

银纳米颗粒对四苯基卟啉 Q 带荧光寿命的延长*

杨振岭 刘玉强 杨延强†

(哈尔滨工业大学物理系凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

(2011年4月25日收到; 2011年5月27日收到修改稿)

报道了吸附在银纳米颗粒表面的四苯基卟啉 (TPP) 的 Q 带荧光寿命的变化. 实验发现将银纳米颗粒的表面等离子体共振吸收峰调至与 TPP 的 Q 吸收带共振时, 会使 TPP 的 Q 带荧光寿命得到延长. 这是由于银纳米颗粒对表面的光电场有较大的表面等离子体共振增强效应, 而处于激发态的 TPP 分子有较高的极性, 这种增强的光电场会对有较高极性的 TPP 分子有稳定作用, 所以延长了其 Q 带寿命. 这对于以卟啉为光敏剂的光动力治疗有重要的意义.

关键词: 银纳米颗粒, 表面等离子体共振, 四苯基卟啉, Q 带荧光

PACS: 78.67.-n, 36.40.Gk, 78.30.Jw, 78.47.jd

1 引言

卟啉是卟吩外环带有不同的取代基的同系物的总称. 这种特殊的大环共轭芳香化合物在自然界中广泛存在, 在生物、医药、化学等领域都有重要应用. 近年来, 随着对卟啉合成、结构、功能和性质的研究不断深入, 使得卟啉化合物在发光材料、光信息存储、催化剂、光动力治疗、人工太阳能捕获、传感器等方面成为非常有应用前途的功能材料^[1-9]. 四苯基卟啉 (TPP) 在卟啉衍生物中具有重要的地位, 它既可以作为模拟叶绿素、血红素等多种天然化合物的母体, 也可以作为合成其他卟啉衍生物的基本框架^[10]. 卟啉分子共轭结构使得它具有优异的光吸收特性, 其中 TPP 分子在 415 nm 左右有较强的吸收带, 对应的是将其激发到第二电子激发态的吸收, 被称为 Soret 吸收带; 在 500 nm—650 nm 之间有四个次强吸收峰, 对应的是将其激发到第一电子激发态的吸收, 被称为 Q 吸收带. TPP 的荧光发射通常只能监测到其 Q 带荧光, 即在 650 nm 和 710 nm 处的两个荧光峰, Soret 带也会辐射荧光, 但是由于其重吸收较严重, 一般情况下监测不到. 在光动力治疗方面, 卟啉衍生物是其中研究历史最长、应用最为广泛的染料类光

敏剂. 光动力治疗是指利用光照来激活对光敏感的药物 (即光敏剂) 来对肿瘤进行治疗的方法^[11]. 它的基本原理是将一定量的光敏剂注入到患者体内, 待其在病灶富集后利用可见或红外光照射, 在光照过程中光敏剂会吸收光能进行光化学反应, 产生对病源有毒性的物质达到治疗效果. 光动力治疗的核心是光敏化作用, 即光照含有光敏剂的基质, 在氧的参与下发生光化学反应. 光敏剂吸收光能后首先被激发到分子的单重激发态, 而后通过系间窜越到达三重态. 处于三重态上的光敏剂分子或者与基质直接发生反应, 产生氢原子或发生电子转移形成自由基, 自由基再进一步与氧或其他分子反应; 或者直接与氧发生反应, 将电子或能量转移给氧, 形成单线态氧. 后者是光动力治疗的主要途径. 卟啉衍生物作为光敏剂有以下优点: 对迅速分裂的细胞能够优先富集, 在肿瘤诊断和治疗中是理想的药物; 具有良好的光吸收性能; 具有很高的单线态氧量子产率, 能够有效地实现光敏化过程并杀伤肿瘤细胞; 可以通过修饰形成水溶性卟啉, 实现在体研究使用. 卟啉的三重态上的粒子数布居是来自于 Q 带的系间窜越, 因此 Q 带的寿命直接影响三重态的粒子数布居, 所以卟啉 Q 带寿命是以卟啉为光敏剂的光动力治疗中一个重要的参数.

* 国家自然科学基金 (批准号: 20973050)、国防基础科研项目 (批准号: B1520110002)、总装备部预研基金 (批准号: 9104C6709101106) 和冲击波物理与爆炸物理国防科技重点实验室基金 (批准号: 2011-2) 资助的课题.

