

卟啉-酞菁二元化合物分子内的能量传递^{*}

赵福利 汪河洲^{**} 余振新 李希友 许慧君

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275) (中国科学院感光化学研究所)

摘 要 研究了新的以吡嗪连接的含卟啉-酞菁双发色团的分子 (Pr-Pc) 的时间分辨荧光光谱并对所得的结果进行了分析和讨论. 在光谱数据的基础上结合分子的结构对非极性溶剂中二元化合物分子内的能量传递过程和机制进行了讨论, 并算出发色团的空间相对距离为 1.87 nm.

关键词 二元化合物, 时间分辨光谱, 能量传递

分类号 O 433.54, Q 945.11

本文所合成的二元化合物的目的是为了模拟光合作用的原初过程, 包括能量的传递和电荷的分离等过程. 这方面的工作已经有近 20 年的历史^[1,2]. 其中由 Tran-Thi 等人和田宏健等人先后合成了以氧原子和以柔性链相连的 Pr-Pc 二元化合物^[3]并研究了它们的连接链的性质, 以及链长和溶剂极性对光物理性质的影响. 二元化合物的联结基既具有一定的刚性又能在一定的条件下实现几种构象的转化^[4]. 本文主要对该化合物的稳态光谱和在非极性溶剂中的瞬态光谱进行研究, 并讨论了其能量传递的过程和机制.

1 材料和方法

四对甲基苯基卟啉 (TTP)、四异丙氧基酞菁 (H-Pc) 及卟啉-酞菁 (Pr-Pc) 均由感光化学研究所合成^[4]. 卟啉-酞菁 (Pr-Pc) 的结构式如图 1.

瞬态荧光光谱采用锁模的 Nd:YAG 泵浦染料 Rd6G 所产生的激光脉冲经过腔倒空压缩的皮秒激光脉冲激发溶于苯中的 Pr-Pc 分子, 样品所发射的荧光经透镜聚焦后被分光计扫开输入到条纹照相机内进行摄谱, 所得到的光谱数据传输至 IBM 计算机内进行数据的拟合处理. 本实验所用的激发脉冲宽度为 6 ps, 条纹相机时间分辨率为 10 ps, 所以整套系统的时间分辨率为 10 ps. 瞬态荧光的含时拟合采用多指数加和的形式, 即:

$$f(t) = \sum_{j=1}^n A_j \exp(-t/\tau_j) \quad (1)$$

其中, n 为荧光所含的组分数, 根据实验的结果和分子的空间结构而确定, A_j 为第 j 个组分的含量, τ_j 为该组分的荧光寿命. 而实验室所测得的荧光是分子本身所发射的荧光与仪器对激发脉冲的时间响应函数卷积, 即:

* 国家自然科学基金 (19574077) 资助项目 ** 通讯联系人

收稿日期: 1997-11-11 赵福利, 女, 29 岁, 讲师, 博士研究生

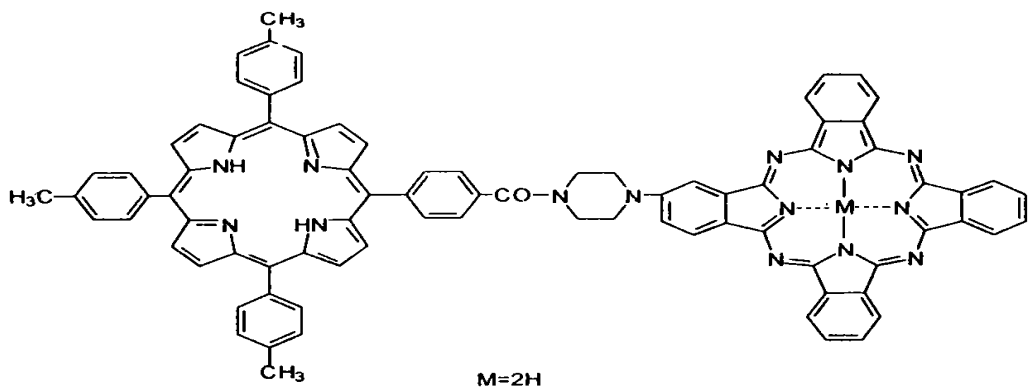


图 1 Pr-Pc分子结构式

Fig. 1 Structure drawing of heterodimer molecule (Pr-Pc)

$$f_{\text{exp}}(t) = p(t) \otimes f(t) = \int p(t - t') \times f(t') dt' \tag{2}$$

其中, $p(t)$ 为仪器对激发脉冲的响应函数. 由条纹照相机所摄得的光谱数据经本室自行编辑的程序传输到 IBM 计算机内, 采用 Monte Carlo 方法搜索最佳解的方法, 应用多指数加和的形式对荧光光谱进行解叠.

