

兼具三线态-三线态湮灭上转换与单光子吸收上转换特性的 氮杂蒽衍生物发光性能研究

徐磊, 朱琳, 张春, 叶常青*, 陈硕然, 李琳, 梁作芹, 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 弱光上转换是将低能量光子转换为高能量光子的过程, 在三维荧光显微成像、太阳能电池、光催化等领域具有广泛的潜在应用, 因而成为有机荧光材料领域的热点课题。目前基于三线态-三线态湮灭机制有机弱光上转换材料(TTA-UC)的研究已较为深入, 有关发光机理及应用研究均有较多报道; 然而针对另一种有机弱光上转换机理——基于单光子热吸收的弱光上转换(OPA-UC)的研究目前还较为少见。氮杂蒽衍生物由于具有良好的结构刚性和平面性, 高的荧光量子产率, 是研究 TTA-UC 和 OPA-UC 两种有机上转换发光的理想模型分子结构。通过研究比较三种氮杂蒽衍生物: 酚藏花红(PSF)、藏红 T(SFT)、亚甲基紫(MTV)各自 TTA-UC 和 OPA-UC 的发光性能差异, 分析探讨了分子结构对 OPA-UC 发光性能及 TTA-UC 敏化效率的构效关系。实验发现酚藏花红和藏红 T 由于具有较高的荧光量子产率, 同时辐射衰减常数较大, 其主要衰减过程为辐射衰减; 而亚甲基紫具有较高的分子内电荷转移能力(ICT), 因而非辐射衰减部分更多。研究三种分子的 TTA-UC 性能, 发现亚甲基紫的三线态能级过低无法进行三线态-三线态能量转移过程, 而藏红 T 由于拥有更高的三线态寿命而具有更高的上转换发光效率(9.69%), 是酚藏花红体系(3.16%)的3倍。进一步研究酚藏花红和亚甲基紫的 OPA-UC 性能差异, 发现相同浓度条件($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)下亚甲基紫(0.12%)的 OPA-UC 发光效率相较于酚藏花红(0.059%)更高, 且随着浓度的升高, 亚甲基紫的 OPA-UC 发光增强效应更大。进一步研究表明, 在 TTA-UC 发光过程中, 敏化剂的敏化效率主要受分子三线态寿命以及系间窜跃能力影响, 寿命越长, 系间窜跃能力越强, 敏化效率越高; 而在 OPA-UC 发光过程中, 湮灭剂分子的发光率主要受 ICT 影响, ICT 能力越大, 分子发光效率越高。使用氮杂蒽分子廉价易得, 对未来高性能 TTA-UC 和 OPA-UC 发光分子的设计具有一定的实际意义。

关键词 弱光上转换; 三线态-三线态湮灭上转换; 单光子吸收上转换; 氮杂蒽衍生物

中图分类号: O629.34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1761-08

引言

上转换(upconversion, UC)是指通过吸收长波长(低能量)的光, 发射出短波长(高能量)光的一种现象^[1]。依据发光光源有强光和弱光之分, 上转换又称为强光上转换和弱光上转换两类。弱光上转换是指在 $\text{mW} \sim \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 量级的激发光源照射下, 有机分子体系通过吸收低能量的光, 发射出高能量光的一种现象^[2-3]。由于弱光上转换所需的激发光的强

度接近太阳光的强度($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 该技术在三维荧光显微成像^[4-5]、光催化^[6-7]以及光电器件^[8-9]等高科技领域具有潜在应用价值, 因而更受科技界广泛青睐。目前已见报道的有机弱光上转换机理可分为三线态-三线态湮灭上转换(triplet-triplet annihilation upconversion, TTA-UC)^[10]和单光子热吸收上转换(one-photon hot band absorption upconversion, OPA-UC)^[11-13]。三线态-三线态湮灭上转换(TTA-UC)通过湮灭剂-敏化剂双组分体系实现, 其机理为: 首先由敏化剂分子吸收低能量的光($S_0 \rightarrow S_1$), 然后通过系间窜越

收稿日期: 2021-05-17, 修订日期: 2021-08-23

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), 江苏省自然科学基金项目(BK20160358), 江苏省高校自然科学研究重大项目(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), 江苏省研究生科研创新项目(KYCX20_2760)资助

作者简介: 徐磊, 1995年生, 苏州科技大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 997825394@qq.com

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

(ISC)将能量传递到敏化剂的三线态能级($S_1 \rightarrow T_1$)。敏化剂 T_1 态的能量传递到湮灭剂的 T_1 态,称为三线态-三线态能量转移(triplet-triplet energy-transfer, TTET)。两个三线态的湮灭剂相互作用,得到一个激发的单线态分子,称为三线态-三线态湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)。最后,激发单线态湮灭剂分子(S_1)通过辐射跃迁回落至基态,发出能量高于吸收光的荧光^[14-16]。单光子吸收上转换(OPA-UC)则是有机分子从基态(S_0)高振动能级(S_1)直接被激发到激发态(S_1),随后从激发态跃迁到基态($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_f$)发射出比吸收能量更高的上转换荧光。TTA-UC 和 OPA-UC 机理的能级跃迁过程的 Joblonski 分别如图 1(a, b)所示。当前关于

