

文章编号: 0253-2239(2008)02-0321-05

金属卟啉分子组装体系中的三线态能量传递

张 琨 王志强 王芳芳 朱宝华 顾玉宗 郭立俊*

(河南大学微系统物理研究所, 光学与光子技术研究所, 河南 开封 475004)

摘要 利用稳态和瞬态光谱技术研究了人工组装锌卟啉(ZnP)-苯桥(BB)-铁卟啉(Fe(Cl)P)超分子体系中给体三线态到受体的能量传递及其机理。结果表明体系中存在着由给体 ZnP 三线态向受体 Fe(Cl)P 的超快能量传递过程, 在室温和低温下通过激发给体 ZnP, 其单线态的激发能经由系间窜越过程使其三线态布居, 在受体 Fe(Cl)P 存在的情况下, 位于给体三线态的激发能经由桥联分子 B 传递到受体 Fe(Cl)P, 室温下传递速率为 $7.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。由于体系中给体到受体之间的空间距离约为 2.5 nm, 由给体-受体直接耦合引起的传递机理可以排除, 由桥联分子媒介的超交换机理是该能量传递过程的主要物理机理。

关键词 光学材料; 卟啉; 分子组装体系; 瞬态吸收; 能量传递

中图分类号 Q632 文献标识码 A

Triplet Energy Transfer in Porphyrin-Based Molecular Assembled System

Zhang Kun Wang Zhiqiang Wang Fangfang Zhu Baohua Gu Yuzong Guo Lijun

(*Institute of Microsystem Physics, Institute of Optics and Optoelectronic Technology, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China*)

Abstract The photophysical properties of porphyrin-based assembled molecular system was investigated using steady-state fluorescence and transient absorption. The obtained results indicate the existence of energy transfer process from the triplet state of donor ZnP to the acceptor Fe(Cl)P, mediated by the bridge molecule. At room temperature, the fluorescence of ZnP was quenched dramatically with the presence of acceptor Fe(Cl)P, implying the energy transfer between donor and acceptor. By comparison of the triplet state lifetime of ZnP in reference and assembled system, it was observed the excitation energy of donor's triplet state is quenched by a factor of 5, and the rate constant for energy transfer is around $7.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. The temperature dependence of energy transfer rate constant indicates the influence of conformation on the electronic coupling between donor and acceptor mediating by the bridge molecule. Considering the spatial distance between donor and acceptor being upto 2.5 nm, it could be concluded that superexchange mechanism via bridge dominates the deactivation of excited triplet state of ZnP in the assembled porphyrin dimer.

Key words optical materials; porphyrin; molecular assembled system; transient absorption; energy transfer

1 引 言

激发态的能量传递和光诱导的电子转移过程是近年来分子电子学研究的热点之一, 自然界中最高效的能量和电子传递过程则是发生于光合作用原初反应, 包括捕光天线系统对光能的捕获, 进而传递到反应中心并引发电荷分离及一系列的电子传递反应。对光合作用过程中能量传递和电子转移机理的深入研究, 不仅有助于对光合作用中光物

理机理的深入理解, 更重要的是对于人们在分子尺度上构筑分子电子器件, 如光开关、晶体管、整流器等, 及分子电子学的深入发展有着重要的理论和应用价值^[1~4]。目前国际上一些知名的研究小组主要集中在人工设计合适的分子体系上, 通过引入媒介分子来实现对复合体系中能量和电子传递的控制^[5~9]。卟啉基材料在自然界中分布广泛, 性质稳定, 其单体的光物理性质已经为人们所熟知^[10~12],

收稿日期: 2007-04-19; 收到修改稿日期: 2007-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(60476001)和河南大学自然科学基金(05ZDZR008)资助课题。

作者简介: 张 琨(1977-), 女, 河南开封人, 讲师, 主要从事有机材料的光物理和非线性光学性质等方面的研究。

E-mail: xiaokun@henu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: juneguo@henu.edu.cn

