

瞬态吸收光谱研究温度依赖的三重态光谱以及寿命

介绍

分子中的三重态在许多实际应用中都发挥着重要作用，从磷光材料到光动力疗法，甚至是光伏太阳能电池。呈现三重态光化学性质的新材料正在不断开发中，了解其三重态的寿命和能量转移过程是其设计和优化的基本要求。在此我们简单的介绍如何利用瞬态吸收光谱来研究和理解分子的光激发三重态的性质。

三重态是具有两个不成对电子且在不同分子轨道中具有平行自旋的电子态。Closed-shell 分子的基态具有单重态（与自旋对相反），其三重态处于较高能量下。图 1 显示了 Jablonski 图，它代表了经典分子结构的不同能级以及三重态产生和失活的机理。基态 S_0 具有两个占据其成键轨道（B）的电子。激发一个电子进入反键（AB）轨道，使该分子进入其第一激发单重态 S_1 。选择规则允许具有相同自旋多重性的状态之间的转换（单重态 - 单重态或三重态 - 三重态），但单重态 - 三重态转变是禁阻的。在某些情况下，分子可能会发生系间窜越，到达较低的三重态（ T_1 ），含有重原子和顺磁性物质的分子会促进这种系间窜越。

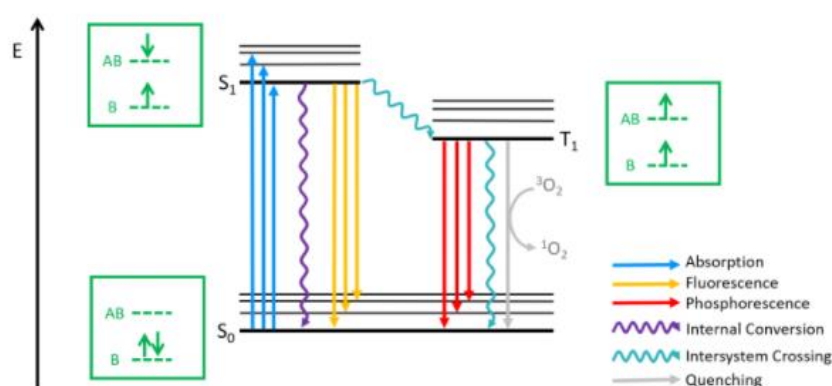


图1: 具有单重态 (S_1) 和三重态 (T_1) 激发电子态的分子的Jablonski 图。其成键 (B) 和反键 (AB) 轨道的电子配置以绿色表示。

在本文中，我们通过 ns-TA 和 PL 研究在不同温度下二苯甲酮的光致三重态。二苯甲酮（图 2）是一种高效的三重态敏化剂，这归因于其较高的系间窜越率（ $\sim 100\%$ ）。它的 S_1 状态是通过将电子从非键合轨道 n 导到羰基的 π^* 轨道而产生的。因此，在图 2 中标记为 (n, π^*)。较高的激发态 S_2 由 $C=O$ 的 π 轨道产生，因此它为 (π, π^*) 态。二苯甲酮从 S_1 到 T 的系间窜越非常有效，因为 (n, π^*) 和 (π, π^*) 状态之间的转换更加容易。这会导致大量的三重态发生，这些三重态可能通过磷光，非辐射弛豫或三重态-三重态湮灭 (TTA) 事件演变而来。

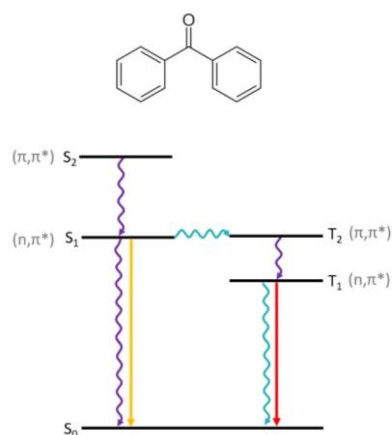


图2: 二苯甲酮的化学结构和Jablonski 图

结果与讨论

温度依赖的二苯甲酮/ PMMA ns-TA 的光谱示于图 3，其结果与之前的报道相符合，并且瞬态信号的强度显著降低随着温度增加。弛豫机制（例如 $^1\text{O}_2$ 的碰撞猝灭）在低温下受到抑制，从而产生了激发的三重态，在低温下寿命更长，并且提供了更强的 TA 信号。

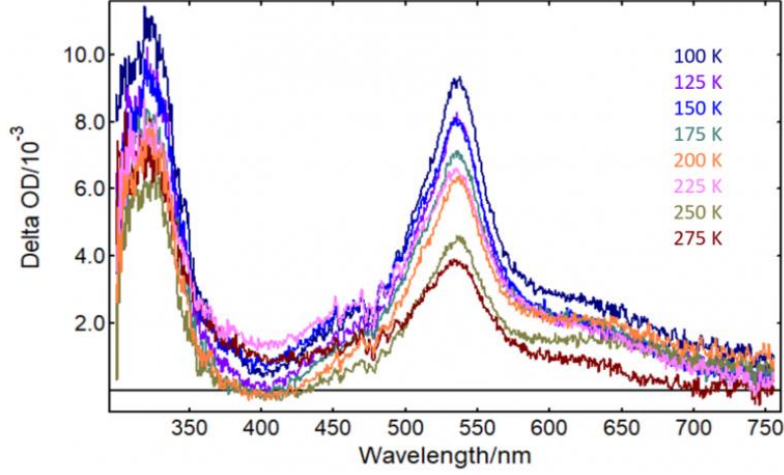


图 3：在 LP980 瞬态吸收光谱仪中获得的二苯甲酮-PMMA 的 ns-TA 光谱随温度的变化图。 $\lambda_{\text{pump}} = 355 \text{ nm}$, $E_{\text{pump}} = 10 \text{ mJ/pulse}$, $\Delta\lambda_{\text{probe}} = 1 \text{ nm}$, ICCD gate width = $2 \mu\text{s}$, 50 个平均值。

