

# 四苯基卟啉-锌化合物的微微秒 瞬态吸收和荧光动力学研究

李伟良 余振新 高兆兰  
(中山大学激光与光谱学研究室)

## 提 要

用微微秒瞬态吸收和荧光动力学测量方法,研究了四苯基卟啉-锌的三重态建立过程和单重态的衰减过程;测量了样品的系际交叉速率、单重态的寿命及其对 532 nm 波长的吸收截面。

关键词: 卟啉, 时间分辨光谱学。

## 一、引 言

卟啉类分子由于它在生物系统中的重要作用,其激发态行为是化学物理工作者很感兴趣的课题。到目前为止,用时间分辨激光光谱方法研究卟啉分子的激发态行为,已有不少报道<sup>[3,6,7]</sup>。但对四苯基卟啉-锌的工作还未见报道。本文的目的主要是研究这种卟啉分子的激发态行为。另外,以往用于这方面研究的时间分辨瞬态吸收光谱测量方法,由于采用脉冲光源和用光学延迟线来延时,光源起伏引起的测量误差使实验结果的可靠性大大下降,故对光源的稳定性要求很高。本文的工作采用的是一种新的瞬态吸收测量方法,可以克服上述缺点。

## 二、实验与结果

### 1. 四苯基卟啉-锌(TPP-Zn)的光谱性质

图1给出四苯基卟啉-锌的三重态和基态的吸收光谱<sup>[2]</sup>。基态吸收光谱在可见区有两个带,峰值分别为 427 nm 和 550 nm,对应跃迁  $S_0 \rightarrow S_2$  和  $S_0 \rightarrow S_1$ , 三重态吸收光谱峰值在 470 nm, 而且有较强而宽的吸收带,一直延伸到近红外区,在 532 nm 处,基态和三重态的吸收截面分别为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0 &= 1.6 \times 10^{-15} \text{ mm}^2, \\ \sigma_T &= 3.5 \times 10^{-15} \text{ mm}^2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

### 2. 微微秒瞬态吸收实验装置

由于在 532 nm 处三重态的吸收截面大于基态的吸收截面,用此有可能通过测量样品被激发后对 532 nm 波长的吸收变化来观察三重态的形成过程。采用如图 2 所示的实验装置。激光系统包括被动锁模 Nd<sup>3+</sup>:YAG 振荡器,单脉冲选出器,一级放大器和二次倍频器,

