中科院大连化物所揭示一种高效生成分子自旋三线态的新机制

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/17764.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中科院大连化物所揭示一种高效生成分子自旋三线态的新机制。2022年3月24日，中国科学院大连化物物理研究所的吴凯丰团队在Chem上发表了一篇题为Spin-enabled photochemistry using nanocrystal-molecule hybrids的新研究成果。

研究团队在纳米晶-分子杂化体系的光生电荷分离态中，基于CsPbBr3纳米晶的快速自旋翻转，提出了一种新的分子自旋三线态形成机制，并展示了其在光化学领域的应用。论文通讯作者是吴凯丰；第一作者是博士生刘萌。

传统意义上，自旋相关的量子现象研究是物理学的范畴，但近年来化学家合成的各类材料也在相关领域开始备受关注，其中就包括半导体胶体纳米晶（或称量子点）和金属卤化物钙钛矿等。这些材料合成工艺简单、物理化学性质易调谐，有望为自旋电子学和量子信息科技的发展注入新生力量。然而，包括团队在内的近期研究工作都表明，目前这些材料的自旋驰豫寿命较短（一般为皮秒量级），其应用仍面临诸多挑战。

研究团队率先意识到，这种快速的自旋驰豫有可能另辟蹊径应用于分子光化学领域。在光化学领域中，分子自旋驰豫（称为系间窜跃）产生的三线态具有诸多应用前景，比如驱动异构化、环加成、氧化还原等有机反应，产生单线态氧用于光动力疗法、光催化，以及基于三线态湮灭实现光子上转换等。研究团队前期也基于光激发纳米晶，传能至分子三线态，并应用于高效率的光子上转换。在新工作中，不同于先前激发纳米晶的途径，创新性地通过激发有机分子注入载流子到纳米晶，利用纳米晶快速翻转载流子自旋，进而在后续的电荷复合过程高效生成分子三线态。

团队使用CsPbBr3纳米晶-罗丹明B（RhB）分子杂化体系作为模型体系。这一杂化体系的能级排布类似于type-Ⅱ异质结，RhB分子的LUMO和HOMO能级的能量分别低于纳米晶的导带（CB）和价带（VB）边能级。因此，激发纳米晶或分子都可以触发有效的电荷分离，纳米晶翻转电荷分离态的自旋后，通过电荷复合生成分子三线态。图1展示了这一体系中两种互补的三线态生成机理。ET和HT分别代表对于受体材料定义的电子转移和空穴转移。

