

文章编号: 0258-7025(2006)03-0366-05

# 新型光敏剂竹红菌甲素的强激光效应及 电子激发态特性

高博文<sup>1</sup>, 禹继国<sup>1</sup>, 曹宝香<sup>1</sup>, 陈平<sup>2</sup>, 熊瑛<sup>2</sup>, 汤国庆<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 曲阜师范大学日照校区计算机学院, 山东日照 276826; <sup>2</sup> 南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

**摘要** 有机功能分子在开发新型光电子材料和光动力疗法(PDT)光敏剂方面是一个重要的研究热点;竹红菌甲素(HA)分子属于激发态质子转移(ESIPT)型分子,具有丰富的激发态特性,且反应速度快,在新型激光染料和新型光电器件方面有一定的应用前景。观察了竹红菌甲素分子的激射现象,其发射激光的范围在 620~800 nm;并利用激射效应的特点为强激光条件下的质子转移提供了进一步的依据。利用瞬态光栅技术研究了竹红菌甲素的电子激发态特性,将其瞬态光栅的超快过程归结为竹红菌甲素质子转移形成的过渡态  $TS^*$  的衰减,并得出过渡态  $TS^*$  瞬态光栅的寿命为 10.5 ps。

**关键词** 材料;光谱分析;激发态分子内质子转移;简并四波混频;瞬态光栅;荧光光谱

**中图分类号** O 433.4 **文献标识码** A

## Intense Laser Effect and Excited State Properties of a New-Type Photosensitizer Hypocrellin A

GAO Bo-wen<sup>1</sup>, YU Ji-guo<sup>1</sup>, CAO Bao-xiang<sup>1</sup>,  
CHEN Ping<sup>2</sup>, XIONG Ying<sup>2</sup>, TANG Guo-qing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Computer Science, Qufu Normal University, Rizhao, Shandong 276826, China)  
(<sup>2</sup> Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** At present, functional organic molecule is a study focus in exploitation of new type photoelectron material and photosensitizer of photodynamic therapy (PDT), therefore it is necessary to study a new-type photosensitizer hypocrellin A (HA) which belongs to excited state intramolecule proton transfer (ESIPT) molecule, that is, HA's basic properties of spectroscopy and electronic excited state properties. As a result, the stimulative phenomenon of HA is found, the rage of laser emission is 620~800 nm, providing a new proof for ESIPT under intense excitation. The fast process of HA's excited state is investigated by transient grating technology, it is believed to be a result from the decay of transitional state ( $TS^*$ ) produced by skeleton rearrangement. Its lifespan is 10.5 ps.

**Key words** materials; spectroscopic analysis; excited state intramolecule proton transfer; degenerate four-wave mixing; transient grating; fluorescence spectrum

## 1 引 言

竹红菌甲素(HA)是我国特有的一种新型光敏剂<sup>[1,2]</sup>,具有很强的分子内氢键和大  $\Pi$  共轭体系,属于茋醌的衍生物。自 20 世纪 80 年代以来,竹红菌甲素作为光敏剂的研究引起了国内多个研究小组的

兴趣,对其光物理、光化学及光生物性质做了许多有意义的研究<sup>[1~5]</sup>。竹红菌甲素分子属于激发态质子转移型分子,具有良好的光动力疗法(PDT)光敏化特性<sup>[6~8]</sup>和丰富的激发态特性,且反应速度快,在新型激光染料和新型光电器件方面有一定的应用前景。

