# 基于电子顺磁共振的ZnTPP激发态及其 TEMPO各向异性的研究<sup>\*</sup>

殷春浩\* 李佩欣 侯磊田 徐振坤 吴彩平 李少波

(中国矿业大学理学院, 徐州 221116)

(2013年12月17日收到; 2014年1月23日收到修改稿)

为了研究卟啉类敏化剂的光致激发态能量转移和电子转移问题,本文基于紫外可见光谱仪和电子顺磁共 振波谱仪,构建了以锌卟啉为研究对象的"锌卟啉-稳态自由基-二甲苯"实验体系. 锌卟啉的紫外可见光谱显 示,在可见光谱的B带和Q带出现明显的特征峰,是锌卟啉分子中电子由基态能级跃迁至激发态能级产生的. 低温条件下受紫外可见光辐照的实验体系的电子顺磁共振波谱,检测到了稳态自由基四甲基哌啶氧化物的增 强吸收电子顺磁共振波谱. 根据分子激发态相关理论、光化学物理反应理论和化学诱导电子自旋极化理论对 实验结果进行了分析,结果表明,四甲基哌啶氧化物稳态自由基电子顺磁共振波谱的增强吸收对应于锌卟啉 光致激发态的能量转移和电子转移;四甲基哌啶氧化物在低温(143 K)下的电子顺磁共振波谱表现出的各向 异性特征现象来源于氮氧自由基电子与氮核的各向异性超精细相互作用.

关键词: 锌卟啉, 光致激发态, 紫外可见光谱, 电子顺磁共振 PACS: 72.80.Le, 42.65.An, 42.70.-a, 42.25.-p D

#### **DOI:** 10.7498/aps.63.097201

#### 1引言

随着科技的发展,在能源需求的急剧膨胀下, 各类新型太阳能电池应运而生<sup>[1]</sup>,如2012年科学 家研发出的利用太阳光将水分解为氢和氧的人工 树叶<sup>[2]</sup>.在新型的太阳能电池中,目前最具潜力的 是1991年Michael Gratzel研究小组开发的染料敏 化太阳能电池<sup>[3]</sup>.

卟啉类化合物由于具有较宽的紫外可见光谱 响应范围、能够高效的转化利用自然光的能量,是 一种光敏性材料.作为光敏剂分子,锌卟啉在激光 或者高功率紫外灯照射下,可产生大量激发态分子 或者直接发生光解反应产生短寿命的自由基.前者 在染料敏化太阳能电池<sup>[4]</sup>中具有重要作用,是驱动 太阳能电池持续循环工作的关键;而光解自由基的 产生在生物、医学、物理化学等领域具有很高的研 究价值.光解自由基的测量分析能够帮助研究人员 研发高效的光敏化动力学疗法药物,可以有效解决 在癌症治疗中治疗靶细胞选择性差的难题. 卟啉类 化合物例如四苯基卟啉、内源性卟啉等敏化剂在临 床应用中表现出良好的光动力学性质<sup>[5,6]</sup>. 卟啉类 化合物也是一种良好的光学非线性材料,可制备光 子器件,陈玉明等<sup>[7]</sup>应用激发态吸收增强瞬态折射 理论结合激发态理论研究了锌卟啉的激发态折射 和激发态吸收增强瞬态热折射间的相互竞争. 现 在,对于卟啉类化合物性质及应用的研究已成为热 点,其成果也多种多样<sup>[8-10]</sup>.