使用 PMT 检测器进行的单波长寿命（动力学）测量提供了与温度相关的三重态寿命的详细信息。图 4（a）显示了 LP980 在 530 nm 处获得的 ns 级的 TA 衰减，这归于二苯甲酮的三重态吸收峰。随着温度的升高，毫秒级寿命逐渐变短，在室温下降至几微秒。其结果可以拟合到衰减模型中，以找到三重态的衰减率。二阶三重态-三重态湮灭效应可以潜在地发生在 PMMA 基质，然而，在这种情况下，双组分一阶模型提供了良好的拟合度。使用 L900 将 TA 衰减拟合到以下方程式：

$$\Delta OD(t) = B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2}$$

在上述等式中， τ_i 是其组分的寿命， i 和 B_i 是所述组分相关联的指前因子。图 4（b）表示的寿命 τ_1 和 τ_2 是从图 4a 中的数据获得的。长组分的 τ_2 不存在一个明显的趋势，但 τ_1 显示出了一个随着温度的升高而明显的降低的趋势。

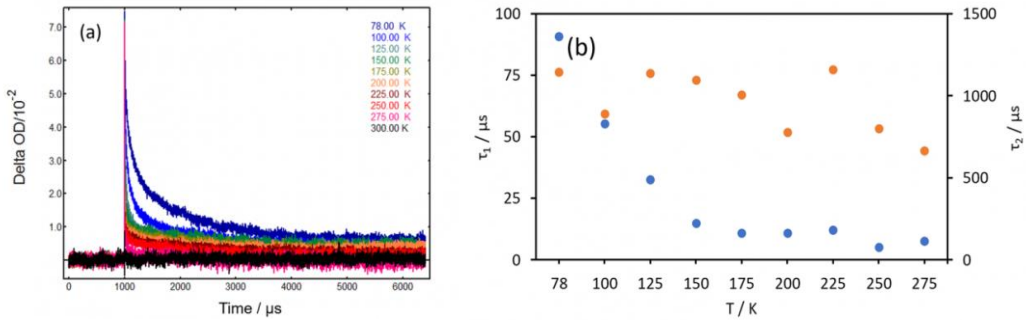


图 4：（a）在 LP980 瞬态吸收光谱仪中获得的二苯甲酮-PMMA 的 ns-TA 光谱随温度的变化图。 $\lambda_{\text{pump}} = 355 \text{ nm}$, $E_{\text{pump}} = 10 \text{ mJ/pulse}$, $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{probe}} = 5 \text{ nm}$, 50 个平均值。图中指示的温度值。（B）寿命值 τ_1 和 τ_2 从双组分拟合，进而绘制为温度相关的图片。

磷光是探测三重态的瞬态吸收的重要技术。通常，磷光是通过将样品浸入液氮在低温下测量的。LP980 光谱仪中的 Dewar 附件是低温恒温器的低成本替代产品，它可以在室温和 77 K 的条件下进行溶液的瞬态吸收和光致发光测量。图 5 给出了使用该附件测量的溶液中二苯甲酮的时间分辨磷光光谱。不出所料，磷光在室温下（红色曲线）被强烈淬灭，但在 77 K 时，它提供了很强的信号，可以使用 ICCD 检测器及时监测到。

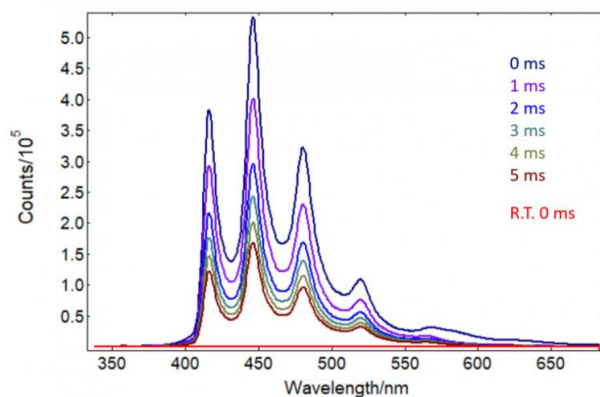


图5：二苯甲酮在4：1乙醇/甲醇中在77 K（0 ms – 5 ms）和室温（RT 0 ms）下采集的时间分辨的磷光光谱。 $\lambda_{\text{pump}} = 355 \text{ nm}$, $E_{\text{pump}} = 10 \text{ mJ/pulse}$, $\Delta\lambda_{\text{EM}} = 1 \text{ nm}$, ICCD gate width = 100 微秒, 50 平均值。图中显示了泵脉冲和ICCD 采集之间的延迟。室温数据以0 毫秒的延迟获取。

结论

分子的三重态动力学需要多种技术来表征，例如瞬态吸收，光致发光光谱和时间分辨光谱。LP980 瞬态吸收光谱仪能够提供所有这些技术，以及用于温度控制的附件，包括软件控制的低温恒温器。最后，温度依赖的二苯甲酮瞬态吸收表明，随着温度降低，二苯甲酮的三重态浓度和寿命发生了显著变化。对于涉及三重态反应的设计和优化，此类信息至关重要。

参考文献

1. T. S. Godfrey, J. W. Hilpern and G. Porter, *Chem. Phys. Lett.* 1 490-492 (1967)
2. F. Wilkinson and C. J. Willsher, *Chem. Phys. Lett.* 104 272-276 (1984)