2 结果与讨论

2.1 结 果

实验采用苯和 DMF 2种溶剂, 所测得的结果一并列于表 1^[4]中.

表 1 苯和 DMF 中的 TTP, H₂Pc 和 Pr-Pc 的荧光光谱结果
Tab. 1 The fluorescence data of Pr-Pc, TTP and H₂Pc in DMF and benzene

项目	TTP		H ₂ Pc		Pr-Pc 溶剂	
	苯	DMF	苯	DMF	苯	DMF
荧光效率 η %	15	13.7	42	38	28	44
τ /ns	11.7	11.7	6.8	6.0	6.0	2.2

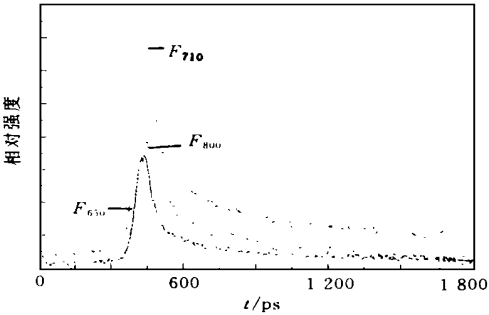


图 2 苯溶液中 Pr-Pc 瞬态荧光积分结果

Fig. 2 The integral result for temporal fluorescence of Pr-Pc in benzene solution

图 2 为苯中的二元化合物荧光积分结果, 从图中可以看出, 随积分时间的增加, 荧光在 710 nm 带的比例增加, 650 nm 和 800 nm 带的比例减小. 这与稳态荧光的结果相吻合. 原因是, F_{650} 和 F_{800} 的衰减时间较短. 这可以从图 3 中看出来: 当 F_{650} 和 F_{800} 衰减几乎到 0 时, F_{710} 还有 20% 的长寿命组分未衰减到 0. 根据所得的荧光结果, 本文采用两指数的形式对荧光在 0~ 400 ps 范围内进行拟合, 拟合曲线见图 4, 结果列于表 2. 从表 2 中可以看出: F_{650} 和 F_{710} 都存在一个快速衰减的过程, 分别为 F_{650} 的

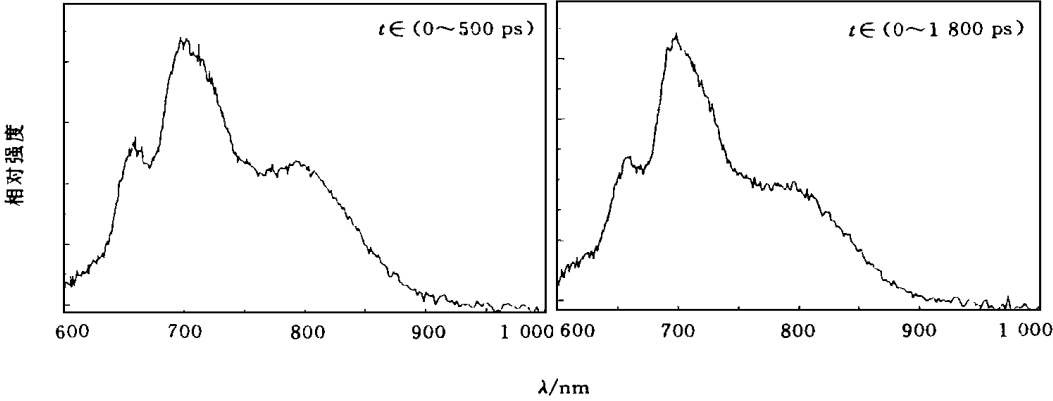


图 3 不同积分时间的荧光衰减曲线

Fig. 3 Curves of fluorescence at different time scales

12.9 ps和 F_{710} 的 13.2 ps的过程,该过程的来源可以推测是 Pr-Pc中的相近的 2个发色团的快速能量传递过程,而对于 F_{650} 和 F_{710} 的另外一个较长的衰减过程,分别为 F_{650} 的 169.6 ps过程和 F_{710} 的 214.0 ps的过程,可以认为是 F_{650} 和 F_{710} 到 F_{800} 的一个分量较小的能量传递过程.此外,根据纳秒荧光测试结果 F_{710} 还应有一个长寿命的荧光发射为 6.0 ns.