TTA-UC 体系的分子发光性能研究已受到广泛关注,而有关 OPA-UC 的研究却甚少报道。通过研究比较三种氮杂蒽衍生物:酚藏花红(phenosafranine, PSF)、藏红 T(safranin T, SFT)、亚甲基紫(methylene violet, MTV)各自 TTA-UC 和 OPA-UC 的发光性能差异,氮杂蒽衍生物由于具有良好的结构刚性和平面性,高的荧光量子产率,是研究 TTA-UC 和 OPA-UC 上转换发光过程的理想模型分子,通过分析探讨氮杂蒽衍生物的分子结构对 TTA-UC 敏化效率及 OPA-UC 发光性能的构效作用,以期为高性能 TTA-UC 和 OPA-UC 发光分子的设计制备提供思路。

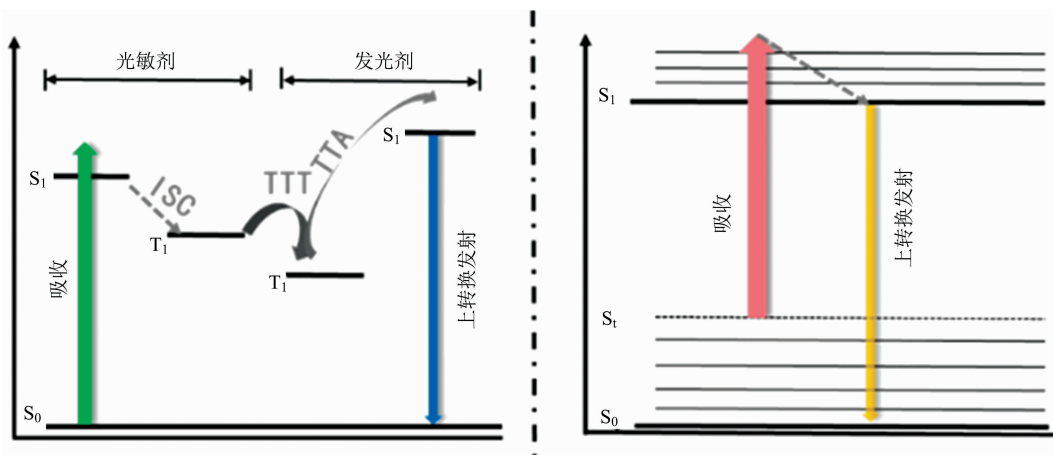


图 1 TTA-UC(a)和 OPA-UC(b)Joblonski 能级图

Fig. 1 TTA-UC (a) and OPA-UC (b) Joblonski energy level diagrams

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酚藏花红(PSF)、藏红 T(SFT)、亚甲基紫(MTV)、环己烷(Cyclohexane)、甲苯(PhMe)、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)为市售试剂,光谱测试所使用的溶剂均为光谱纯。

紫外-可见吸收光谱使用岛津 UV-2600 紫外-可见光谱仪测定,稳态荧光光谱使用英国 Edinburgh FL920 荧光光谱仪测定,上转换光谱使用美国 PhotoResearch 公司 SpectraScan-PR655 光谱仪测定。655 nm 红光激光器和 532 nm 绿光激光器使用长春新产业光电技术有限公司固体激光器。

1.2 测试与计算

荧光量子产率根据式(1)^[17]计算,其中 Φ_s 和 Φ_r 分别为样品和参比物的荧光量子产率; A_s 和 A_r 分别为样品和参比物的吸光度; F_s 和 F_r 分别为样品和参比物的荧光积分面积; n_s 和 n_r 分别为样品和参比物溶液的折射率。选用 Rh6G 的乙醇溶液为参比物($\Phi_r=0.94$),激发波长为 488 nm。

$$\Phi_s = \frac{F_s}{F_r} \times \frac{A_r}{A_s} \times \frac{n_s^2}{n_r^2} \times \Phi_r \quad (1)$$

单组份上转换效率根据式(2)计算,其中 Φ_{UC} 为样品的上转换效率, Φ_r 为参比物的荧光量子产率; F_s 和 F_r 分别为样

品和参比物的上转换/下转换光谱积分面积; I_s 和 I_r 分别为样品和参比物在 655 nm 处的激发光强度值。选用 ZnPc 的 DMF 溶液为参比物($\Phi_r=0.32$),激发光波长为 655 nm。

$$\Phi_{UC} = \Phi_r \times \frac{F_s I_r n_s^2}{F_r I_s n_r^2} \quad (2)$$

荧光辐射衰减(失活)速率常数 k_f 和非辐射衰减速率常数 k_{nr} 分别根据式(3)和式(4)计算得到。

$$k_f = \Phi_f / \tau_f \quad (3)$$

$$k_{nr} = \frac{k_f(1 - \Phi_f)}{\Phi_f} \quad (4)$$

双组份上转换发光效率根据式(5)计算,类似于式(1),区别在于双组份发光需加系数 2。选用 Rh6G 的乙醇溶液作为参比物($\Phi_r=0.88$),激发波长为 532 nm。

$$\Phi_{UC} = 2\Phi_r \times \frac{F_s A_r n_s^2}{F_r A_s n_r^2} \quad (5)$$

2 结果与讨论

由于蒽类分子结构刚性大平面性好、单线态辐射衰变速率常数大、荧光量子产率高,以蒽环作为基本研究结构模型,将蒽环的 9,10-位的碳原子以氮原子取代,同时在 2,7-位分别连接氨基($-NH_2$)或胺基($-NR_2$)等官能团,获得三种氮杂蒽衍生物(图 2),分别对应为 PSF, SFT 和 MTV。

