

# 蒽衍生物取代基团与三线态-三线态湮灭上转换性能关系研究

梁作芹, 晏旭, 宋冬冬, 张晓波, 张家璇, 叶常青, 陈硕然, 王筱梅

苏州科技大学材料科学与工程学院, 江苏 苏州 215009

**摘要** 三线态-三线态湮灭(TTA)上转换是一种以低功率非相干光泵浦实现大的反斯托克位移的光谱转换技术, 具有激发和发射波长可调的特点, 在提高太阳能利用率方面具有重要应用价值。经过十几年的发展, 敏化剂分子的研究取得了很大进步, 而发光剂分子的研究相对落后。以敏化剂多吡啶钌(II)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$ 和发光剂2-位取代的蒽衍生物(DTACl和DTACN)作为研究对象, 复配得到两个弱光上转换体系。通过敏化剂与发光剂的发射和上转换光谱性质, 系统研究了蒽2-位取代基团对发光效率、三线态-三线态能量传输(TTET)、TTA等能量传递过程的影响。研究发现DTACl具有比DTACN高的荧光量子产率、大的三线态猝灭常数和高的TTA效率, 这些结果最终使得 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$ 的上转换效率高 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$ 。除此之外, 利用敏化剂、发光剂的发射光谱, 结合密度泛函理论计算, 进一步从轨道能级的角度, 研究了敏化剂、发光剂三线态能级差与TTET效率之间的关系, 以及发光剂三线态与单线态能级差与TTA效率之间的关系。研究结果表明: 降低蒽2-位取代基团的吸电子能力, 能有效提高发光剂的三线态能级水平, 从而减小发光剂与敏化剂的三线态能级差, 增大发光剂的三线态与单线态能级差, 提高发光剂与敏化剂之间的TTET效率、发光剂的TTA效率, 进而提高体系的TTA上转换效率。该工作为开发新型、高效的发光剂分子提供了一种简单、可行的设计思路。

**关键词** 三线态-三线态湮灭; 上转换; 蒽; 取代基团; 构效关系

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0802-06

## 引言

上转换是一种光谱转换技术, 能够将长波长的光转换为短波长的光。三线态-三线态湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)上转换的泵浦能量只需要几 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的非相干光, 即利用太阳光就可以实现上转换, 并且激发和发射波长可调。利用TTA上转换技术可以将太阳能电池和光催化等器件不吸收、浪费的低能量光子转换成高能量光子, 提高器件对太阳能的利用率<sup>[1-3]</sup>。因此, TTA上转换技术受到了广泛关注。TTA上转换材料是由敏化剂和发光剂构成的双组份混合体系, 敏化剂吸收光子将其三线态能量传递给发光剂的三线态, 然后通过发光剂间的TTA实现频率上转换。经过十几年的发展, 敏化剂分子的研究已从配合物拓展至纯的有机分子甚至是量子点<sup>[4-9]</sup>等。然而对发光剂关注较少, 缺少分子结构与光谱性能、单/三线态能级之间关系的研究。

多吡啶钌(II)配合物具有强的吸收、长的三线态寿命、

良好的稳定性和有效的系间窜跃能力等优点, 是一个非常有可能的三线态光敏剂<sup>[10]</sup>。然而, 已报道的与多吡啶钌(II)相匹配的三线态发光剂局限于9,10-二苯基蒽<sup>[11-12]</sup>。因此, 开发新的三线态发光剂, 挖掘多吡啶钌(II)在TTA上转换的应用潜力非常有必要。本工作以多吡啶钌(II)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$ 作为敏化剂, 2-位取代的蒽衍生物(DTACl和DTACN)作为发光剂, 复配得到两个弱光上转换体系。通过敏化剂与发光剂的光谱性质, 系统研究发光剂分子取代基团与上转换性能之间的关系, 以期开发新型、高效的发光剂分子提供设计思路。

## 1 实验部分

### 1.1 合成步骤

(1) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}](\text{ClO}_4)_2$ 的合成

称取 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  (0.073 g, 0.15 mmol)和1,10-菲罗啉(0.188 g, 0.15 mmol)加入到含有15 mL 乙二醇的圆