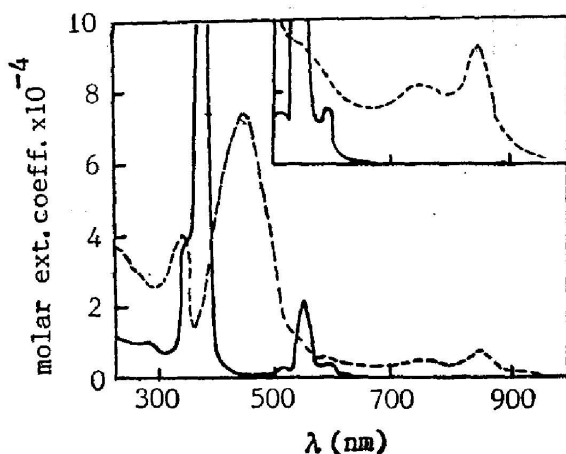


Fig. 1 Ground state (—) and triplet (-----) state absorption spectra of TPP-Zn

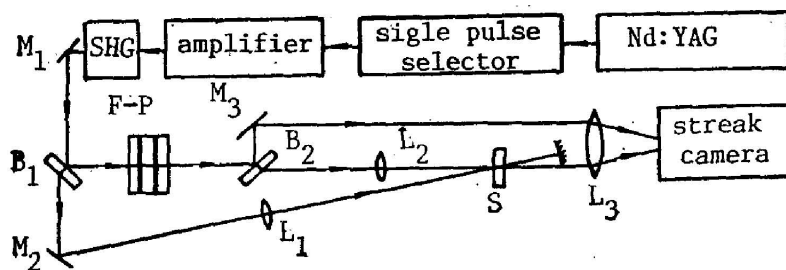


Fig. 2 Experimental setup for transient absorption measurement

其输出波长为 532 nm, 脉宽约为 40 ps, 能量为 0.4 mJ 的单脉冲。该脉冲被分成两份, 一份含 95% 的能量 (约 0.37 mJ), 用于激发样品, 另一份含 5% 的能量, 通过一个类似法布里-珀罗腔的器件, 它由两块相互平行的对 532 nm 波长的反射率为 93% 的平面镜片组成, 两个镜片之间的距离可以调节。通过它后单脉冲变成一系列强度递减的脉冲串, 脉冲之间的间隔也是可调的; 这个脉冲串也被分成强度相近的两束, 一束通过透镜  $L_2$  聚焦在样品  $S$  中被激发脉冲所激发的区域作为探测脉冲串; 另一束不经过样品, 作为参考脉冲串。两束脉冲同时被条纹照相机的两个窗口记录。 $L_1$  是个长焦距透镜, 激发光束被其聚焦后, 在样品上形成光束截面约为  $1 \text{ mm}^2$ , 同时, 要保证激发光束截面远大于探测光束截面。

用上述方法作时间分辨的瞬态吸收测量, 其优点是能够通过一次测量便能够记录到瞬态吸收随时间变化的情况, 这样就免除了在可变光学延迟线方法作多次测量过程中, 由于光源起伏和测量系统起伏而带来的不确定因素。从而使测量结果的可靠性大为提高, 且大大减少实验工作量。

### 3. 实验结果

实验采取差分记录方法, 先挡去激发脉冲, 记录一对在样品未受激发时的参考信号  $I_R^0(t)$  和探测信号  $I_P^0(t)$ ; 再记录一对在样品有激发时的参考信号  $I_R^e(t)$  和探测信号  $I_P^e(t)$ 。图 3 给出一组  $(\sigma, \epsilon)$  测量数据, 则有

$$I_P^0(t) = bI_R^0(t) \exp(-N\sigma_0 L), \quad (2)$$

$$I_P^e(t) = bI_R^e(t) \exp\{-[N\sigma_0 + \sum_i n_i(t)(\sigma_i - \sigma_0)]L\}, \quad (3)$$

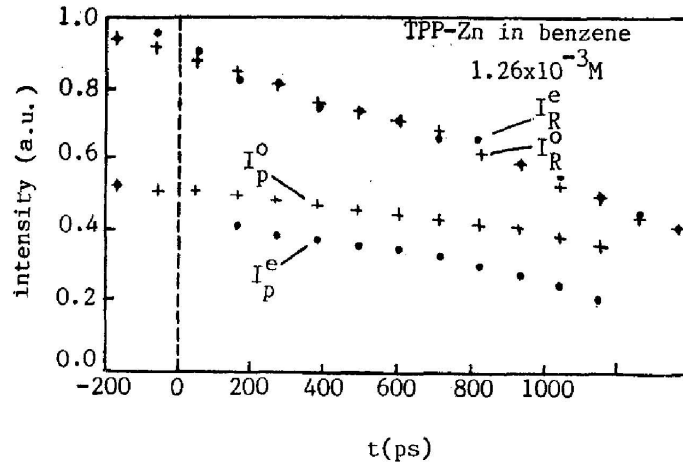


Fig. 3 A pair of (o, e) measurements

式中  $n_i(t)$ 、 $\sigma_i$  分别为激发态的布居数密度和吸收截面， $L$  为样品池的厚度。令  $A^o(t) = \lg [I_R^o(t)/I_p^o(t)]$  和  $A^e(t) = \lg [I_R^e(t)/I_p^e(t)]$ ，定义差分吸收  $\Delta A(t) = A^e(t) - A^o(t)$ ，则

$$\Delta A(t) = \lg e \cdot L \left[ \sum_i n_i(t) (\sigma_i - \sigma_0) \right], \quad (4)$$

在(2)式和(3)式中， $b$  取决于图 2 中  $B_2$  的分束比和条纹照机两个窗口的相对响应，是一个仪器常数，但它不在(4)式中出现，可见，差分吸收  $\Delta A(t)$  与光源起伏以及仪器的响应无关，如果记录系统条纹相机没有噪声，那么一组 (o, e) 测量便可以解决问题。但实际上条纹相机是有噪声的，需要作多次测量，这样光源起伏会使  $n_i(t)$  起伏。考虑到  $n_i(t)$  对激发光强的线性关系， $\Delta A(t)$  与激发光强的关系也是线性的，在处理数据时可以把每组 (o, e) 测量求得的  $\Delta A(t)$  归一化后再求平均，这样可以扣除光源起伏的影响。图 4 给出测量结果和拟合的曲线。