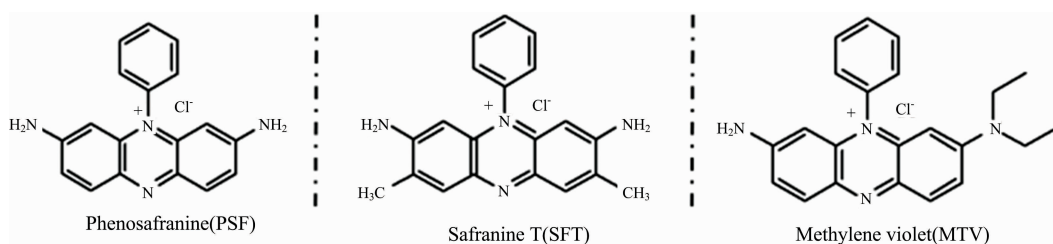


图 2 氮杂蒽衍生物分子结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the molecular structure of the azaanthracene derivative

2.1 紫外吸收光谱与荧光光谱性能

图 3(a)为三种氮杂蒽衍生物在浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMSO 溶剂中的紫外-可见吸收光谱。从 PSF, SFT 到 MTV, 吸收峰位依次为 537, 539 和 560 nm, 且吸收峰强度逐渐减弱。可以看出三种分子的分子内电荷转移(ICT)程度

依次增大。图 3(b)为三种氮杂蒽衍生物在同样条件下的荧光光谱。可以看出三种分子的荧光峰位也随着 ICT 的增大而发生红移, 荧光峰位依次为: 570, 575 和 600 nm。其中 SFT 的荧光峰最强, MTV 的峰强最小。

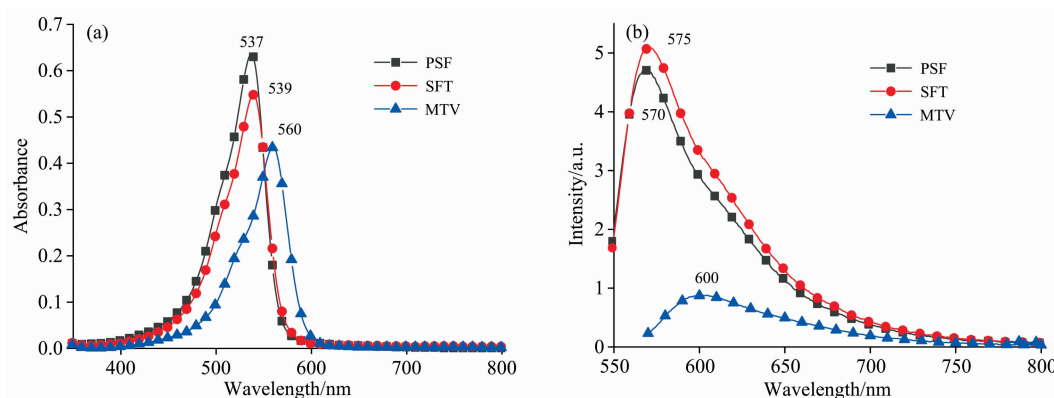


图 3 氮杂蒽衍生物的吸收光谱 (a) 及荧光光谱 (b)

浓度: $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂: DMSO, λ_{ex} (PSF)=537 nm, λ_{ex} (SFT)=539 nm, λ_{ex} (MTV)=560 nm

Fig. 3 Absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of azaanthracene derivatives

图 4 显示了浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种氮杂蒽衍生物在 DMSO 中的荧光寿命。能够很明显的看出, SFT 和 PSF 的荧光寿命相近, 分别为 2.72 和 2.51 ns。相比之下, MTV 的荧光寿命明显较短, 仅为 1.26 ns。分析认为 PSF 和 SFT

均属于对称型 ICT 的分子, 荧光寿命比较相近, 而 MTV 属于不对称型 ICT 分子, 因此荧光寿命会与前两者相差较大。以 Rh6G(罗丹明 6G)作为参比物, 计算得出三种氮杂蒽衍生物的荧光量子产率分别为 28.2% (SFT), 27.1% (PSF) 和 8.4% (MTV), 荧光量子产率与荧光寿命长短的顺序一致, MTV 的荧光量子产率最小。通过公式计算得到了三种氮杂蒽衍生物各自的辐射衰减常数和非辐射衰减常数(见表 1), MTV 的辐射衰减常数明显小于另外两种氮杂蒽衍生物, 且其非辐射过程衰减常数则更大。

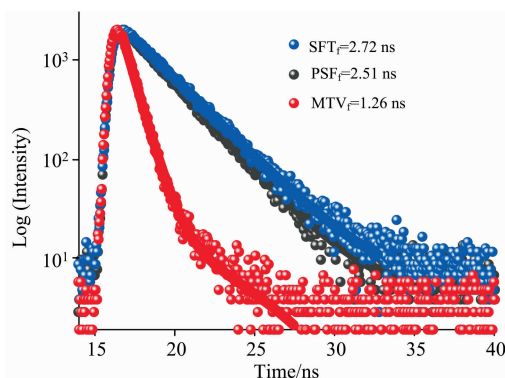


图 4 氮杂蒽衍生物的荧光寿命图

浓度: $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂: DMSO, λ_{ex} (PSF)=537 nm, λ_{ex} (SFT)=539 nm, λ_{ex} (MTV)=560 nm

