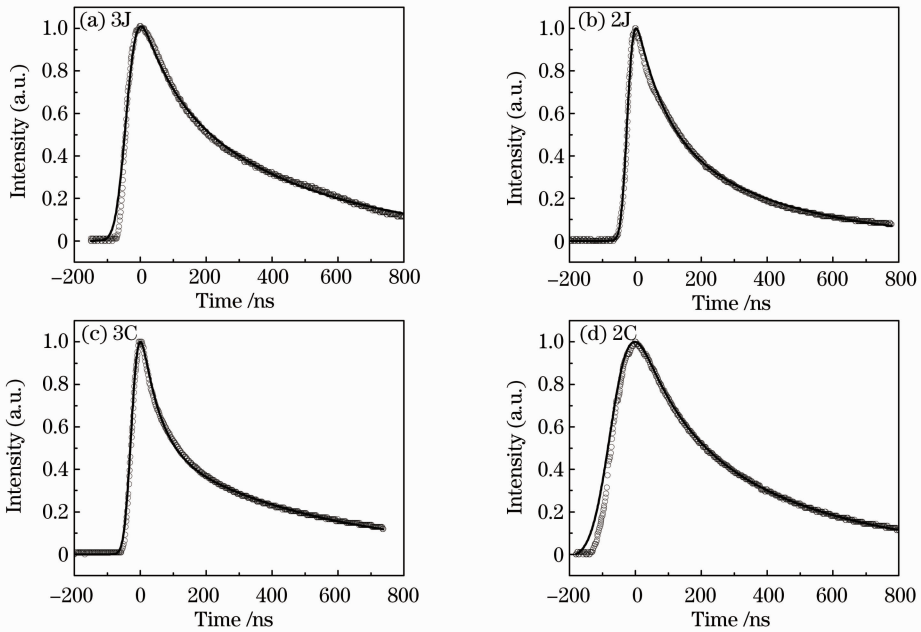


图5 纳秒瞬态发光动力学测量,圆点表示实验数据,实线表示拟合结果

Fig. 5 Measurement results of nanosecond transient luminescence kinetics. Dots are experimental data, and solid lines are fitting curves

表3 纳秒瞬态发光动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of nanosecond transient luminescence kinetics curves

Sample	3J	3C	2J	2C
$\tau_1/\text{ns}, A_1$	93.91, 0.378	50.27, 0.617	82.16, 0.545	108.56, 0.426
$\tau_2/\text{ns}, A_2$	453.33, 0.622	494.85, 0.383	384.75, 0.455	428.23, 0.574

以往的研究表明,钌配合物与溶剂分子的相互作用强烈影响着配合物的发光性质^[8,9]。Olsen等^[9]对 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ 的发光性质进行了深入研究,认为配合物能够形成金属-配体电荷转移态,该金属-配体电荷转移态还可以和溶剂分子相互作用(主要是氢键作用)形成新的电荷转移态。这一新的电荷转移态能够以极快的速率,在几百皮秒时间内通过非辐射弛豫迅速衰减到基态。

本文所研究的两种钌配合物的主要激发态弛豫过程示意图如图6所示。典型的钌配合物在吸收光子后,会被激发到单重激发态 S_1 。 S_1 上的分子将会在极短的时间内(小于300 fs),几乎全部转化为三重激发态^[19]。两种配合物发光性质的差异主要来源于三重激发态性质的不同。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在非水溶液中不能与溶剂分子形成氢键,无法形成新的电荷转移态,所以无法呈现出皮秒时间内的激发态弛豫过程,而是表现出轻微上升的趋势。这种趋势的来源可能是高能激发态电子在测量时间内衰减到低能激发态,造成低能激发态布居数的增大,从而导

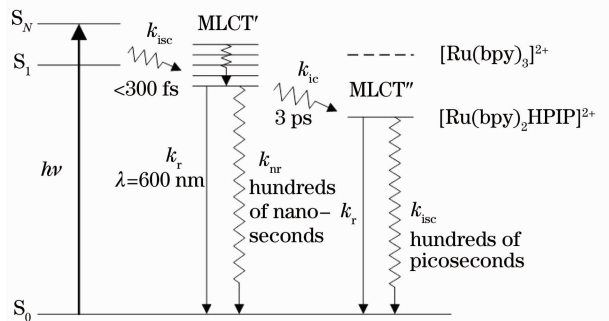
图6 钌配合物激发态弛豫过程示意图。虚线表示 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的 MLCT'' 态高于原有的电荷转移态,实际中不存在