用解速率方程的方法对测量结果进行拟合，可求得需要的参数。图 5 画出四苯基卟啉-锌的有关能级，并标上了相应的衰减率。其中  $k_2$  是单重态向三重态过渡的系际交叉速率，我们认为图 4 的实验曲线缓慢地上升与此过程有关， $k_f$  和  $k_1$  分别为单重态的辐射衰减率和内转换速率， $k_p$  和  $k_3$  分别为三重态的辐射衰减率和内转换速率。令  $n_1(t)$  和  $n_T(t)$  分别为单

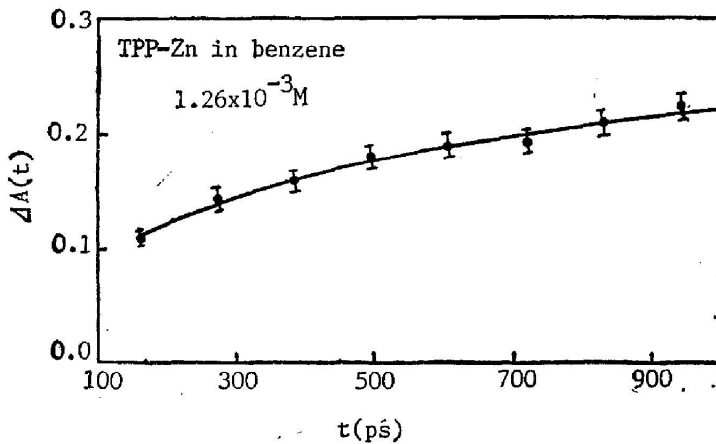


Fig. 4 Time dependence of the differential absorption

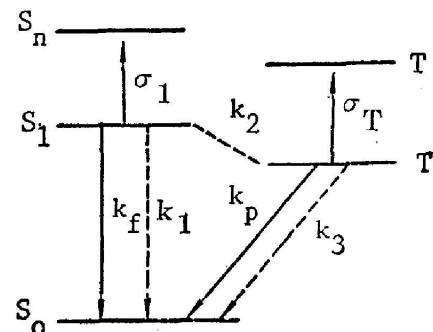


Fig. 5 Related levels of TPP-Zn

重态和三重态在激发后的  $t$  时刻的布居数密度, 则

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1(t)}{dt} &= -(k_f + k_1 + k_2)n_1(t), \\ \frac{dn_T(t)}{dt} &= n_1(t)k_2 - (k_3 + k_p)n_T(t). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

卟啉分子三重态的寿命很长(ms 量级), 因此, 可以作近似  $(k_3 + k_p) \ll k_2$ , 则得(5)式的解为

$$n_1(t) = n_{10} \exp[-(k_f + k_1 + k_2)t], \quad (6)$$

$$n_T(t) = \frac{n_{10}k_2}{k_1 + k_f + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_f + k_2)t]\}, \quad (7)$$

式中  $n_{10}$  为  $t=0$  时刻单重态  $S_1$  上的布居数密度, 它取决于激发强度和基态的吸收截面。把(6)式、(7)式代入(4)式得

$$\Delta A(t) = \lg e \cdot L \cdot n_{10} \left\{ \frac{k_2(\sigma_T - \sigma_0)}{k_1 + k_f + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_f + k_2)t}] + (\sigma_1 - \sigma_0) e^{-(k_1 + k_f + k_2)t} \right\}. \quad (8)$$

用最小二乘法作数据拟合, 求得

$$k_1 + k_2 + k_f = 1.4 \pm 0.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{n_{10}k_2(\sigma_T - \sigma_0)}{k_1 + k_2 + k_f} = 0.29 \pm 0.04 \text{ mm}^{-1}$$

$$n_{10}(\sigma_T - \sigma_0) = 0.07 \pm 0.05 \text{ mm}^{-1}$$

作为数量级的估计, 取  $n_{10} = (n/V) [1 - \exp(-N\sigma_0L)]$ , 其中激发脉冲光子数  $n \approx 9.9 \times 10^{14}$ , 样品激发区体积为  $V \approx 2 \text{ mm}^3$ , 样品浓度  $N \approx 7.59 \times 10^{14} \text{ mm}^{-3}$ 。于是得

$$n_{10} \approx 5 \times 10^{14} \text{ mm}^{-3}, \quad k_2 \approx 6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}, \quad \sigma_1 \approx 2 \times 10^{-15} \text{ mm}^{-2}$$