通过对锌卟啉乙醇溶液进行紫外可见光谱实验,研究其对紫外可见光谱的吸收范围及来源;构 建锌卟啉-四甲基哌啶氧化物-二甲苯实验体系,通 过电子顺磁共振仪和电子自旋极化理论来研究锌 卟啉激发态电子的能量以及能量转移问题.在电子 顺磁共振仪器平台上搭建辐照模组,通过液氮制冷 技术(可一定程度上延长激发态自由基的寿命),对 实验体系进行可控制的紫外可见光辐照,结合电子

<sup>\*</sup> 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2013XK04)资助的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: chunhaoyin@sohu.com

<sup>© 2014</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

顺磁共振波谱仪的信号采集响应时长,测量了实验 体系随辐照时间变化的自由基浓度变化规律以及 自旋波谱精细分裂特征.结果显示,锌卟啉-四甲基 哌啶氧化物-二甲苯体系在低温下接受辐照,稳态 自由基四甲基哌啶氧化物的电子顺磁共振波谱被 明显增强,根据相关研究<sup>[11]</sup>分析,四甲基哌啶氧化 物电子顺磁共振波谱表现出增强吸收特性,是锌卟 啉激发态向稳态自由基四甲基哌啶氧化物发生能 量转移导致的.

2 锌卟啉的紫外可见光谱实验

为了能够获得锌卟啉(zinc porphyrinogen, ZnTPP)染料的分子轨道结构以及能级情况,本文 首先使用UV3150型紫外可见分光光谱仪对ZnTP-P进行了液态光谱分析,综合考虑紫外可见光谱 实验与电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)实验对于溶剂分子结构和极性的要 求,自旋标记物(稳态自由基)四甲基哌啶氮氧自由 基(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinooxy,TEMPO) 的特点,还有溶剂的毒害性与溶解度等因素,本文 选择了几种不同溶剂进行了紫外可见光谱实验,得 出最佳溶剂为乙醇和乙醚的结论.



图 1 0.0062 mM ZnTPP 乙醇溶液的紫外可见光谱图

卟啉衍生物的紫外可见光谱主要决定于卟 吩环的共轭结构,卟吩环的共轭双键结构可以 产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 能级跃迁,对应的紫外可见光谱在 400—700 nm之间<sup>[12]</sup>.一般的卟啉分子紫外可见 光谱具有两类特征峰,它们分别是B带(也称Soret 带,位于380—450 nm之间)和Q带(位于500—700 nm之间).图1为0.0062 mM ZnTPP乙醇溶液的 紫外可见光谱,从图中可以看出,ZnTPP 乙醇溶 液的紫外可见光谱中B带位于420.5 nm处,光吸 收较强,是卟啉分子中电子由基态能级S<sub>0</sub>跃迁 到第二激发单重态S<sub>2</sub>形成的;两个Q带分别位于 557 nm,596 nm处,吸收峰较弱,是卟啉分子中 电子由基态能级S<sub>0</sub>跃迁到第一激发单重态S<sub>1</sub>形 成的.对于卟啉光谱最经典的解释是Gouterman 在20世纪60年代提出的四轨道模型理论<sup>[13]</sup>,卟 啉主要的吸收是卟啉分子最高占有轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低空轨道 (lower unoccupied molecular orbital, LUMO)间跃 迁耦合导致的,跃迁偶极相互加强产生B带,吸 收峰较强,跃迁偶极相互抵消产生Q带,吸收峰 较弱<sup>[14]</sup>.

### 3 ZnTPP-TEMPO-二甲苯体系激发 态EPR实验

#### 3.1 自旋标记技术及相关标记物的选择

自旋标记早期是美国化学家HM McConnell 等于1965年提出的<sup>[15,16]</sup>,自旋标记的基本原理是 将稳态自由基以共价键或非共价键结合的方式添 加到被测对象上,通过分析稳态自由基的EPR波 谱来判断被标记体系的极性、浓度、分子各向异性 等理化特性.