收稿日期:2005-06-06;收到修改稿日期:2005-10-28

基金项目:天津市科学技术委员会光电子联合研究中心(003101511)资助项目。

作者简介:高博文(1974—),男,山东菏泽人,曲阜师范大学讲师,硕士,主要从事光信息材料与光网络通信技术的研究。

E-mail:gbwhappy@sina.com

竹红菌甲素很容易实现激发态分子内质子转移异构<sup>[1,2]</sup>,但是从常规的光谱学研究还不能给出强有力的证据来表明竹红菌甲素存在分子内质子转移异构现象。一般来说,激发态质子转移(ESIPT)可以用典型的四能级系统来描述<sup>[4,5]</sup>,并且分子内质子转移体系的正常荧光和激发态质子转移荧光构成了一个很宽的光谱带,激光效应可以在较一般染料为宽的区域发生。此外,如果竹红菌甲素在激发态发生质子转移,可能会出现一个短暂的过渡态(通常情况下为几十个皮秒)。在这个状态分子内电荷分布会产生瞬态变化,因此有可能用瞬态非线性方法来观测或研究。综观上述研究,对于竹红菌甲素的激光效应和质子转移特性还有待于作深入的研究。为了进一步揭示竹红菌甲素的电子激发态特性,本文主要从实验的角度,观测了竹红菌甲素在有机溶剂中强光下的激光效应;并通过瞬态光栅技术,分别研究了竹红菌甲素及其溶剂二甲基亚砷(DMSO)的瞬态光栅特性,提出了新的观点和论证。

## 2 竹红菌甲素的激光效应

### 2.1 竹红菌甲素激发态质子转移模型

由于竹红菌甲素分子具有两个很强的分子内氢键,竹红菌甲素分子激发态质子转移的势垒较高,激发态质子转移比较困难,当低强度激发时,很难产生可观测到的质子转移荧光。当利用对应  $L \rightarrow a_n$  跃迁的强脉冲光激发时,竹红菌甲素分子会产生双光子吸收效应,处于基态  $S_0$  的大量粒子被激发到高能态  $S_2$ ,  $S_2$  态上的粒子很快弛豫到过渡态  $TS^*$ , 然后经过一个大约几十个皮秒的过程完成分子内质子转移反应生成其异构体的激发态  $S_1'$ , 由于竹红菌甲素超快的激发态分子内质子转移过程,在很短的时间内  $S_1'$  聚集大量的粒子数布居,然后通过荧光辐射跃迁到其  $S_0'$ 。  $S_0'$  不稳定,又返回到正常分子的基态  $S_0$ 。该过程可以产生可观测到的质子转移荧光。激发态质子转移要形成稳定的质子转移异构体构型,需要实现双质子转移,并进行  $\Pi$  体系双键重排<sup>[9,10]</sup>。因此,可以推测竹红菌甲素分子至少要通过双光子吸收才有可能产生这种光致异构。基于上述分析,给出了发生分子内质子转移的模型(图 1 所示)。图中三维坐标系分别表示能量坐标(Energy)、骨架重排坐标(Rf)和质子转移坐标(Rh);  $TS^*$  表示激发态质子转移的过渡态,  $I_f$  表示正常荧光,  $I_f'$  表示分子内质子转移荧光。

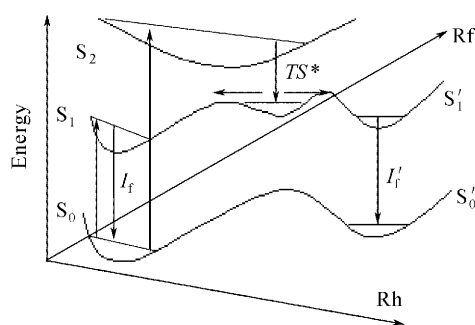


图 1 竹红菌甲素分子内的质子转移模型  
Fig.1 Model of excited state intramolecule proton transfer in HA

### 2.2 竹红菌甲素的激光现象

实验装置如图 2 所示。激发光源采用法国 Quantel 公司的 YG901C 型皮秒 Nd:YAG 激光器,波长为 532 nm,荧光光谱是用美国 ARC 公司生产的 Spectrosense 光谱仪(CCD 型),测得光谱数据采集由微机软件控制。设计了特殊光学装置,可以保证测量值准确、直观。

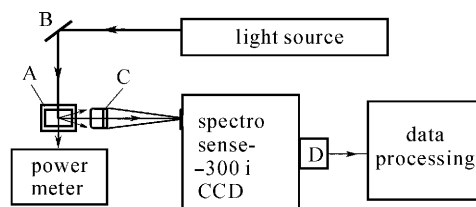


图 2 荧光光谱测量系统

A: 封闭式荧光池; B: 反射镜; C: 透镜; D: 光谱仪(CCD 型)  
Fig.2 Measurement system for fluorescence spectrum  
A: airproof fluorescence cell; B: mirror;  
C: lens; D: spectrometer (CCD)