Fig. 4 Fluorescence lifetime curves of azaanthracene derivatives

表 1 氮杂蒽衍生物的相关光物理参数(浓度: $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂: DMSO)

Table 1 Related photophysical parameters of azaanthracene derivatives

| 化合物 | λ_{abs} /nm | λ_{em} /nm | τ_f /ns | Φ_f /% | k_f / 10^8 s^{-1} | k_{nr} / 10^8 s^{-1} |
|-----|-------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|----------------------------------|--|
| PSF | 537 | 570 | 2.51 | 27.1 | 1.08 | 2.91 |
| SFT | 539 | 575 | 2.72 | 28.2 | 1.04 | 2.65 |
| MTV | 560 | 600 | 1.26 | 8.4 | 0.67 | 7.31 |

2.2 上转换性能

2.2.1 双组分上转换(TTA-UC)性能研究

将三种氮杂蒽衍生物分子 (PSF、SFT 和 MTV) 作为敏化剂, 分别与湮灭剂 DPA 组合, 得到 3 种敏化剂/湮灭剂二元 TTA-UC 体系。结合湮灭剂与敏化剂分子的能级图 (如图 5 和表 2 所示)。量子计算模拟得到的 PSF, SFT 和 MTV 三线态能级 (T_1) 分别为 1.69, 1.67 和 1.56 eV。由图 5 可以看出, 虽然三种敏化剂的 T_1 均比湮灭剂 DPA 的 T_1 (1.77 eV) 低, 但是由于 PSF 和 SFT 与 DPA 之间的三线态能级之差较小 (分别仅为 0.08 和 0.10 eV), TTT 能量传递过程还可以进行; MTV 与 DPA 之间的三线态能级差达到了 0.21 eV, 因此能量很难进行传递, 使得 MTV 与 DPA 之间可能无法产生有效的 TTA-UC。

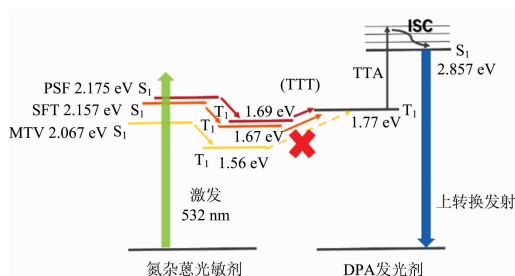


图 5 三种敏化剂 (PSF, SFT 和 MTV) 与湮灭剂的能级示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the energy levels of three sensitizers (PSF, SFT and MTV) and the annihilator

表 2 三种敏化剂 (PSF, SFT 和 MTV) 与 DPA 二元体系能级数据

Table 2 The energy level data of sensitizers (PSF, SFT and MTV) and DPA binary systems

| 化合物 | E_{S1} /eV | E_{T1} /eV | ΔE_{ST} /eV | TTA-UC 体系 | ΔE_{TT} /eV |
|-----|-----------------|-----------------|------------------------|-----------|------------------------|
| PSF | 2.175 | 1.69 | 0.485 | PSF/DPA | -0.08 |
| SFT | 2.157 | 1.67 | 0.487 | SFT/DPA | -0.10 |
| MTV | 2.067 | 1.56 | 0.507 | MTV/DPA | -0.21 |
| DPA | 2.857 | 1.77 | | | |

图 6 以氮杂蒽衍生物作为敏化剂 (浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 与湮灭剂 DPA (浓度为 $1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 复配进行三线态-三线态湮灭上转换测试, 测试溶剂为二氯甲烷/正丙醇 = 1/1 (V/V)。实验结果也印证了只有 PSF 和 SFT 能与 DPA 复配产生明显的 TTA-UC 上转换。具有对称 $-\text{CH}_3$ 给电子基团的 SFT 作为敏化剂效果最好, 分析认为 $-\text{CH}_3$ 基团有利于敏化剂三线态能级的优化; 而 MTV 作为敏化剂时无法产生 TTA 上转换, 是由于该敏化剂的三线态能级较低, 无法与湮灭剂 DPA 的三线态能级匹配, 因而无法产生 TTA-UC。

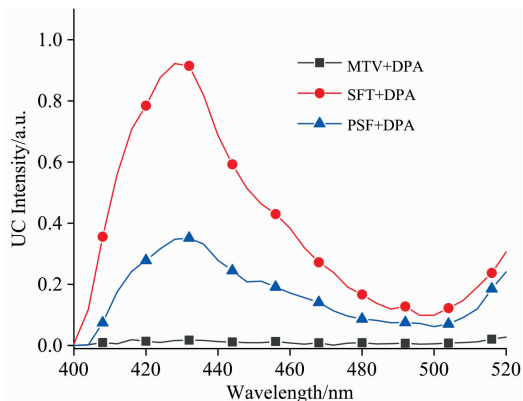


图 6 氮杂蒽衍生物作为敏化剂 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 DPA ($1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 复配的上转换光谱图