因此人工组装卟啉基超分子体系具有很好的理论和实验基础,也是引起人们广泛关注中的重要因素。

本文主要就人工组装的卟啉基分子组装体系中的能量传递过程进行进一步的研究。在所研究的给体-桥联分子-受体(Donor-bridge-acceptor, D-B-A)体系中,以锌卟啉(ZnP)作为能量给体,苯(BB)为桥联分子,铁卟啉[Fe(Cl)P]为能量受体,三个部分的分子是相对独立的生色团,其中桥联分子是给体与受体分子之间能量传递的媒介,通过对比,发现有桥联分子存在时体系中同时存在单线态和三线态的能量传递过程,并在低温下也得到类似。本结果为深入研究光合作用系统、人工构筑光合复合体、太阳能电池及分子光电子器件的研究与设计提供了重要的实验基础。

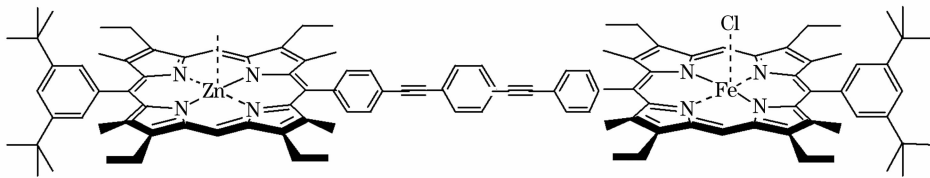


图 1 ZnP-BB-FeP(Cl)P 分子组装体系结构图

Fig. 1 The molecular structure of ZnP-BB-FeP(Cl)P complex

2.2 实验方法

稳态吸收谱采用 Varian 公司生产的 Cary5000 紫外-可见-近红外分光光度计测定。荧光光谱由法国 JY 公司 Tau-3 型稳态/瞬态荧光光谱仪完成。纳秒瞬态吸收动力学曲线测试以脉宽 7 ns 的激光器作为抽运源,经过光学参量放大得到波长可调的激光输出,利用氙灯作为探测光源,通过单色仪和光电倍增管,信号通过一个数字示波器输出到一个模-数卡获得。样品经过五次冷冻-抽运-解冻循环去氧,以避免其对三线态的猝灭。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图 2 给出了给体与桥 ZnP-BB、受体 Fe(Cl)P 及组装分子体系 ZnP-BB-Fe(Cl)P 的稳态吸收光谱,其中曲线 ZnP-BB+Fe(Cl)P 为曲线 ZnP-BB、Fe(Cl)P 的线性叠加。从图 2 可以看出,用给体、受体各自的吸收谱进行线性叠加所拟合的结果[曲线 ZnP-BB+Fe(Cl)P]与组装分子体系的吸收曲线[曲线 ZnP-BB-Fe(Cl)P]基本重合,表明在给体-桥联合子-受体分子组装体系中,给体和受体之间没有强的相互作用,即没有化学相互作用,其稳态吸收光谱可以用相应的两发色团吸收谱进行简单的线性叠加。

2 材料及实验方法

2.1 实验材料

图 1 为 ZnP-BB-Fe(Cl)P 分子复合体的结构示意图,其中给体为锌卟啉 ZnP: Zinc(II) 5,15-苯基苯-2,8,12,18-四乙基-3,7,13,17-四甲基卟啉,受体为高自旋态的 Fe(Cl)P,桥为苯 BB,其具体的制备方法见文献[13]及其中所引文献,给体 ZnP 和受体 Fe(Cl)P 之间的中心距离大约为 2.53 nm; 给体和桥及桥和受体之间的连接是通过用甲基在卟啉环临近苯环的 β 位取代而得,卟啉平面和近邻的苯环平面之间的二面角大约为 $90 \pm 25^\circ$ [13],实验中用四氢呋喃(THF)作为溶剂。