图 3(a)所示为在该装置上测得的竹红菌甲素在乙醇中的激光现象。当抽运光强到一定值(5 mJ, 脉冲宽度为 1 ns, 激光器不重频工作)时,就会在抽运光的方向上出现非常强的激光效应,产生较强的红光(峰值波长  $\lambda = 628$  nm)。当调整样品池的位置,使它满足另外的其他振荡条件的时候,在长波方向上又出现了一系列的激光现象,如图 3(b)所示。

值得注意的是,竹红菌甲素分子至少能在 150 nm 宽的波段内出现激光效应,这对于一般的染料是不可能的。这表明,至少在长波侧有质子转移荧光产生的激光效应。为了显示出长波侧荧光为激发态质子转移的贡献,给出了竹红菌甲素在乙醇中不同激发强度下的荧光光谱强度的差值(一是由

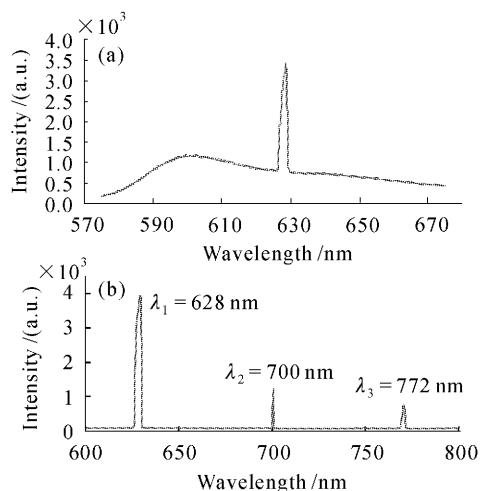


图3 竹红菌甲素在乙醇( $1.2 \times 10^{-4}$  mol/L)中的  
激光现象

Fig. 3 Intense laser effect of HA in ethanol  
( $1.2 \times 10^{-4}$  mol/L)

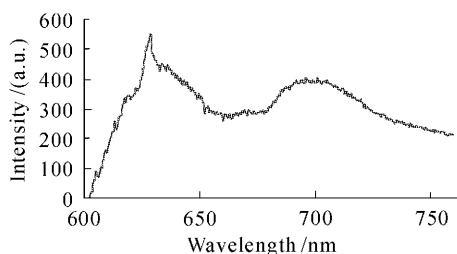


图4 竹红菌甲素激光效应和激发态质子转移荧光  
Fig. 4 Intense laser effect and fluorescence of HA

1 mJ较弱激光激发,一是由氙灯激发),如图4所示。从图中可以看出,质子转移荧光位于长波侧,并且在628 nm处产生了弱的激光效应。当对应于 $L \rightarrow a_{II}$ 跃迁的抽运光不够强时,只能观测到正常的荧光。当抽运光增强到一定值时,就会出现双光子吸收,处于更高能态上的粒子很快弛豫到过渡态 $TS^*$ ,然后经过一个大约几十个皮秒的过程完成分子内超快质子转移反应生成其异构体的激发态 $S_1'$ 。 $S_0'$ 态的初始粒子数布居为零,在 $S_1'$ 和 $S_0'$ 间便实现粒子数反转,出现受激辐射光放大;质子转移荧光具有较大的斯托克斯位移。因而,自吸收对于受激辐射的损耗可以忽略。需要补充说明的是受激拉曼散射(SRS)是强激光的光电场与原子中的电子激发、分子中的振动或与晶体中的晶格相耦合产生的;荧光现象往往是由于激光照射样品诱发而产生的,荧光强度大于拉曼散射强度好几个数量级。并且长波激光均分布在竹红菌甲素分子正常荧光600~800 nm的范围内,和正常荧光构成了一个很宽的光谱带。从实验

测得的实验数据的强度值可以说明把长波激光认定为激发态质子转移荧光是合理的。因此在628~800 nm内的激光效应可解释为正常荧光和质子转移荧光在一定的振荡条件下产生激光效应的叠加。这不仅证明了强激发条件下能出现激发态质子转移过程,而且也表明质子转移型分子在一定条件下可以实现拓宽染料激光输出的宽范围调谐。

