

卟啉钯敏化剂构效性质与三线态-三线态湮灭上转换性能研究

叶常青, 于雪, 陈硕然, 梁作芹, 周宇扬, 王筱梅*

苏州科技大学, 绿色印刷纳米光子工程技术研究中心, 材料科学与工程学院, 江苏 苏州 215009

摘要 上转换发光是一种将长波长的激发光转化为短波长发射的反斯托克斯发光现象, 三线态-三线态湮灭上转换(TTA-UC)能够在较低密度能量下被激发, 且上转换量子产率高, 因此获得研究者们广泛关注。关于敏化剂分子结构与上转换发光性能相关性的研究一直是 TTA-UC 研究领域的重要热点, 选择两种代表性的卟啉钯敏化剂[PdOEP-八乙基卟啉钯(II)和 PdBrTPP-四溴苯基卟啉钯(II)]与蒽衍生物 9,10-(4-羟甲基)苯基蒽 *p*-DHMPA 发光剂组合上转换体系作为研究模型, 通过一系列合成工作获得材料分子后, 进一步比较两种敏化剂的光谱性质与体系最终上转换性能之间关系。通过细致研究敏化剂和发光剂的荧光发射和寿命等光谱性质对敏化剂系间窜越, 三线态-三线态能量转移及三线态-三线态湮灭等能量传递过程的影响后, 发现在 532 nm 处的摩尔吸光系数 PdBrTPP ($10.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$) 大于 PdOEP ($3.0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$); 三线态寿命 PdBrTPP ($173.13 \mu\text{s}$) 大于 PdOEP ($109.21 \mu\text{s}$)。但与 *p*-DHMPA 配对时光敏剂与发光剂的三线态能级差 ΔE_{TT} , PdOEP (0.140 eV) 却高于 PdBrTPP (0.062 eV), 通过 Stern-Volmer 方程得到 Stern-Volmer 猝灭常数 K_{SV} 和双分子猝灭常数 k_{q} 值也是 PdOEP 略高, 最终表现出上转换阈值 PdOEP/*p*-DHMPA ($22.40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 小于 PdBrTPP/*p*-DHMPA ($29.78 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 上转换发光效率 Φ_{UC} , PdOEP/*p*-DHMPA (28.3%) 大于 PdBrTPP/*p*-DHMPA (26.8%)。因此, 卟啉钯敏化剂的构效对三重态湮灭上转换发光效率影响最为重要的决定因素是敏化剂三线态高低。对于不同的敏化剂, 在分子主体结构、摩尔吸光系数与三线态寿命等光谱参数差别不大的情况下, 敏化剂的三线态能级越高, 就将会具有更大的上转换发光效率。然而如果以总上转换能力指标来评价, PdBrTPP 的共轭结构能够提升其在激发波长处吸收更多光子的能力, 具有比 PdOEP 更高的摩尔吸光系数, 造成其总上转换能力 η 比 PdOEP 高 3.4 倍。因此从上转换总效能指标来评价, 通过敏化剂分子设计调控其在激发光波长处的摩尔吸光系数也不失为一种简单易行的方法。

关键词 三线态-三线态湮灭; 上转换; 敏化剂; 构效关系; 三线态能级; 摩尔吸光系数

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0071-09

引言

上转换发光是一种将长波长的激发光转化为短波长发射的反斯托克斯发光现象^[1]。与超高功率激光激发才能发生的双光子吸收机制上转换(TPA-UC)相比, 基于三线态-三线态湮灭上转换(TTA-UC)技术具有高上转换发光效率、较低激发阈值以及可受调控上转换光谱范围等特点^[2], 因而在光催化合成^[3]、太阳光电能源转化^[4]、生物传感^[5]、荧光成像^[6]、温度探针^[7]和环境重离子监测^[8]等领域具有潜在的应用价值。TTA-UC 体系由敏化剂和发光剂组成的双分子体

系, 其上转换机制由一系列微观能量传递过程组成^[2]: 敏化剂吸收长波长的光跃迁至其单线态($^1S^*$), 经过系间窜越(ISC)过程转化为三线态($^3S^*$); 而后经由三线态-三线态能量转移过程(triplet-triplet energy transfer, TTET)将能量传递给发光剂生成三线态发光剂($^3A^*$); 后者再通过三线态-三线态湮灭过程(triplet-triplet annihilation, TTA)产生发光剂的激发单线态, 最终发光剂跃迁回至基态的同时发出上转换荧光(upconversion, UC)。

关于敏化剂构效性质对三线态-三线态湮灭上转换性能影响一直是本领域研究的热点^[9-13]。高效的敏化剂需要有高的摩尔消光系数(ϵ_{ex} , 即更大程度吸收激发光)、高的三线态

收稿日期: 2020-05-23, 修订日期: 2020-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51873145, 51673143), 江苏省自然科学基金-优秀青年基金项目(BK20170065), 江苏省高校自然科学基金重大项目(17KJA430016), 江苏省“六大人才高峰”项目(XCL-79), 江苏省第五期“333工程”项目(BRA2018340)资助

作者简介: 叶常青, 1985年生, 苏州科技大学化学生物与材料工程学院副教授 e-mail: yechangqing@mail.usts.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: wangxiaomei@mail.usts.edu.cn

能级(E_{T1} , 以利于与发光剂发生 TTET)和长的三线态寿命(τ_T , 以增大与发光剂间的碰撞概率)等性质支持其在 TTA-UC 体系中发挥最佳性能。然而, 依据能量越低越稳定的原则, 长的三线态寿命(τ_p)意味着三线态能级(E_{T1})降低。提高敏化剂分子的共轭结构往往会降低 E_{T1} 值(因为降低了单线态能级 E_{S1}), 但这能有利于延长 τ_p 值。究竟是 τ_p 还是 E_{T1} 值对高效敏化剂的贡献更大? 对于这一问题的研究尚未见报道。本文分别选择了卟啉钯配合物——八乙基卟啉钯(II) (PdOEP)和四溴苯基卟啉钯(II) (PdBrTPP)作为两种敏化剂对比模型、与蒽衍生物(*p*-DHMPA)作为为发光剂组成的 TTA-UC 体系, 研究敏化剂分子结构和能级结构与上转换性能之间关系, 以期为高性能的 TTA-UC 材料中的敏化剂分子设计/制备提供设计思路。