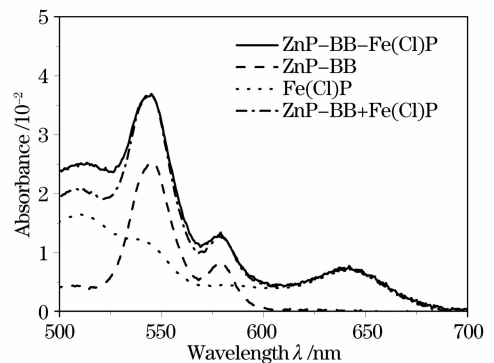


图 2 稳态吸收光谱

Fig. 2 Steady-state absorption spectra

因此,桥作为一个分子隔离单元,阻止了基态发色团间的直接相互作用,并不影响两发色团的基本电子结构。给体与桥 ZnP-BB 的吸收光谱表现出了锌卟啉的典型吸收特征:在 415 nm 附近的强索雷(Soret)带和 545 nm Q(1,0)和 578 nm Q(0,0)两个较弱的 Q 带。由于苯桥发色团在 500 nm 以上是没有吸收的,因此锌卟啉可以在波长大于 500 nm 时进行有选择的激发,对桥不会造成影响,所以在纳秒瞬态吸收测量中,选择在给体的主吸收带 Q 带附近对体系进行激发。

3.2 稳态荧光光谱

图 3 给出了组装分子体系 ZnP-BB-Fe(Cl)P 及

参考样品给体与桥 ZnP-BB 的稳态荧光光谱。从图 3 可以看出,在 545 nm 光激发下,组装分子体系和参考样品的主发射带均在 635 nm 附近,由于 Fe(Cl)P 不发荧光,桥在 500 nm 以上激发时也没有影响,所以该处的荧光主要来自于 ZnP。可以看出,与参考样品在该处的荧光强度相比,通过桥联分子共价连接起来的组装分子体系的荧光强度存在着明显的猝灭,猝灭程度达到 4 倍以上,这说明该体系存在从给体到受体的能量传递,该传递过程可能发生于给体、受体的单线态之间,也可能先经过系间窜越发生于给体、受体的三线态之间。考虑到体系中给体与受体之间的空间距离约为 2.5 nm,由给体-受体直接耦合引起的传递机理可以排除。在用萘桥和葱桥所做的实验中,也存在在着明显的单线态能量的猝灭现象^[13]。给体 ZnP 的三线态在 470 nm 处存在一个典型的吸收^[14],以下主要通过观察 ZnP 在参考体系和复合体系中三线态寿命的变化来研究三线态间的能量传递及其可能的光物理机理。

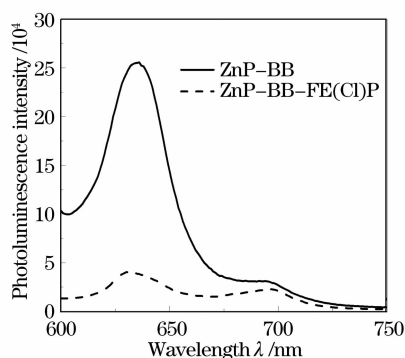


图 3 545 nm 激发下的稳态荧光光谱

Fig. 3 Steady-state fluorescence spectra excited at 545 nm

3.3 瞬态吸收光谱

由于受体铁卟啉不发磷光也不发荧光,且铁卟啉在四氢吡喃中的激发态寿命大约是 1.5 ps,因此从受体的寿命变化来直接观察其间的能量传递过程比较困难,当用 545 nm 激发时,锌卟啉的单线态被布居,然后部分激发能经系间窜越弛豫到三线态,可以观测锌卟啉三线态位于 470 nm 的吸收动力学曲线的变化来研究给体到受体三线态之间的能量传递。参考样品 ZnP-BB 在 300 K, 545 nm 激发时的瞬态吸收光谱如图 4 所示, ΔA 为吸收度,从图中可以看出参考样品的动力学曲线呈单指数衰减,拟合后寿命大约是 5.4 μs ,与给体锌卟啉单体时的寿命基本相同,说明只有给体和桥组成的体系中不存在从给体到桥之间的能量传递。而当受体分子 Fe(Cl)P 存在时,室温下 ZnP 三线态的寿命明显小于

