

芘四磺酸四钠盐光物理性质的研究*

刘志斌 彭俊彪^{a)} 李文连

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

^{a)}(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

邓湘君

(吉林省生物研究所, 长春 130012)

Tran-Thi T H

(Laboratoire de Photochimie, CEA de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France)

摘 要

本文利用吸收光谱、荧光光谱以及时间分辨瞬态吸收光谱研究芘四磺酸四钠盐的光物理特性。研究结果表明, 芘四磺酸四钠盐在水溶液中的荧光量子产额高达0.54。在纳秒时间分辨瞬态吸收光谱研究中发现芘四磺酸四钠盐具有很长的三重态寿命(3.5 ms), 这有利于将其作为光敏化分子把激发能传给其它受体分子; 芘四磺酸四钠盐被光激发后, 可能发生双光子吸收过程并产生芘四磺酸四钠盐阳离子, 其吸收峰为460 nm 和505 nm。由实验结果, 我们给出了其动力学过程的解释。

关键词 芘四磺酸四钠盐, 瞬态吸收光谱, 双光子吸收, 动力学过程

1 引 言

在光化学分子器件的研究中, 芘分子因其具有较长的激发态寿命和稳定的离子等优点, 常将其作为光敏分子或电子给体同其它分子一起组装成功能分子。M. Fujihira 报道将芘、甲基紫精和二茂铁共价连接组成电子给体—受体超分子, 用LB膜方法将其制成薄膜, 并测量了它的光电流导通情况^[1]; 芘分子的荧光发射光谱对外界环境的变化非常敏感, 利用它的这一性质, 来标记生物大分子DNA, 以研究DNA构象的变化情况^[2]。由于芘分子化学结构简单, 又因为它可应用于很多方面, 故对它的光物理和光化学性质已有广泛的研究, 如溶剂的变化、pH、重金属离子的荧光猝灭等, 而磺酸基取代芘分子后的光物理和光化学性质的报道较少^[3,4], 有关芘四磺酸四钠盐的光物理性质, 尤其是它的瞬态吸收光谱方面的研究尚未见报道。本文利用吸收光谱、荧光光谱以及时间分辨瞬态吸收光谱对芘四磺酸四钠盐的光物理特性进行了研究。

2 实验条件

芘四磺酸四钠盐(pyrenetetrasulfonid acid tetrasodium salt, PyTS) 购自 Kodak, 为

* 中国科学院留学基金资助课题

1996年9月23日收到

分析纯. 实验溶剂为经过 Millipore Milli-Q 仪器纯化的水. 紫外—可见稳态吸收光谱在 Cary 3E Varian 光谱仪上测量. 荧光光谱的测量在 Spex Fluorolog 2F 111 A1 上进行. 样品槽为10mm 的石英比色槽.

纳秒瞬态吸收光谱是用 Nd: YAG 激光器三倍频波长355 nm、脉冲宽度15 ns 的输出光作为激发光源, 激光输出能量为14 mJ, 用 XBO 450 W/1 Osram 氙灯作为探测光源. 探测光通过样品后由 M25 Huet 单色仪色散, 用 Hamamatsu R928T 光电倍增管采集, 最后将信号存入 Tektronix 存储示波器. 实验时使用适当的滤光片以减少二次衍射和杂散光对实验结果的影响. 实验前样品通氩气半小时, 以除去样品中的氧气. 样品浓度为 5×10^{-5} mol/L.

所有实验均在室温下进行.

3 实验结果与讨论

3.1 PyTS 的吸收光谱和荧光发射光谱

图1为芘四磺酸四钠盐的化学结构式, 在它的大环上有四个磺基取代, 磺基的取代使得其能很好地溶于水. 图2为 PyTS 在水溶液中的吸收光谱, 浓度为 1×10^{-6} mol/L, 它有8个吸收峰, 分别是: 236、245、264、273、284、340、355和376 nm. 284 nm 处的摩尔消光系数为 4.9×10^4 mol⁻¹ L cm⁻¹. 图3为 PyTS 的荧光发射光谱, 其发射峰为385、405和425 nm, 由 PyTS 的吸收光谱和荧光光谱通过分峰分析得

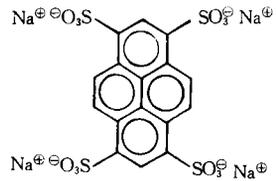


图1 PyTS 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of PyTS.

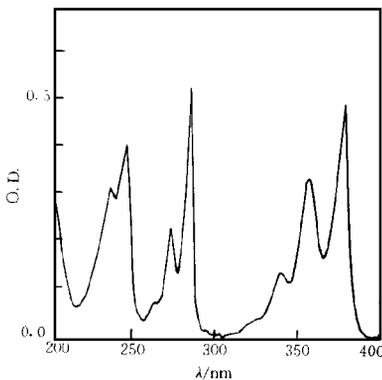


图2 PyTS 水溶液的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of PyTS in water.