收稿日期: 2021-06-21, 修订日期: 2021-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51803147), 江苏省环境功能材料重点实验室开放课题(SJHG1803), 江苏省大学生创新创业训练计划项目(202010332083E)资助

作者简介: 梁作芹, 1982年生, 苏州科技大学材料科学与工程学院副教授 e-mail: zuoqinliang@mail.usts.edu.cn

底烧瓶中，在氩气保护下 150 °C 反应 8 h，合成步骤见图 1。冷却至室温，加 20 mL 水稀释后，再加入高氯酸钠的饱和溶液产生大量红色沉淀。过滤，分别用水，乙醚洗涤滤饼三次，干燥，粗产品经柱层析(中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，洗脱剂：甲苯/乙腈(V/V)=1:3)得红色固体，产率：65.43%。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO, 400 MHz, ppm)  $\delta$ : 8.87 (t, 3H,  $J=8.0$  Hz), 8.84 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 8.80 (s, 1H), 8.39 (s, 2H), 8.22 (t, 2H,  $J=8.0$  Hz), 8.14~8.09 (m, 4H), 7.90 (Q, 2H,  $J=8.0$  Hz), 7.85 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 7.61~7.56 (m, 4H), 7.35 (t, 2H,  $J=8.0$  Hz)。

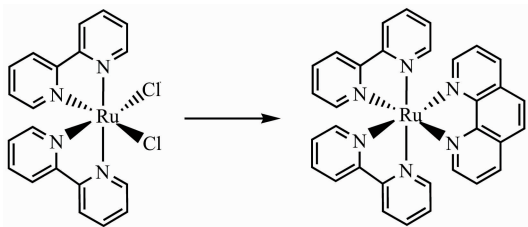


图 1  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}](\text{ClO}_4)_2$  的合成步骤

Fig. 1 The synthetic route of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}](\text{ClO}_4)_2$

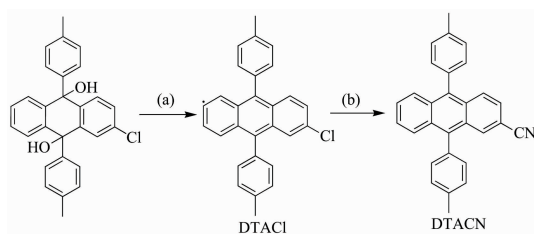


图 2 DTACl 和 DTACN 的合成步骤

Fig. 2 The synthetic routes of DTACl and DTACN

### (2) 2-氯-9, 10-二甲苯蒽(DTACl)的合成

将 2-氯-9, 10-二(4-甲基)-9, 10-二氢蒽-9, 10-二醇(0.40 g, 0.90 mmol)、次亚磷酸钠(1.66 g, 15.7 mmol)和碘化钾(1.58 g, 9.50 mmol)加入到含有 40 mL 的冰醋酸中，在 120 °C 下回流搅拌 3 h，合成步骤见图 2(a)。反应体系冷却至室温后加入一定量的水，析出大量沉淀，过滤，水洗滤饼至中性。粗产品用冰醋酸重结晶得黄色固体 0.33 g，产率：50.6%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm)  $\delta$ : 2.54 (d, 6H,  $J=3.2$  Hz), 7.20~7.23 (m, 1H), 7.31~7.43 (m, 10H), 7.65~7.71 (m, 4H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm)  $\delta$ : 21.39, 21.41, 125.18, 125.23, 125.47, 125.99, 127.02, 127.13, 128.21, 129.00, 129.20, 129.30, 130.13, 130.39, 130.68, 131.01, 131.10, 131.11, 135.28, 135.50, 136.39, 137.34, 137.38, 137.47。元素分析( $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Cl}$ )理论结果：C, 85.59; H, 5.39; Cl, 9.02。实际结果：C, 85.62; H, 5.52; Cl, 8.86。