Fig. 6 Schematic diagram of ruthenium complexes' excited-state relaxation. The dashed line signifies a higher MLCT'' state of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ which is fiction致发光强度上升。这一过程在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 同样存在,但是被衰减过程掩盖。不同于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 中形成的电荷转移态 MLCT' 可以和乙腈分子中的氮原子或者甲醇/乙醇中的羟基产生氢键结合,形成新的电荷转移态 MLCT'' 。

新的电荷转移态能够在极短的时间内主要通过非辐射弛豫过程迅速地衰减到基态,从而大大削弱了钌配合物的发光效率。

纳秒瞬态发光动力学的测量结果和皮秒瞬态发光过程有很大不同,4种样品在纳秒时间分辨率下均表现出明显的衰减过程。衰减过程均由一个几十纳秒的快过程和一个几百纳秒的慢过程组成。由于时间分辨率所限,快过程和仪器的响应函数宽度相当,暂不能够给出较为明确的物理意义。而慢过程的物理意义可以从图6中找到较为明确的解释。纳秒瞬态发光衰减过程的慢过程衰减速率和图6中所标示的MLCT'态非辐射弛豫速率吻合,因此推断纳秒瞬态发光衰减过程的慢过程可能对应于未与溶剂分子发生氢键结合的MLCT'态的非辐射弛豫过程。

已有的研究表明^[14], $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的辐射跃迁速率约为 10^5 s^{-1} ,远小于其自身的激发态弛豫速率。对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 电子结构的理论研究则表明,吸电子基团的引入降低了发射态和基态间的电子轨道耦合^[17],因此 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的辐射跃迁速率小于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 。所以,在未形成新的电荷转移态MLCT''情况下,MLCT'态的寿命主要由非辐射弛豫速率决定,即

$$k_{\text{nr}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{measure}}} \quad (1)$$

与辐射弛豫相反的是,非辐射弛豫速率随着能隙的增大而迅速减小,其规律可以由能隙定律较为完善地解释^[20]

$$\ln k_{\text{nr}} = a \cdot E_{\text{em}} + b, \quad (2)$$

式中 k_{nr} 为非辐射弛豫速率, E_{em} 为样品发射峰对应的光子能量, a, b 均为常数,且 a 为负。 a, b 的大小与跃迁初态末态的电子结构、振动能级结构等性质有关。

甲醇/乙醇混合溶剂(体积比4:1)的极性比乙腈大,而钌配合物发生金属-配体电荷转移之后分子极性减小。根据溶剂效应,溶剂极性增大会使钌配合物能隙增大^[21]。因此由能隙定律可以推断,在没有形成新的电荷转移态的情况下,钌配合物瞬态发光寿命随着溶剂极性的增大而变长。纳秒瞬态发光动力学测量的结果表明,同种溶质的样品中,乙腈溶液的瞬态发光寿命小于甲醇/乙醇混合溶液的瞬态发光寿命。这一结果符合能隙定律的预测,说明以上推断具有合理性。

4 结 论

对两种钌配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Ru}$

$(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的发光性质进行了研究。稳态发光光谱测量结果显示 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 的发光效率明显低于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 。皮秒瞬态发光动力学的测量发现了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 中存在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 所没有的瞬态发光衰减过程,这一过程可能是由于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{HPIP}]^{2+}$ 中的电荷转移态MLCT'和溶剂分子发生氢键作用,形成新的电荷转移态MLCT'',而处于MLCT''上的电子将迅速弛豫到基态。纳秒瞬态发光测量则显示了4种样品均具有的瞬态发光衰减过程,推测为没有和溶剂分子产生氢键结合的电荷转移态MLCT'的瞬态发光。实验数据和能隙定律吻合说明了推断的可信性。