† E-mail: yqyang@hit.edu.cn

本文将 TPP 分子吸附到银纳米颗粒表面, 利用纳秒时间分辨荧光的手段研究银纳米颗粒对 TPP 分子 Q 带寿命的影响. 贵金属纳米颗粒与染料的相互作用通常会引发向贵金属的能量转移^[12-15], 当贵金属纳米颗粒的尺寸较大时, 有明显的表面等离子共振吸收峰, 此时以贵金属纳米颗粒作为受体的能量转移发生的条件是满足光谱重叠条件, 即给体的荧光发射峰与受体的吸收峰有较大的光谱重叠^[14]; 当贵金属纳米颗粒尺寸小于 2 nm 时, 其表面等离子共振吸收特性不明显^[15], 此时的能量转移会向贵金属纳米颗粒的表面进行^[15]. 我们在以贵金属纳米颗粒作为受体的能量转移方面做了一些工作^[16,17], 发生能量转移的条件都是满足光谱重叠条件, 也看到了能量转移的结果. 本文将银纳米颗粒的表面等离子共振吸收峰调至与 TPP 的 Q 吸收带共振, 而且使用的银纳米颗粒尺寸较大, 在这种情况下发现了银纳米颗粒与 TPP 的相互作用并没有缩短 TPP 的 Q 带荧光寿命, 反而使其寿命得到了延长.

2 实验方法

银纳米颗粒的制备采用的是真空蒸镀方法, 使用的设备是 DM-450A 型真空镀膜机 (北京北仪创新真空技术有限公司), 同时利用膜厚监控仪 (FTM-V 型, 上海泰尧真空科技有限公司) 监测蒸镀厚度. 将高纯度 (99.99%) 的块体材料的银放入蒸发源中, 通过电流加热, 在高真空条件下 (10^{-3} Pa) 控制蒸发速率缓慢的蒸镀一层银纳米膜, 蒸镀速率为 $1 \text{ \AA}/\text{min}$. 配制 10^{-4} mol/L 的 TPP 的氯仿溶液, 将其滴到镀有银膜的基片上, 然后用盖玻片的一边将液滴缓慢的拉平, 待溶剂挥发之后重复上述过程, 几次之后就会得到均匀的吸附在银膜表面的 TPP 分子层. 同样, 在玻璃基片上进行上述操作, 得到单独的 TPP 分子样品.

稳态和纳秒时间分辨荧光测量中使用的光源是中心波长 800 nm 的飞秒脉冲激光 (spectra-physics), 脉冲时间宽度为 130 fs, 平均功率 600 mW, 输出重复频率为 1 kHz. 将飞秒激光系统出射的 800 nm 光经 BBO 晶体倍频得到 400 nm 光, 平均功率为 20 mW. 将倍频光经过衰减后入射到样品上, 侧面用光纤探头直接收集 TPP 的荧光信号, 经光谱仪 (Bruker Optics 250IS/SM) 分光后, 被 ICCD (IStar740, CCI010, Andor) 记录. 稳态荧光测量中,

将 ICCD 的快门开启的时间宽度设为 100 ms, 采集多个荧光周期的积分光谱得到其稳态荧光光谱. 纳秒时间分辨荧光测量中, 将 ICCD 的快门开启的时间宽度设为 2 ns, 由激光器触发 SDG (spectra-physics lasers) 和 DG535 (stanford research systems) 产生 ICCD 的延时触发信号, 控制快门的开启时刻, 进而记录不同衰减时间的荧光光谱, 得到其纳秒时间分辨荧光光谱.

3 实验结果及其分析

我们利用真空蒸镀法制备了银纳米颗粒膜, 膜厚监控仪上显示沉积厚度为 50 nm. 我们利用原子力显微镜 (Digital Instrument, Nanoscop III a 型) 对其表面进行了形貌的表征, 图 1 给出了原子力显微镜照片以及粒径分布图. 从图可见, 在 $1 \text{ \AA}/\text{min}$ 的超慢速沉积条件下制备的银膜是纳米颗粒的堆积膜, 其纵向起伏 69 nm, 粒径分布统计图表明在基片上生长的银纳米颗粒的平均粒径为 20 nm.