### 3 竹红菌甲素的瞬态光栅特性

简并四波混频(3D-DFWM)的实验装置如图5所示。其中 $M_1$ 和 $M_2$ 为反射镜, $BS_1$ 为半反半透分镜, $BS_2$ 为反5%,透95%的分束镜, $OD_1$ 和 $OD_2$ 为延迟器,在测量过程中只移动 $OD_2$ 。 $A_1$ 和 $A_2$ 为光阑,Lens为 $f=10$  mm的会聚透镜,Sample为待测量样品,YAG激光器为法国Quantel公司的YG901C型皮秒Nd:YAG激光器,脉冲宽度为1 ns,激光器不重频工作。 $DE_1$ 和 $DE_2$ 为激光能量计,通过串行接口RS232与计算机相连,完成数据的测量和存储。计算机通过定时开关(外触发同步电路)来控制光照时间,可以有效地消除光照所造成的热效应,提高测量的精度。光阑 $A_1$ 上有三个小孔,分别位于正方形的三个顶点,小孔直径为0.8 mm,孔心的间距为2 mm,光阑 $A_1$ 把光束1分成两束相干光,构成抽运光;光束2为探测光,在实验中必须保证光束1和光束2严格平行。

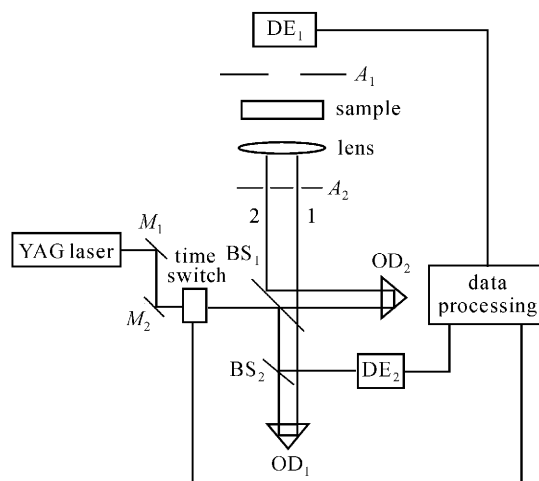


图5 简并四波混频的实验装置

Fig. 5 Measurement system of  
3D degenerate four-wave mixing (DFWM)

除了必须保证相干的两束光在空间重合和时间重合外,为了测量动态光栅的时间特性,还必须保证

探测光在移动延迟器  $OD_2$  时始终与相干光保持平行,使通过透镜  $L$  后严格聚焦于样品中同一点。移动延迟器  $OD_2$  使得探测光脉冲相对于抽运光有不同时间的延迟,测量不同延迟条件下由瞬态光栅对探测光散射产生的共轭信号光的能量,即可得到反映瞬态光栅衰减的时间特性曲线。

测得在同一条件下竹红菌甲素在二甲基亚砜溶剂中及溶剂本身的瞬态特性曲线,如图 6 所示。两条曲线计时零点相同,实验系统的时间分辨率相同,为 1 ps。

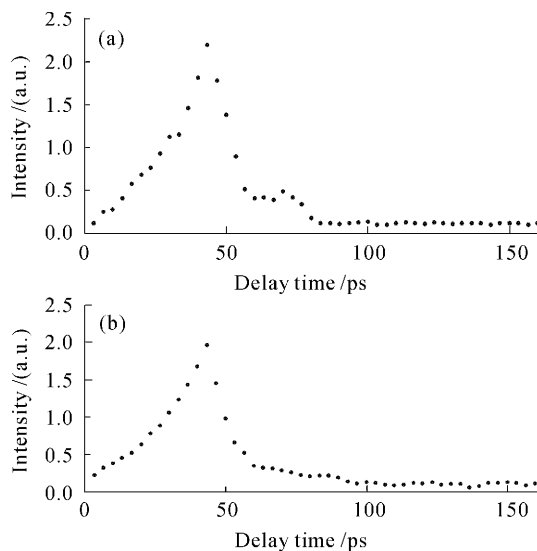


图 6 竹红菌甲素-二甲基亚砜溶液(a)和二甲基亚砜溶剂(b)中的瞬态特性曲线

Fig. 6 Characteristic curve of transient state in HA-dimethyl sulfoxide (DMSO) (a) and DMSO (b)