### (3) 2-氰基-9, 10-二甲苯蒽(DTACN)的合成

在氮气保护下，将 DTACl (0.72 g, 1.80 mmol)，CuCN (0.97 g, 10.8 mmol)和 NMP (30 mL)加入到三颈圆底烧瓶中，回流 24 h。温度降至 70 °C 后，将溶于 10 mL 浓盐酸的  $\text{FeCl}_3$  (5.80 g, 35.8 mmol) 加入到反应体系中，继续搅拌 3

h，合成步骤见图 2(b)。过滤，水洗，干燥，粗产品经柱层析( $\text{SiO}_2$ ，洗脱剂：石油醚/二氯甲烷(V/V)=1:3)得黄绿色固体 0.44 g，产率：64.3%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm)  $\delta$ : 2.56 (d, 6H,  $J=3.6$  Hz), 7.32~7.45 (m, 12H), 7.74~7.80 (m, 2H), 8.16 (s, 1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm)  $\delta$ : 21.40, 108.23, 119.74, 123.80, 126.00, 126.59, 127.20, 127.50, 128.51, 128.60, 129.34, 129.44, 129.92, 130.85, 131.01, 131.02, 131.86, 134.39, 134.87, 134.89, 137.68, 137.73, 137.98, 138.97。元素分析( $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}$ )理论结果：C, 90.86; H, 5.48; N, 3.65。实际结果：C, 91.01; H, 5.57; N, 3.54。

## 1.2 TTA 上转换荧光量子产率计算方法

上转换荧光量子产率( $\Phi_{\text{UC}}$ )根据式(1)计算得到，式中  $F_r$  和  $F_s$  分别代表参比物和测量物的荧光积分面积； $A_r$  和  $A_s$  分别代表参比物和测量物在激发波长下的吸光度； $\eta_r$  和  $\eta_s$  分别代表参比物和测量物所在溶剂的折射率。在上转换体系中要得到一个上转换光子至少需要光敏剂吸收两个光子，所以式(1)中需要乘以“2”从而使上转换荧光效率最大值为 1。

$$\Phi_{\text{UC}} = 2\Phi_r \left( \frac{A_r}{A_s} \right) \left( \frac{F_s}{F_r} \right) \left( \frac{\eta_s}{\eta_r} \right) \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 敏化剂、发光剂的吸收和发射光谱

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$ ，DTACl 和 DTACN 的紫外可见吸收光谱和发射光谱如图 3 所示。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  在 DMF 溶液中的最长波长吸收峰位于 452 nm 处，归属于分子内的金属到配体的电荷转移，对应的摩尔吸收系数为  $1.04 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。其发射峰位于红光区 625 nm，对应的三线态寿命为 0.38  $\mu\text{s}$ ，三线态能级( $E_{\text{T1}}$ )为 1.98 eV。以  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  作为参比，计算得到  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  磷光量子产率为 3.5%。DTACl 和 DTACN 在 DMF 中吸收峰都呈现出母体结构蒽的特征吸收，它们的最大波长吸收峰分别位于 400 和 415 nm 处。DTACN 的最大吸收波长相对于 DTACl 的红移了 15 nm，分析认为 DTACN 中氰基强的吸电子能力使分子内的电荷离域程度更大引起的。DTACl 的发射呈现两个峰，分别位于 422 和 442 nm。DTACN 的发射峰位于 446 nm。以硫酸奎宁作为参比，DTACl 和 DTACN 的荧光量子产率分别为 70% 和 53%。由 DTACl 和 DTACN 的发射光谱计算得出单线态能级( $E_{\text{S1}}$ )分别为 2.80 和 2.78 eV。利用密度泛函理论计算得到 DTACl 和 DTACN 的三线态能级( $E_{\text{T1}}$ )分别为 1.73 和 1.69 eV，二者满足  $2E_{\text{T1}} > E_{\text{S1}}$  的条件，表明 DTACl 和 DTACN 具有 TTA 特性。从蒽-2-位取代基团的极性对发光剂单线态和三线态能级水平的影响可以看出，减小 2-位取代基团极性有利于提高发光剂的三线态能级水平，并且对单线态能级水平影响较小。同时，它们的三线态能级都低于  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  的三线态能级，表明  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  可以作为它们的三线态敏化剂，有望实现 TTA 上转换。