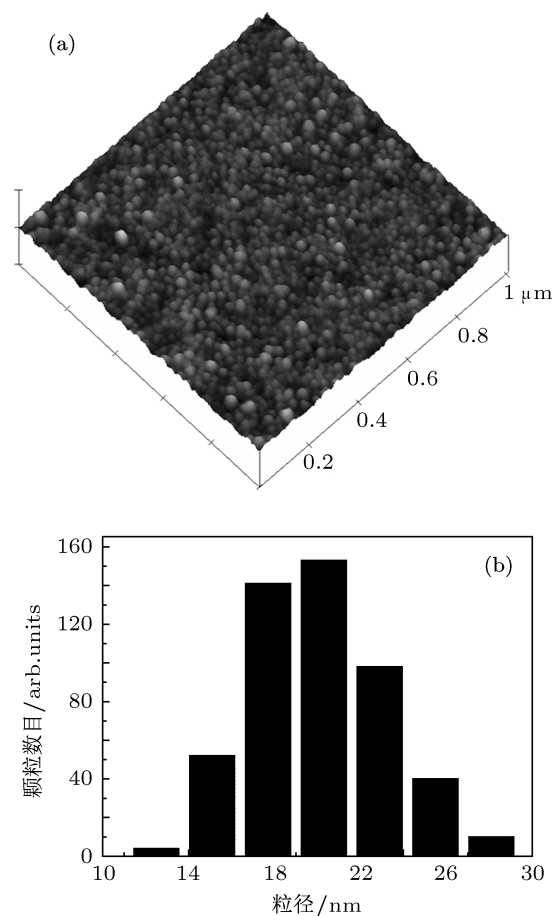


图 1 (a) 银纳米颗粒膜的原子力显微镜照片; (b) 粒径分布图

在玻璃基底和银纳米颗粒膜上沉积 TPP 分子后, 我们进行了可见吸收光谱 (723 PC 型可见分光光度计, 上海光谱) 的测量. 图 2 给出了银纳米膜、TPP 以及两者吸附到一起形成的复合结构的吸收光谱. 图中可以看出, TPP 分子在 415 nm 附近有较强的吸收峰, 称为 Soret 吸收带, 在 500 nm—650 nm 之间有四个次强吸收峰, 分别为 515 nm, 549 nm, 592 nm 和 650 nm, 称为 Q 吸收带. 银纳米膜的表面等离子激元共振吸收峰在 550 nm, 而且光谱宽度比较宽, 这是由于密堆积状态下, 银纳米颗粒的表面等离子激元共振模式较为复杂, 其中既有与空气共振的模式, 也有与邻近纳米颗粒之间的共振模式, 多种共振模式共存导致了制备的银纳米颗粒膜的表面等离子激元共振峰变得很宽. 复合结构的吸收光谱中, 卟啉的 Q 吸收带被明显的抬高了, 这是由于银纳米颗粒的吸收峰正好落在这个区域的缘故. 而且, 卟啉的 Q 吸收带的四个峰的相对强度也发生了变化, 中间两个原本较小的峰, 由于银纳米颗粒的存在吸收强度也有所提高, 图 3 能够更清楚的表明这一点. 图 3 中, 我们将复合结构的吸收光谱减去了银纳米颗粒的吸收, 得到吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 的吸收光谱, 能够清楚地表明银纳米颗粒的存在使 TPP 分子的 Q 吸收带中四个吸收峰的相对强度发生了改变, 这是银纳米颗粒的表面等离子激元共振增强效应导致的.