从图 6 可看出,竹红菌甲素在溶液中光栅的衰减包含两个不同过程的贡献:1) 强光诱导产生的电极化光栅,这主要是由溶剂极化产生的;2) 竹红菌甲素激发态(质子转移)形成的过渡态  $TS^*$  瞬态光栅,其衰减特性由激发态的衰减特性所决定。图 6 (a)中第一个极大值带对应于溶剂的电极化光栅,它的极大值表明此时抽运光与探测光的波列完全重叠,形成的瞬态光栅可以 100%地散射探测光脉冲,因此获得一个极大值的共轭信号光;其极值左侧表明探测光脉冲超前于抽运光的情况,极值右侧表明探测光脉冲滞后的情况。第二个极大值带对应于竹红菌甲素激发态(质子转移)形成的过渡态的瞬态光栅,它的产生和衰减曲线与溶剂的电极化光栅衰减曲线存在部分的重叠,它也是一个极快的衰减过程。由于竹红菌甲素荧光寿命在纳秒量级,所以竹红菌

甲素分子激发态  $S_1(L, a_{II})$  及激发态质子转移形成的  $S_1$  瞬态光栅的衰减应该对应一个极其缓慢的过程,因此把第二个极大值带归结为竹红菌甲素激发态质子转移形成的过渡态  $TS^*$  的瞬态光栅快过程是合理的。对图 6 所示的瞬态光栅衰减曲线分别进行指数函数拟合,可以得到竹红菌甲素溶液及对应溶剂的瞬态光栅衰减拟合曲线(如图 7 所示)。

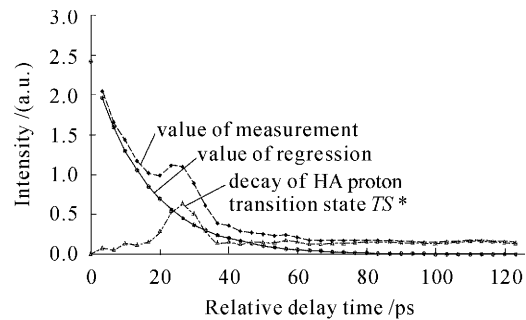


图 7 竹红菌甲素-二甲基亚砜的瞬态光栅衰减曲线

Fig. 7 Declining curve of transient grating in HA-DMSO

由图 7 所示的可以看出瞬态光栅散射的信号光强度存在下列关系

$$I = 2.42\exp\left(-\frac{1}{15.5}t\right) + 0.6\exp\left(-\frac{1}{10.5}t\right),$$

后一项仅表示竹红菌甲素激发态质子转移形成的过渡态  $TS^*$  瞬态光栅从产生到消失的整个过程中的衰减部分。从溶液中的衰减曲线可以看出竹红菌甲素瞬态光栅衰减包含两个不同的过程:1) 强光诱导产生的电极化光栅,这是一个溶剂的快衰减的物理过程,其瞬态光栅的寿命为 15.5 ps;2) 竹红菌甲素激发态质子转移形成的过渡态  $TS^*$  瞬态光栅,是一个衰减过渡态  $TS^*$  的质子转移超快过程,其瞬态光栅的寿命为 10.5 ps(如图 8 所示)。从图 7 还可以看出,这两个衰减过程在时间上并不是同时发生的,

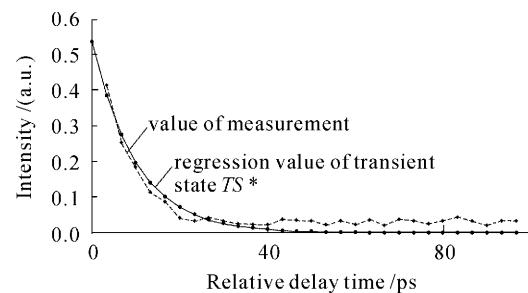


图 8 竹红菌甲素质子转移过渡态  $TS^*$  的瞬态光栅衰减拟合曲线

Fig. 8 Complex curve of  $TS^*$  transient grating in HA-DMSO

过渡态  $TS^*$  瞬态光栅比电极化光栅滞后,这是因为电极化光栅的形成非常快,与抽运光的出现几乎是同时发生的,而竹红菌甲素激发态质子转移形成的两个异构体则要双键重排和骨架变形异构,这是一个需要几十皮秒的过程。