#### 4. 荧光动力学测量

本文用条纹相机研究了样品被波长为 532 nm 的超短光脉冲激发后的荧光衰减时间特性。图 6 给出测量的结果, 可以用单指数的曲线拟合, 时间常数为  $k_f = 1.03 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。对应第一单重激发态的寿命  $\tau_1 = 0.92 \text{ ns}$ 。样品的浓度对  $\tau_1$  的影响不大, 当浓度  $= 10^{-5} \text{ M}$  时,  $\tau_1 = 1.1 \text{ ns}$ 。这个结果与文献[1]报道的  $\tau_1 = 2.7 \text{ ns}$  (甲苯溶液) 的结果相差较大。作者认为, 这是由于溶剂效应所致, 因为据报道, 四苯基卟啉在甲苯中的  $\tau_1 = 13.6 \text{ ns}$ <sup>[1]</sup>, 在苯中的  $\tau_1 = 8.1 \text{ ns}$ <sup>[4]</sup>, 而在二氯甲烷中的  $\tau_1 = 6.3 \text{ ns}$ <sup>[3]</sup>, 故我们有理由认为四苯基卟啉-锌也有类似的现象。

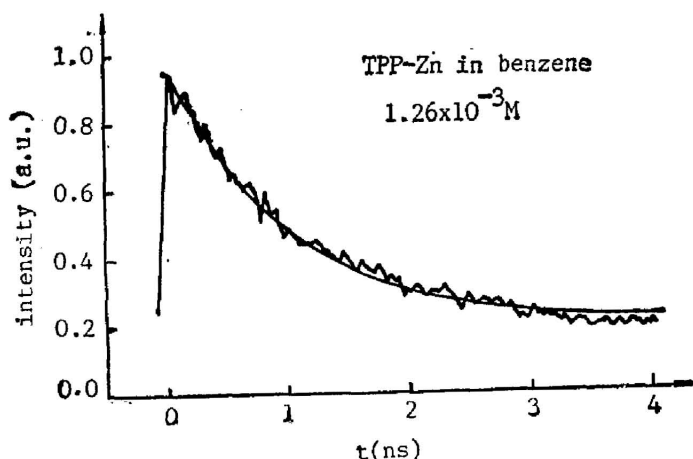


Fig. 6 Fluorescence decay of TPP-Zn

## 三、讨 论

把四苯基卟啉-锌的实验结果和已报道的四苯基卟啉、四苯基卟啉-Ni<sup>II</sup> 以及四苯基卟啉-Co<sup>II</sup> 的结果比较,说明金属 Zn 原子中心取代对四苯基卟啉的激发态行为的影响。如表 1 和表 2 所示,由于金属 Zn 原子具有闭合的 *d* 壳层,当与四苯基卟啉形成四苯基卟啉-锌化合物时,不象 Ni<sup>II</sup> 原子和 Co<sup>II</sup> 原子那样,产生低能的金属态(如表 2 中的 *S*(*d*, *d*) 和 *T*(*d*, *d*) 态)或电荷传递态(如表 2 中的 <sup>2</sup>*A*<sub>u</sub>(*π*, *d*) 态)<sup>[8~10]</sup>,因此,四苯基卟啉-锌的激发态行为不象四苯基卟啉-Ni<sup>II</sup> 和四苯基卟啉-Co<sup>II</sup> 那样复杂,而是和四苯基卟啉相似。Zn 原子中心取代的效应主要是加强了单重态和三重态之间(的自旋-轨道耦合相互作用,从而使四苯基卟啉-锌的系际交叉速率 *k*<sub>2</sub> 比四苯基卟啉大大提高,亦即在 Zn 原子中心取代后,无辐射过渡几率增加了一个数量级,荧光效率也显著地下降了。这和量子化学的计算结果是定性地吻合的<sup>[11~13]</sup>。