1 实验部分

1.1 两种卟啉钯敏化剂的合成步骤

1.1.1 OEP——2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉的制备及表征

将带有 Dean-Stark trap 分离器的回流冷凝管安装在 500 mL 烧瓶上, 烧瓶用铝箔包裹以防止光照, 加入 300 mL 苯, 37% 甲醛溶液(2.05 mL, 25 mmol), 对甲苯磺酸(0.13 g, 4.3 mmol), 3,4-二乙基吡咯(2.46 g, 20 mmol), 氮气保护油浴下加热回流搅拌, OEP 合成步骤见图 1。通过 Dean-Stark trap 分离器除去水, 反应 8 h 后冷却, 拆除 Dean-Stark trap 分离器继续搅拌 24 h, 并将氧气或空气充分鼓进棕色反应物中。利用减压蒸馏充分除去挥发性溶剂后, 加入 20 mL CHCl_3 溶解, 重复使用 80 mL 的 NaOH 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 20 mL 去离子水反复洗涤, 用分液漏斗萃取分液直到有机层溶液呈中性, 用无水硫酸镁干燥过夜后, 用旋转蒸发器将溶液浓缩至 5 mL, 加入 70 mL CH_3OH (合成步骤见图 4), 震荡静置 48 h, 待完全分层后分液取下层, 蒸干溶剂得到粗产物, 用 $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{14}$ (体积比 1:7)重结晶后, 以 $\text{CHCl}_3/\text{石油醚}$ (体积比 10:1)流动相通过柱层析精制提纯, 得到紫色无定形粉末物 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉($\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4$, 1.88 g, 70.3%)。 $mp > 300^\circ\text{C}$, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : -3.72 (s, 2 H, NH), 1.95 (t, 24 H, CH_2CH_3), 4.12 (q, 16 H, CH_2CH_3), 10.12 (s, 4 H, meso CH); 元素分析理论值: C: 80.84%; H: 8.66%; N: 10.47%。实际测量结果: C, 80.82%; H, 8.62%; N, 10.49%。

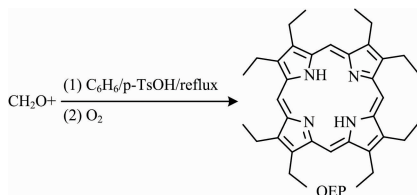


图 1 OEP 合成步骤

Fig. 1 The synthetic procedure of OEP

1.1.2 PdOEP——(2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉钯(II)的制备及表征

将 OEP(0.133 g, 0.25 mmol)和 PdCl_2 (0.022 g, 0.125 mmol)溶解于 15 mL 苯甲腈中, 190°C 高温下回流反应 4 h 后冷却, 利用减压蒸馏充分除去挥发性溶剂后加入 20 mL CHCl_3 溶解, 无水硫酸镁干燥 12 h。用旋转蒸发器将溶液浓缩至 5 mL, 加入 70 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 震荡静置 48 h, 待完全分层后取下层, 蒸干溶剂得到的 PdOEP 粗产物(合成步骤见图 2), 以 $\text{CHCl}_3/\text{石油醚}$ (体积比 4:1)流动相通过柱层析精制提纯得到 PdOEP。 $mp > 300^\circ\text{C}$, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.98 (t, 24 H, CH_2CH_3), 4.19 (q, 16 H, CH_2CH_3), 10.18 (s, 4 H, meso CH)。

1.1.3 BrTPP——5, 10, 15, 20-四溴苯基卟啉钯(II)制备

将对溴苯甲醛(3.71 g, 20 mmol)和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (50 mL)加入三口烧瓶中, 插上冷凝管后在 140°C 温度下回流, 用滴液漏斗将溶于 30 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 中的吡咯(1.40 g, 21 mmol)慢慢滴入烧瓶中反应 3 h 后冷却, 加入 10 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 震荡静置 2 h 后过滤, 蒸干溶剂得到粗产物(合成步骤见图 3), 以 $\text{CHCl}_3/\text{石油醚}$ (体积比 3:1)流动相通过柱层析精制提纯得到 2.62 g 紫色粉末 5, 10, 15, 20-四溴苯基卟啉, 产率 56.4%。 T_d 350°C , $mp > 300^\circ\text{C}$, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 300 MHz; Me_4Si): δ , ppm -2.86(s, 2H, NH), 7.88~7.92 (d, 8H, $J=8.4 \text{ Hz}$), 8.05~8.09(d, 8H, $J=8.4 \text{ Hz}$)。

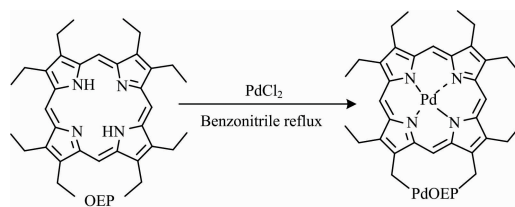


图 2 PdOEP 合成步骤

Fig. 2 The synthetic procedure of PdOEP

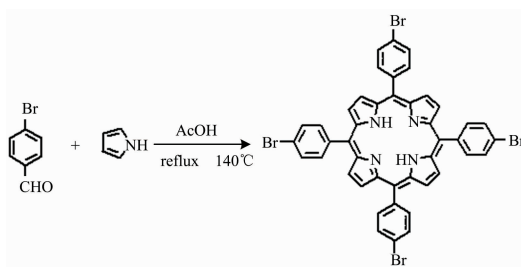


图 3 BrTPP 合成步骤

Fig. 3 The synthetic procedure of BrTPP

1.1.4 PdBrTPP——5, 10, 15, 20-四溴苯基卟啉钯(II)制备

将 BrTPP(0.233 g, 0.25 mmol)和 PdCl_2 (0.022 g, 0.125 mmol)溶解于 15 mL 苯甲腈中, 190°C 高温下回流反应 1.5 h 后冷却, 利用减压蒸馏充分除去挥发性溶剂后加入 20 mL CHCl_3 溶解, 无水硫酸镁干燥静置 12 h。用旋转蒸发器将溶液浓缩至 5 mL, 加入 70 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (合成步骤

见图 4), 震荡静置 48 h, 待完全分层后取下层, 蒸干溶剂得到的粗产物, 以 CHCl_3 /石油醚(体积比 3:1)流动相通过柱层析精制提纯, 得到红色固体粉末, 5, 10, 15, 20-四溴苯基卟啉钯(II) (PdBrTPP): T_d 387 °C, $mp > 300$ °C, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 8.83 (s, 8H, thiophene-H), 8.04, 8.06 (d, 8H, $J=8.2\text{Hz}$) 7.91, 7.93 (d, 8H, $J=8.2\text{Hz}$).

