研究为纯有机三线态光敏分子设计提供新策略

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/41690.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！

研究为纯有机三线态光敏分子设计提供新策略。近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员吴凯丰与副研究员朱井义团队在纯有机分子三线态光化学研究中取得新进展。团队通过调控给体—受体分子构型，揭示了不同电荷复合通道之间的竞争机制，提出利用中间二面角构型兼顾强电荷转移吸收和高效三线态生成的新思路，为纯有机三线态光敏分子的设计提供了新的物理图像和调控策略。相关成果发表在《美国化学会志》。

分子三线态具有较长的激发态寿命，在光催化、光动力治疗、光子上转换及室温磷光等领域具有重要应用。传统三线态光敏剂通常依赖重原子增强自旋—轨道耦合，而纯有机分子因自旋—轨道耦合较弱，实现高效三线态生成仍面临挑战。近年来，自旋—轨道电荷转移系间窜越（SOCT-ISC）为解决这一问题提供了新的途径。在非共平面的有机给体—受体分子中，光诱导电荷分离后，可通过伴随轨道角动量变化的电荷复合过程形成三线态，从而实现无需重原子的高效三线态生成。传统观点认为，接近正交的构型有利于三线态生成，但同时会削弱给体和受体之间的电子耦合，不利于形成较强的电荷转移（CT）吸收。相反，较小的二面角虽然能够增强CT吸收，却可能加快电荷复合回到基态。因此，如何在同一分子中兼顾长波长CT吸收和高效三线态生成，是该领域的重要问题。

本工作中，团队以由四个咔唑给体和一个苝酰亚胺受体组成的PBI-4Cz分子为模型体系。随后，他们进一步利用变温飞秒瞬态吸收光谱研究了分子构型对电荷复合和三线态生成的影响。实验发现，随着温度降低，PBI-4Cz的电荷分离态寿命明显延长，三线态生成效率提高。动力学分析表明，降温主要抑制了回到基态的单线态电荷复合，而对三线态生成通道的影响较小，从而提高了三线态生成的竞争优势。将分子固定在刚性聚合物基质中后，也观察到类似的高三线态产率，进一步说明限制分子构型运动是调控SOCT-ISC效率的重要因素。

研究结果表明，在室温溶液中，热运动会使给体—受体构型不断涨落，其中部分瞬态构型具有更强的电子耦合，可加快回到基态的电荷复合，从而损失三线态生成。当温度降低或分子被固定在刚性环境中时，这类构型涨落受到抑制，单线态复合被减慢，而三线态生成得以保留。因此，纯有机SOCT-ISC分子的设计并非简单追求完全正交的给体—受体构型，而需要在电子耦合、自旋—轨道耦合和构型稳定性之间取得平衡。

基于PBI-4Cz兼具长波长CT吸收和高效三线态生成的特点，团队进一步以TIPS-蒽为三线态湮灭剂，实现了637 nm红光驱动的三线态-三线态湮灭光子上转换，获得明显的蓝绿色上转换发光，归一化上转换量子产率达到7.1 ± 0.3%，展示了该分子设计策略在长波长光化学和光能转换中的应用潜力。

该工作建立了分子构型限制—电荷复合竞争—三线态生成之间的直接联系，表明通过合理调控给体—受体构型及其动态涨落，可以兼顾长波长吸收和高效三线态生成，为纯有机三线态光敏剂、光子上转换和光催化体系的设计提供了新的思路。（来源：中国科学报 孙丹宁）

相关论文信息：https://doi.org/10.1021/jacs.6c08126

作者：吴凯丰等 来源：《美国化学会志》

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