本文所使用的自旋标记物是TEMPO,图2是 其在不同极性溶液中的分子结构示意图.根据相关 文献记载<sup>[17,18]</sup>,由于其氢氧键解离能比一般的有 机物碳氢键解离能要低得多,因此氮氧自由基夺氢 反应将吸收大量的热能.由TEMPO催化醇氧化的 氮羰基阳离子机理<sup>[19]</sup>可知,TEMPO可以经过单 电子氧化过程转变为具有强氧化性的氮羰基阳离 子,进而导致TEMPO自旋三重态EPR波谱的丧 失,这一转化在一定的pH值环境中是动态可逆的. 光照、温度、pH值的波动都可导致TEMPO氮氧自 由基的恢复,因此TEMPO在一般实验室条件下可 以长时间存放,被广泛用于电子顺磁共振测量的自 旋标记物、自由基捕捉剂和自由基反应抑制剂.



图 2 在不同极性溶液中 TEMPO 分子的结构示意图

如图 2 所示, 氮氧自由基所处的溶剂环境将影 响其 EPR 波谱的形态, 当氮氧自由基处于极性较 小的溶剂中时未成对电子定域在O原子上, 超精细 分裂常数 A 较小, 相应的 EPR 波谱线宽会发生减 小; 在极性较大的溶液中则会定域于 N 原子上<sup>[20]</sup>. 如图 3 所示, 在极性较大的溶剂中, 氮氧自由基中 未成对电子主要定域在以z 轴为对称轴的 N 原子的 2pπ 轨道上(以 NO自由基轴线为 x 轴方向, C-N-C 平面位于 x-y 平面内, 绕y 轴旋转不对称则为π轨 道). 如果将 TEMPO 用于研究水脂双溶性的细胞 膜, 当氮氧自由基在细胞膜上特异性分布时, 会在 EPR 波谱上观察到各向异性波谱, 而这正是自由基 空间不对称分布引起的, 在低温环境下, TEMPO 分子运动速率的下降同样会显现出 TEMPO 氮氧 自由基的各向异性特征.



图 3 TEMPO 氮氧自由基电子轨道示意图

溶液黏稠度、温度会影响分子运动速率,而分 子运动速率又会影响自旋标记物的EPR波谱,当 分子运动速率较大时,EPR谱线窄而高,三重峰能 够完全被区分开;当分子运动速率由于低温或者其 他原因降低时,EPR谱线会非常明显的加宽降低.

图 4 是 TEMPO 二甲苯溶液在 143 K, 133 K, 122 K, 100 K 下信号增益放大 50 倍的 EPR 波谱. 从图中可以看出, 低温下 TEMPO 波谱表现出各向 异性三重峰, 当温度降至 100 K 时, EPR 波谱演变 为低场区仅有波峰、中间波形完整、高场区仅剩波 谷的各向异性波谱. 从氮氧自由基的三重态谱线 来源分析, 定域于氮核  $2p\pi$ 轨道的未成对电子的 自旋角动量与氮核的核自旋角动量 (核自旋量子数 I = +1, 0, -1)发生超精细耦合, 产生超精细 EPR 波谱. 在较高的温度下由于 TEMPO 分子的无规则 翻转, 各向异性的偶极-偶极相互作用强度随时间 变化的平均值为零;当温度降低时,TEMPO分子运动速率降低,各向异性的超精细耦合得以体现,表现出三重峰不等高、不等宽的特征.



图 4 (网刊彩色) 143—100 K下 TEMPO 的 EPR 波谱

#### 3.2 ZnTPP-TEMPO-二甲苯体系紫外可 见光辐照 EPR 实验

本次研究中各实验体系的EPR 谱是在日本岛 津公司生产的 JES-FA200 型连续扫描稳态电子顺 磁共振仪上完成测试的.

实验准备: 1) 用电子秤称取2.05 mg冷藏的 TEMPO晶体粉末样品并溶于10 ml二甲苯溶剂 中, 通氮气除氧同时使TEMPO粉末完全溶解; 2) 用电子秤称取1.57 mg冷藏的ZnTPP样品待用; 3) 将10 ml的TEMPO二甲苯溶液平均分成两份, 其 中一份标为"T1", 在另一份中加入1.57 mgZnTPP 粉末并将其标为"T2"; 4) 再次用氮气装置除氧处 理, 直至开始测量为止.

