

Modelsystemer designede for lysinduceret energi- og elektronoverførsel

Af alle lysinducerede reaktioner er energi- og elektronoverførsler de enkleste. Alligevel er mange komplicerede systemer afhængige af disse. Vha. designede modelsystemer er de enkelte chromoforers betydning for energi- og elektronoverførsler undersøgt

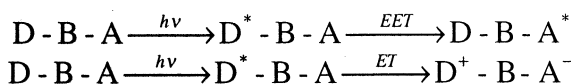
Af Kristine Kilså, Fysikalisk kemi, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, kristine@phc.chalmers.se

Kristine Kilså

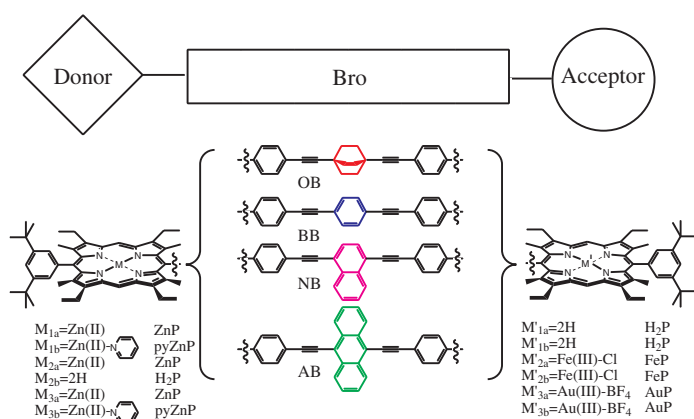
Kristine Kilså er cand.scient. i kemi fra Københavns Universitet og fik efter kandidateksamen et stipendium fra Forskerakademiet til forskerstudier i udlandet. Det resulterede i december 2000 i en ph.d.-grad fra Chalmers Tekniske Højskole i Göteborg for afhandlingen »Energy and Electron Transfer in Porphyrin-Based Donor-Bridge-Acceptor Systems«. Støttet af Carlsbergfondet er hun for tiden postdoc på Beckman Institutet, California Institute of Technology i et forskningsprojekt om solceller. kkj@caltech.edu



Fotosyntese, solceller og nanoelektronik er eksempler på systemer, der er afhængige af energi- og elektronoverførsler:



I planternes fotosyntese indsamles lys som via energioverførsel (EET) sendes ind til reaktionscentret. Herfra anvendes elektronoverførsel (ET) til at lagre energien i f.eks. adenosintriphosphat [1].



Figur 1. Serie af donor-bro-acceptor (D-B-A) systemer. Porphyrinforkortelser afhænger af det centrale metal: ZnP for zinkporfyrin, FeP for jernporfyrin, AuP for guldporfyrin og H₂P for den metalfrie porfyrin. Broforkortelserne afspejler midtchromoforen: OB for broen med bicyclo[2.2.2]octanyl, BB for broen med phenyl, NB for broen med naphthyl og AB for broen med anthryl. RB står for hvilken som helst af broerne.

Også i udnyttelsen af solenergi som alternativ energikilde spiller EET og ET en stor rolle, og for at konstruere effektive solceller gælder det bl.a. om at kunne optimere disse processer [2].

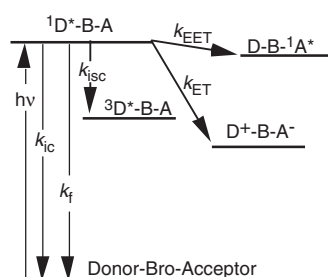
Et helt andet forskningsområde, udvikling af molekylær elektronik, bygger på molekylære komponenter, der kan virke som logiske kredse, binære kontakter og ledninger [3]. Igen er forståelsen for, hvilke parametre der påvirker EET og ET af afgørende betydning.

For at undersøge EET og ET benytter man sig ofte af modelsystemer bestående af en donor og en acceptor, der henholdsvis udsender og modtager energi eller elektroner (skema). Et samarbejde mellem afdelingerne for organisk og fysik kemi på Chalmers Tekniske Højskole i Göteborg muliggjorde syntese [4] og fotofysiske studier af sådanne modelsystemer. Disse var specifikt designede til at undersøge, hvordan broen mellem donor og acceptor indirekte påvirker EET og ET. Vi fremstillede 6 serier af modelsystemer med porfyriner som donorer (D) og acceptorer (A) (figur 1). Hver serie (et donor-/acceptorpar) består af fire systemer, nemlig D og A sammenbundet med hver af de fire forskellige brodele (B). Broerne er valgt, så trinvis overføringsprocesser ikke skal finde sted. Designprincippet bygger på, at selv om midtchromoforen i en brodel ændres, vil afstanden og den relative orientering af donor og acceptor være den samme [5]. Det gør det muligt, inden for en serie af D-B-A-systemer, at tilordne forandringer i energi- og elektronoverførselshastighed til de ændrede egenskaber hos broen.

