

高分子三重态敏化剂分子中 能量传递的研究

2. 延迟荧光和偏振光谱的研究

高剑萍 吴世康* 佟振合

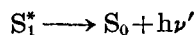
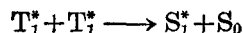
(中国科学院感光化学研究所, 北京)

冯新德

(北京大学化学系, 北京)

通过测定延迟荧光和偏振光谱, 研究了乙烯基二苯酮(VBP)、乙烯基萘(VN)均聚物、共聚物在 77K 玻璃态稀溶液中的三重态能量传递。聚乙烯基萘(PVN)可发出强的延迟荧光, 证明分子链上存在着三重态迁移和 T-T 湮没。它和 VBP 的共聚物 Co(VBP-VN), 在本工作的组成比条件下, 由于“BP”基团高的系间窜越能力和链上基团间的能量迁移和转移导致萘的延迟荧光消失。从二苯酮(BP)发色团磷光强度序列: $BP > Co(VBP-St) > P(VBP)$, 也证明因 T-T 湮没的存在, 使 P(VBP)的磷光强度降低。此外, PVN、PVBP 及其共聚物的荧光、磷光偏振度小于对应的小分子, 进一步证实了分子链上的能量迁移。

前报^[1]报道了乙烯基二苯酮(VBP)、乙烯基萘(VN)均聚物, 共聚物等的磷光光谱, 并定量地测定了它们的磷光量子产率和三重态能量转移量子效率等。结果表明在共聚物体系存在着有效的三重态能量转移和迁移。本文采用验证能量迁移的直接手段: 偏振度^[2,3]以及延迟荧光的测定^[4,5], 进一步证明高分子链上的能量迁移。一般说来, 荧光寿命比磷光寿命短得多, 在用装有斩波器的仪器测定磷光时, 不能观察到对应的荧光, 但体系中如存在着三重态激子迁移, 两者相遇, 一个激子失去能量回到基态, 另一个则提高能量生成了激发单重态, 发出延迟荧光 $h\nu'$



因此延迟荧光的出现, 是高分子链上三重态激子迁移的直接证据之一。

荧光或磷光偏振度(P)可由下式计算求出:

$$P = \frac{F_{(0,0)} - GF_{(90,0)}}{F_{(0,0)} + GF_{(90,0)}} \quad (1)$$

$$G = F_{(0,90)} / F_{(90,90)}$$

式中 F 为相应偏振条件下的发光强度, 右下角标分别为起偏镜和分析镜的放置角度。一般分子在吸收偏振光后, 若发色团不改变其取向, 则具有“记忆”功能, 即其发射光也是偏振的; 但如

吸收偏振光后的基团或分子能自由扩散,或在冷冻条件下有能量迁移,则就会丧失其“记忆”能力,出现去偏振现象。本工作即利用上述诸原理对 VBP 和 VN 的均聚物,共聚物在三重激发态下的能量迁移和转移进行了研究。

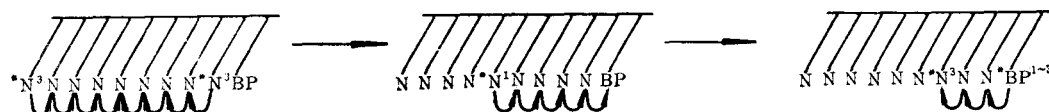
实 验

β -乙烯基萘系 Aldrich 产品,经重结晶纯化。乙烯基二苯酮的合成、纯化以及各种聚合物、共聚物的聚合及组成测定等参见文献[1]。

磷光、延迟荧光及偏振光谱均在日立(Hitachi)带有磷光和偏振附件的 MPF-4 型荧光光谱仪上测得。新蒸的 1:1 四氢呋喃-乙醚(v/v)混合物作为溶剂,它在 77K 液氮中为透明的玻璃体。