表 2 时间分辨荧光光谱解叠结果¹⁾

Tab. 2 Deconvolution results of time-resolved fluorescence spectra

λ /nm	组分 1		组分 2	
	τ /ps	w %	τ /ps	w %
650	12.9	88.3	169.6	11.7
710	13.2	84.5	214	15.5
800	26.7	59.9	211.2	40.1

1) $t \in (0, 400)$ ps

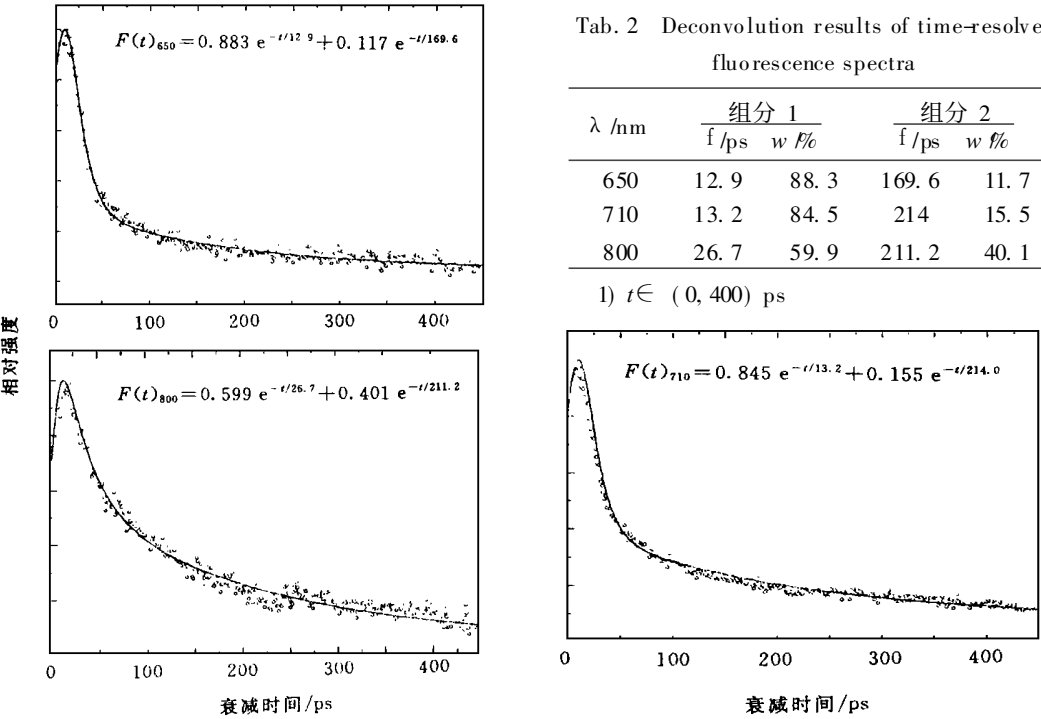


图 4 Pr-Pc瞬态荧光拟合结果

Fig. 4 Fittings for temporal fluorescence of Pr-Pc

2.2 能量传递的讨论

能量传递过程是受激发的色团(给体)从激发态衰减到基态过程中将能量传递给受体而使受体被激发至某一激发态的过程.按照 Foster 的偶极-偶极共振的理论,能量传递的效率正比于给体的荧光光谱与受体的吸收光谱的重叠程度和给体偶极矩和受体的偶极矩的空间取向因子的平方;反比于相对空间距离的 6 次方.田宏健等^[3]曾经计算了卟啉和酞菁的光谱重叠积分和 Foster 能量传递的临界半径 R_0 ,在苯溶液中 $R_0 = 5.82 \text{ nm}$,在 DMF 中 $R_0 = 5.23 \text{ nm}$;其能量传递的效率分别为 80% 和 1%.由这些数据可以看出,在苯溶液中,卟啉和酞菁之间进行了有效的能量传递.而且根据酞菁猝灭卟啉荧光的效率为 84% (苯溶液中)和 78.3% (DMF 溶液中),可以认为苯溶液中的 Pr-Pc 的色团之间主要发生的是能量传递过程,而电荷转移过程发生的几率很小,可以不予考虑.而且这种二元化合物分子内的能量传递的效率较以往所合成单纯以氧或柔性链相连的二元化合物分子的能量传递效率要高.这可能由于哌嗪连接链在苯溶液中呈现反式构象,两个发色团相距较远且成一定夹角,使得它们的电子云没有相互重叠和交盖,因而只有单重态的能量传递.