溶剂: 二氯甲烷/正丙醇=1/1, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{nm}$

Fig. 6 Upconversion spectra of azaanthracene derivatives as sensitizer ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and DPA ($1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Solvent: DCM/NPA=1/1, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{nm}$

通过研究比较不同浓度比例的氮杂蒽衍生物和 DPA 的 TTA-UC 体系的发光性能, 获得最大发光能力敏化剂/湮灭剂的浓度配比为 1 : 230 (敏化剂 $6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ /湮灭剂 $1.4 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂二氯甲烷)。如图 7 (a, b) 所示, 除氧后, 加入不同浓度的湮灭剂对敏化剂荧光猝灭程度的光谱对比可以得出: 随着湮灭剂浓度的增加, 敏化剂的荧光逐渐变弱, 上转换发光强度增强。根据式 (5) 计算不同的氮杂蒽衍生物作为敏化剂 TTA-UC 发光效率, SFT/DPA 体系为 9.69%, 是

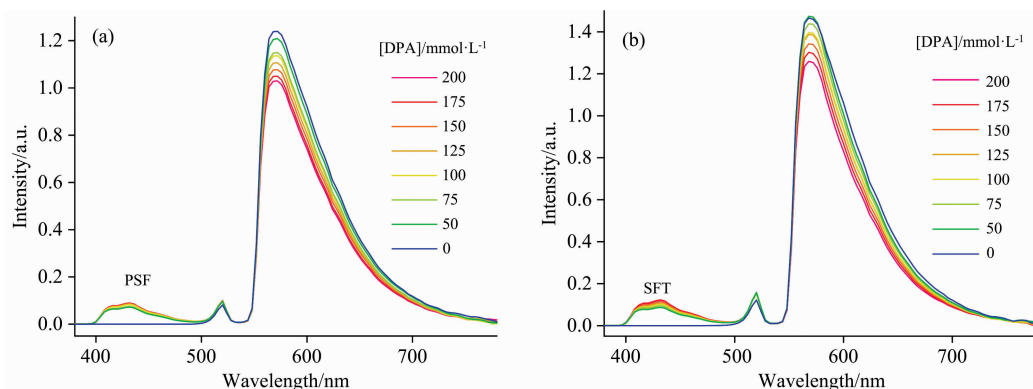


图 7 湮灭剂 (DPA) 对敏化剂的荧光猝灭图

(a): PSF; (b): SFT; 敏化剂: $6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂: DCM, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{nm}$

Fig. 7 Fluorescence quenching diagram of annihilator (DPA) to sensitizer

(a): PSF; (b): SFT (Sensitizer: $6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Solvent: DCM, $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{nm}$)

PSF/DPA 体系 (3.16%) 的 3 倍。然而从表 2 可知, 虽然 PSF 和 SFT 两者的系间窜跃概率(ΔE_{ST})和三线态-三线态能量转移概率(ΔE_{TT})都相近, 但分析 SFT/DPA 体系 TTA-UC 上转换发光效率更高的原因在于 SFT 的三线态寿命长于 PSF 的三线态寿命所致。

2.2.2 单组份上转换(OPA-UC)性能研究

根据分子结构式及前述测试结果可以看出, PSF 和 SFT

的 ICT 程度相近, 因为两者均为对称性 ICT 分子; 而 MTV 的 ICT 程度较大, 因为其一侧(7 位)带有胺基(-NR₂)。因此, 选用 PSF 和 MTV 进行对比测试, 以研究 ICT 对 OPA-UC 的影响。

如图 8(a)所示, 两种氮杂蒽衍生物在相同浓度(1×10^{-5} mol · L⁻¹)和相同溶剂(DMSO)中, 用 655 nm 光激发获得 OPA-UC 发光, MTV 的 OPA-UC 上转换发光强度高于 PSF,

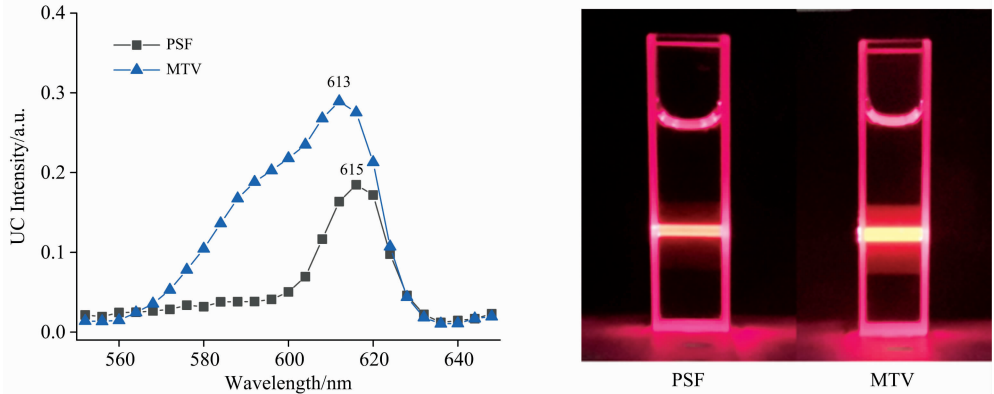


图 8 氮杂蒽衍生物 OPA-UC 光谱 (a) 及相应的实物图 (b)