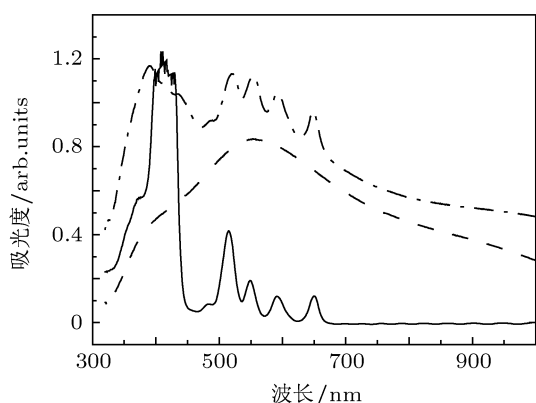


图 2 TPP (实线)、银纳米颗粒膜 (短划线) 以及复合结构的 (点划线) 的吸收光谱

图 4 给出了单独的 TPP 分子和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 分子的稳态荧光光谱, 其中分别用各自的荧光峰值强度进行了归一化处理. 单独 TPP 分子的 Q 带荧光峰位在 650 nm 和 715 nm, 吸附在银纳米颗粒上之后, 由于银纳米颗粒的表面等离子激元共振增强效应使得 Q 吸收带中的中间两个峰的强度增加, 造成了 Q 带荧光上能级的上移, 所以表

现出了 10 nm 左右的蓝移现象, 而 Q 带荧光下能级距离银纳米颗粒的表面等离子激元共振峰较远, 没有受到明显的影响, 峰位还在 715 nm.

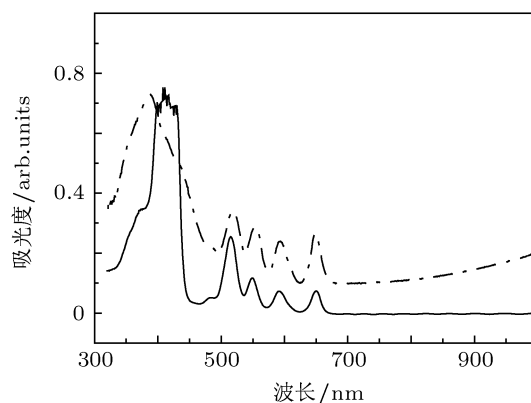


图 3 单独 TPP (实线) 和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP (点划线) 的吸收光谱

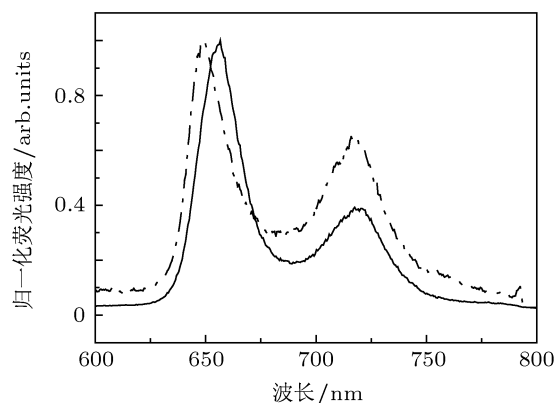


图 4 单独 TPP (实线) 和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP (点划线) 的稳态荧光光谱

我们对单独的 TPP 沉积膜和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 进行了纳秒时间分辨荧光寿命的测量, 图 5 给出了峰值波长处的荧光衰减曲线. 图中纵坐标是对数坐标. 真实的荧光物质的荧光衰减过程满足 E 指数衰减规律, 即荧光强度与衰减时间的关系为

$$I(t) = \sum_{i=1}^i \alpha_i \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

其中 i 是荧光光谱中发射组分的个数, α_i 是每个发射组分的比重, τ_i 是各个发射组分的寿命. 将荧光衰减曲线放到半对数坐标系中能够一目了然地看到荧光光谱中有多少发射组分. 图 5 中可以看出, 单独的 TPP 分子和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 分子的 Q 带荧光衰减曲线在半对数坐标系中只表现出一个斜率, 所以满足单 E 指数衰减规律. 测到的荧光衰减曲线是真实的衰减过程与系统响应函