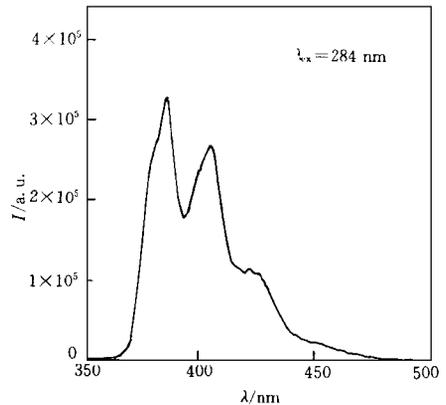


图3 PyTS 水溶液的荧光发射光谱

Fig. 3 Fluorescence emission spectrum of PyTS in water.

到它们分别来自三个不同的能级, 它的 Stokes 位移为 621 cm⁻¹. 以硫酸喹林(荧光量子产额为0.546)作为标准样品, 得到 PyTS 的荧光量子产额为0.54. 此结果同 Bohne^[4]的结果基本上一致. 另外, 改变 PyTS 水溶液的 pH 值, 当 pH 为6.77时, 得到 PyTS 在434

nm 处出现一新的吸收峰, 该新的吸收峰可能来自于 PyTS 的二聚化, 这是因为在酸性条件下, PyTS 分子上磺酸基负电荷被中和形成还原的 PyTS, 而还原的 PyTS 分子之间的静电排斥力较 PyTS 小, 有利于二聚化的形成. 当改变 PyTS 水溶液的粘滞性时, 得到随着溶液粘滞性的增加, PyTS 荧光发射峰 385 nm 的荧光强度同 404 nm 的荧光强度之比也增加, 这是因为苊分子的荧光发射峰 (I_{0-0}/I_{0-1}) 之比对环境的变化非常敏感, 常常将它同生物大分子连接在一起, 通过该比值的变化来判断生物大分子的变化情况^[2]; 当苊分子的磺酸取代基为三个, 而另一取代基为羟基时, 发现在水和乙醇混合溶剂中, 其荧光发射同 PyTS 有很大的不同, 在 450 nm 处有一宽带的发射峰, 它来自于该分子形成的激基复合物或其同水分子形成的氢键所致^[6].

3.2 PyTS 的瞬态吸收光谱

355 nm 激光激发 PyTS 分子后, 当延迟时间 $t = 0$ 时, 得到 PyTS 的瞬态吸收光谱如图 4 所示. 440 nm 的瞬态吸收峰来自 PyTS 三重态的瞬态吸收, 460 nm 和 505 nm 的吸收峰则来自 PyTS 阳离子的吸收^[4], PyTS 阳离子产生于 PyTS 的双光子吸收, 在我们的实验条件下, 有可能产生双光子吸收, 有关苊分子双光子吸收的产生机理见文^[5, 4]. 同图 2 中 PyTS 的吸收光谱相比较得到, 图 4 中 376 nm 处的漂白吸收是由 PyTS 基态分子吸收产生; 比较在相同条件下 PyTS 的基态吸收情况, 则得到在该条件下样品中有 20% 的 PyTS 被激发, 这同我们的计算结果完全一致.

3.3 PyTS 的时间分辨瞬态吸收光谱

在 3.2 中已研究了 PyTS 的瞬态吸收光谱, 下面将研究 PyTS 被光激发后, 瞬态吸收光谱随时间的变化情况. 图 5 为 PyTS 样品被激光激发后, 延迟时间分别为 5 ns, 200 μ s、3 ms 的时间分辨瞬态吸收光谱. 当延迟时间 $t = 3$ ms 时, 505 nm 的吸收峰和 376 nm 的漂白吸收基本上消失, 而 440 nm 的三重态吸收仍然存在. 文献^[6]报道苊分子的三重态寿命为 3 ms, 我们的实验结果同他们的实验结果基本一致. 由下面吸收衰减过程分析, 可以得到 PyTS 三重态的寿命为 3.5 ms.

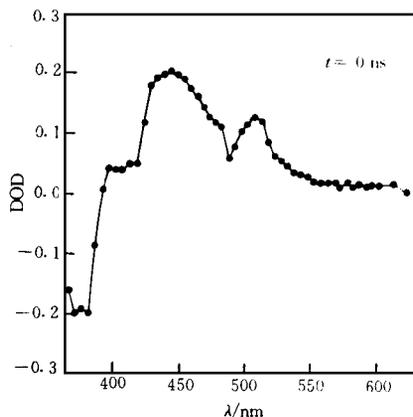


图4 PyTS 水溶液的 ns 瞬态吸收光谱

Fig. 4 Nanosecond transient absorption spectrum of PyTS in water.

