卟啉双荧光行为的初步研究*

冯 娟①** 向俊锋② 艾希成① 张建平① 张兴康① 徐广智①

(①中国科学院化学研究所分子科学中心分子动态和稳态结构国家重点实验室, 北京 100080;
②中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

摘要 采用基态吸收光谱及荧光光谱研究了 5,10,15,20-四对溴苯基锌卟啉(ZnTPPBr)的双荧光行为, 并分别通过它与 C_{60} 及二茂铁(Fc)的双分子荧光猝灭反应, 发现 S_2 态荧光猝灭行为可部分转移并保留在 S_1 态中, 从而影响 S_1 态的荧光猝灭规律. 这个结果与化学诱导动态电子极化(CIDEP)中前体所产生的自由基对或三重态的自旋极化会转移并保留在产物中的现象类似, 并为研究寿命短, 荧光量子产率低的高级激发态提供了一种新的思路.

关键词 双荧光行为 双分子荧光猝灭 转移并保留 自旋极化 CIDEP

众所周知, 卟啉类衍生物在光合作用原初过程中扮演了非常重要的角色[1]. 首先, 它可以直接吸收太阳光或间接从捕光天线系统获得激发能, 进而与受体醌之间发生一系列的电子转移反应. 在与捕光天线能量传递过程中, 一般只涉及到卟啉第一激发单重态的形成[2], 但在前一种情况下, 如果卟啉吸收了太阳光中短波长部分, 则可直接被激发到更高级的激发态; 另外, 一些叶绿素分子由于三重态-三重态湮灭也会导致 S_2 态的形成[3], 那么, 在随后发生的电子转移反应中, 这些高级激发态是否参与或影响反应呢? 理论上虽然 S_2 态一旦形成, 会很快通过内转换到达 S_1 态, 导致其荧光寿命很短, 一般约为几个皮秒[4]; 但在某些特殊体系中, 仍然可以检测到双荧光现象. 鉴于以上考虑, 本文是在前人研究的基础上, 以四对溴苯基锌卟啉与 C_{60} 及二茂铁(Fc)组成的分子间体系模拟光合作用, 研究了在不同激发波长下, C_{60} 及二茂铁(Fc)对锌卟啉不同激发态的荧光猝灭行为, 并揭示出 S_1 态的动力学行为与 S_2 态之间存在密切联系.

1 实验部分

1.1 样品

5,10,15,20-四对溴苯基锌卟啉(ZnTPPBr)由实验室按文献[5]方法合成, 并且通过了核磁共振, 元素分析, 红外的鉴定. 分析纯甲苯在使用前经反复重蒸处理.

1.2 仪器

紫外可见吸收光谱在 UVIKON 810 型吸收光谱仪上测定; 荧光实验是在日立 F-3000 型荧光光谱仪上进行. ESR 实验用 Bruker ESP300 型 ESR 谱仪测定.

2002-01-21 收稿, 2002-05-15 收修改稿
* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1998010100)及国家自然科学基金重大项目(批准号: 39890390)资助
** E-mail: usslab@infoc3.icas.ac.cn

2　结果和讨论

2.1　S_2 态荧光的检测

为了比较 S_1 态与 S_2 态的差别, 并找出它们之间的相互关系, 我们将激发波长分别固定在 400 和 550 nm 处, 对应着激发卟啉的 Soret 带及 Q 带, 得到如图 1 所示的荧光发射光谱.

在 ZnTPPBr/甲苯体系中, 2 个波长下的显著区别在于当用 400 nm 激发样品时, 我们在 440 nm 处观察到一个比较弱的峰, 我们初步断定它来源于 S_2 态; 为了找到进一步的证据, 我们检测了在此波长下的荧光激发光谱(见图 2). 从激发谱上很明显地看到此峰主要来源于 413 nm 处. 虽与吸收谱中 Soret 带的位置相差了将近 10 nm,但这是由于基态与激发态的几何构型不同造成的; 此外, 伴随着 S_2 态荧光峰的出现, 不但在长波方向仍然检测到了 Q 带荧光峰; 而且在通常的 Q(0,0)带, Q(0,1)带发射峰之间出现了另一个新峰, 此峰的荧光激发光谱与 S_2 态类似, 主要贡献仍然是 Soret 带本身.