结 果 与 讨 论

延迟荧光 图 1 列出了聚乙烯基萘(PVN)、小分子萘(N)和 VBP 与 VN 的共聚物 [Co(VBP-VN)] 溶液在 77 K 玻璃体中,以 290 nm 光波激发时的磷光光谱。从图中看出: PVN 在 330~350 nm 区间有强的发光,它和萘的荧光发光谱带完全一致,但从斩波器的转速可估计其寿命在 10^{-2} s 数量级。因此可以指出该发光即为萘的延迟荧光。从而表明在 PVN 链上三重态激子确是沿着分子链发生迁移、碰撞、湮没而产生了激发单重态。这一现象在很稀的溶液冷冻体系中也观察到,这是因萘基在链上整齐排列、形成类似于一维晶体的结构,因此溶液浓度虽稀,仍能进行三重态激子迁移。然而小分子萘却只有强的磷光而无延迟荧光,这显然是由于小分子萘在冷冻的稀溶液内,三重态激子不能互相扩散,不能发生能量迁移和发生 T-T 湮没,因而无延迟荧光出现。在本工作中所研究的共聚物体系虽能发射强的萘磷光,但却观察不到萘的延迟荧光,这是因为所研究的共聚物体系中 VBP 含量较高,含量均大于 20mol%,因此和最近 Guillet^[6] 等人所研究的 VN 和苯基乙烯基酮共聚物(苯基乙烯基酮摩尔含量小于 12mol%)可以观察到萘延迟荧光的情况有所不同。Guillet 等的工作表明:随共聚物中苯基乙烯基酮的含量增多,共聚物的延迟荧光不断减少,当苯基乙烯基酮的摩尔含量达到 12%mol 时,萘的延迟荧光几乎完全消失,这是因为分子链上存在着一定数量的酮类发色团时,酮基的高的系间窜越能力和在分子链上有效的能量迁移和转移,使萘基成为三重激发态。大量的萘三重态又可通过链上的能量迁移、碰撞和 T-T 湮没而产生萘的单重激发态,但是在它尚未释出延迟荧光而回到基态以前,由于链上存在着较多的酮基发色团,因而它可把能量转移给酮的基团再经系间窜越,又形成三重态酮,经过这样的来回变化,造成体系中萘单重激发态的数目很低,因而就观察不到萘的荧光。我们所研究的共聚物体系正是这种情况,其机理图示如下:

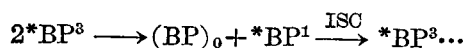


上述结果和讨论表明:在分子链上确是存在着三重态激子的迁移,以及由此而引起的共聚物链上高效的三重态能量转移。

对于聚乙烯基二苯酮(PVBP),虽然不能通过从磷光光谱去观察延迟荧光来证明三重态

激子迁移, 但比较了 PVBP 和小分子二苯酮(BP)以及乙烯基二苯酮-苯乙烯共聚物的磷光谱, 可推测出在 PVBP 链上存在着三重态能量迁移。

BP 的磷光量子产率已知为 0.9^[7], 以它为标准, 测得 PVBP 的磷光量子产率为 0.22, 这是由于 PVBP 链上三重态激子湮没而导致其磷光量子产率小于小分子二苯酮。



实验中观察不到延迟荧光, 则是因湮没而生成的单重激发态二苯酮能很快地经系间窜越回到三重态所致。

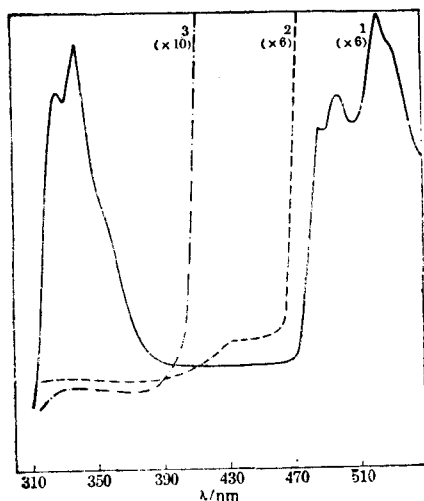


图1 PVN、N 和 Co(VBP-VN)的磷光谱
($\lambda_{\text{ex}}=290 \text{ nm}$; 溶剂: 1:1THF-Ether(v/v); 77K)
1—PVN, $[\text{VN}]=6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
2—萘, $[\text{N}]=7.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
3—Co(VBP-VN), $[\text{VN}]=2.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{VBP}]=7.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