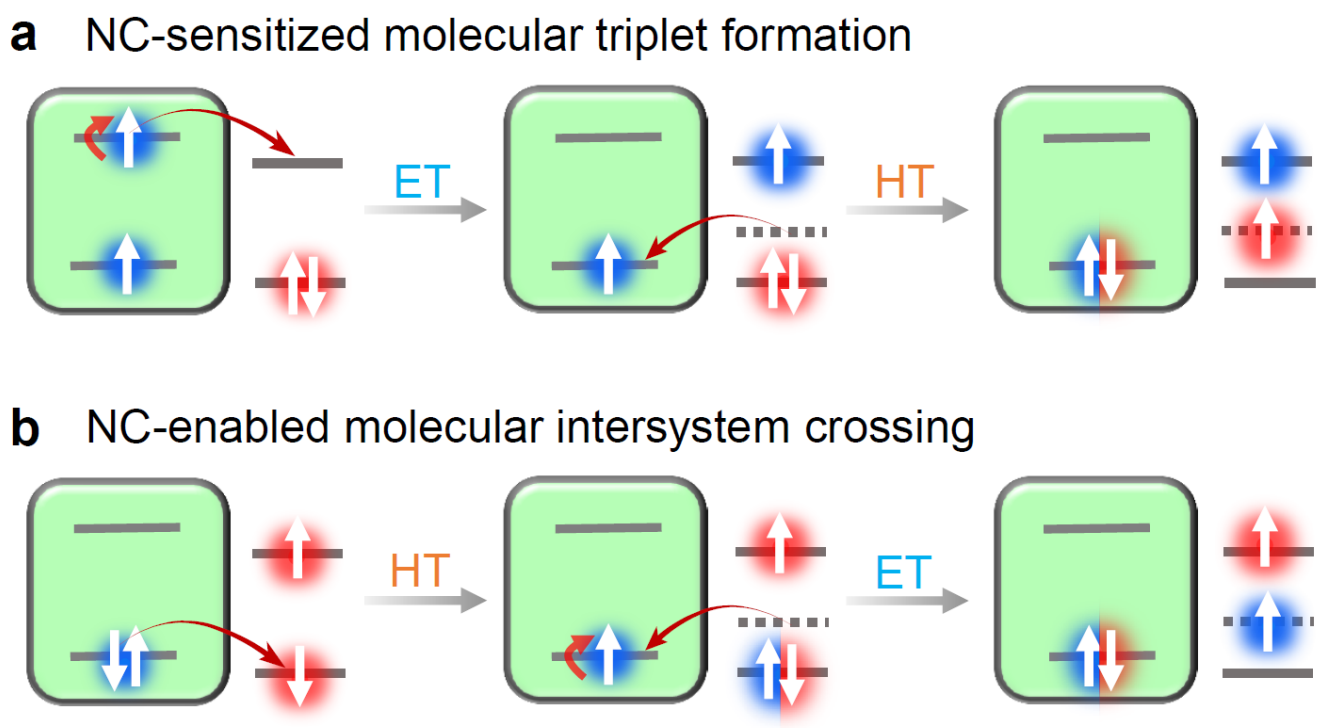


图1：(a) 激发纳米晶，体系发生电子转移介导的三线态能量转移；(b) 激发RhB，借助纳米晶翻转自旋，敏化RhB的三线态。

激发纳米晶时（图1a），电子从纳米晶的CB注入到分子的LUMO，生成NC+-RhB-电荷分离态。若ET速率快于纳米晶电子自旋翻转速率，电荷分离态将由三线态主导，该电荷分离态复合优先生成RhB三线态。即使ET速率慢于纳米晶电子自旋翻转速率，只要空穴的自旋翻转速率快于电荷复合，最终也将复合生成RhB三线态。因该种体系的电荷复合一般发生于纳秒时间尺度，而自旋翻转在皮秒尺度，上述假设都能满足。团队在前期工作中也报道了该三线态生成机制。

更为重要的是，激发RhB时（图1b），也可以向纳米晶的VB注入空穴。因纳米晶空穴的自旋翻转速率快于电荷复合，生成的NC+-RhB-电荷分离态也会复合为RhB三线态。换言之，可利用纳米晶快速翻转自旋，使本身无法发生有效系间窜越的RhB这类分子高效生成自旋三线态。该机制与传统的重元素诱发系间窜越截然不同，因为后者不牵涉这些电荷分离和复合过程。

文中所用纳米晶的第一激子吸收峰在490 nm。将RhB分子修饰在纳米晶表面后，纳米晶-分子杂化体系的吸收光谱基本覆盖整个＜600 nm的波段。图2b展示了NC和RhB的相对能级位置。图2c与2d表明，通过分别激发RhB与NC，都可以引发电荷分离，猝灭初始激发态。