按照 Foster 的偶极-偶极相互作用能量传递理论,能量传递的速率可以写成

$$K_T = \frac{32(\mu_D \mu_A)^2}{hr^6} J \quad (3)$$

其中, μ_A 和 μ_D 分别为受体和给体发生实际跃迁的跃迁偶极矩, r 为两个偶极矩的中心距离.如果 μ_A 和 μ_D 的相对取向因子由可 k 表示, μ_A 和 μ_D 的大小用受体及给体的荧光寿命表达,给体的荧光量子产率为 H_0 ,受体的摩尔消光系数 $X_A(\nu)$,给体与受体的介质介电常数应用折射率 n 来表示.则能量传递速率可以写成

$$K_T = \frac{8.8 \times 10^{25} k^2 H}{n^4 f_0 r^6} J, \quad J = \int_0^\infty F_D(\nu) X_A(\nu) \nu^4 d\nu \quad (4)$$

式中, $F(\nu)$ 为给体的荧光,此处令 $R_0 = (8.8 \times 10^{25} k^2 n^4 H_0 J)^{1/6}$,为 Foster 临界距离,是指能量转移率等于孤立的给体的去激发速率时的距离.即能量转移效率为 50% 的距离.

所以 Foster 能量传递速率公式可以写为

$$K_T = (R_0/r)^6 / f_0 \quad (5)$$

根据所得的稳态光谱和长寿命的给体荧光光谱的数据已经解得:在苯溶液中 $R_0 = 5.82 \text{ nm}$, $f_0 = 11.7 \text{ ns}$,而瞬态荧光光谱解叠结果为 $f_{\text{ent}} = 13.0 \text{ ps}$,将所得的数据代入上式,可得: $r = 1.87 \text{ nm}$.而这个距离比一般的 Foster 能量传递理论所适用的距离范围要显得稍小^[5].这也说明了在基态情况下已经有可能存在较弱的激子相互作用.

3 结 论

本文研究了 Pr-Pc 的光物理性质包括稳态吸收和荧光光谱以及时间分辨荧光光谱,并对所得的结果进行了较详细的分析和讨论.在光谱数据的基础上结合分子的结构对非极性溶剂中二元化合物分子内的能量传递机制进行讨论,推算出发色团的空间相对距离为 1.87 nm.实验结果显示了二元分子内的发色团相互作用支持有 Foster 的偶极-偶极相互作用,而对于从稳态光谱所得出的弱激子耦合的成分相当微弱.

参 考 文 献

- 1 Collman J P, Tyvoll D A, Chong L L. Facile synthesis of meso-tetraaryl cofacial diporphyrins. *J Org Chem*, 1995, 60 (7): 1926
- 2 Johnson D G, Niemczyk M P, Minsek D W. Photochemical electron transfer in chlorophyll-porphyrin-quinone triads the role of the porphyrin-bridging molecule. *J Am Chem Soc*, 1993, 115 (13): 5692
- 3 周庆复, 田宏健, 沈淑引, 等. 以共价键相连的卟啉-酞菁化合物分子内能量传递及光诱导电子转移. *感光科学与光化学*, 1992, 10 (2): 144
- 4 李希友, 田宏健, 周庆复, 等. 新型卟啉-酞菁二元分子内光物理过程的研究. *物理化学学报*, 1997, 13 (1): 11
- 5 Holzwarth A R. Structure-function relationships and energy transfer in phycobiliprotein antennae. *Physiol Plant*, 1991, 83: 518

Energy Transfer Process in A New Heterodimer Porphyrin-Phthalocyanine

Zhao Fuli^{*} Wang Hezhou Yu Zhenxin Li Xiyu Xu Huijun

Abstract The time-resolved fluorescence spectroscopy for a new heterodimer molecule Pr-Pc, linked by piperazine is presented. The mechanism of energy transfer process is discussed based on the spectral analysis. Combined with the structure information, the two chromophore distance in nonpolar bath is calculated to be 1.87 nm.

Keywords heterodimer, time-resolved spectroscopy, energy transfer

* State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275,

China