浓度: 1×10^{-5} mol · L⁻¹, 溶剂: DMSO, $\lambda_{ex} = 655$ nm

Fig. 8 OPA-UC spectrum (a) and the corresponding photos (b) of azaanthracene derivatives

Concentration: 1×10^{-5} mol · L⁻¹; Solvent: DMSO, $\lambda_{ex} = 655$ nm

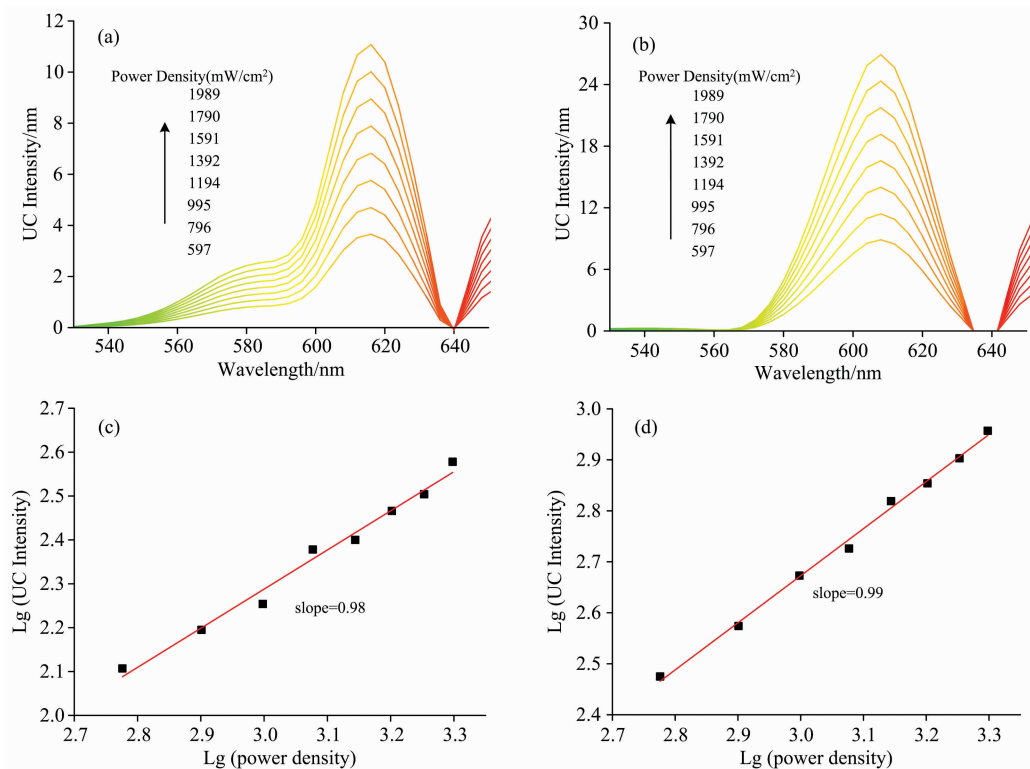


图 9 氮杂蒽衍生物功率密度-上转换光谱图 (a, b) 和相应的对数线性图 (c, d)

(a): PSF; (b): MTV, 浓度: $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂: DMSO, $\lambda_{ex} = 655$ nm

Fig. 9 The power density upconversion spectra diagram (a, b) and corresponding logarithmic linear diagram (c, d) of azaanthracene derivatives

(a): PSF; (b): MTV, concentration: $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, solvent: DMSO, $\lambda_{ex} = 655$ nm

证明较强的 ICT 作用有利于单光子吸收上转换的增强, 对应实物图见图 8(b)。有趣的是, 随着上转换强度从 PSF 到 MTV 增大的过程中, 其 OPA-UC 峰位逐渐蓝移(分别为 615 和 613 nm), anti-Stokes 能量也随之增大, 分别为 0.123 和 0.130 eV。

实验中测得两个氮杂蒽衍生物的上转换发光强度对应激发功率的谱图(浓度为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。图 9(a, b)分别对应 PSF 和 MTV 的 OPA-UC 上转换发光的峰强都会随着功率密度的增大而增大。图 9(c, d)则分别为 PSF 和 MTV 的 OPA 上转换积分强度与功率密度的对数线性关系。当功率密度从 $500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增长到 $2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的过程中, 其上转换积分强度与功率密度对数呈现线性关系, 斜率分别

为 0.98 和 0.99, 接近于 1, 证明这种氮杂蒽衍生物的上转换过程确实是直接单光子吸收的过程。

图 10 研究了在 DMSO 溶剂中不同浓度的氮杂蒽衍生物的上转换光谱图。随着发光分子浓度的增加, OPA-UC 上转换的峰位不断红移。当浓度从 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PSF 从 615 nm 红移至 619 nm[见图 10(a)], MTV 从 613 nm 红移至 617 nm[见图 10(b)]。PSF 的 OPA-UC 上转换发光强度增强了 9.2 倍, MTV 增强了 15.7 倍。当浓度继续增大到 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 上转换强度则迅速减弱(图中黑色虚线), 分析认为此过程发生了浓度猝灭效应。