参考体系,拟合动力学曲线后得到其寿命为 1.1 μs ,为参考样品寿命的五分之一,清楚地表明组装体系中存在由给体三线态到受体三线态之间的能量传递。

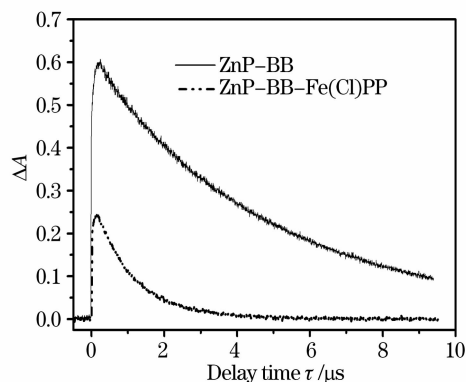


图 4 组装分子体系和参考样品的瞬态吸收光谱

Fig. 4 Transient absorbance spectra of donor-bridge-acceptor and reference sample

由锌卟啉在复合体系中的三线态寿命 τ 和参考体的相对寿命 τ_0 ,可以计算出三线态能量传递的速率常量 τ_{TET} 。由 $\tau_{\text{TET}} = 1/\tau - 1/\tau_0$, $\tau = 1.1 \mu\text{s}$, $\tau_0 = 5.4 \mu\text{s}$,可以得出 $\tau_{\text{TET}} = 7.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

为了进一步研究三线态能量传递的机理,实验测量了低温下组装体系和参考体系的瞬态吸收谱。图 5 是 545 nm 激发时 ZnP-BB-Fe(Cl)P 的四氢吡喃溶液在 80 K, 160 K, 300 K 时的动力学曲线,拟合各曲线并把各温度下体系的寿命和速率常量列于表 1。可以看出,体系的寿命在 80 K 时有两个成分,主要成分是 103 μs ,并伴随一个毫秒量级残留的衰减成分;160 K 时寿命为 4.9 μs ;300 K 时为 1.1 μs ,体系的三线态寿命对温度的信赖关系主要是由于在不同的温度下存在不同的热力学构型造成的。

基于通过计算得出的速率常量不符合福斯特机理和德克斯特机理,所以从给体到桥、再从桥到受体的分步能量传递作为一种可能的能量传递机理就可以排除^[14];同时,由于没有获得电荷分离态 ZnP^+ 在 680 nm 的吸收信号,因而在该组装体系中,电子传递作为一种可能的机理也可以排除。考虑到给体和受体之间的距离较大,体系三线态卟啉之间通过空间的直接耦合也可以排除。因此受体存在时,观察到的三线态能量传递 (Triplet-state energy transfer, TET) 主要归属于锌卟啉与铁卟啉之间通过桥的电子耦合^[15]。共轭体系中所观察到电子耦合的增强可能是由于给体与桥的三线态产生了一个微弱的离域三线态,苯桥的引入更有效地降低了体系三线态,从而使三线态之间的能量传递效率更高^[16]。

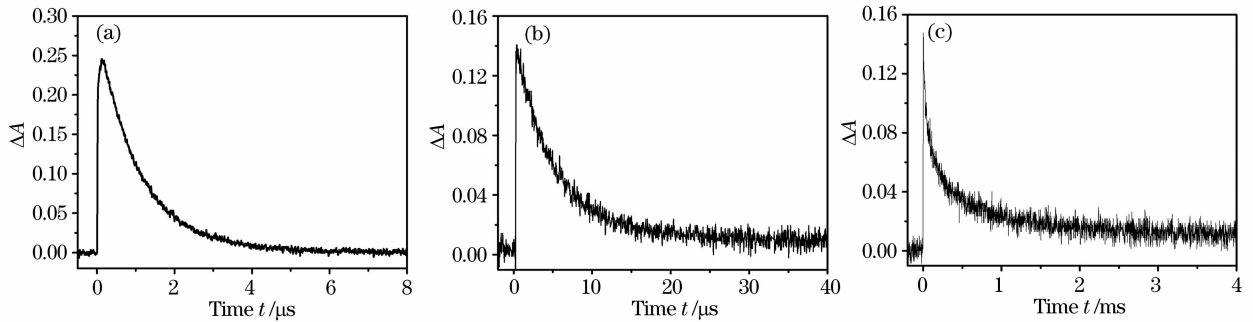


图 5 ZnP-BB-Fe(Cl)P 的四氢呋喃溶在 545 nm 激发, 470 nm 探测时在 300 K (a), 160 K (b), 80 K (c) 时的动力学衰减曲线