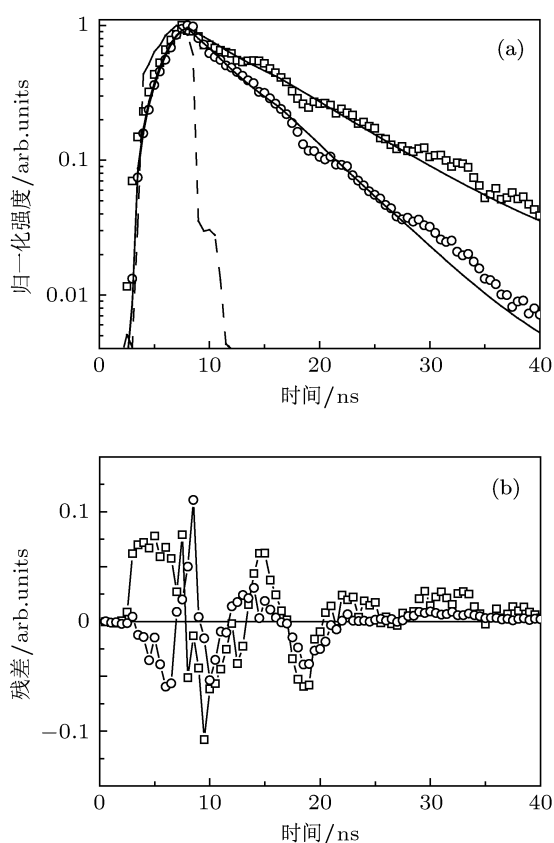


图5 (a) 单独 TPP (○) 和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP (□) 的荧光衰减曲线及其各自的拟合曲线 (实线), 系统响应函数由短划线给出; (b) 拟合的残差

数的卷积, 在我们的纳秒时间分辨荧光测量系统中, ICCD 的快门最高的时间分辨率是 2 ns, 与飞秒激光脉冲宽度相比, 这是个非常长的时间尺度, 所以飞秒激光可以作为 δ 函数处理, 而 δ 函数与任意函数的卷积都是函数本身, 所以我们通过测量飞秒激光脉冲的时间响应函数就给出了系统的响应函数. 将此系统响应函数与真实的单 E 指数衰减做卷积, 而后与实验曲线进行最小二乘拟合, 可以得到荧光寿命. 我们对于单独的 TPP 分子和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 分子的 Q 带荧光衰减曲线进行了拟合, 得到了其 Q 带荧光寿命, 其中单独 TPP 的 Q 带荧光寿命为 5.4 ns, 而吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 的 Q 带荧光寿命变为 8.3 ns, 得到了明显的延长. 图 5 中也能清楚地看到银纳米颗粒的存

在使得 TPP 的 Q 带荧光衰减得更慢. 处于激发态的 TPP 分子有较高的极性, 而银纳米颗粒的表面等离子共振增强效应会使其表面的光电场得到增强, 当银纳米颗粒的表面等离子共振峰与 TPP 的 Q 吸收带共振时, 一方面会使与其共振的 Q 吸收带的吸收峰强度增大, 进而将 Q 带荧光能级位置上提; 另一方面也会使刚刚布居到 Q 吸收带, 还没来得及弛豫到 Q 发射带的具有较高极性的 TPP 分子更加稳定, 使得从 Q 吸收带向 Q 发射带的弛豫变慢, 延长了 TPP 的 Q 带荧光寿命. 对于卟啉分子 Q 带荧光寿命的延长, 对以卟啉为光敏剂的光动力治疗有积极的意义, 其 Q 带寿命被延长, 就增加了 Q 带向其三重态系间穿越的几率, 进而增加三重态的粒子数布居, 增加单线态氧的产率, 改善光动力治疗的效果.

4 结论

研究了吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 分子 Q 带荧光寿命的变化. 我们将银纳米颗粒的表面等离子共振峰调至与 TPP 分子的 Q 吸收带发生共振, 银纳米颗粒的表面等离子共振增强效应会使 TPP 分子的 Q 吸收带的各个吸收峰之间的相对强度发生改变, 对其表面等离子共振区的 TPP 的吸收有增强效应. 稳态荧光光谱表明银纳米颗粒的表面等离子共振特性将 TPP 分子的 Q 带发射能级上提了, 致使 TPP 的 Q 带发射峰出现了蓝移现象. 对单独 TPP 分子和吸附在银纳米颗粒表面的 TPP 分子进行纳秒时间分辨寿命测量, 发现银纳米颗粒的存在使 TPP 分子的 Q 带荧光寿命有很大的延长效应, 这主要是由于处于激发态的 TPP 分子有较高的极性, 而银纳米颗粒对表面的光电场有增强效应, 当银纳米颗粒的表面等离子共振峰与 TPP 的 Q 吸收带发生共振时, 对刚刚布居到 Q 吸收带, 还没有弛豫到 Q 发射带的 TPP 分子有稳定作用, 减缓了向 Q 发射带的弛豫过程, 致使 TPP 的 Q 带荧光寿命被延长. 这对于以卟啉为光敏剂的光动力治疗有积极的意义.