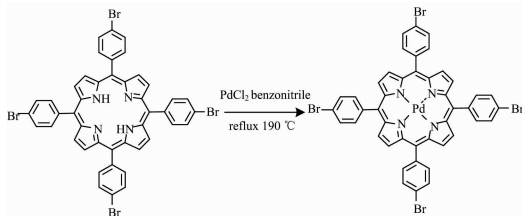


图 4 PdBrTPP 合成步骤

Fig. 4 The synthetic procedure of PdBrTPP

1.2 发光剂 *p*-DHMPA——9, 10-(4-羟甲基)苯基蒽制备

三口烧瓶中加入 K_2CO_3 (5.92 g, 34.5 mmol) 和 23 mL 去离子水, 充分溶解后加入 4-甲酰基苯硼酸 (2.82 g, 18.8 mmol), 9,10-二溴蒽 (2.53 g, 7.5 mmol), 60 mL 甲苯和 12 mL 乙醇, 通入 15 min 高纯 Ar 充分除氧后加入四(三苯基膦)钯 (0.25 g, 0.82 mmol), 继续通入 5 min 高纯 Ar 后开始加热在 120 °C 温度下回流, 反应全程保持在 Ar 氛围下反应 48 h (合成步骤见图 5), 使用 CH_2Cl_2 /石油醚(体积比 1:1) 作为展开剂, 通过薄层层析监控反应程度, 当层析板上 9, 10-二溴蒽位置的原料点样消失时, 停止反应冷却至室温, 减压蒸馏后得到黑色固体, 重复使用 30 mL 的 CH_2Cl_2 和 30 mL 饱和 NaCl 水溶液反复洗涤, 用分液漏斗萃取分离有机相。用无水硫酸镁干燥过夜后过滤干燥, 以 CH_2Cl_2 /石油醚(体积比 3:4) 流动相通过柱层析精制提纯, 得到 1.84 g 白色粉末 9,10-(4-甲酰基)苯基蒽, 产率为 64.3%。

取上一步制得的 9, 10-(4-甲酰基)苯基蒽产物 1.16 g 与 KBH_4 (432 mg, 8 mmol), 20 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 加入烧瓶, 常温下搅拌反应 24 h 后, 将反应液体倒入盛有 400 mL 去离子水的烧杯中充分搅拌后静置, 用布氏漏斗抽滤得到的滤饼用蒸馏水反复冲洗后干燥, 得到白色粉末 9,10-(4-羟甲基)苯基蒽 (*p*-DHMPA, 72.8%)。 mp 14.5~315.8 °C。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 4.60~4.72 (d, $J=5.8\text{Hz}$, 4H), 5.28~5.40 (T_d , $J=5.8, 1.4\text{Hz}$, 2H), 7.25~7.38 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 7.39~7.51 (ddd, $J=11.2, 5.0, 2.4\text{Hz}$, 6H), 7.50~7.69 (m, 8H)。 MS (ESI): calcd. 390.16, found 391.16 $[\text{M}+1]^+$ 。

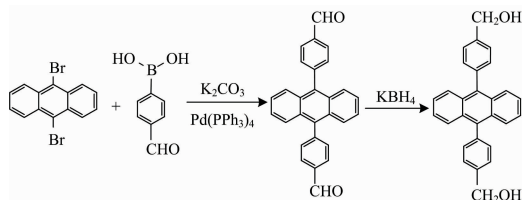


图 5 *p*-DHMPA 合成步骤

Fig. 5 The synthetic procedure of *p*-DHMPA

1.3 测试过程

1.3.1 上转换发光光谱测试

测试前向待测溶液中通入 20 min 氮气, 用 532 nm 半导体激光器作为光源, 在入射光垂直方向上使用上海复享光纤光谱仪 PG2000 记录光谱。

1.3.2 上转换效率 (Φ_{UC}) 计算

上转换效率 (Φ_{UC}) 根据式 (1) 计算, 选用罗丹明 6G 为参比。其中 A_0 和 A_s 分别代表罗丹明 6G 和敏化剂分子在激发波长下的吸光度; F_0 和 F_s 分别为罗丹明 6G 的荧光积分面积和发光剂分子上转换积分面积; η_0 和 η_s 分别表示罗丹明 6G 溶液和上转换溶液的折射率; Φ_0 为罗丹明 6G 荧光量子产率。

$$\Phi_{\text{UC}} = 2\Phi_0 \left(\frac{A_0}{A_s} \right) \left(\frac{F_s}{F_0} \right) \left(\frac{\eta_s}{\eta_0} \right)^2 \quad (1)$$

1.3.3 三线态-三线态能量转移效率 (Φ_{TET})

Stern-Volmer 方程可评价 TET 效率, 见式 (2)。 I_0 表示单独敏化剂的磷光强度, I 表示和发光剂组合后敏化剂的磷光强度, $[Q]$ 表示体系中发光剂的摩尔浓度, τ_P 表示敏化剂分子三线态的寿命。 K_{SV} 表示 Stern-Volmer 猝灭常数, k_q 表示双分子猝灭常数, 可作为对三线态-三线态能量转移效率 (Φ_{TET}) 评价。

$$I/I_0 = K_{\text{SV}}[Q] + 1 = k_q \times \tau_P [Q] + 1 = \Phi_{\text{TET}} \times \tau_P [Q] + 1 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 PdOEP, PdBrTPP 和 *p*-DHMPA 的基本光谱性质研究

测试 PdOEP 和 PdBrTPP 的吸收光谱、荧光光谱、磷光光谱及磷光衰减曲线, 分别为如图 6 和图 7 所示。 PdOEP 分子的 Soret 带位于 395 nm, Q 带位于 510 和 544 nm。 PdOEP 的荧光峰和磷光峰位分别位于 595 和 665 nm, 由此计算得到 PdOEP 的单线态能级 (E_{S1}) 为 2.082 eV、三线态能级 (E_{T1}) 为 1.865 eV 以及单线态/三线态能级差 (ΔE_{ST}) 则为 0.217 eV; 磷光衰减曲线拟合得出 PdOEP 的磷光寿命为 109.21 μs 。 同理, PdBrTPP 分子的 Soret 带位于 414 nm, Q 带位于 522 nm, 荧光峰位于 608 nm, 磷光峰位于 694 nm。 据此可得到 PdBrTPP 的单线态能级 (E_{S1}) 为 2.039 eV、三线态能级 (E_{T1}) 为 1.787 eV, 单线态/三线态能级差 (ΔE_{ST}) 则为 0.252 eV; 磷光衰减曲线拟合得出 PdBrTPP 的磷光寿命为 173.13 μs 。 可见, 相对于 PdOEP 来说, PdBrTPP 分子的共轭程度增大, 其单线态能级和三线态能级都降低了, 同时, 延长了三线态寿命; 此外, PdBrTPP 分子由于共轭程度增大, 对于激发光 (532 nm) 的摩尔吸光系数显著增大 (见表 1)。