Fig. 5 The kinetic traces of ZnP-BB-Fe(Cl)P in THF at 300 K (a), 160 K (b), 80 K (c) excited at 545 nm and collected at 470 nm

表 1 复合体的寿命和能量传递速率常量

Table 1 Life time and triplet energy transfer rate of complex

Sample	80 K		160 K		300 K	
	τ_{ZnP}/s	τ_{TET}/s^{-1}	τ_{ZnP}/s	τ_{TET}/s^{-1}	τ_{ZnP}/s	τ_{TET}/s^{-1}
ZnP-BB-Fe(Cl)P	$1.0 \pm 0.1 \times 10^{-4}$	1.0×10^4	$4.9 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	2.0×10^5	$1.1 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	7.2×10^5
ZnP-BB	$8.0 \pm 0.1 \times 10^{-2}$	—	$2.0 \pm 0.1 \times 10^{-2}$	—	$5.4 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	—

另外,不同温度下所得的实验数据表明,电子耦合对于桥的电子构型也极为敏感,当给体和受体与苯基完全共面时出现最大耦合,两者正交时为最小耦合,系统的构型是影响三线态能量传递速率的一个重要的结构参量。受体存在时给体大环内在构型弛豫和三线态能量传递发生在同一时间尺度内,使得两过程存在一定竞争,表现为三线态能量传递速率常量对温度和粘度的依赖性较强^[13]。

4 结 论

利用纳秒瞬态吸收研究了给体-桥联分子-受体分子组装体系中由给体三线态始发的能量传递,在桥和受体存在的情况下,给体锌卟啉和受体铁卟啉之间存在明显的能量传递过程,其中常温下荧光猝灭达到 4 倍以上,通过观察 ZnP 在参考体系和复合体系中三线态寿命的变化,获得给体到受体三线态之间的能量传递速率及其在不同温度下的变化,其中常温下三线态的寿命缩短将近 5 倍,在低温下也观察到了类似结果。表明体系中由给体向受体之间存在三线态能量传递,该能量传递过程的主要物理机理是给体和受体通过桥联分子电子耦合的超交换机理。

授及其研究小组的支持。

参 考 文 献

- 1 S. Speiser. Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular system: Solution and supersonic jet studies [J]. *Chem. Rev.*, 1996, **96**(6): 1953~1976
- 2 M. D. Ward. Photo-induced electron and energy transfer in non-covalently bonded supramolecular assemblies [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1997, **26**: 365~375
- 3 P. Piotrowiak. Photoinduced electron transfer in molecular systems: recent developments [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**: 143~150
- 4 M. R. Wasielewski. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis [J]. *Chem. Rev.*, 1992, **92**(3): 435~461
- 5 B. P. Paulson, L. A. Curtiss, B. Bal *et al.*. Investigation of through-bond coupling dependence on spacer structure [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(2): 378~387
- 6 N. Koga, K. Sameshima, K. Morokuma. Ab initio MO calculations of electronic coupling matrix elements on model systems for intramolecular electron transfer, hole transfer, and triplet energy transfer: distance dependence and pathway in electron transfer and relationship of triplet energy transfer with electron and hole transfer [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(50): 13117~13125
- 7 H. L. Anderson. Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers [J]. *Chem. Commun.*, 1999, **1999**(23): 2323~2330
- 8 M. N. Paddon-Row. Superexchange-mediated charge separation and charge recombination in covalently linked donor-bridge-acceptor systems [J]. *Aust. J. Chem.*, 2003, **56**(8): 729~748
- 9 M. Asano-Someda, Y. Kaizu. Highly efficient triplet-triplet intramolecular energy transfer and enhanced intersystem crossing in rigidly linked copper (II) porphyrin-free base porphyrin hybrid