- [1] Xie Y Q, Guo J H, Peng J B, Cao Y, Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424(in Chinese) [谢玉卿, 郭建华, 彭俊彪, 曹镛, 王悦 2005 物理学报 **54** 3424]
- [2] Kuroda Y, Kawashima A, Hayashi Y, Ogoshi H 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 4929
- [3] Pandey R K, Shiau F Y, Medforth C J, Dougherty T J, Smith K M 1990 *Tetrahedron Lett.* **31** 789
- [4] Li G Y, Che C M 2004 *Org. Lett.* **6** 1621
- [5] Johnson D G, Niemczyk M P, Minsek D W, Wiederrecht G P, Svec W A, Gaines G L, Wasielewski M R 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 5692
- [6] Bonnett R 1995 *Chem. Soc. Rev.* **24** 19
- [7] Gomer C J, Ferrario A, Hayashi N, Rucker N, Bernard C S, Murphree A L 1988 *Lasers Surg. Med.* **8** 450
- [8] Chen Y M, Wang Y X, Jiang L, Zhang X R, Yang J Y, Li Y L, Song Y L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 995(in Chinese) [陈玉明, 王玉晓, 蒋礼, 张学如, 杨俊义, 李玉良, 宋瑛林 2009 物理学报 **58** 995]
- [9] Kim J, Lim S H, Yoon Y, Daniel Thangadurai T, Yoon S 2011 *Tetrahedron Lett.* **52** 645
- [10] Ol'Shevskaia V A, Zaitsev A V, Luzgina V N, Kondratieva T T, Ivanov O G, Kononova E G, Petrovskii P V, Mironov A F, Kalinin V N, Hofmann J, Shtil A A 2006 *Biomed. Chem.* **14** 109
- [11] Wilson B C, Patterson M S 2008 *Phys. Med. Biol.* **53** 53
- [12] Govorov A O, Bryant G W, Zhang W, Skeini T, Lee J, Kotov N A, Slocik J M, Naik R R 2006 *Nano Lett.* **6** 984
- [13] Bhowmick S, Saini S, Shenoy V B, Bagchi B 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 181102
- [14] Wu C F, McNeill J 2008 *Langmuir* **24** 5855
- [15] Jennings T L, Singh M P, Strouse G F 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 5462
- [16] Yang Z L, Wen Y N, Meng Q K, Liu Y Q, Song Y F, He X, Li A H, Yu G Y, Yang Y Q, Wu W Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 043118
- [17] Yang Z L, Liu Y Q, He X, Wen Y N, Yang Y Q 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 094309

Extended Q -band fluorescence lifetime of tetraphenyl porphyrins adsorbed on silver nanoparticles*

Yang Zhen-Ling Liu Yu-Qiang Yang Yan-Qiang[†]

(Center for Condensed Matter Science and Technology, Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 25 April 2011; revised manuscript received 27 May 2011)

Abstract

The change of Q -band fluorescence lifetime of tetraphenyl porphyrins (TPP) adsorbed on the surface of silver nanoparticles is reported. The lifetime is extended when the surface plasmon resonant peak of silver nanoparticles is adjusted to be resonant with the Q -absorption band, which is due to the fact that silver nanoparticles bring a large surface plasmon resonant enhancement effect to the surface light field, and the excited TPP molecules have a higher polarity. The enhanced light field will stabilize the TPP molecules of high polarity, which causes the extended Q -band fluorescence lifetime. It has an important significance in photodynamic therapy using porphyrins as photosensitizer.

Keywords: silver nanoparticles, surface plasmon resonant, tetraphenyl porphyrin, Q -band fluorescence

PACS: 78.67.-n, 36.40.Gk, 78.30.Jw, 78.47.jd

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20973050), Defense Industrial Technology Development Program of China (Grant No. B1520110002), The Pre-Research foundation of CPLA General Armament Department (Grant No. 9104C6709101106), and the Science and Technology Foundation of State Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics (Grant No. 2011-2).

[†] E-mail: yqyang@hit.edu.cn