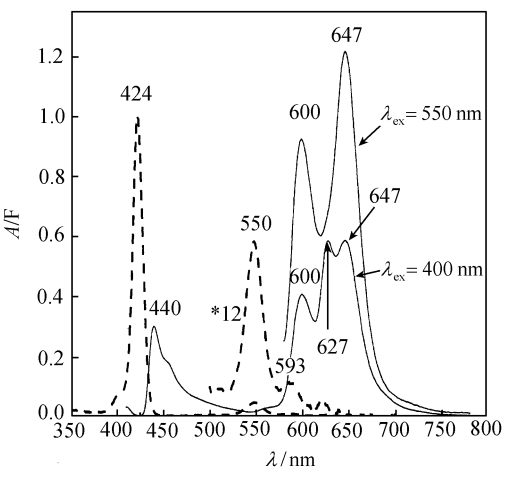

图 1　ZnTPPBr 在甲苯中的吸收光谱(虚线)及在不同激发波长下的荧光发射光谱(实线)

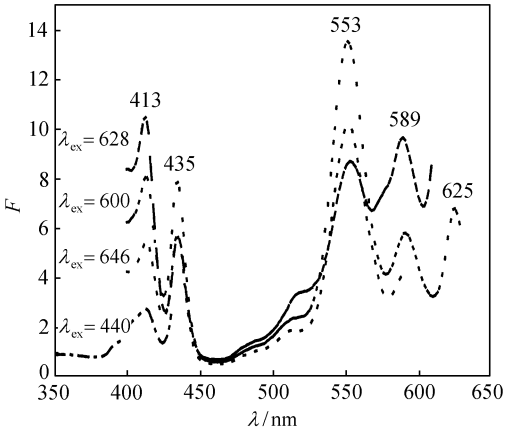

图 2　ZnTPPBr 在甲苯中不同发射波长下对应的荧光激发光谱

这些现象初步说明 S_2 态一旦产生后主要通过发射荧光和内转换两条途径失活; 在后一种情况下, 处于 S_1 态势能面上的大部分粒子均能通过振动弛豫过程回到 S_1 态的最低振动能级, 发射出正常的 Q 带荧光; 另外, 新峰的出现可能是由于热荧光, 即内转换后处于 S_1 态高级振动态的少数粒子来不及将过剩的能量传递给环境所致. 总之, 我们首先从光谱上观察到了不同激发波长造成的差异, 进一步考虑到在激发 Soret 带的情况下, 既然 S_1 态来源于 S_2 态的内转换过程, 那么它必然反应出 S_2 态的某些特征, 与单纯只激发 Q 带产生的 S_1 态荧光行为有所不同. 围绕这个中心, 我们分别从荧光量子产率及双分子荧光猝灭的角度开展了研究工作.

2.2　光物理参数的比较

以四苯基卟啉 TPP 的氯仿溶液为标准, 经吸光度和溶剂折光指数校正后, 测出在不同激发波长下的荧光量子产率ϕ_f, 并通过相关计算求出了内转换效率等光物理参数, 列于表 1.

表 1 ZnTPPBr 在甲苯体系中的涉及 S_2 态的一些光物理参数

	ϕ_f^0 (S_2)	ϕ_f^0 (S_1, 400 nm)	ϕ_f^0 (S_1, 550 nm)	$\phi^0_{K'_{IC}}$ (S_2)	$\phi^0_{K_{IC}+K_{ISC}}$ (S_2)	K''_{IC}/K_f (S_2)
ZnTPPBr	7.7×10^{-4}	2.8×10^{-3}	8×10^{-3}	0.3	~0.7	5×10^2

由表 1 数据可知:

$$\phi_f S_2(\lambda_{ex} = 400\ \text{nm}) < \phi_f S_1(\lambda_{ex} = 400\ \text{nm}) < \phi_f S_1(\lambda_{ex} = 550\ \text{nm})$$

对以上实验结果, 可解释如下:

当λ_{ex} = 400 nm 激发时, S_2 态的产生及去活途径:

$$S_0 \xrightarrow{I} S_2$$
$$S_2 \xrightarrow{K_f} S_0 + h\gamma_f$$
$$S_2 \xrightarrow{K_{IC}} S_1$$
$$S_2 \xrightarrow{K''_{IC}} S_0$$
$$S_2 \xrightarrow{K_{ISC}} T_1$$

在此只考虑动态猝灭, 对 S_2 态由稳态近似:

$$\frac{d[S_2]}{dt} = I - (K_f + K_{IC} + K''_{IC} + K_{ISC})[S_2] = 0,$$

得

$$[S_2] = \frac{I}{K_f + K_{IC} + K''_{IC} + K_{ISC}},$$

再根据荧光量子产率的定义,

$$\phi_f^0(S_2, 400\ \text{nm}) = \frac{K_f}{K_f + K_{IC} + K''_{IC} + K_{ISC}},$$

得

$$\phi_f = \frac{\sum_f K_f}{\sum_i K_i},$$

另一方面, 当λ_{ex} = 400 nm 激发时, S_1 还通过以下通道失活:

$$S_1 \xrightarrow{K'_f} S_0 + h\gamma_{f'}$$
$$S_1 \xrightarrow{K'_{IC}} S_0$$
$$S_1 \xrightarrow{K'_{ISC}} T$$

由 S_1 态稳态近似, 得

$$\frac{d[S_1]}{dt} = K_{IC}S_2 - (K'_f + K'_{IC} + K'_{ISC})S_1 = 0,$$
$$\therefore S_1 = \frac{K_{IC}S_2}{K'_f + K'_{IC} + K'_{ISC}},$$

显然, 在此条件下, 我们所检测的 S_1 态荧光量子产率为

$$\phi_f^0(\mathrm{S_1},400\ \mathrm{nm})=\frac{K_f'[\mathrm{S_1}]}{I}=\frac{K_f'.K_{\mathrm{IC}}[\mathrm{S_2}]}{(K_f'+K_{\mathrm{IC}}'+K_{\mathrm{ISC}}').I}$$

$$=\frac{K_f'.K_{\mathrm{IC}}}{K_f'+K_{\mathrm{IC}}'+K_{\mathrm{ISC}}'}\frac{1}{K_f+K_{\mathrm{IC}}+K_{\mathrm{IC}}''+K_{\mathrm{ISC}}}.$$

如果我们将激发波长固定在 550 nm 处, 则检测到的 S_1 态荧光量子产率为

$$\phi_f^0(\mathrm{S_1},550\ \mathrm{nm})=\frac{K_f'}{K_f'+K_{\mathrm{IC}}'+K_{\mathrm{ISC}}'},$$

由上二式可得

$$\phi_f^0(\mathrm{S_1},400\ \mathrm{nm})=\phi_f^0(\mathrm{S_1},550\ \mathrm{nm})\frac{K_{\mathrm{IC}}}{K_f+K_{\mathrm{IC}}+K_{\mathrm{IC}}''+K_{\mathrm{ISC}}},$$

因

$$\frac{K_{\mathrm{IC}}}{K_f+K_{\mathrm{IC}}+K_{\mathrm{IC}}''+K_{\mathrm{ISC}}}<1,$$

故

$$\phi_f^0(\mathrm{S_1},400\ \mathrm{nm})<\phi_f^0(\mathrm{S_1},550\ \mathrm{nm}),$$

这就是为什么对于不同激发波长, 测定的$\phi_f{}^{\mathrm{S1}}$值有所不同, 而且随着波长增加而增大的原因.

2.3　双分子荧光猝灭规律

2.3.1　二茂铁(Fc)及 C_{60} 对卟啉化合物吸收光谱的影响　　如图 3(a)所示, 随着 Fc 浓度的增大, 卟啉化合物吸收峰强度明显增加(这是 Fc 背景吸收所造成的),但峰位置几乎不变, 而且在长波方向并未出现新峰, 表明锌卟啉与 Fc 在基态时不发生相互作用. C_{60} 与卟啉的体系情况类似（见图 3(b)）.