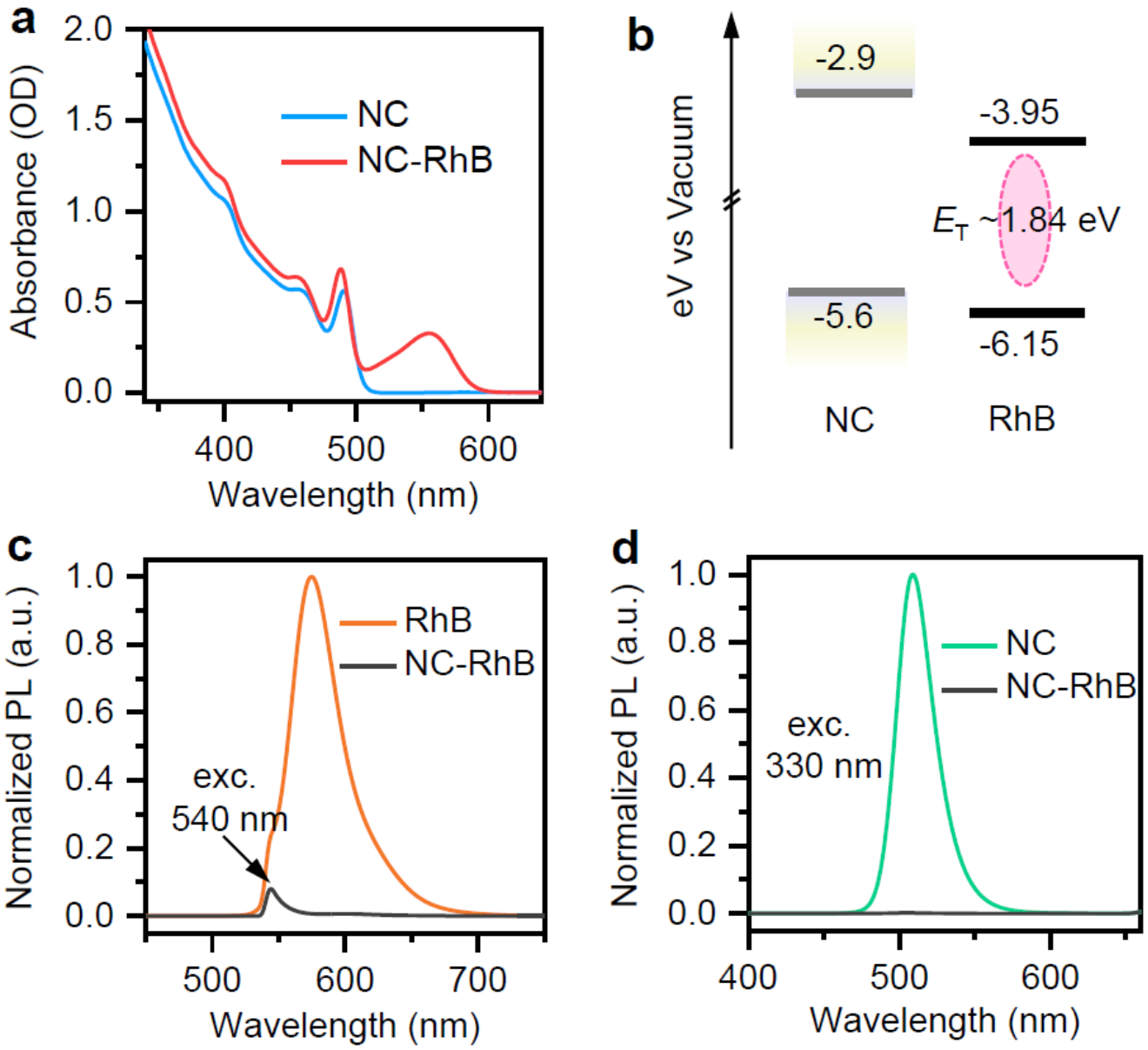


图2：(a) NC与NC-RhB体系的稳态吸收光谱；(b) NC-RhB体系的能级排布；(c) 选择激发RhB时，NC-RhB体系的RhB稳态荧光猝灭；(d) 选择激发NC时，NC-RhB体系的NC稳态荧光猝灭。