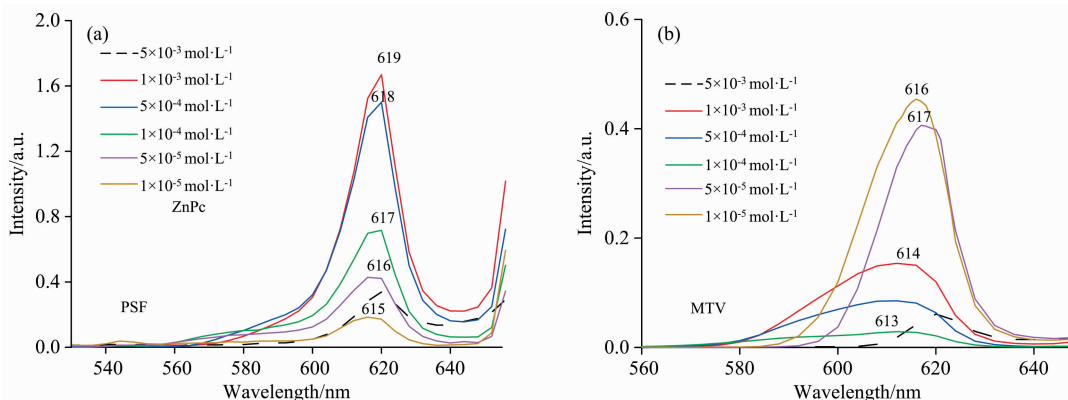


图 10 在不同浓度下氮杂蒽衍生物的上转换光谱图

(a): 酚藏红花; (b): 亚甲基紫, (溶剂: DMSO, $\lambda_{\text{ex}} = 655 \text{ nm}$)

Fig. 10 Concentration-dependent upconversion spectra of azaanthracene derivatives

(a): PSF; (b): MTV, (solvent: DMSO, $\lambda_{\text{ex}} = 655 \text{ nm}$)

图 11 研究氮杂蒽衍生物的上转换发光效率随分子浓度变化的曲线。随着氮杂蒽衍生物的溶液浓度从 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, PSF 的 OPA-UC 发光效率从 0.059% 增加到 0.097%, 上转换效率增强 1.6 倍, 而 MTV 从 0.120% 增加到 0.478%, 增强了 4.0 倍。进一步证明在一定的浓度范围下, 随着溶液的浓度升高, 分子间相互

作用增强, 可能激活了分子基态的热振动能级, 促进了电子跃迁过程, 进而有利于单光子吸收的上转换发光。表 3 总结在不同浓度下氮杂蒽衍生物 OPA-UC 发光的光物理基本性质。对比这两种氮杂蒽衍生物的结构差别, 可以发现 ICT 程度较高的 MTV 分子的上转换效率明显较大, 进一步证明了大的 ICT 有利于 OPA-UC 的效率。

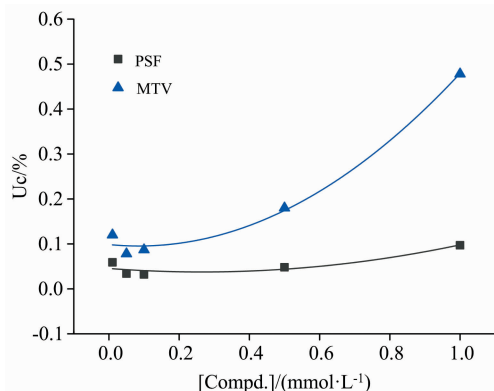


图 11 在不同浓度下的氮杂蒽衍生物上转换效率曲线图

溶剂: DMSO

Fig. 11 Curves of upconversion efficiency for azaanthracene derivatives at different concentrations

Solvent: DMSO

表 3 不同浓度的氮杂蒽衍生物 OPA-UC 基本性质

Table 3 OPA-UC properties of azaanthracene derivatives at different concentrations

| 化合物 | 浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\lambda_{\text{UC}}/$ nm | $\Phi_{\text{uc}}/$ % | $E_{\text{ex}} - E_{\text{uc}}/$ eV |
|-----|---|------------------------------|--------------------------|--|
| PSF | 1×10^{-5} | 615 | 0.059 | 0.123 |
| | 1×10^{-3} | 619 | 0.097 | 0.110 |
| MTV | 1×10^{-5} | 613 | 0.120 | 0.130 |
| | 1×10^{-3} | 617 | 0.478 | 0.117 |

3 结 论

研究发现酚藏花红、藏红 T 和亚甲基紫三种氮杂蒽衍生物既可作为 TTA-UC 上转换的敏化剂, 又兼具 OPA-UC 发

光性能的特性。当发生三线态-三线态湮灭上转换(TTA-UC)时, 三种氮杂蒽衍生物作为敏化剂, 表现出不同的敏化行为。研究发现 SFT 和 PSF 均可敏化 DPA, 虽然两者的系间窜跃概率(ΔE_{ST})和三线态-三线态能量转移概率(ΔE_{TT})相近, 但是, 与 DPA 组合的 TTA-UC 发光的绿-转-蓝发光的 TTA-UC 体系后上转换效率 SFT/DPA(9.69%)>PSF/DPA(3.16%), 原因在于 SFT 的三线态寿命长于 PSF 的三线态寿命, MTV 则因能级过低无法进行 TTA。使用氮杂蒽敏化剂所得上转换效率更高且廉价易得, 具有一定的实际意义。