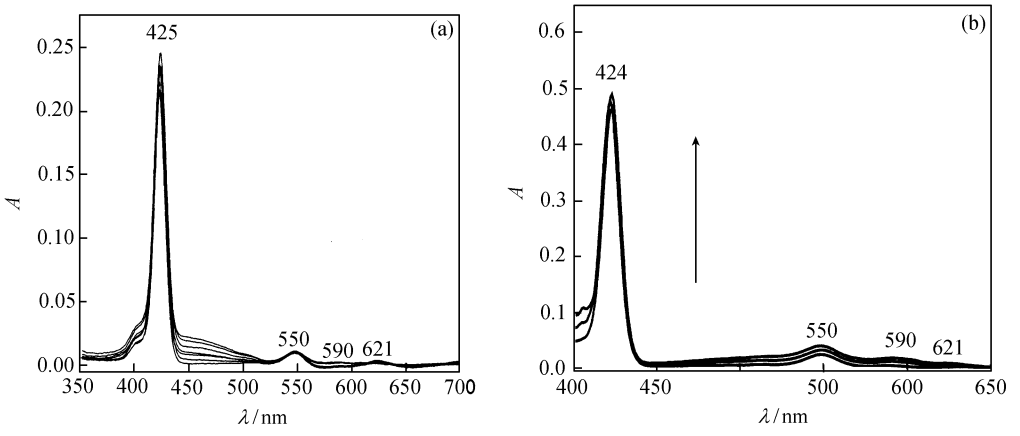

图 3　ZnTPPBr (1.54×10^{-5} mol/L)在室温下甲苯中的紫外-可见吸收光谱随二茂铁(3a)及 C_{60} (3b)浓度的变化

2.3.2　Fc 及 C_{60} 对卟啉化合物荧光的影响　　分别将激发波长固定在 400 或 550 nm 处, 向锌卟啉体系中加入 Fc 后, 发现在前一种情况下, Fc 对卟啉的 S_2 态及 S_1 态荧光均表现出很好的猝灭(见图 4(a)); 但在后一种情况下 Fc 的加入几乎不影响卟啉 S_1 态的荧光(见图 4(b)), 究竟如何

解释这个矛盾现象呢？首先，从热力学的角度考虑，Fc 激发态的能量介于卟啉 S_2 态及 S_1 态，即 $E_{S_1}(P) < E_{S_1}(Fc) < E_{S_2}(P)$，故从卟啉的 S_2 态到 Fc 的能量转移是允许的，表现出 Fc 能猝灭卟啉的 S_2 态荧光；那么 S_1 态情况如何呢？由于 S_1 态能量低于 Fc 激发态，所以能量传递首先被排除，但是否能发生电子转移呢？这个问题可通过 ESR 实验来验证. 当用 532 nm 激光脉冲激发卟啉时，未检测到任何 ESR 信号，这表明处于 S_1 态的卟啉分子不能将电子转移给基态的二茂铁. 因此在短波长处激发卟啉所表现出的 S_1 态荧光猝灭必然与 S_2 态有关，它是由 S_2 态荧光猝灭规律通过内转换过程转移并保留到了 S_1 态中所致. 两者的猝灭规律均偏离 Stern-Volmer 方程，如图 5 所示.