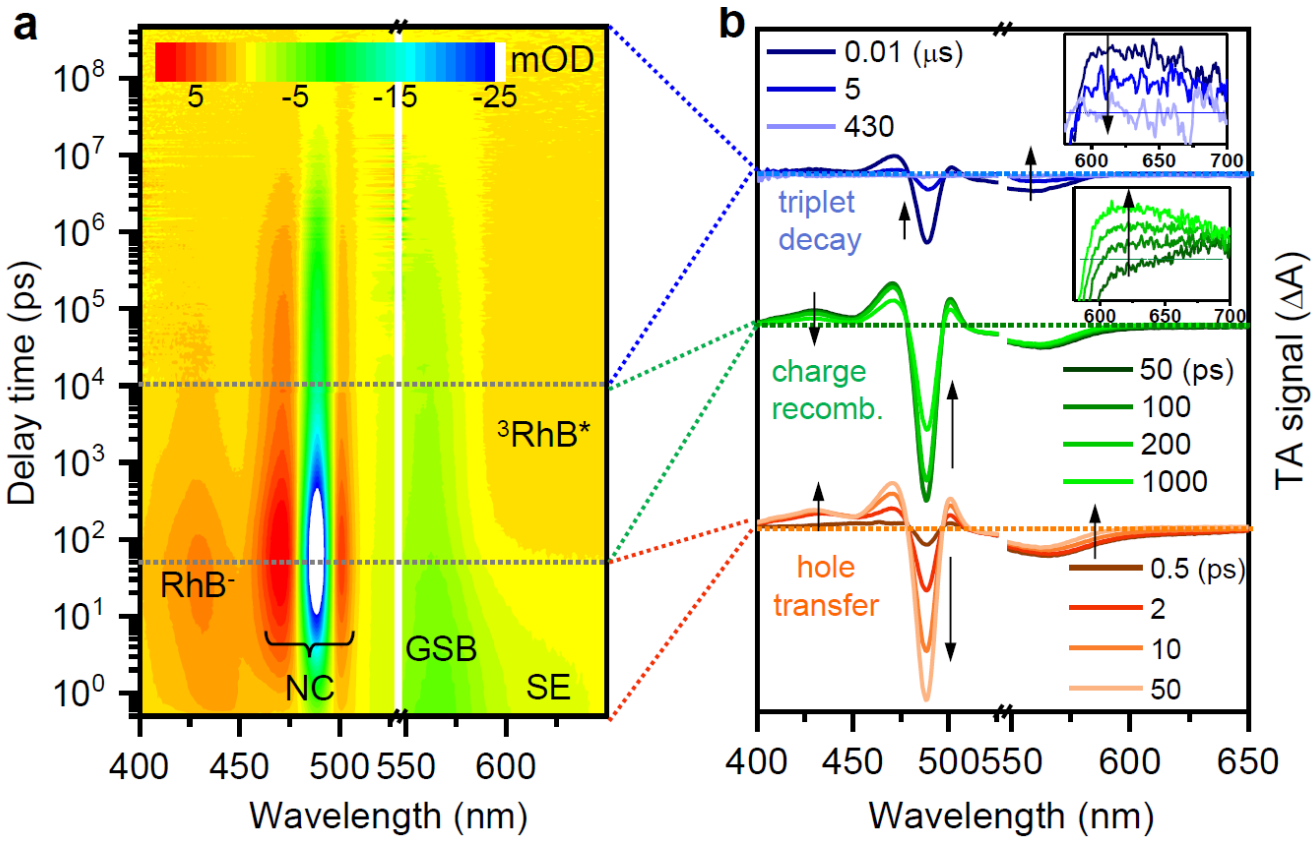


图3：(a) 激发RhB体系的瞬态吸收光谱二维假彩图；(b) 特征时间内光谱的演化。

图3a为采用540 nm激发CsPbBr3 NC-RhB中的RhB产生的跨时域瞬态吸收二维彩图。结果表明，激发RhB后随即产生了RhB的基态漂白（560 nm）和受激辐射信号（570-650 nm）。伴随RhB空穴注入到纳米晶CB的过程，490 nm处纳米晶漂白信号形成，RhB受激辐射信号在几个皮秒时间尺度内发生衰退，在435 nm处对应生成了RhB的阴离子（NC-1RhB* → NC+-RhB-）。NC+和RhB-在纳秒时间尺度内衰退，对应于电荷复合生成RhB三线态，后者又在微秒时间尺度衰退直至恢复基态。该观测与图1b所预测的机制完全一致。以CsPbCl3 NC-RhB作为对照组，发现电荷转移路径被切断时，并无RhB三线态生成，排除了传统的重元素诱发系间窜越机制。