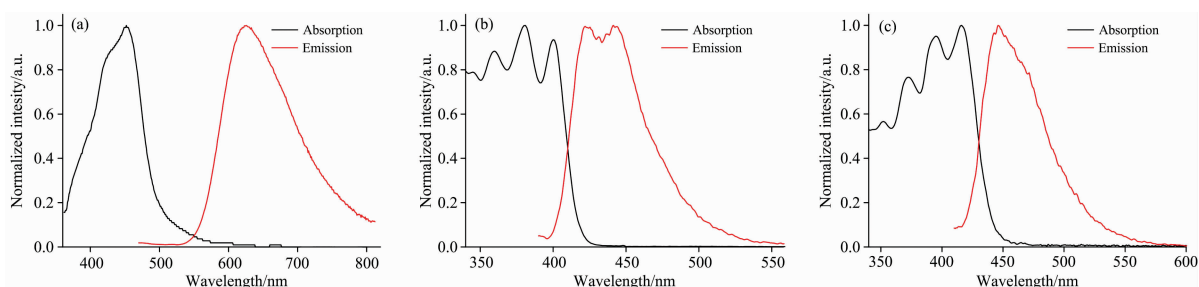


图 3  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  (a), DTACl (b) 和 DTACN (c) 在 DMF 溶剂中 ( $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 归一化紫外可见吸收光谱和发射光谱

Fig. 3 Normalized absorption and emission spectra of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  (a), DTACl (b) and DTACN (c) in DMF ( $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

## 2.2 TTA 上转换发光

以  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  作为 TTA 上转换的光敏剂, DTACl 和 DTACN 作为 TTA 上转换的发光剂, 复配得到两个上转换体系  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  和  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$ 。对于上转换体系  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  [图 4(a, b)], 逐渐增加发光剂 DTACl 的浓度, 上转换发光强度逐渐增加。当 DTACl 的浓度增加至  $135 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 上转换发光强度达到最大值。与 DTACl 浓度为  $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时相比, 上转换发光强度增加了 5 倍。继续增加 DTACl 的浓度, TTA 上转换发光强度略有降低, 分析认为是因 DTACl 的浓度猝灭效应引起的。  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  的发射强度随着 DTACl 的浓度增加一直

呈现降低的趋势, 分析认为  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  与发光剂 DTACl 之间通过 Dexter 能量传输机制, 不断地将  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  的三线态能量传递给 DTACl,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  辐射失活的几率降低导致的。对于  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  上转换体系 [图 4(c, d)], 增加 DTACN 的浓度, 上转换发光呈现了与  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  相同的变化趋势。同样, 当 DTACN 浓度增加至  $135 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 上转换发光强度达到最大值。与浓度为  $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  相比, 上转换发光强度增加了 4 倍。以罗丹明 6G ( $488 \text{ nm}$ ,  $0.88$ ) 作为参比<sup>[13]</sup>,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  和  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  的最大上转换效率分别为  $2.8\%$  和  $2.4\%$ 。