发光剂 *p*-DHMPA 在正丙醇溶液中 ($50\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的光谱信息如图 8 所示。 该分子具有四个特征性的吸收带 (337~397 nm), 同时具有双荧光峰 (412, 430 nm), 对应着较低的单线态能级 (E_{S1}) 为 2.884 eV。 理论计算得到发光剂 *p*-DHMPA 的三线态能级 (E_{T1}) 为 1.725 eV^[15], 满足 TTA-UC 发生能量传递的必备条件: $2E_{T1} > E_{S1}$ 即发生三线态-三线态湮灭过程中两个激发态三线态发光剂分子经历电子自旋转

表 1 敏化剂(PdOEP, PdBrTPP)和发光剂的光谱性质及能级参数(溶剂:正丙醇)*

Table 1 Optical properties and singlet/triplet energy levels of PdOEP, PdBrTPP and *p*-DHMPA in *n*-propanol

Compd.	$\lambda_{\text{abs.}} / \text{nm}$ Soret 带	$\lambda_{\text{abs.}} / \text{nm}$ Q 带	$\epsilon_{532 \text{ nm}} /$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\lambda_{\text{flu.}}$ /nm	$\lambda_{\text{phos.}}$ /nm	E_{S1} /eV	E_{T1} /eV	$\Delta E_{\text{ST}} / \text{eV}$	τ_{p} / μs
PdOEP	391	510, 544	3.0	595	665	2.082	1.865	0.217	109.21
PdBrTPP	414	522	10.8	608	694	2.039	1.787	0.252	173.13

Emitter	$\lambda_{\text{abs.}}$ /nm	λ_{em} /nm	τ_{f} /ns	Φ_{f} /%	k_{f} /(10^8 s^{-1})	k_{nf} /(10^7 s^{-1})	E_{S1} /eV	E_{T1} /eV
<i>p</i> -DHMPA	337, 355 373, 393	412, 430	5.90	91.8	1.56	1.39	2.884	1.725

Note: * The concentrations of PdOEP, PdBrTPP and *p*-DHMPA are at 10, 4 and 50 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively.

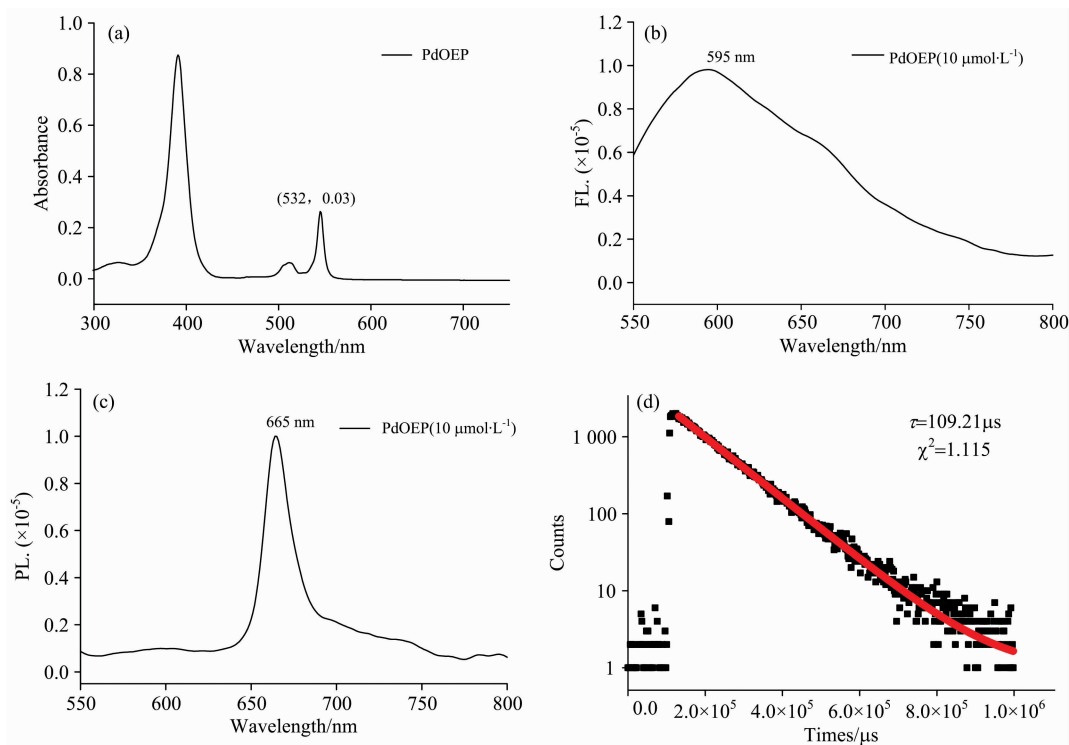
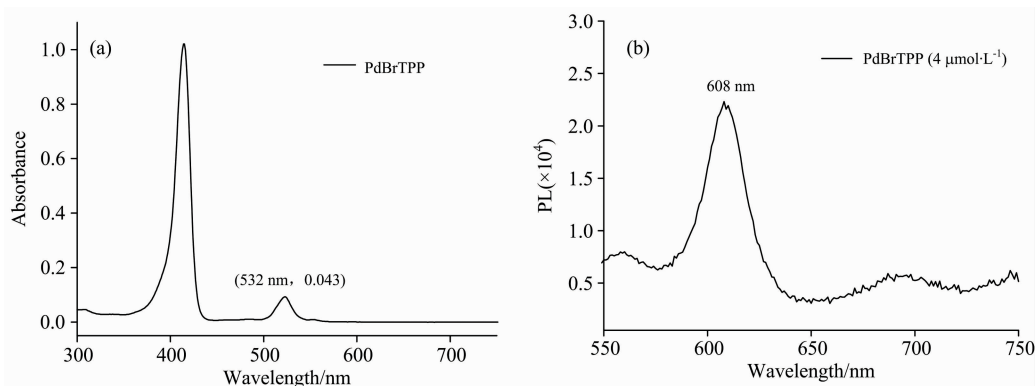