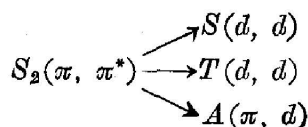
Table 1 Excited state parameters of TPP and TPP-Zn

sample	lifetime of <i>S</i> <sub>1</sub>	<i>K</i> <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )	lifetime of <i>T</i> <sub>1</sub>
TPP	8.1ns <sup>[4]</sup>	4.7 × 10 <sup>7</sup>	1.49 ms <sup>[5]</sup>
TPP-Zn	0.97 ns	6 × 10 <sup>8</sup>	1.25ms <sup>[5]</sup>

Table 2 Excited state behaviors of TPP-Co<sup>II</sup> and TPP-Ni<sup>II</sup>

sample	excited state behavior
TPP-Co <sup>II</sup>	<sup>2</sup> <i>S</i> ( <i>π</i> , <i>π</i> <sup>*</sup> ) → <sup>2</sup> <i>T</i> ( <i>π</i> , <i>π</i> <sup>*</sup> ) (<10 ps) → <sup>2</sup> <i>A</i> <sub>2u</sub> ( <i>π</i> , <i>d</i> ) <sup>[6]</sup>
TPP-Ni <sup>II</sup>	<i>S</i> <sub>1</sub> ( <i>π</i> , <i>π</i> <sup>*</sup> ) $\begin{cases} \rightarrow S(d, d) (<10\text{ps})s \\ \rightarrow T_1(\pi, \pi^*) (<10\text{p}) \end{cases} \rightarrow T(d, d) (280\text{ps})^{[7]}$

但是,如果与 Zn 原子有关的金属态和电荷传递态在四苯基卟啉-锌的第一和第二电子激发态之间,而我们又采用紫外光把样品激发到第二电子激发态,可以预期我们将会观察到以下的能量转移过程:



这个预期有待进一步的实验证明。

## 参 考 文 献

- [1] G. P. Gurinovich, B. M. Jagarov; «*Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions*» (ed. by F. Williams, Plenum Press, New York 1973).
- [2] L. Pekkarinen, H. Linschitz; *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, No. 10 (May), 2407~2411.
- [3] M. A. Bergkamp, J. Dalton *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, No. 1 (Jan), 253~259.
- [4] 李跃棠; «四苯基卟啉的时间分辨吸收光谱研究», (中山大学物理系, 硕士学位论文, 1986).
- [5] A. Harriman *et al.*; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1979, **75**, Part 11 (Nov), 1514~1521.
- [6] C. Drew Tait, Dewey Holten, M. Gouterman; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **100**, No. 3, (Sep), 263~272,

- [ 7 ] Dongho Kim, Dewey Holten; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **98**, No. 6 (Jul), 584~589,  
[ 8 ] M. Zerner, M. Gouterman; *Theor. Chim. Acta*, 1966, **4**, No. 1 (Dec), 44~63.  
[ 9 ] M. Gouterman; *J. Molec. Spectrosc.*, 1961, **6**, No. 1 (Jan), 138~163.  
[10] M. Gouterman; *«The Porphyrins, Vol. III»* (Academic Press Inc., New York 1978), 101~106,  
[11] G. W. Robinson, R. P. Frosch; *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, No. 5 (Mar), 1187~1203,  
[12] M. Gouterman; *«The Porphyrins, Vol. III»*, (Academic Press Inc., New York 1978) pp. 135~141.  
[13] R. L. Ake, M. Gouterman; *Theor. Chim. Acta*, 1969, **15**, No. 2 (Nov), 120~126.

## Picosecond time-resolved transient absorption and fluorescence study of tetraphenylporphyrin-Zn

LI WEILIANG, YU ZHENXIN AND GAO ZHAOLAN

(*Laser and Spectroscopy Laboratory, Zhongshan University, Guangzhou*)

(Received 12 December 1988; revised 24 April 1989)

### Abstract

Using picosecond time-resolved transient absorption and fluorescence decay measurements, the establishment of the triplet state and the decay of the excited singlet state of TPP-Zn were studied. The inter system-crossing rate, the lifetime and the absorption cross-section of the excited singlet state at 532 nm were deduced.

**Key words:** Porphyrin; time-resolved spectroscopy.