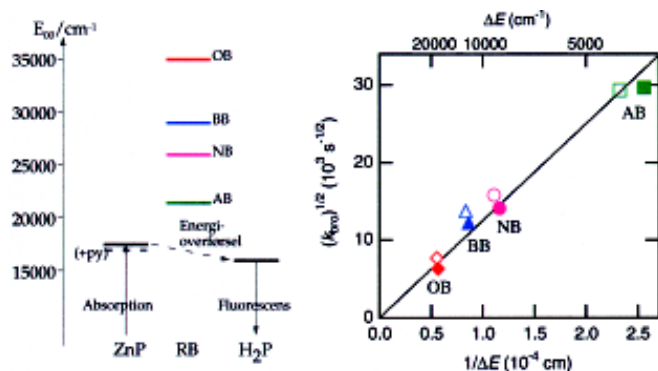
Energioverførsel

Afstanden mellem donor og acceptor er 25 Å, og for lysinduceret singletenergioverførsel på den afstand er den grundlæggende mekanisme en vekselvirkning mellem donorens og acceptorens overgangsdipoler. Fra de spektroskopiske egenskaber af D og A kan man beregne den forventede hastighed for EET, og da broen anses for ikke-vekselvirkende bliver den beregnede hastighedskonstant, k_{dipol} , således en minimumsgrænse.

EET blev undersøgt i serierne ZnP-RB-H₂P og pyZnP-RB-H₂P, dvs. serier med metalfri porfyrin som acceptor og enten zinkporfyrin eller pyridinkoordineret zinkporfyrin som donor. Til-



Skema. Jablonskidiagram over excitation og deaktivering af donordele i D-B-A-systemerne. $h\nu$: absorption; f : fluorescens; ic : internal conversion; isc : intersystem crossing; EET: excitationenergioverførsel; ET: elektronoverførsel.



Figur 2. Energidiagram for første singletexciterede tilstand af D, B og A samt korrelationen af broens bidrag til energioverførslen og energigabet mellem D og B.

sætningen af pyridin ændrer donorens spektroskopi, og dermed den forventede hastighedskonstant fra $k_{\text{dipol}} = 3,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ til $k_{\text{dipol}} = 0,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. For at bestemme den sande hastighed for energioverførsel, k_{EET} , blev donorens fluorescensegenskaber i D-B-A-systemerne sammenlignet med D-B-referencesystemerne. Det viste sig, at i hver serie var k_{EET} størst for systemet med AB som brodel ($12,1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ og $9,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, uden og med pyridin) og mindst for det med OB som brodel ($3,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ og $1,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, uden og med pyridin). Sammenligner man to systemer fra hver serie med samme brodel, så er forskellen mellem den målte hastighedskonstant og den beregnede minimumsgrænse den samme, f.eks. ca. $8,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ og $0,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, for AB- og OB-broerne. På denne måde kunne vi altså beregne broens bidrag, k_{bro} , til energioverførslen. Ved at korrelere k_{bro} med energiforskellen, ΔE , mellem de første exciterede tilstande af D og B, viste vi, at brodelens påvirkning kan beskrives med simpel perturbationsteori, nemlig at koblings-elementet, V_{ET} , er proportionalt med påvirkningsgraden $k_{\text{bro}}^{1/2}$, som er proportional med $1/\Delta E$ (figur 2) [6].

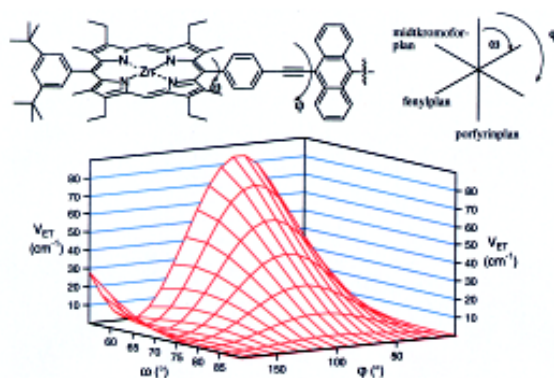
Elektronoverførsel?