## 4 结 论

从实验的角度观测到了竹红菌甲素在不同溶剂中强光下的激射效应,通过瞬态光栅技术,分别研究了竹红菌甲素及其溶剂二甲基亚砷本身的电子激发态特性,并提出了新的观点和论证。竹红菌甲素分子受激发射激光的光谱范围为 628~800 nm,可归结为正常荧光和激发态质子转移荧光产生激射效应的叠加,从另一个侧面证明强激发条件下通过双光子吸收可实现激发态质子转移过程,也表明竹红菌甲素有可能成为一种很好的激光染料。竹红菌甲素的瞬态光栅是一个衰减过渡态  $TS^*$  的质子转移超快过程,其瞬态光栅的寿命为 10.5 ps,这也是激发态质子转移进一步的证据。

## 参 考 文 献

- Jiang Lijin. Studies on structure and properties and photochemical reaction and mechanism of Hypocrellin ( I )—Structure and properties [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1990, **35**(21):1608~1616  
蒋丽金. 竹红菌素的结构、性质、光化学反应及反应机制 ( I )——竹红菌素的结构和性质 [J]. *科学通报*, 1990, **35**(21):1608~1616
- Jiang Lijin. Studies on structure and properties and photochemical reaction and mechanism of hypocrellin ( II )—photochemical reaction and mechanism [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1990, **35**(22):1681~1690  
蒋丽金. 竹红菌素的结构、性质、光化学反应及反应机制 ( II )——竹红菌素的反应 [J]. *科学通报*, 1990, **35**(22):1681~1690
- Jiang Lijin, He Yuying. Studies on optic-physics and photochemistry and photobiology of nature photosensitizer hypocrellin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(19):2019~2033  
蒋丽金,何玉英. 竹红菌素类光敏剂的光物理、光化学和光生物 [J]. *科学通报*, 2000, **45**(19):2019~2033
- Jian Zhang, Enhua Cao, Jingfu Li *et al.*. Photodynamic effects of hypocrellin A on three human malignant cells by inducing apoptic cell death [J]. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 1998, **43**(2):106~111
- M. J. Fehr, S. L. Carpenter, Y. Wannemuehler *et al.*. Roles of oxygen and photoinduced acidification in the light-dependent antiviral activity of hypocrellin A [J]. *Biochemistry*, 1995, **34**(18):15845~15848
- Guoqing Tang, Ping Chen, Bowen Gao *et al.*. Excited state properties of nature photosensitizer hypocrellin A [R]. 2001 International Photodynamic Therapy Conference in HongKong China, P. 75
- Gao Bowen, Zhao Jingxiu, Gao Zhonghe *et al.*. Studies on sensitized effect properties and quantum yield of singlet oxygen photosensitized by PDT photosensitizer hypocrellin A [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2004, **2**(6):34~37  
高博文,赵景秀,高仲合等. 关于 PDT 光敏剂敏化效应光谱及其量子产率的研究 [J]. *光学与光电技术*, 2004, **2**(6):34~37
- Gao Bowen, Lei Yuxia, Cao Baoxiang *et al.*. The spectroscopic technology for measuring singlet oxygen fluorescence and quantum yield produced by a new-type photosensitizer hypocrellin A [J]. *Optoelectronic Technology & Information*, 2005, **18**(2):33~37  
高博文,雷玉霞,曹宝香等. 一种新型光敏剂竹红菌甲素激发态敏化单态氧的光谱测量 [J]. *光电子技术与信息*, 2005, **18**(2):33~37
- Lei Z. Zhang, Guoqing Tang, Bowen Gao *et al.*. Spectroscopic studies on the excited-state properties of the light-induced antiviral drug hypocrellin A loaded in the mesoporous solid [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **396**:102~109
- Gao Bowen, Chen Ping, Tang Guoqing. Study on absorption and fluorescence spectrum of hypocrellin HA dispersed in sieves (MCM-41) [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, **41**(12):27~30  
高博文,陈平,汤国庆. HA 在纳米分子筛 MCM-41 中的光谱特性研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2004, **41**(12):27~30