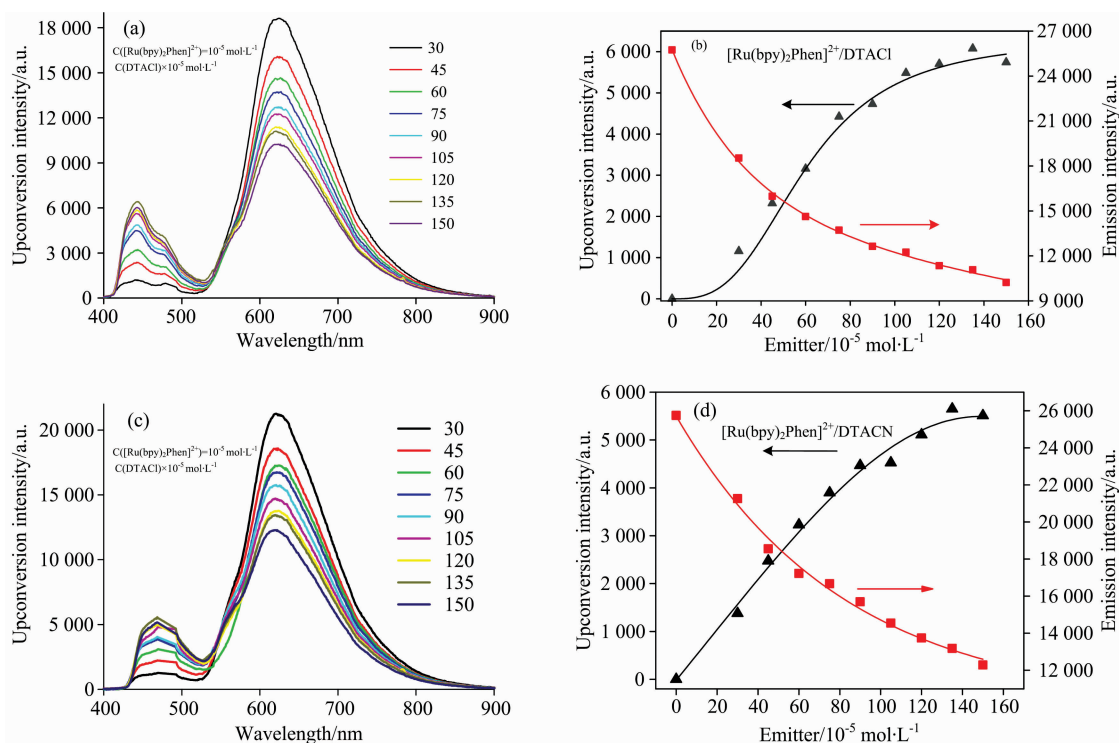


图 4 在  $488 \text{ nm}$ ,  $9.92 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  激发下, 增加发光剂浓度,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  (a) 和  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  (c) 的上转换光谱; 在两个上转换体系中  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  发光强度和上转换发光强度变化趋势 (b, d)

Fig. 4 Dependence of upconversion intensity on the relative concentrations of the emitters DTACl (a), DTACN (b) upon excitation at  $488 \text{ nm}$  with a power density of  $9.92 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; Upconversion and emission intensity of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  dependent on the concentration of emitters (b, d)

对于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$ 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$ 两个上转换体系，不同的上转换效率取决于敏化剂与发光剂的三线态能级匹配程度、发光剂的 TTA 和荧光量子效率。为了分析敏化剂和发光剂三线态能级水平对上转换发光的影响，利用两个上转换体系的上转换发光与发光剂浓度之间的关系图[图 4(a,c)]，绘制了 Stern-Volmer 曲线( $I_0/I=K_{sv}[Q]+1$ )，如图 5 所示。计算得到 DTACl 和 DTACN 对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$ 的猝灭常数  $K_{sv}$  分别为  $1.1 \times 10^3$  和  $7.1 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $K_{sv}$  的数值越大表明发光剂对敏化剂的发光猝灭程度越大，即敏化剂传递给发光剂的能量越多，可以从侧面反映敏化剂与发光剂之间的能量传输效率。从两个上转换体系的  $K_{sv}$  数据可以看出， $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  之间的三线态-三线态能量传输 (triplet-triplet energy transfer, TTET) 效率要高于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$ 。由于两个上转换体系的敏化剂都是 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$ ，敏化剂与发光剂之间的 TTET 效率取决于发光剂的三线态能级水平，以及扩散控制的分子速率常数<sup>[11]</sup>。分子的扩散速率常数与分子的体积密切相关。DTACl 和 DTACN 只有 2-位的取代基团不同，并且取代基团体积大于接近，因此它们之间能量传输速率常数的差别可以忽略不计。DTACl 和 DTACN 与 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  的三线态能级差分别为 0.25 和 0.29 eV。DTACl 与敏化剂的三线态能级差小于 DTACN 与敏化剂的。结合  $K_{sv}$  数据，可以看出敏化剂与发光剂之间的三线态能级差值越小，二者之间的能量传输效率越高。

DTACl 和 DTACN 的 TTA 效率是影响两个体系上转换效率的第二个因素。图 6(a,b) 为敏化剂和发光剂在最佳配比 (1 : 135) 时，上转换强度与泵浦光源能量密度之间的关系。从 1.15 到 9.24  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  逐渐增加泵浦光源的能量密度，两个体系的上转换发光强度逐渐增强。上转换发光强度与泵

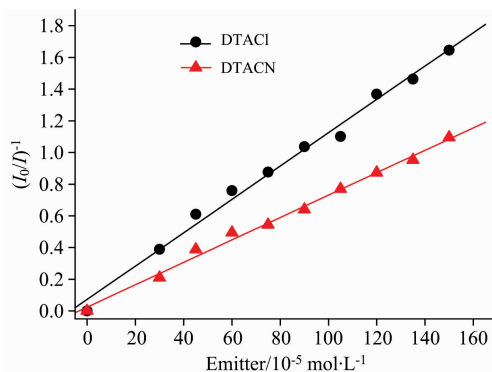


图 5  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  和  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  上转换体系的 Stern-Volmer 曲线