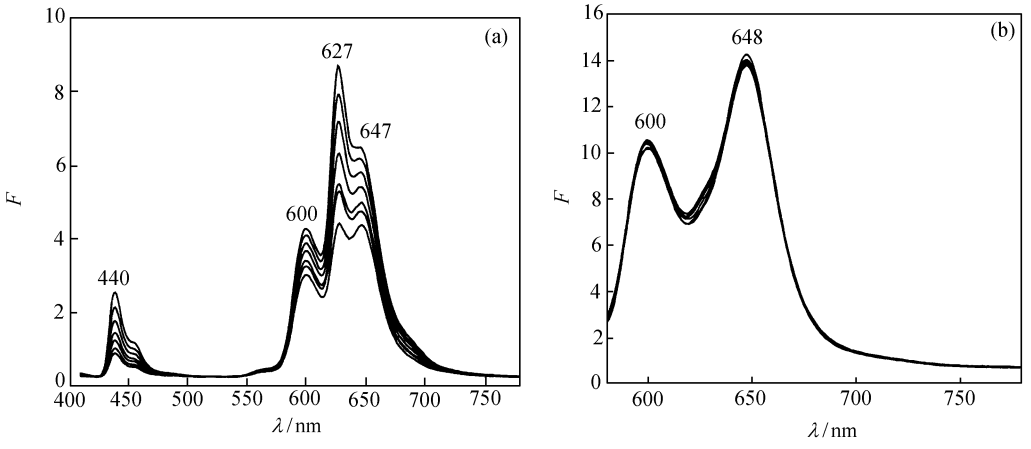

图 4 ZnTPPBr 在室温下在甲苯中不同激发波长下的荧光发射光谱随 Fc 浓度的变化

(a) λ_{ex}=400 nm; (b) λ_{ex}=550 nm. [ZnTPPBr]=1.54×10^{-5}mol/L; [Fc]从上往下依次为 0.0, 0.08, 0.16, 0.24, 0.32, 0.40 mmol/L

以上这种有趣的现象是否存在于复杂体系中呢？为此我们又选择了更复杂的卟啉及 C_{60} 体系进行研究,结果发现无论将激发波长固定在 400 或 550 nm 处，向锌卟啉体系中加入 C_{60} 后，它的 S_2 态及 S_1 态荧光均被猝灭；如图 6(a)和(b)所示.

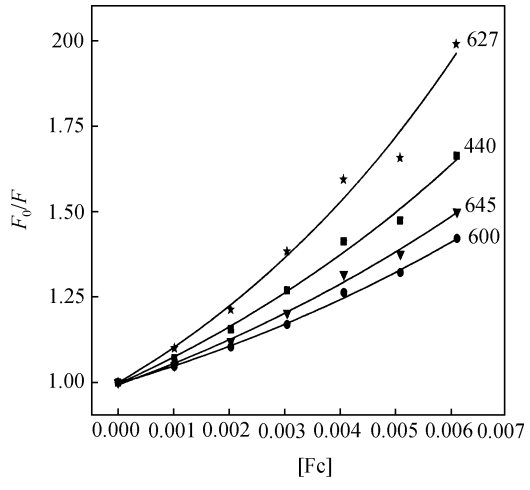

图 5 ZnTPPBr 在甲苯中的 S_1 态及 S_2 态荧光强度比值 F_0/F 对[Fc]作图 (λ_{ex}= 400 nm)

当扣除了 C_{60} 本身竞争吸收影响之后，发现在 400 及 550 nm 两处的荧光猝灭均不服从通常的 Stern-Volmer 方程. 在前一种情况下(图 7(a))，由于涉及 S_2 态的参与，导致 S_1 态、S_2 态的荧光猝灭呈现向上偏离的趋势；而在后一种情况下 C_{60} 对卟啉的 S_1 态荧光的猝灭表现出相反的变化趋势(见图 7(b)). 换句话说，如果直接将卟啉激发到 S_2 态，其 S_2 态荧光猝灭行为可通过内转换过程部分转移并保留到 S_1 态，最终引起此时 S_1 态的荧光行为与正常的 S_1 态有所不同. 由此，我们设想可以通过研究 S_1 态