图 6 PdOEP 在正丙醇中的光学性质

(a): 吸收光谱; (b): 荧光光谱; (c): 磷光光谱(脱气, 激发光: 532 nm); (d): 在室温下的磷光衰减曲线(脱气, 发射波长: 665 nm)

Fig. 6 Optical characterization of PdOEP in *n*-propanol

(a): Absorption spectrum; (b): Fluorescence spectrum; (c): The phosphorescence spectrum in N_2 atmosphere; (excitation wavelength: 532 nm); (d): The phosphorescence decay curves associated with dual exponential fitting for PdOEP at room temperature in N_2 atmosphere (Emission wavelength 665 nm)



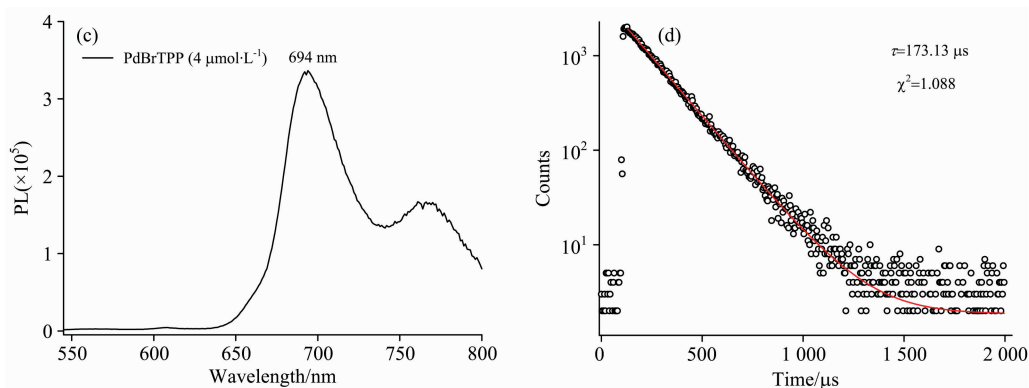


图 7 PdBrTPP 在正丙醇中的光学性质

(a): 吸收光谱; (b): 荧光光谱; (c): 磷光光谱(脱气, 激发光: 532 nm); (d): 在室温下的磷光衰减曲线(脱气, 发射波长: 694 nm)

Fig. 7 Optical characterization of PdBrTPP in *n*-propanol

(a): Absorption spectrum; (b): Fluorescence spectrum; (c): The phosphorescence spectrum in N_2 atmosphere; (excitation wavelength: 532 nm); (d): The phosphorescence decay curves associated with dual exponential fitting for PdBrTPP at room temperature in N_2 atmosphere (Emission wavelength 694 nm)

换过程能够到达或者超过发光剂自身的单线态能级大小。同时测试得到发光剂 *p*-DHMPA 的荧光量子产率高达 91.8%, 因此 *p*-DHMPA 是适合的 TTA-UC 发光剂分子, 可以与三线态能级大于 1.725 eV 的敏化剂组合, 构成有效的 TTA-UC 发光体系。PdOEP, PdBrTPP 以及 *p*-DHMPA 的光谱性质及能级参数汇总列于表 1。

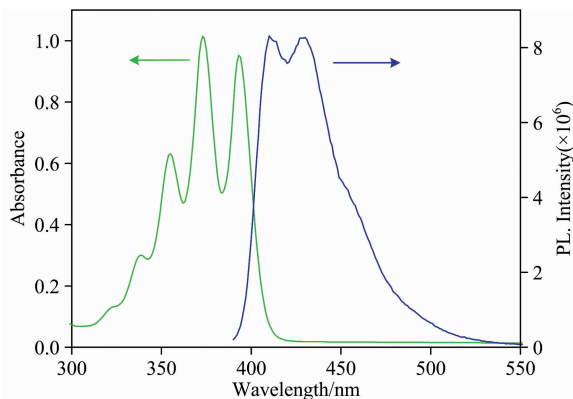
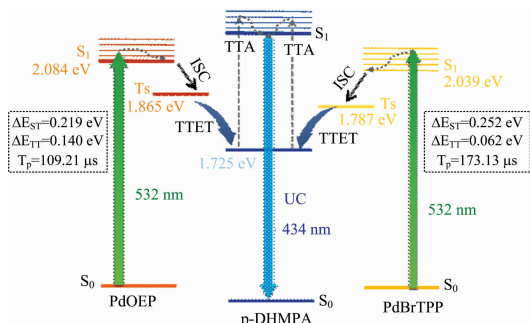
图 8 *p*-DHMPA 分子在正丙醇溶液中吸收和荧光光谱Fig. 8 Absorption and fluorescence spectra of *p*-DHMPA in *n*-propanol solution

图 9 为两种敏化剂 (PdOEP 与 PdBrTPP) 分别与发光剂 (*p*-DHMPA) 组合成二元体系的 Jablonski 能级图。通过计算敏化剂单/三线态之间能级差 (ΔE_{ST}), 发现 PdOEP 的 ΔE_{ST} (0.217 eV) 小于 PdBrTPP (0.252 eV), 这表明 PdOEP 更易于进行系间窜越。通过计算敏化剂分子三线态与发光剂分子三线态之间的能级差 (ΔE_{TT}), 发现 PdOEP/*p*-DHMPA (0.140 eV) 的 ΔE_{TT} 值大于 PdBrTPP/*p*-DHMPA (0.062 eV)。这表明 PdOEP 发生三线态-三线态能量转移 (TTET) 的能力增强, 更易于有效地将三重态能量传递给发光剂。然而通过比较两种敏化剂在 532 nm 处摩尔吸光系数, 发现 PdBrTPP ($10.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 大于 PdOEP ($3.0 \text{ cm}^{-1} \cdot$

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 表明 PdBrTPP 对激发光的吸收能力更强; 同时, PdBrTPP (173.13 μs) 的三线态寿命大于 PdOEP (109.21 μs), 这也将增大 PdBrTPP 与发光剂之间的碰撞概率。

图 9 敏化剂 (PdOEP, PdBrTPP) 与发光剂 (*p*-DHMPA) 之间发生 TTA-UC 过程的 Jablonski 能级图Fig. 9 Jablonski diagram of the TTA-UC process between the sensitizers (PdOEP, PdBrTPP) and the emitter (*p*-DHMPA)