For undersøge om brodelen har en tilsvarende påvirkning på elektronoverførsel, ændrede vi acceptoren til jern(III)porfyrin, FeP, og fremstillede to serier med zinkporfyrin og metalfri porfyrin som donorer. Ifølge litteraturen og elektrokemiske data skulle begge par give termodynamisk favorabel ET.

I begge serier observeredes en stor forskel i donorens fluorescensegenskaber i systemer med og uden acceptor. Det skulle betyde en stor elektronoverførselshastighed, uanset hvilket system og hvilken bro. Det viste sig imidlertid, at det paramagnetiske højspinskompleks som jernporfyrin med chlorid som modion udgør, havde en dramatisk virkning på dannelsen af donorerne tripletexciterede tilstand. Hastigheden for donorens tripletdannelse blev fordoblet i begge serier, og dette sammen med bropåvirket EET kunne forklare fluorescensændringen [7]. Så selv om tidligere litteratur sagde, at systemerne skulle være anvendelige for studier af ET, så viste det sig, at helt andre mekanismer var dominerende.

Elektronoverførsel!

I stedet valgte vi at ændre acceptoren til guld(III)porfyrin, AuP, og undersøge ET fra den singletexciterede donor i serierne ZnP-



Figur 3. Definition af dihedervinkler, og et eksempel på beregning af koblingselementet V_{ET} for systemet med AB som bro.

RB-AuP og pyZnP-RB-AuP. I disse systemer er der også mulighed for energioverførsel, og fluorescensdata viste, at for systemer med OB som bro var $k \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$, hvilket var, hvad man skulle forvente for EET. For systemer med de andre broer var det kun i det upolære opløsningsmiddel toluen, at hastighedskonstanten var på dette lave niveau. I polære opløsningsmidler gik overførslen 10–20 gange hurtigere. At hastigheden øges med polariteten er en indikation på elektronoverførsel. Vha. transient absorption kunne vi observere radikalkationen, ZnP^{+} , i systemerne med aromatiske midtchromoforer, hvilket viser, at ET er årsag til fluorescensændringen. Det viste sig også, at broernes indirekte effekt følger samme mønster, som vi så for EET, nemlig at koblingselementet, V_{ET} , er proportionalt med $1/\Delta E$, og at hastigheden derfor igen bliver størst for systemer med AB som bro [8].

Kvantemekaniske beregninger var i overensstemmelse med eksperimenterne. De viste, at for systemer med OB-broen var der ingen kobling for ET, mens koblingselementet i de andre gradvist øges (2, 4, 8 cm^{-1}) når D-B-energigabet bliver mindre [7,8]. Desuden viste beregningerne, at V_{ET} var meget afhængig af orienteringen af de tre dele i systemerne, D, B og A (figur 3). Derfor bør elektronoverførselens temperaturafhængighed være stor, og undersøgelser heraf er nu i gang.

Konklusion

Designet af modelsystemerne har fungeret efter hensigten, og det har været muligt systematisk at undersøge de enkelte chromoforers betydning for energi- og elektronoverførsel. Specielt har det været muligt at kvantificere broens indirekte effekt på disse fotofysiske processer, og vi har vist at denne effekt er omvendt proportional med energiforskellen mellem donor og bro. Dette gælder for både energi- og elektronoverførsel fra den singletexciterede donor. På Chalmers Tekniske Højskole undersøger man desuden de tilsvarende tripletexciterede processer, samt hvilken effekt ændring af jernporfyriners spintilstand har på systemerne.

Referencer

1. M.-E. Michel-Beyerle (ed.) *Antennas and Reaction Centers in Photosynthetic Bacteria*, Springer Verlag, New York, 1985.
2. K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 347-414.
3. A.P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515-1566.
4. J. Kajanus, S. B. van Berlekom, B. Albinsson, J. Mårtensson, *Synthesis* **1999**, 1155-1162.
5. K. Kilså, J. Jensen, S. B. van Berlekom, J. Kajanus, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2218-2220.
6. K. Kilså, J. Kajanus, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7329-7339.
7. K. Kilså, J. Kajanus, S. Larsson, A.N. Macpherson, J. Mårtensson, B. Albinsson, *Chem. Eur. J* **2001**, 7, 2122-2133.
8. K. Kilså, J. Kajanus, A.N. Macpherson, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3069-3080.