Fig. 5 Stern-Volmer analyses of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  quenched by the emitters

浦光功率密度的对数函数关系如图 6 插图所示。两个体系低功率区直线的斜率都约为 2，表示上转换发光强度与泵浦能量存在二次函数关系<sup>[14]</sup>。高功率区的直线斜率都接近 1，表明光化学上转换过程达到了它的最大猝灭区。两条线的交点称为阈值 ( $I_{th}$ )，阈值表示实现最有效的 TTA 的最低泵浦能量，即阈值越低，TTA 效率越有效<sup>[15]</sup>。从插图可以看出 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  的阈值低于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  阈值，表明 DTACl 的 TTA 效率高于 DTACN 的效率。发光剂的三线态能级的两倍与其单线态能级的差值 ( $\Delta E = 2E_{T1} - E_{S1}$ ) 也是验证 TTA 效率的一个最重要方法。 $\Delta E$  越大，TTA 效率越高。DTACl 和 DTACN 的  $\Delta E$  分别为 0.65 eV 和 0.62 eV，该结果同样表明 DTACl 的 TTA 效率要高于 DTACN。

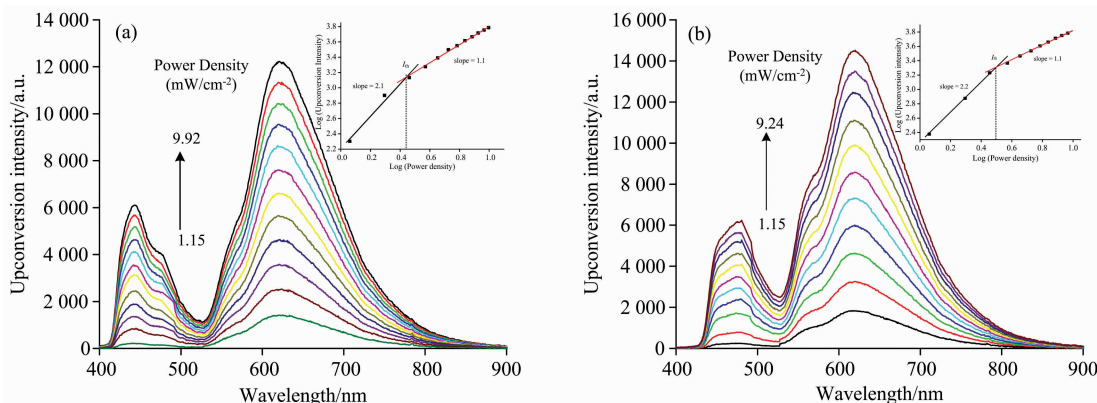


图 6 不同泵浦能量下， $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$ (a)和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$ (b)上转换光谱；插图为上转换发光强度与泵浦功率的对数函数关系图

Fig. 6 The power-dependent upconversion spectra of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  (a) and  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  (b); Inset: the logarithmic plots of upconversion intensity versus power density

发光剂荧光量子效率是影响 TTA 上转换效率的第三个影响因素。DTACl 的荧光量子产率是 DTACN 的 1.32 倍，表明 DTACl 比 DTACN 更利于提高体系的上转换量子效率。从敏化剂与发光剂 TTET、发光剂的 TTA 效率和发光效率

三方面分析表明 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  高的上转换效率，源自于 DTACl 与 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  小的三线态能级差，DTACl 高的 TTA 效率和高的荧光量子产率。

### 3 结 论

合成了敏化剂  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  和发光剂 DTACl 和 DTACN 三个化合物, 复配得到两个弱光 TTA 上转换体系。在低功率密度  $9.92 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  泵浦下,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  和  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  上转换效率分别为 2.8% 和 2.4%。通过光谱分析系统研究了发光剂 DTACl 和 DTACN 对上转换效率的影响。研究结果表明: 在发光剂分子体积相近的前提下, 发光剂与敏化剂之间小的三线态能级