通过全局拟合图4所示的动力学曲线，可到空穴转移、电荷复合（三线态生成）及三线态衰退的特征时间常数，其平均时间分别为11.1皮秒、1.2纳秒及20微秒。

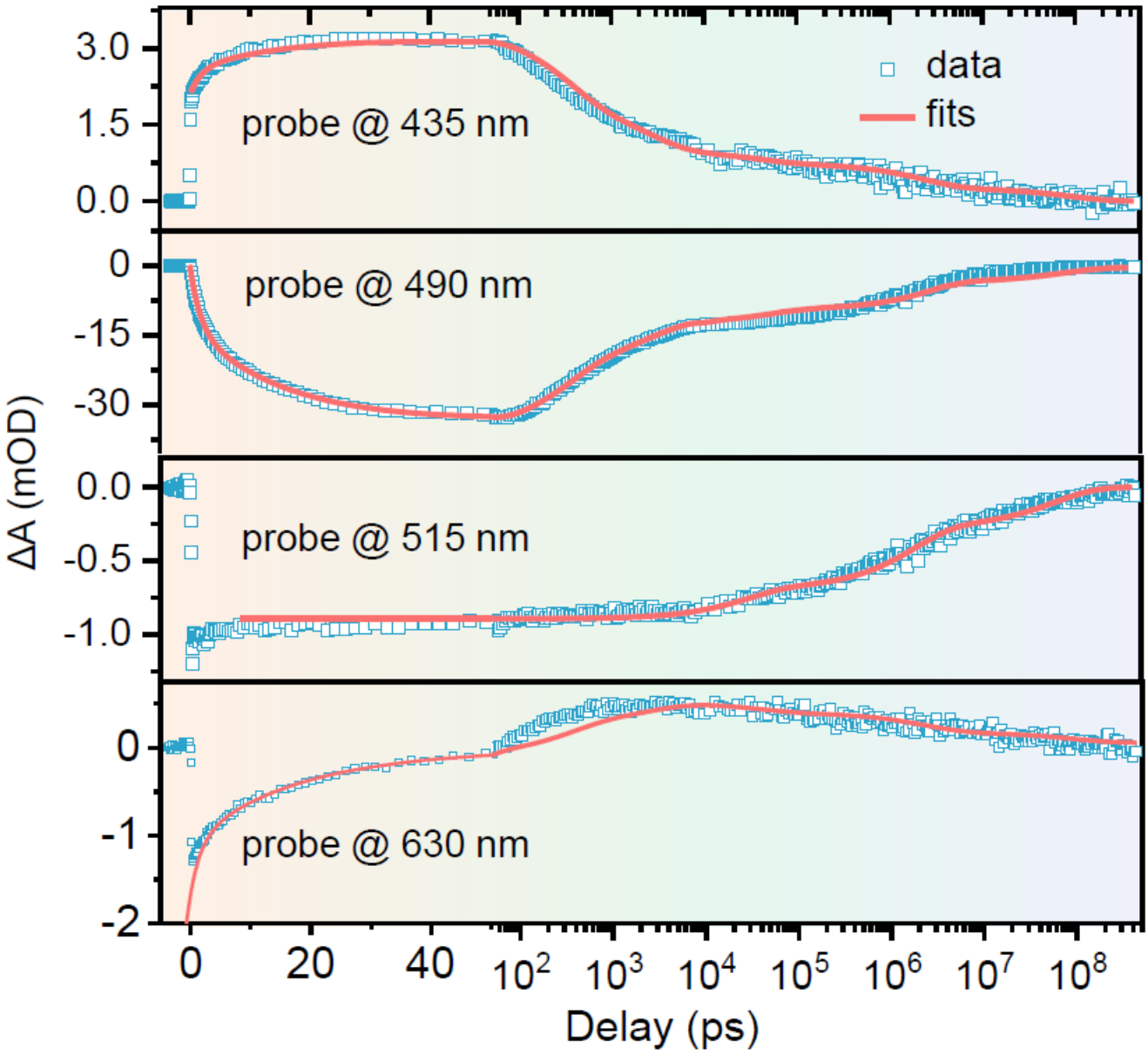


图4：多波长特征动力学曲线的全局拟合。

随后，该工作利用CsPbBr3纳米晶翻转自旋生成的RhB三线态构建了光子上转换体系，将纳米晶表面的RhB三线态传能给DPA分子，通过DPA分子的三线态-三线态湮灭实现了589 nm到402 nm的上转换，效率高达15.1±0.4%。用蓝绿光激发CsPbBr3纳米晶亦可实现上转换，但与之相比，激发RhB的路径能获得更大的反斯托克位移（0.98
eV）。有趣的是，由于RhB和CsPbBr3纳米晶的吸收光谱互补，该工作首次采用430-600
nm的宽带近白光驱动上转换，效率达到14.5±0.7%。

