

锐意创新 协力攻坚
严谨治学 追求一流

请输入关键字

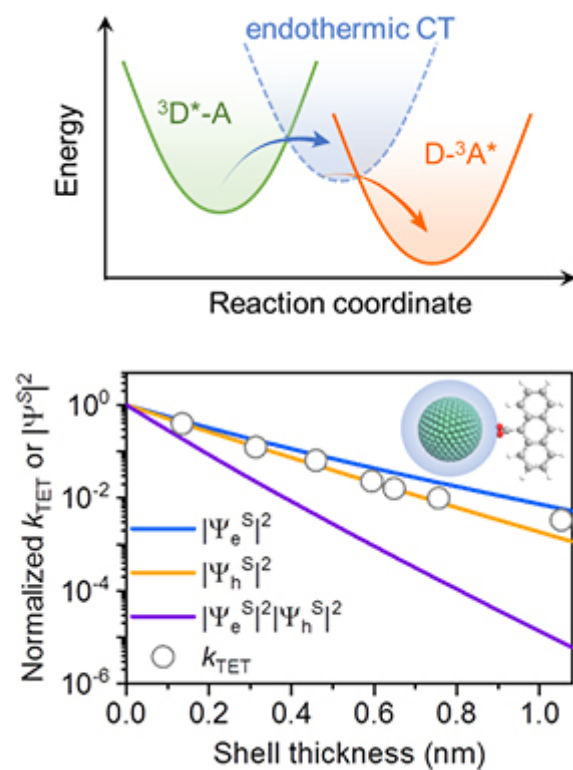
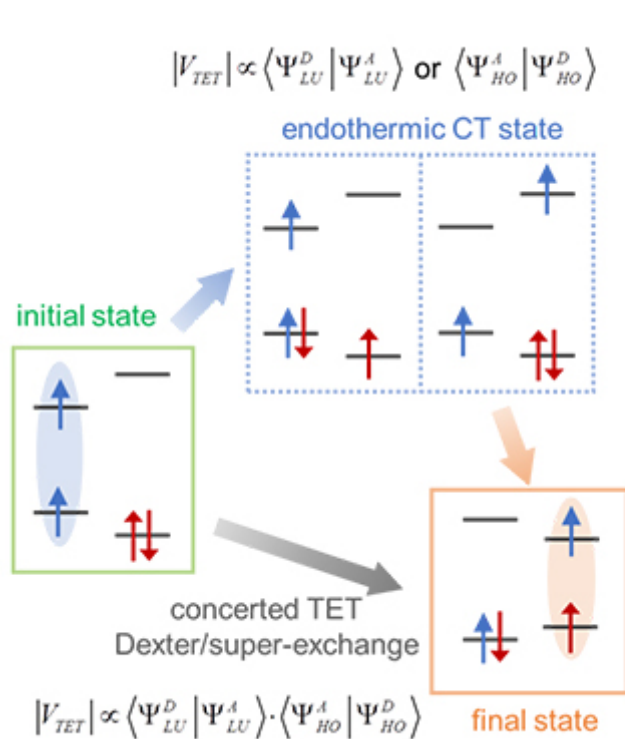
[首页](#) (</>) > [新闻动态](#) (</>) > [科研进展](#) (</>)

我所揭示吸热电荷分离态介导的三线态能量转移新机制

发布时间: 2021-03-12 | 供稿部门: 11T6组 | [【放大】](#) [【缩小】](#) | [【打印】](#) [【关闭】](#)

近日, 我所光电材料动力学特区研究组 (11T6组) 吴凯丰研究员团队在无机/有机界面三线态能量转移动力学研究方面取得新进展, 首次提出并在实验上论证了吸热电荷分离态介导的三线态能量转移新机制。

无机纳米晶到有机分子的三线态能量转移 (TET) 是一个新兴的动力学研究领域, 对基础研究和光化学应用都具有重要意义。在经典的Dexter图像中, TET通过两个电子在给受体之间的反向协同转移发生; 随后发展的super-exchange模型进一步考虑了电荷转移虚态对TET电子耦合的增强作用, 但其本质仍是协同的双电子TET。吴凯丰团队在前期电荷转移介导TET的工作基础上, 提出一个新机制——吸热电荷转移介导的TET。但是, 由于吸热电荷分离态会通过第二步电荷转移迅速形成分子三线态, 其衰退远快于形成, 无法形成有效布居, 光谱观测结果与双电子TET几乎一致, 因此, 该机制难以验证。为此, 该团队提出了采用“波函数判据”来区分双电子TET与吸热电荷转移介导TET: 前者速率正比于纳米晶与分子的电子和空穴波函数耦合项的乘积, 而后者速率主要取决于第一步吸热电荷转移(决速步)涉及的电子或空穴波函数耦合项。



该团队设计合成了一系列不同壳层厚度的CdSe/ZnS核壳纳米晶，通过ZnS层的厚度定量调控隧穿到纳米晶表面的电子和空穴波函数，同时保持电荷与能量转移驱动力不变。光谱研究表明，在纳米晶到表面感受体的TET过程中，光谱上并未观测到电荷分离态的信号，似乎为双电子TET，但测得的TET速率却正比于纳米晶表面的空穴概率密度而不是电子与空穴概率密度乘积，符合吸热空穴转移介导的TET机制。温度依赖的速率测量和模型计算进一步验证了吸热空穴转移介导的物理机制。此外，由于其独特的电子耦合机制，吸热电荷转移介导的TET对给受体距离的依赖性远弱于协同的双电子TET，因而有望实现超长距离的三线态敏化。该工作首次通过巧妙的“波函数判据”，揭示了“不可见”的吸热电荷分离态介导的TET，拓展了对于TET机制的认知，对长距离三线态敏化及其应用具有重要指导意义。

此前，吴凯丰团队还通过理性构建体系，结合时间分辨光谱技术，对TET机制进行了深入系统的研究：揭示了纳米晶尺寸和分子构型对TET的影响及其物理机制（*JACS* (<https://doi.org/10.1021/jacs.8b13180>), 2019; *Angew. Chem. Int. Ed.* (<http://doi.org/10.1002/anie.202009066>), 2020)；发现了在能量允许纳米晶到分子发生电荷转移时，TET通过两步电荷转移完成（*Nat. Commun.* (<https://www.nature.com/articles/s41467-019-13951-3>), 2020; *JACS* (<https://doi.org/10.1021/jacs.0c04583>), 2020)，并初步阐明了电子自旋在其中起到的关键角色（*JACS* (<https://doi.org/10.1021/jacs.9b12724>), 2020)；面向实际应用，开发了绿色无毒的CuInS₂和InP纳米晶作为三线态敏化剂并实现高效率光子上转换（*JACS* (<https://doi.org/10.1021/jacs.9b07033>), 2019; *JACS* (<https://doi.org/10.1021/jacs.0c09547>), 2020)。

相关成果近期发表于《自然-通讯》（*Nat. Commun.* (<https://doi.org/10.1038/s41467-021-21561-1>))上。上述工作得到国家自然科学基金、国家重点研发计划、中科院B类先导专项“能源化学转化的本质与调控”、中国博士后自然科学基金等项目的资助。（文/图 赖润晨）

(<http://www.dicp.cas.cn/>)

地址：辽宁省大连市沙河口区中山路457号 邮

编：116023

电话：+86-411-84379198 / 9163 传真：+86-
411-84691570

邮件：dicp@dicp.ac.cn

(mailto:dicp@dicp.ac.cn)



官方
微信



化学之
美



([https://bszs.c
method=show](https://bszs.cmethod=show))