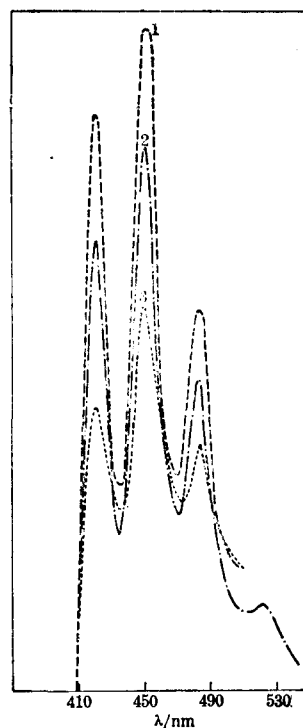
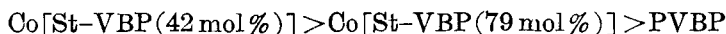


图2 Co[VBP(42 mol%)-St]、Co[VBP(79 mol%)-St]和 PVBP 的磷光谱
($\lambda_{\text{ex}}=370 \text{ nm}$; 溶剂: 1:1THF-乙醚(v/v); 77K)
1—Co[VBP(42 mol%)-St];
2—Co[VBP(79 mol%)-St];
3—PVBP

图2为乙烯基二苯甲酮-苯乙烯共聚物[Co(VBP-St)]和 PVBP 在 370 nm 激发时的磷光谱, 它们在 370 nm 处的吸收相同, 但 BP 的磷光强度则有下列次序:



可以看出: 随着共聚物中苯乙烯含量的增加, BP 发色团的磷光强度随之增强。十分有趣的是它和前文所讨论的 Co(VBP-VN)体系中, 随 VN 基的引入共聚物(在 370 nm 激发时), 体系 BP 磷光强度减弱相反, 即有下列 BP 磷光强度次序:



图3为苯、BP 以及萘的能级图。如用 370 nm 波长的光激发 BP, 然后 BP 经系间窜越到达三

重态。由于苯的三重态能级大于 BP，故在 Co(VBP-St) 体系中苯基不能接受 BP 三重态的能量，它的引入，实际上起到了截断高分子链上 BP 三重态激子的迁移作用，使迁移过程受阻，降低了同一链上 T-T 湮没发生的几率，从而使 BP 磷光强度增大。相反，萘的三重态能级低于 BP，它的引入可以起到接受 BP 三重态的能量，淬灭 BP 磷光的作用，使 Co(VBP-VN) 体系所发出的 BP 磷光变得很弱。可见，通过在分子链上不同能量发色团组合的共聚合作用，可以得到具有各种不同光物理和光化学行为的新型共聚物。