参 考 文 献

- Ji Liangnian, Zhang Qianling, Liu Jinggang. Development of the study on the structure, structural representation, interaction mechanism and biologic function of DNA in biomedicine [J]. *Sci. China Ser. B-Chem.*, 2001, **31**(3): 193~204
计亮年, 张黔玲, 刘劲刚. 生物医学中DNA的结构、构象、作用机制及其生物功能的研究进展[J]. *中国科学(B辑)*, 2001, **31**(3): 193~204
- Ji Liangnian, Zhang Qianling, Chao Hui. Function and application future of polypyridyl complexes in macromolecule DNA [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 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
- Brian O' Regan, Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737~740
- Cindy A. Puckett, Jacqueline K. Barton. Methods to explore cellular uptake of ruthenium complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(1): 46~47
- D. Klassen, A. Crosby. Spectroscopic studies of ruthenium(II) complexes: assignment of the luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**(4): 1853~1858
- Fred E. Lytle, David M. Hercules. The luminescence of tris(2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) dichloride [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**(2): 253~257
- Jonathan V. Caspar, Thomas J. Meyer. Photochemistry of MLCT excited states effect of nonchromophoric ligand variations on photophysical properties in the series cis-Ru(bpy)₂L²⁺ [J]. *Inorg. Chem.*, 1983, **22**(17): 2444~2453
- Rajesh B. Nair, Brian M. Cullum, Catherine J. Murphy. Optical properties of $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ as a function of nonaqueous environment [J]. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**(6): 962~965
- E. J. C. Olson, D. Hu, A. Hörmann *et al.*. First observation of the key intermediate in the "light-switch" mechanism of $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(4-7): 11458~11467
- Zhu Weiling, Liu Xuwen, 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
- Shen Han, Yu Huijuan, Zhu Weiling *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
- 12 Harry D. Gafney, Arthur W. Adamson. Excited state Ru(bipy)₃²⁺ as an electron-transfer reductant [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**(23): 8238~8239
- 13 J. N. Demas, Arthur W. Adamson. A new photosensitizer tris(2, 2'-bipyridine) ruthenium(II) chloride [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**(7): 1800~1801
- 14 Richard S. Lumpkin, Thomas J. Meyer. Metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) photochemistry: experimental evidence for the participation of a higher lying MLCT state in polypyridyl complexes of ruthenium(II) and osmium(II) [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(1): 239~243
- 15 Ni Quanfeng, Chen Yu, Shen Han *et al.*. Comparative study on luminescence mechanism in 4 kinds of ruthenium complexes at room and low temperature [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2350~2354
- 倪泉丰, 陈禹, 沈涵等. 4种钌配合物室温和低温条件下发光机理的比较研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(8): 2350~2354
- 16 W. J. Mei, L. N. Ji. Experimental and theoretical study on DNA-binding and photocleavage properties of chiral complexes Δ - and Λ -[Ru(bpy)₂L] (L = o-hpip, m-hpip and p-hpip) [J]. *Dalton Transactions*, 2003, (7): 1352~1359
- 17 K. C. Zheng, L. N. Ji. Electronic structures, DNA-binding and related properties of complexes [Ru(bpy)₂L]²⁺ (L = ip, pip, hpip) [J]. *J. Mol. Struct.*, 2004, **682**(1-3): 225~233
- 18 Zhao Fuli, Zheng Xiguang, Wang Hezhou *et al.*. Study on the time-resolved fluorescence spectroscopy of four kinds of allophycocyanin in trimers [J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **A25**(4): 318~322
- 赵福利, 郑锡光, 汪河洲等. 四种别藻蓝蛋白三聚体的时间分辨荧光光谱研究[J]. *中国激光*, 1998, **A25**(4): 318~322
- 19 Niels H. Damrauer, J. K. McCusker. Femtosecond dynamics of excited-state evolution in [Ru(bpy)₃]²⁺ [J]. *Science*, 1997, **275**(5296): 54~57
- 20 Jonathan V. Caspar, Thomas J. Meyer. Application of the energy gap law to nonradiative excited-state decay [J]. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**(6): 952~957
- 21 Richard M. Stratt, Mark Maroncelli. Nonreactive dynamics in solution: the emerging molecular view of solvation dynamics and vibrational relaxation [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(31): 12981~12996