致谢: 感谢瑞典查摩斯理工学院 Bo Albinsson 教

- dimers[J]. *Inorg. Chem.*, 1999, **38**(10): 2303~2311
- 10 Liu Zhibin, Pan Haibin, Jin Feng *et al.*. Substituent effect on the third-order optical nonlinear properties and the excited state relaxation processes in porphyrins[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(7): 923~925 (in Chinese)
刘志斌, 潘海滨, 金 锋 等. 取代基对卟啉三阶光学非线性及弛豫过程的影响[J]. 光学学报, 1996, **16**(7): 923~925
- 11 Yang Shaochen, Fu Jingang, Gong Runze *et al.*. Third-order optical nonlinear response in asymmetric pentaazadentate porphyrin metal complexes [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(7): 918~921 (in Chinese)
杨少辰, 富金刚, 宫润泽 等. 微微秒时域上对二维卟啉类分子材料的三阶非线性光学性质的研究[J]. 光学学报, 1996, **16**(7): 918~921
- 12 Wang Yuxiao, Yang Miao, Yang Kun *et al.*. Study of transient characteristic excited-state nonlinear absorption by single laser pulse[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(12): 1720~1724 (in Chinese)
王玉晓, 杨 淼, 杨 昆 等. 有机分子激发态非线性吸收的瞬态特性研究[J]. 光学学报, 1996, **16**(12): 1720~1724
- 13 K. Pettersson, K. Kilså, J. Mårtensson *et al.*. Intersystem crossing versus electron transfer in porphyrin-based donor-bridge-acceptor systems: Influence of a paramagnetic species [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(21): 6710~6719
- 14 J. Andréasson, J. Kajanus, J. Mårtensson *et al.*. Triplet energy transfer in porphyrin dimers; comparison between π - and σ -chromophore bridged systems [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(40): 9844~9845
- 15 A. Kyrychenko, B. Albinsson. Conformer-dependent electronic coupling for long-range triplet energy transfer in donor-bridge-acceptor porphyrin dimers [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **366**: 291~299
- 16 A. Kyrychenko, J. Andréasson, J. Mårtensson *et al.*. Sterically induced conformational relaxation and structure of meso-diaryloctaalkyl porphyrins in the excited triplet state: experimental and DFT studies [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(48): 12613~12622

欢迎成为《中国光学期刊网》企业会员

中国光学期刊网(<http://www.opticsjournal.net>)是由中科院上海光学精密机械研究所主办、国内光学期刊界共同参与建设的光学期刊网络信息发布平台。自2004年5月开通以来,得到了广大科研工作者、企事业单位人士的好评。

为进一步提高服务水平,中国光学期刊网从2006年起在信息服务上实行会员制度,凡光电子、激光、光通信等相关的企业均可申请成为中国光学期刊网的企业会员,中国光学期刊网将为企业会员提供优质超值的专业服务。

一、会员企业享受的服务包括:

- 1) 企业名称在中国光学期刊网首页的会员企业栏目中出现,并链接到企业自己的网址。
- 2) 会员企业可获赠光学类期刊一份,全年12册,在《中国激光》《光学学报》《激光与光电子学进展》《Chinese Optics Letters》中任选一种。
- 3) 可免费在本站“特别推荐”栏目发布文字信息(含广告)10条,每篇不过2000字。
- 4) 如在中国光学期刊网发布广告,可享受广告报价的80%优惠。
- 5) 优先或免费参加光学期刊网组织的各类学术和业务活动。
- 6) 可免费阅读本网站期刊全文300篇次。

二、会员义务:

- 1) 注册时向中国光学期刊网递交企业真实信息。
- 2) 每年交纳会员费2800元,会员资格从交费之日起计算,一年有效。
- 3) 不得将中国光学期刊网提供给会员的信息转给第三方使用。
- 4) 尊重并保护本网及论文作者的知识产权。
- 5) 在本网发布信息必须遵守中华人民共和国相关法律法规。

三、成为企业会员的步骤:

- 1) 注册成为中国光学期刊网的一般用户,也可以直接填写广告投放申请表单,说明您的意向。
- 2) 来信 mail@opticsjournal.net 告知您已经注册成功。并请告知选择何种期刊及收刊地址、联系人。
- 3) 银行汇款2800元至下列帐户:
开户行:工商银行上海嘉定支行营业部 户 名:中国科学院上海光学精密机械研究所
帐 号:1001700809026400195
- 4) 联系人:郑继承;电话:021-69918253;Email:expert@mail.siom.ac.cn