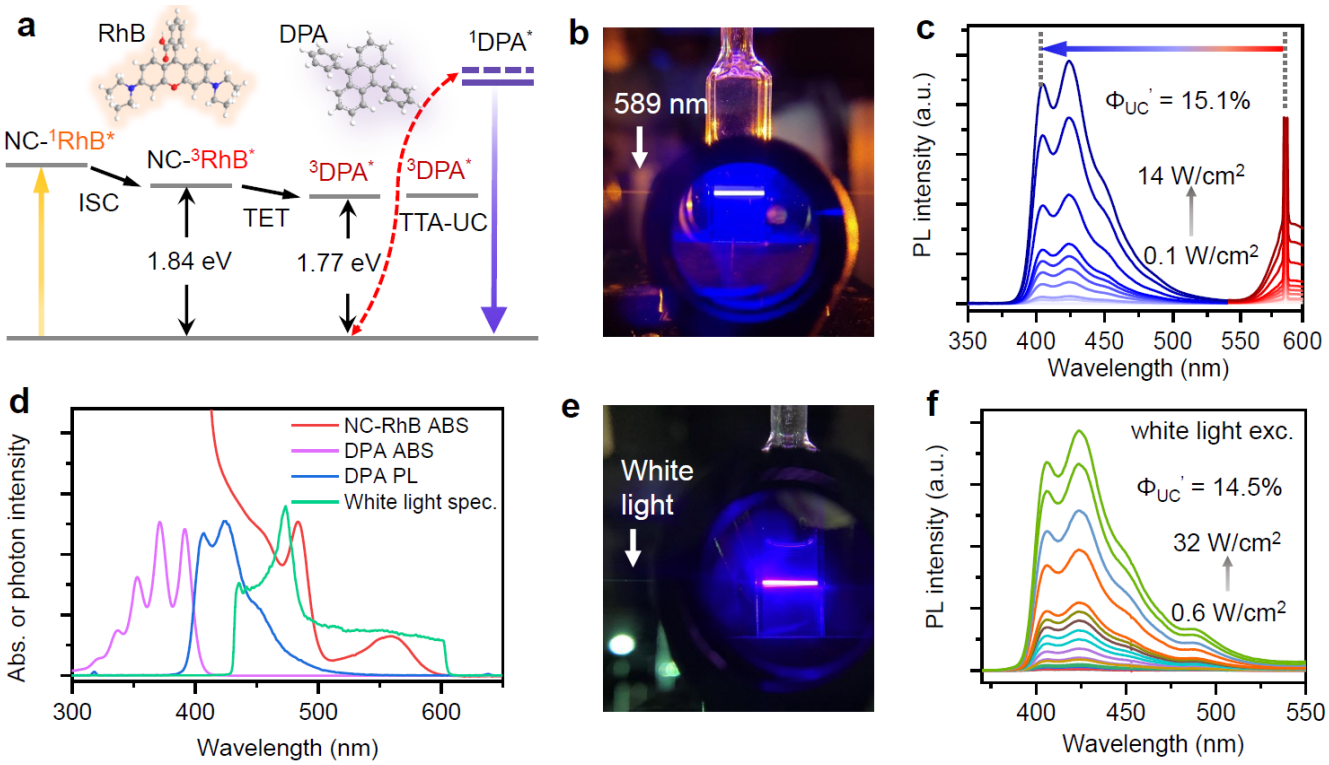


图5：(a) NC-RhB//DPA体系上转换示意图；(b) 589 nm激发RhB体系的上转换发光；(c) 589 nm激发RhB时，上转换发光强度随功率的变化；(d) NC-RhB、DPA的稳态吸收光谱、DPA的稳态荧光光谱以及430-600 nm白光光谱；(e) 430-600 nm白光激发RhB体系的上转换发光；(f) 430-600 nm白光激发RhB时，上转换发光强度随功率的变化。