为了分析敏化剂分子结构和能级结构对上转换性能的影响, 分别测试了 532 nm 半导体激光器激发, 除氧条件下 PdOEP/*p*-DHMPA 和 PdBrTPP/*p*-DHMPA 体系的上转换光谱。重点考察随着 *p*-DHMPA 的加入, PdOEP 和 PdBrTPP 的磷光强度发生的变化情况。如图 10(a, b) 所示, 随着 *p*-DHMPA 的加入, PdOEP 和 PdBrTPP 的磷光强度逐渐降低, 同时, 在短波长区域的上转换强度则不断增强。由式 (2) 作出相应的 Stern-Volmer 曲线, 见图 10(c) 所示。可见, PdOEP ($0.179 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 K_{SV} 值高于 PdBrTPP ($0.113 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 将两者的 τ_p 值代入式 (2) 计算得出 PdOEP ($1.64 \times 10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 k_q 值高于 PdBrTPP ($6.5 \times 10^{-4} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 这表明 PdOEP/*p*-DHMPA 体系的 TTET 效率大于 PdBrTPP/*p*-DHMPA。显然, 高三线态能级的 PdOEP 提高了其与 *p*-DHMPA 之间的三线态能级差

(ΔE_{TT}), 这有利于增强 PdOEP 和 *p*-DHMPA 之间的 TTET 过程。

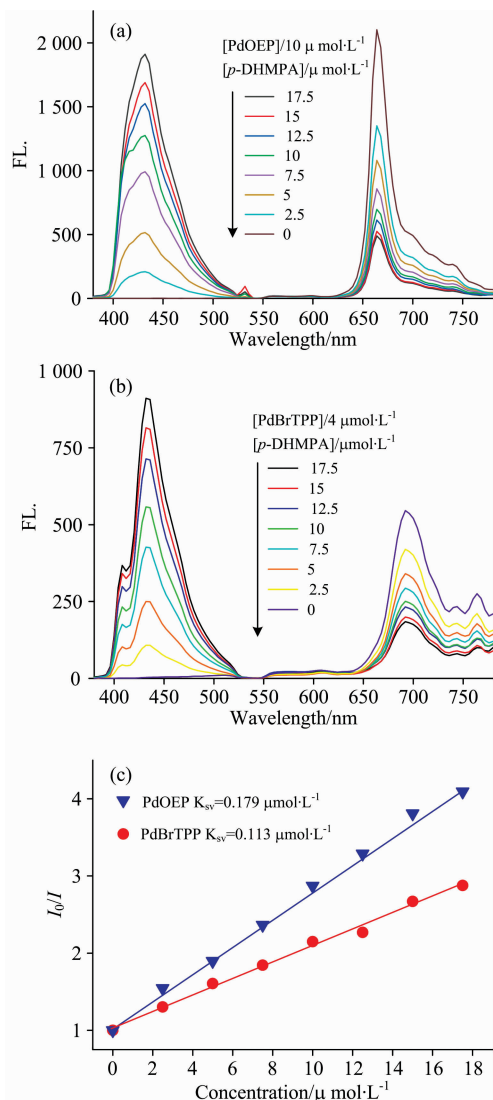


图 10 随着 [*p*-DHMPA] 增加, 二元体系 (a) PdOEP, (b) PdBrTPP 的上转换光谱图和 (c) Stern-Volmer 曲线

Fig. 10 Concentration-dependent upconversion spectra of emitter (*p*-DHMPA) doped with sensitizer (a) PdOEP, (b) PdBrTPP, (c) Stern-Volmer plots of sensitizers (PdOEP and PdBrTPP) quenched by emitter *p*-DHMPA

图 11(a, b) 为敏化剂/发光剂在最佳浓度配比下, 上转换光谱随激发光功率密度变化 ($[PdOEP]/[p-DHMPA] = 10 \mu mol \cdot L^{-1} / 1.0 mmol \cdot L^{-1}$, $[PdBrTPP]/[p-DHMPA] = 4 \mu mol \cdot L^{-1} / 1.4 mmol \cdot L^{-1}$)。当激发光的强度即功率能量密度从 $8.1 mW \cdot cm^{-2}$ 增强到 $406 mW \cdot cm^{-2}$, 体系的上转换发光强度 (IUC) 随激发能量功率密度的增加而增强。图 11 中的插图所示是上转换发光峰的光谱积分面积与功率密度的对数函数关系, 由有两段不同斜率的直线组成, 斜率分别为 2 和 1。前者代表 TTA 的不饱和阶段, 而后者代表饱和的

TTA^[13]。两条线的交点定义为阈值 (I_{th})^[16], 阈值表明最低的激发强度和最有效的 TTA。显然, I_{th} 越低, TTA 效率就越高。从图 11 得出 PdOEP/*p*-DHMPA 体系 ($22.40 mW \cdot cm^{-2}$) 的 I_{th} 值小于 PdBrTPP/*p*-DHMPA 体系 ($29.78 mW \cdot cm^{-2}$), 可见, 有效的 TTET 是可以促进 TTA 过程的。这可以理解高效的 TTET 提高了三线态 *p*-DHMPA 的浓度, 所以有利于后者进一步发生 TTA 过程。

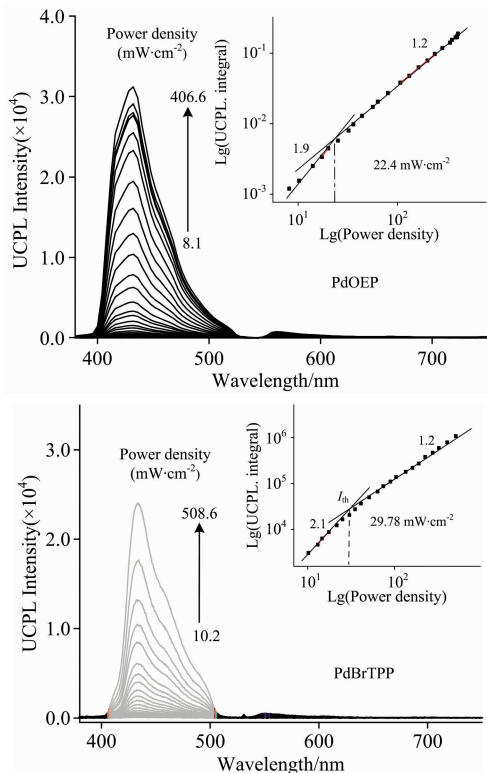


图 11 在不同激发光功率下的上转换光谱变化图

(a): PdOEP/*p*-DHMPA; (b): PdBrTPP/*p*-DHMPA; 插图: 谱图中的上转换发光峰的积分面积与激发功率的对数函数关系图

Fig. 11 The power-dependent upconversion spectra

(a): PdOEP/*p*-DHMPA; (b): PdBrTPP/*p*-DHMPA; Inset: Logarithmic plots of the integral of upconversion peak versus power density