当发生单光子吸收 OPA-UC 上转换时, MTV 分子的发光效率强于 PSF, 与它们的 ICT 程度的强弱顺序相一致。表明大的 ICT 程度有利于单光子吸收上转换的增强。另外, 浓度增大也会提高这些氮杂蒽衍生物的 OPA-UC 上转换效率。研究中初步得到这样的规律: 在 TTA-UC 机制中, 当湮灭剂不变时, 上转换发光效率主要取决于敏化剂的系间窜越效率(Φ_{ISC})和三线态能量传递效率(TTET)。而在 OPA-UC 机制中, 需要化合物的基态振动能级易于激活, 分子内电荷转移(ICT)较大的 OPA-UC 发光效率更高。

References

- [1] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. *Chemical Reviews*, 2015, 115(1): 395.
- [2] Ye C Q, Zhou L W, Wang X M, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(16): 10818.
- [3] He G S, Markowicz P P, Lin T C, et al. *Nature*, 2002, 415(6873): 767.
- [4] Askes S H, Pomp W, Hopkins S L, et al. *Small*, 2016, 12(40): 5579.
- [5] Liu Q, Feng W, Yang T, et al. *Nature Protocols*, 2013, 8(10): 2033.
- [6] Fang J, Wang W, Zhu C, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 100.
- [7] Ye C Q, Wang J J, Wang X M, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(5): 3430.
- [8] Tao Y, Yang C, Qin J. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2943.
- [9] Wei D, Ni F, Zhu Z, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(48): 12674.
- [10] 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.
- [11] Zhu L, Ye C Q, Dai G L, et al. *Dyes and Pigments*, 2020, 172: 107853.
- [12] Han J L, Zhang J, Duan P F, et al. *CCS Chemical*, 2020, 2: 665.
- [13] Yang H R, Han C M, Li F Y, et al. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 1945.
- [14] Ye C Q, Wang B, Hao R K, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(40): 8507.
- [15] Spripathy K, Macqueen R W, Peterson J R, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(3): 616.
- [16] FAN Chun-ying, WU Wan-hua, YANG Cheng(范春英, 伍晚花, 杨成). *Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学)*, 2018, 38(6): 1377.
- [17] Ye C Q, Ma J S, Chen S R, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(37): 20158.

Study on Properties of Azaanthracene Derivatives With Triplet-Triplet Annihilation Upconversion and One-Photon Hot Band Absorption Upconversion

XU Lei, ZHU Lin, ZHANG Chun, YE Chang-qing*, CHEN Shuo-ran, LI Lin, LIANG Zuo-qin, 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 Upconversion is a phenomenon that converts low-energy photons into high-energy photons. It has a wide range of potential applications in three-dimensional fluorescence microscopy, solar cells, photocatalysis and other fields, and thus has become an attracting topic in the field of organic fluorescent materials. At present, the research about organic low light upconversion materials based on the triplet-triplet annihilation (TTA) mechanism has been investigated in much more depth, and there have been many reesearch reports discussing the TTA mechanism and application; while the research discussing on the other organic upconversion mechanism, the one-photon hot band absorption upconversion (OPA-UC), is still relatively rare. Azaanthracene derivatives are ideal model molecular structures for studying TTA-UC and OPA-UC organic upconversion luminescence due to their good structural rigidity, planarity, and high fluorescence quantum yield. This work compares three azaanthracene derivatives: Phenosafranin (PSF), Safranin T (Safranin T, SFT), Methylene Violet (MTV) and their

respective TTA-UC and OPA-UC difference in luminescence performance, analyze and explore the structure-activity relationship of molecular structure to OPA-UC luminescence performance and TTA-UC sensitization efficiency. Experiments have found that phensafranine and safranine T had higher fluorescence quantum yields and a larger radiation attenuation constant. The main attenuation process was radiation attenuation, while methylene violet had a higher intramolecular charge transferability (Intramolecular charge transfer, ICT), so the non-radiation attenuation part was more. It was found that the triplet energy level of methylene violet was too low to carry out the triplet-triplet energy transfer process, and safranine T had a higher triplet lifetime due to its higher triplet lifetime. The upconversion luminous efficiency (9.69%) was 3 times (3.16%) of the phensafranine system. Further studying the OPA-UC performance difference between phensafranine and methylene violet and found that the OPA-UC luminous efficiency of methylene violet (0.12%) under the same concentration condition ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) was much higher compared with that of phensafranine (0.059%) and as the concentration increased, the OPA-UC luminescence enhancement effect of methylene violet was greater. Further results showed that in the TTA-UC luminescence process, the sensitization efficiency of the photosensitizer was mainly affected by the molecular triplet lifetime and the inter-system inter-system transitioning ability. The longer the lifetime, the stronger the inter-system inter-system transitioning ability and the higher the sensitization efficiency; In the OPA-UC luminescence process, the luminescence efficiency of the luminescent agent molecules were mainly affected by ICT. The greater the ICT degree, the higher the molecular luminescence efficiency. In this work, azaanthracene molecules have a low cost and are easy to obtain, which has certain practical significance for designing high-performance TTA-UC and OPA-UC luminescent molecules in the future.

Keywords Low power upconversion; Triplet-triplet annihilation upconversion; Single-photon hot band absorption upconversion; Azaanthracene derivatives

(Received May 17, 2021; accepted Aug. 23, 2021)

* Corresponding authors

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.gpxygpfx.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