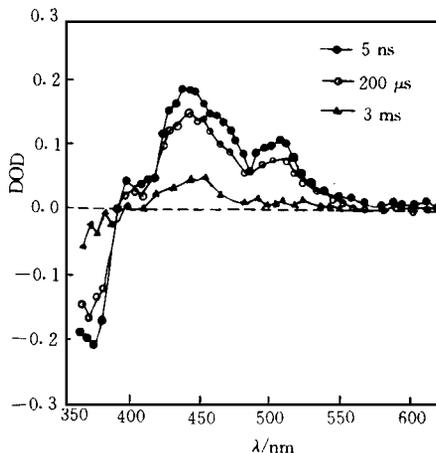
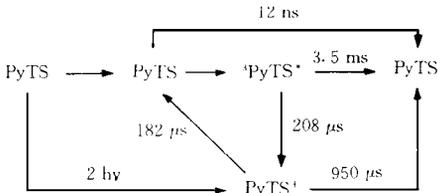


图5 PyTS 的时间分辨瞬态吸收光谱

Fig. 5 Time-resolved transient absorption spectra of PyTS in water.

3.4 PyTS 的吸收衰减过程分析

图6为 PyTS 三重态440 nm 的吸收衰减曲线. 由双指数函数, 通过非线性最小二乘法对吸收衰减曲线进行拟合, 得到 $t_1 = 208 \mu\text{s}$, $t_2 = 3.5 \text{ ms}$, 利用同样的方法对 PyTS 阳离子505 nm 的吸收衰减曲线进行拟合得到 $t_1 = 182 \mu\text{s}$, $t_2 = 950 \mu\text{s}$. 由上面的分析可得到 PyTS 如下的动力学过程:



其中^{*}PyTS 弛豫到 PyTS 的时间常数为 12 ns 的结论来自 Bohne^[4] 的实验结果.

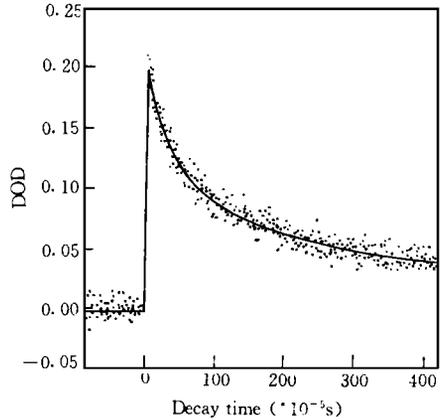


图6 PyTS 的吸收衰减曲线($\lambda = 440 \text{ nm}$)

Fig.6 Absorption decay of PyTS at 440 nm.

4 结 论

PyTS 的吸收光谱和荧光光谱受 pH 值和粘滞性等外界条件变化的影响; 得到它的荧光量子产额为 0.54. 由瞬态吸收光谱观察到 PyTS 三重态的 440 nm 瞬态吸收, 以及 PyTS 阳离子 460 nm 和 505 nm 的瞬态吸收. PyTS 阳离子可能来自于 PyTS 的双光子吸收. 另外, 由吸收衰减分析得到三重态的寿命为 3.5 ms; 同时给出 PyTS 的动力学过程解释.

参 考 文 献

- [1] Fujihira M, Sakomura M. Thin Solid Films, 1989, **179**: 471.
- [2] Manoharan M, Tivel K L, Netzel T L. J. Phys. Chem., 1995, **99**: 17461.
- [3] Kozarac Z, Ahuja R C, Mobius D. Langmuir, 1995, **11**: 568.
- [4] Bohne C, Abuin E B, Sciano J C. J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**: 4226.
- [5] Piciulo P L, Thomas J K. J. Chem. Phys., 1978, **68**: 3260.
- [6] Hunter T F, Younis A I. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 1975, **75**: 550.

INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF PYRENETETRASULFONID ACID TETRASODIUM SALT (PyTS)

Liu Zhibin Peng Junbiao^{a)} Li Wenlian

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

^{a)}(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Deng Xiangjun

(Jilin Institute of Biology, Changchun 130012)

Tran-Thi T H

(Laboratoire de photochimie, CEA de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France)

Abstract

The photophysical properties of PyTS have been studied by steady-state absorption, fluorescence emission and time-resolved transient absorption spectroscopies. PyTS has a high fluorescence quantum yield in water, $\Phi = 0.54$. The PyTS triplet state lifetime we obtained is 3.5 ms from nanosecond transient absorption spectra, its long lifetime is much favourable for excited energy transfer to other molecules as a sensitized molecule. It maybe occurs a two photon absorption process which leads to PyTS cation transient absorption at 460 nm and 505 nm when PyTS was excited. Here we also proposed the dynamic scheme of PyTS from the experimental results.

Key words pyrenetetrasulfonid acid tetrasodium salt, transient absorption spectrum, two photon absorption process, dynamic scheme