图 12(a, b) 研究了随着 *p*-DHMPA 浓度增加, PdOEP/*p*-DHMPA 和 PdBrTPP/*p*-DHMPA 两个体系的上转换光谱的变化以及上转换发光效率趋势变化图。随着 *p*-DHMPA 浓度的增加, 两体系的上转换强度及其效率 (Φ_{UC}) 均随 *p*-DHMPA 浓度增加而增加, 直至达到平稳, 这是因为增加 *p*-DHMPA 浓度不但提高敏化剂和发光剂之间的碰撞 (TTET), 还可提高 TTA 过程。但当发光剂浓度增加超过一定浓度后, TTA 已达到饱和, 上转换发光效率也趋于稳定。由此计算出饱和 Φ_{UC} 值: PdOEP/*p*-DHMPA (28.3%) > PdBrTPP/*p*-DHMPA (26.8%)。两个上转换体系 (PdOEP/*p*-DHMPA 和 PdBrTPP/*p*-DHMPA) 在正丙醇中的上转换性能列于表 2。由此证明了, 高三线态能级的 PdOEP 由于增强敏化剂/发光剂之间的 TTET 和发光剂分子间的 TTA 过程,

最终使得上转换效率增大。值得注意的是, 由于 PdBrTPP ($10.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在激发波长处的摩尔吸光度 (ϵ_{ex}) 大于 PdOEP ($3.0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 若以上转换总效能 ($\eta = \Phi_{\text{UC}} \epsilon_{\text{ex}}^{[1]}$) 作为评价指标的话, 则 PdBrTPP/*p*-DHMPA

($2.894 \text{ cm}^{-1} \cdot \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 η 值高出 PdOEP/*p*-DHMPA ($0.849 \text{ cm}^{-1} \cdot \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 3 倍之多。由此可见, 在激发波长处具有大的摩尔吸光系数也可被作为评价高效敏化剂的另一重要参数。

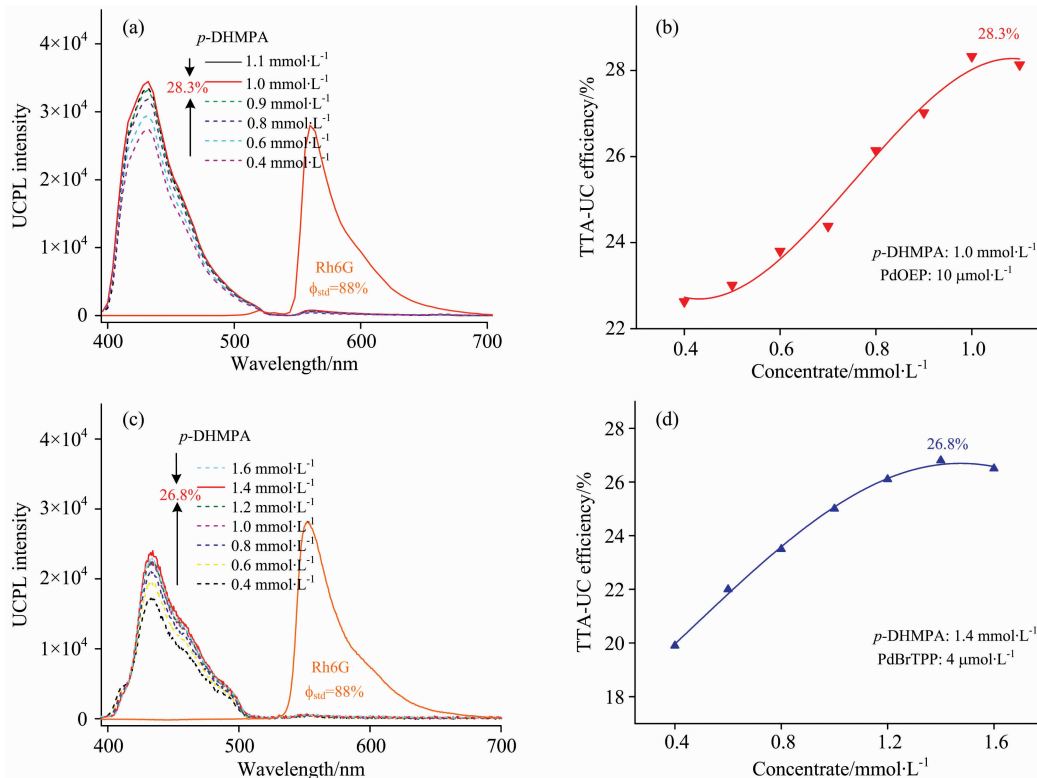


图 12 在 532 nm 半导体激光器激发下 (功率 $400 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 随发光剂浓度增加得到的上转换光谱及效率曲线; (a, b) PdOEP ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); (c, d) PdBrTPP ($4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Rh6G 荧光光谱作为参比 (实际数据缩 6 倍展示), 溶剂为脱气正丙醇

Fig. 12 Under excitation of 532 nm laser ($400 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), the concentration-dependent spectra and UC efficiency curves of emitter doped with different sensitizers. (a, b) PdOEP ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); (c, d) PdBrTPP ($4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), the fluorescence of Rh6G was set as the reference for the calculation of UC efficiency. The original data was shrank six times to fit the chart

表 2 PdOEP/*p*-DHMPA 和 PdBrTPP/*p*-DHMPA 在正丙醇中的上转换性能对比

Table 2 Upconversion performance of PdOEP/*p*-DHMPA and PdBrTPP/*p*-DHMPA in n-propanol

Sensitiser	λ_{UC} /nm	$E_{\text{uc}} - E_{\text{ex}}$ /eV	k_{q} / $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	I_{th} / $(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$	Φ_{UC} /%	η / $(\text{cm}^{-1} \cdot \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
PdOEP	432	0.54	1.64×10^{-3}	22.40	28.3	0.849
PdBrTPP	434	0.53	6.53×10^{-4}	29.78	26.8	2.894

3 结 论

合成两种卟啉钯敏化剂 (PdOEP 和 PdBrTPP) 与蒽衍生物 (*p*-DHMPA) 发光剂组合得到两种上转换体系为研究模型, 研究了卟啉钯敏化剂的分子结构特点和能级结构等对上转换性能的影响。结果表明, 由于 PdBrTPP 的共轭结构增大, PdBrTPP 的三线态能级 (1.787 eV) 低于 PdOEP (1.865 eV); 同时, PdBrTPP ($173.13 \mu\text{s}$) 三线态寿命长于 PdOEP ($109.21 \mu\text{s}$)。结果导致 PdOEP/*p*-DHMPA 体系的三线态猝