此外，敏化的RhB三线态还可以与基态氧发生传能，生成单线态氧（NC-3RhB* + 3O2 → NC-RhB + 1O2）。选用C70分子做参比，通过比较两个体系单线态氧的磷光强度，得到NC-RhB体系单线态氧产率高达65.4±0.7%。同样，该体系可以打破单波长的限制，利用＜600 nm的宽带近白光激发产生单线态氧。

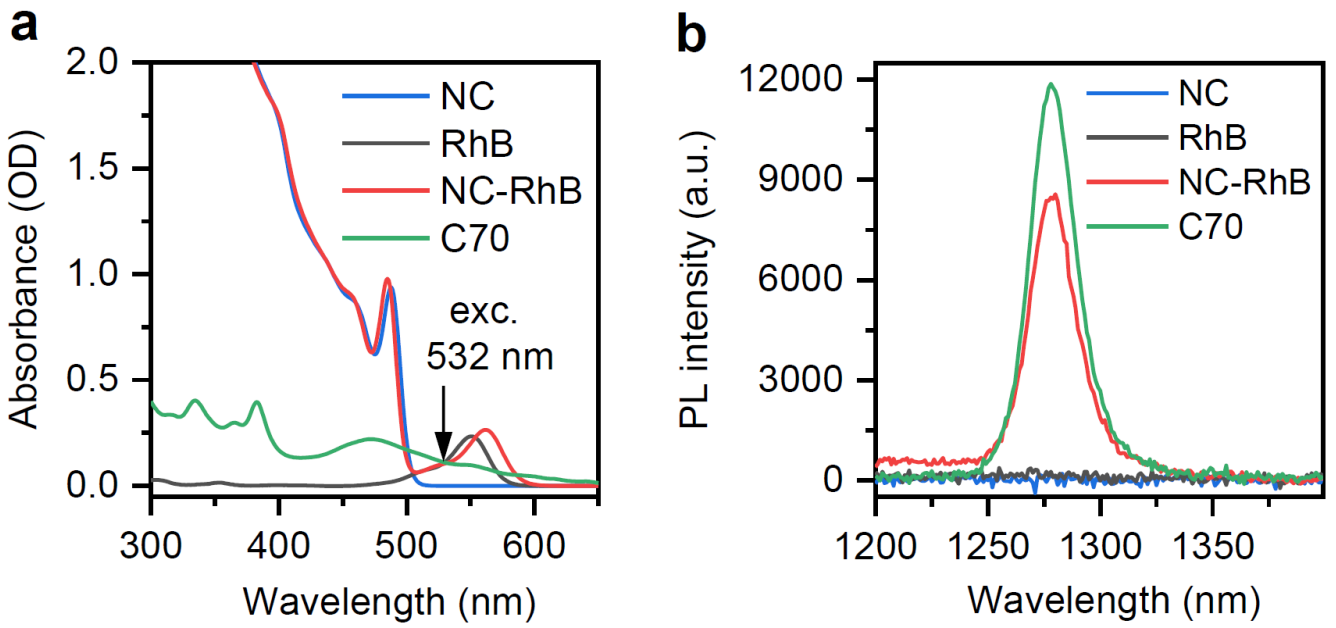


图6：(a) NC、RhB、NC-RhB及C70的稳态吸收光谱；(b) 532 nm激发NC、RhB、NC-RhB与C70对应的单线态氧的磷光强度。

综上，考虑到胶体纳米晶较短的自旋寿命在量子科技领域的应用还面临较大挑战，该工作独辟蹊径利用这种快速的自旋翻转性质，构建纳米晶-分子杂化体系，揭示了一种高效生成分子自旋三线态的新机制。该机制原则上适用于满足以下两个条件的任何体系：1）电荷分离态能量高于分子三线态能量；2）电荷复合速率慢于纳米晶自旋翻转速率。有望在分子三线态相关的光化学领域取得广泛的应用。同时，在应用层面，利用纳米晶与分子稳态吸收光谱互补的特点，该工作打破了单波长激发的限制，首次展示了宽带近白光驱动的高效光子上转换及单线态氧生成。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.03.003

作者：吴凯丰等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发