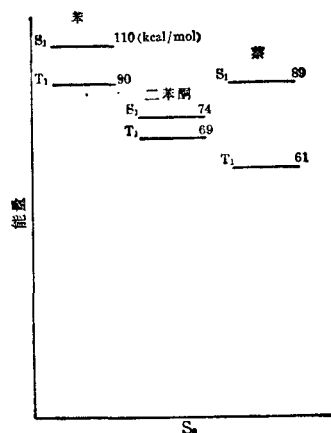


图3 苯、二苯酮和萘的激发态能级图

偏振光谱 表1列出了按偏振荧光或磷光强度，用式1而计算得到的PVN、PVBP、N、BP以及Co(VBP-VN)等体系的偏振度 P 。测定是在77K稀溶液玻璃体中进行的。从表中结果可以看出，高分子PVN和PVBP的偏振度都比相应的小分子萘(N)和BP为小，如： $P_N/P_{PVN}=67$ ， $P_{BP}/P_{PVBP}=8$ ，而共聚物的萘磷光偏振度则在0.05左右，而且当共聚物组成变化时，对偏振度的变化影响甚小。溶液中高分子链一般是具有一定卷曲度的线团，链上发色团的取向相对于整个体系是无规的，用偏振光激发链上的发色团后，激发态能量沿分子链迁移而发生去偏振，降低了偏振值。小分子稀溶液在冷冻情况下，彼此不能扩散和迁移，所以其去偏振小，偏振度就大于对应的高分子，这一结果和前面所得的结论是一致的。David^[2]曾报道VN与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚后，萘荧光偏振值随MMA含量增大而增加。苯乙烯和丙烯酸甲酯(MA)^[2]共聚物的荧光偏振也有类似的结果。这是由于MMA(或MA)的引入起到隔断单重激发态萘或苯基的能量迁移作用，使高分子的去偏振效应降低所致。这里所测定的三种不同组成的(VBP-VN)共聚物的萘磷光偏振值大小相近，这是因为用370nm偏振光激发BP产生的三重激发态BP可沿共聚物链上VBP的重复链节部分发生迁移，当转移到萘发色团而生成三重态萘后又可沿链上VN的重复链节迁移。因此若链上VBP的比例较大，激子就可沿着VBP的重复部分迁移出去。若VN的比例较大，则激子就可沿着VN的重复链节迁移出去。因此在本工作中所研究的共聚物分子其去偏振行为与它们的组成关系不大。

表1 按式1计算得到的荧光(或磷光)偏振度

样 品	N	PVN	BP	PVBP	Co-1	Co-2	Co-3*
磷光(或荧光)	荧光	荧光	磷光	磷光	萘磷光	萘磷光	萘磷光
$\lambda_{Em}(nm)$	335	335	450	450	520	520	520
$\lambda_{Ex}(nm)$	290	290	370	370	370	370	370
偏振度(P)	0.27	~0.004	0.16	0.02	0.06	0.04	0.07

* Co-1、Co-2、Co-3，分别为含有乙烯基萘28.3，59.5，76.5 mol%的聚(乙烯二苯酮-乙烯萘)

上述结果进一步证明了在分子链上存在着单重态与三重态激子的能量转移。

参 考 文 献

- [1] 高剑萍, 吴世康, 冯新德, 化学学报, **1986**, *44*, 56.
- [2] David, C., *Eur. Polym. J.*, **1977**, *13*, 15.
- [3] Ng, D.; Guillet, J. E., *Macromolecules*, **1982**, *15*, 724.
- [4] Cozzens, R. F.; Fox, R. B., *J. Chem. Phys.*, **1969**, *50*, 1532.
- [5] Fox, R. B.; Cozzens, R. F., *Macromolecules*, **1969**, *2*, 181.
- [6] Holden, D. A.; Ren, X.-X.; Guillet, J. E., *Macromolecules*, **1984**, *17*, 1500.
- [7] Turro, N. J., "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park, **1978**, p. 121.

A Study on the Energy Transfer and Migration in the Molecules of Polymeric Triplet Sensitizers

2. A Study on Delay Fluorescence and Polarization Spectra

Gao Jian-Ping Wu Shi-Kang* Tong Zheng-He

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Feng Xin-De

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Abstract

The triplet energy migration of polymers and copolymers of vinylbenzophenone (VBP) and vinylnaphthalene (VN) has been studied by measuring delay fluorescence and polarization spectra in glassy dilute solution at 77K. Strong delay fluorescence of PVN proves the existence of triplet energy migration and T-T annihilation in the polymer chain. Efficient intersystem crossing of "BP" and efficient energy migration and transfer between chromophores along the polymer chain results in the absence of delay fluorescence for copolymer Co(VN-VBP) studied in this work. The order of benzophenone phosphorescence intensity: BP > Co(VBP-St) > P(VBP) indicates the T-T annihilation decreasing phosphorescence of PVB. Fluorescence, phosphorescence polarization data of polymers are smaller than that of their model compounds. It is evident that energy migration existed in the polymer chain.