灭常数 ($1.64 \times 10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 大于 PdBrTPP/*p*-DHMPA 体系 ($6.53 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); 同时, PdOEP/*p*-DHMPA 体系的上转换激发阈值 ($22.40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 小于 PdBrTPP/*p*-DHMPA 体系 ($29.78 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。在相同激发条件下, 测得两体系的饱和上转换效 (Φ_{UC}): PdOEP/*p*-DHMPA (28.3%) 大于 PdBrTPP/*p*-DHMPA (26.8%)。

研究结果还表明: 尽管敏化剂分子具有较长的三线态寿命和较高的三线态能级, 都对提高其三线态敏化性能有增强, 但三线态能级的高低对于提高上转换效率 (Φ_{UC}) 的作用会更大。而提高敏化剂分子的共轭结构虽不利于提高其三线

态能级,但可以增强光敏剂对激发光波长处的摩尔吸光度 (ϵ_{ex}),从而使得敏化剂分子的上转换总效能提高,例如 Pd-BrTPP 的 ϵ_{ex} 值 ($10.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 大于 PdOEP ($3.0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),最终使得其上转换总效能 (η): PdBrT-PP/*p*-DHMPA 体系 ($2.894 \text{ cm}^{-1} \cdot \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 大于 PdO-

EP/*p*-DHMPA 体系 ($0.849 \text{ cm}^{-1} \cdot \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。总之,具有更高的三线态能级的敏化剂将会具有更大的上转换效率。而如果从上转换总效能指标来评价,通过敏化剂分子设计调控其在激发光处的摩尔吸光系数 ϵ 也不失为一种简单易行的方法。

References

- [1] Zhao J Z, Ji S M, Guo H M. RSC Advances, 2011, 1(6): 937.
- [2] Ye C Q, Zhou L W, Wang X M, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(16): 10818.
- [3] Atabaev T S, Molkenova A. Frontiers of Materials Science, 2019, 13: 335.
- [4] Dilbeck T, Hanson K, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(19): 5810.
- [5] Huang L, Zhao Y, Zhang H, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(46): 14400.
- [6] Zhou J, Liu Z, Li F Y. Chemical Society Reviews, 2012, 41(3): 1323.
- [7] CHEN Shuo-ran, ZHENG Dao-yuan, LIU Teng, et al(陈硕然, 郑道远, 刘 腾, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(10): 3088.
- [8] Chen S R, Chen F M, Han P J, et al. RSC Advances, 2019, 9(62), 36410.
- [9] Cheng Y Y, Khoury T, Clady R G, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(1): 66.
- [10] Singh-Rachford T N, Castellano F N. Inorganic Chemistry, 2009, 48(6): 2541.
- [11] Cheng Y Y, Fucsek B, Khoury T, et al. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(6): 1047.
- [12] Wu W H, Zhao J Z, Sun J F, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(4): 705.
- [13] Wei D Q, Ni F, Zhu Z C, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(48): 12674.
- [14] Cheng Y Y, Khoury T, Clady R G, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(1): 66.
- [15] Yu X, Fan C B, Dai G L, et al. Dyes and Pigments, 2020, 176(5): 108166.
- [16] Mahato P, Yanai N, Sindoro M, et al. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(20): 6541.

Study on the Structure/Energy-Level of Palladium-Porphyrin Sensitizers on the Triplet-Triplet-Annihilation Upconversion Performance

YE Chang-qing, YU Xue, CHEN Shuo-ran, LIANG Zuo-qin, ZHOU Yu-yang, WANG Xiao-mei*

Research Center for Green Printing Nanophotonic Materials, School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

Abstract The photon upconversion (UC) can realize the conversion of low-frequency photons to high-frequency photons. UC based on triplet-triplet-annihilation (TTA) has the characteristics of low threshold excitability, high quantum yield, and wide spectral conversion range, which have drawn broad research interested in the world. In this paper, two kinds of porphyrin complexes (named as PdOEP and PdBrTPP, respectively) were chosen as the sensitizer doped with *p*-DHMPA (as the emitter) to set up the TTA-UC research models. The absorption, fluorescence and phosphorescence spectra, as well as the upconversion spectra, were measured respectively. The relationships between triplet properties and the upconversion emission were discussed. Also, the relationship between the singlet-triplet energy level difference (ΔE_{ST}) of the sensitizer and their intersystem cross-section is discussed. And lastly, the relationship between the triplet energy level difference (ΔE_{TT}) from sensitizer to the emitter and the triplet-triplet energy transfer (TTET) is discussed. The results show that PdBrTPP has longer triplet lifetime ($173.13 \mu\text{s}$) than PdOEP ($109.21 \mu\text{s}$) and larger molar absorption coefficient ($10.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) than PdOEP ($3.0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Meanwhile, the quenching constant (k_q) of PdOEP/*p*-DHMPA ($1.64 \times 10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) is larger than PdBrT-PP/*p*-DHMPA ($6.53 \times 10^{-4} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); moreover, the threshold excitation intensity (I_{th}) of PdOEP/*p*-DHMPA ($22.40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) is smaller than PdBrTPP/*p*-DHMPA ($29.78 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). All of these results in the upconversion efficiency (Φ_{UC}) of PdOEP/*p*-DHMPA (28.3%) is larger than PdBrTPP/*p*-DHMPA (26.8%). Therefore, it has been proved that the most important influence on the Φ_{UC} value is depended on the triplet energy level (E_{TT}) of sensitizer. Those porphyrin palla-

dium sensitizers with higher triplet energy-levels can obtain high upconversion efficiency, regardless of difference among the molar absorption coefficient and the triplet lifetime. However, when using the overall upconversion ability (η) to revalue the upconversion processes, PdBrTPP has higher molar absorptivity than PdOEP, which can result in more absorbance. The total upconversion capability (η) of PdBrTPP is 3.4 times larger than PdOEP. Therefore, increasing the molar absorption coefficient of the sensitizer could be a feasible strategy to enhance the TTA-UC performance.

Keywords Triplet-triplet annihilation; Upconversion; Sensitizer; Structure/performance correlation; Triplet energy level; Molar absorption coefficient

(Received May 23, 2020; accepted Sep. 12, 2020)

* Corresponding author

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2004 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

《光谱学与光谱分析》期刊社