差有利于提高 TTET 效率。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  和  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}/\text{DTACN}$  的激发阈值结果表明 DTACl 具有比 DTACN 高的 TTA 效率, 并利用发光剂分子的三线态和单线态能级差对这一结果进行了佐证。同时, DTACl 具有比 DTACN 高的荧光量子产率。综上分析表明: 减小蒽 2-位取代基团的吸电子能力, 对单线态能级水平影响不大, 但更有利于提高三线态能级水平, 增强敏化剂与发光剂之间的能量传输, 同时可以提高发光剂的 TTA 和荧光量子产率, 进而提高上转换体系的上转换效率。

### References

- [1] Qiao X F, Ma D G. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 139: 100519.
- [2] Beery D, Schmidt T W, Hanson K, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(28): 32601.
- [3] Huang L, Wu W T, Li Y, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(43): 18460.
- [4] Cui X N, Zhao J Z, Monhmoor Z, et al. *Chemical Record*, 2016, 16(1): 173.
- [5] Ye C Q, Zhou L W, Wang X M, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(16): 10818.
- [6] Hao R K, Ye C Q, Wang X M, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(25): 13524.
- [7] VanOrman Z A, Drozdick H K, Wieghold S, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(8): 2685.
- [8] Xu Z H, Huang Z Y, Jin T, et al. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(1): 70.
- [9] Dong Y, Taddei M, Doria S, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(18): 4779.
- [10] Liang Z Q, Zou Z Y, Dai G L, et al. *Dyes and Pigments*, 2020, 180: 108489.
- [11] Lu Y, Conway-Kenny Robert, Twamley B, et al. *ChemPhotoChem*, 2017, 1: 544.
- [12] Wang J S, Lu Y, McGoldrick N, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(25): 6131.
- [13] Singh-Rachford T N, Castellano F N. *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254: 2560.
- [14] Schmidt T W, Castellano F N. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(22): 4062.
- [15] YE Chang-qing, YU Xue, CHEN Shuo-ran, et al(叶常青, 于雪, 陈硕然, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2021, 41(1): 71.

## The Influence of Substituents in Anthracene Derivatives on the Performance of Triplet-Triplet Annihilation Upconversion

LIANG Zuo-qin, YAN Xu, SONG Dong-dong, ZHANG Xiao-bo, ZHANG Jia-xuan, YE Chang-qing, CHEN Shuo-ran, WANG Xiao-mei

School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

**Abstract** Triplet-triplet annihilation (TTA) upconversion is a spectral conversion technique with large anti-stoke shift under the incoherent low-power photoexcitation. And the excitation and emission wavelengths are adjustable. Therefore, TTA upconversion has an important application value in improving solar energy utilisation. Tremendous advances have been made on the sensitizers, but the research on the emitters is relatively backward. In this paper, 2-substituted anthracene derivatives (DTACl and DTACN) were used as the emitter doped with Ru(II) polypyridine complex  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$  (as the sensitizer) to set up the TTA upconversion models. The effects of anthracene 2-substituents on the luminescence efficiency, triplet-triplet energy transfer (TTET), TTA have systematically studied through the emission and upconversion spectra of the sensitizer the emitter. It is found that DTACl has higher fluorescence quantum yield, larger triplet quenching constant and higher TTA efficiency than DTACN. These results make the upconversion efficiency of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{phen}]^{2+}/\text{DTACl}$  higher than that of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{phen}]^{2+}/\text{DTACN}$ . Additionally, from the aspect of orbital energy level, the relationship between the triplet energy difference of the sensitizer and the emitter and the TTET efficiency, as well as the relationship between the singlet/triplet energy difference of the emitter and the TTA efficiency, were studied based on the emission spectra and the density functional theory calculation. The research results show that reducing the ability of the 2-substituted group to withdraw electrons can effectively

improve the triplet energy level, which is conducive to the TTET efficiency due to the decrease of the triplet energy difference between the emitter and the sensitizer. At the same time, it is good for the TTA efficiency due to the increase of the emitter's singlet/triplet energy difference. The triplet energy level has an important influence on the TTA upconversion efficiency. This work provides a simple and feasible method for designing new and efficient triplet emitters.

**Keywords** Triplet-triplet annihilation; Upconversion; Anthracene; Substituent group; Structure-performance relationship

(Received Jun. 21, 2021; accepted Nov. 18, 2021)

## 《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日