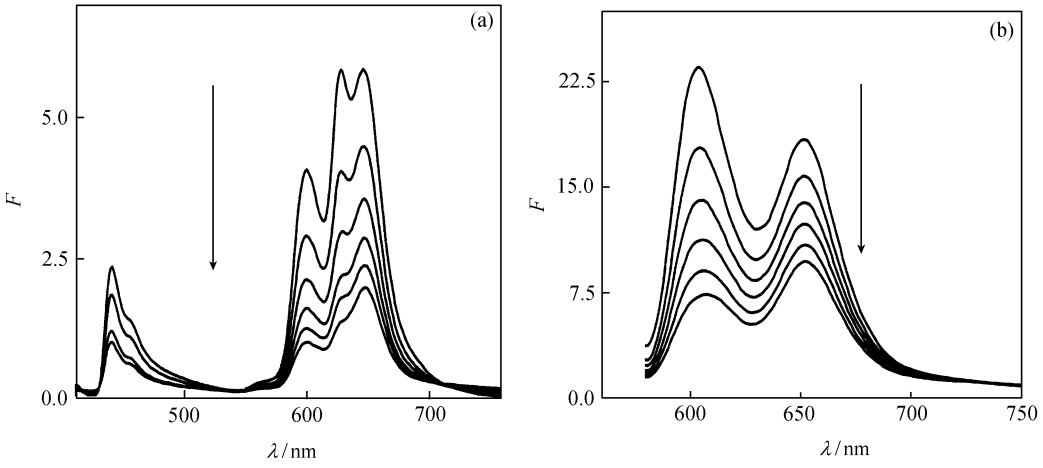

图 6　ZnTPPBr 在室温下在甲苯中不同激发波长下的荧光发射光谱随随 C_{60} 浓度的变化

(a)λ_{ex}=400 nm; (b)λ_{ex}=550 nm. [ZnTPPBr]=1.54×10^{-5} mol/L; [C_{60}]从上往下依次为 0.0, 0.08, 0.16, 0.24, 0.32, 0.40 mmol/L

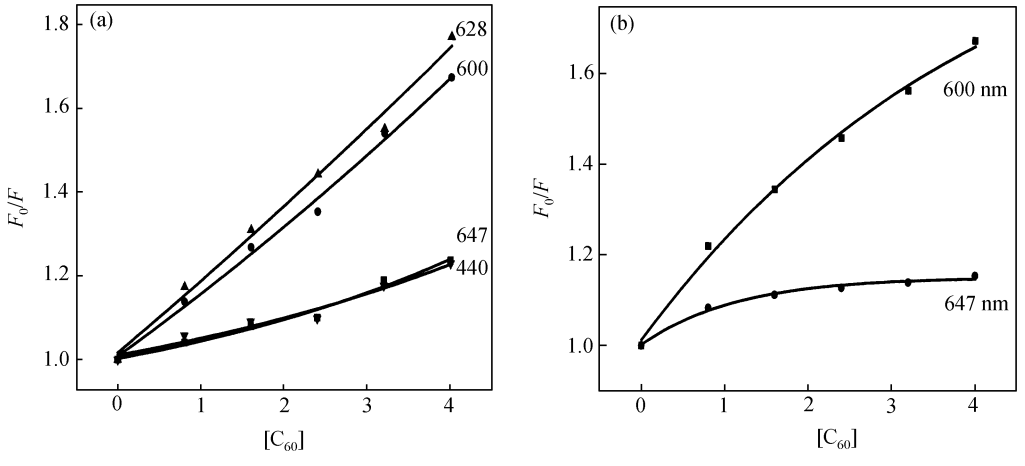

图 7　ZnTPPBr 在甲苯中不同激发波长下的 S_1 态及 S_2 态荧光强度比值 F_0/F 对[C_{60}]作图

(a) λ_{ex}= 400 nm; (b) λ_{ex}= 550 nm

的差别来获得一些关于 S_2 态的有用信息. 以上结果与 CIDEP 中前体所产生的自由基对或三重态的电子自旋极化会转移并保留在产物中的现象在唯象上相似[6]. 这种不同领域概念上的相似性不仅对我们深入揭示其本质有启发性, 而且对我们发展新的实验方法奠定了基础.

致谢　作者非常感谢北京大学的徐怡庄教授的大力帮助.

参　考　文　献

1　Wasielewski M R. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. Chem Rev, 1992, 92(3): 435~461

2 Zhang J P, Ritsulo F, Qian P, et al. Mechanism of the carotenoid-to bacteriochorophyll energy transfer via the S_1 state in the LH_2 complex from purple bacteria. J Phys Chem B, 2000, 104(15): 3683~3691

3 Kobyshev G I,Terenin A N. Proceedings of the international conference on luminescence, 1966, 1, 520~527

4 Chosrowjan H, Tanigichi S, Okada T, et al. Electron transfer quenching of S_2 state fluorescence of Zn-tetraphenylporphyrin. Chem Phys Lett, 1995, 242(6): 644~649

5 Jean B K, John J L, Frederick R L. A mechanism study of the synthesis and spectral properties of meso-tetraarylporphyrins. J Am Chem Soc, 1972, 94(11): 3986~3992

6 He G L, Chen C P, Yang J L, et al. First demonstration of selective triplet quenching in the radical-triplet pair mechanism (RTPM) of chemically induced dynamic electron polarization (CIDEP). J Phys Chem A, 1998, 102(17): 2865~2869