实验步骤: 1) 将测量参数设为: 中心磁场 322 mT, 扫场宽度 10 mT, 磁场调制宽度 0.0005 mT, 测量时长 10 s, 信号增益放大倍数 100 倍, 微波功率 10 mW, 设置自动保存文件功能和时间序列控制测 量. 2) 开启紫外可见光灯进行预热. 3) 使用一次性 移液装置将被测样品移入石英玻璃试管中. 4) 根 据谐振腔标度尺固定变温专用试管夹持装置, 用无 水酒精棉擦拭试管外壁, 待酒精挥发完全后将试管 放入谐振腔. 5) 使用操作软件调节被测样品的谐 振环境 (相位、耦合参数、微波频率), 使谐振腔品质 因数 Q达到最佳. 6) 开启液氮制冷控制, 设置目标 温度为 – 150 °C, 待温度稳定后再次调节谐振环境, 开始测量并保存数据.

表1是在低温143 K下T1, T2样品紫外光辐照EPR对比实验时间序列表.其中T为辐照时间,

*I*<sub>1</sub>, *I*<sub>2</sub>分别为T1, T2样品经过辐照一定时间后的 EPR谱与未接受辐照的EPR谱中间峰的高度变化 百分比, *I*'<sub>1</sub>, *I*'<sub>2</sub>分别为T1, T2样品经过辐照一定时 间后的EPR积分谱与未接受辐照的EPR积分谱中 间峰的高度变化百分比.从表中可以清楚的看出,随着辐照时间的增加,EPR 谱峰强度均先增强后减小,且加入ZnTPP 后 EPR 信号更强,变化更快;两类样品均在辐照 46 s 后 EPR 波谱峰值达到最大值.

	TEN	MPO二甲苯溶液		ZnTPP-TEMPO 二甲苯溶液		
标号	T/s	$I_{1}/I'_{1}$	标号	T/s	$I_2/I'_2$	
T1-1	0	100%/100%	T2-1	0	100%/100%	
T1-2	2	114.6%/105.9%	T2-2	2	139.5%/118.8%	
T1-3	24	134.7%/109.6%	T2-3	24	326.5%/150.0%	
T1-4	46	139.9%/108.6%	T2-4	46	403.2%/154.1%	
T1-5	68	137.8%/104.3%	T2-5	68	407.0%/154.5%	
T1-6	90	134.0%/102.0%	T2-6	90	401.0%/152.5%	
T1-7	112	127.2%/99.2%	T2-7	112	388.7%/146.0%	
T1-8	180	114.3%/87.9%	T2-8	136	374.4%/147.6%	
T1-9	300	10404%/83.7%	T2-9	166	361.8%140.7%	
—	—		T2-10	226	323.5%/133.7%	
	—		T2-11	466	280.2%/125.2%	

表1 化	氏温 143	K下 (	[ZnTPP-]	)TEMPO	二甲苯溶液辐照	EPR	对比实验	时间	序列表
------	--------	------	----------	--------	---------	-----	------	----	-----

#### 3.3 紫外可见光辐照 EPR 实验结果分析

为了实现稳态电子顺磁共振仪对短寿命自 由基的测量,采用低温冷冻方法降低自由基猝灭 转移速率,从而延长激发态自由基寿命.本文对 TEMPO-二甲苯溶液和ZnTPP-TEMPO-二甲苯 溶液体系进行了143 K低温条件下的紫外可见光 辐照EPR实验,通过观察自旋标记物氮氧自由基 的EPR波谱变化而间接推断TEMPO的各向异性 特征和ZnTPP激发态的性质.



图 5 (网刊彩色) 143 K 下 TEMPO-二甲苯溶液紫外可 见光辐照 EPR 波谱

图 5、图 6 分 别 是 143 K下 TEMPO-二 甲 苯 (T1)溶液紫外可见光辐照的 EPR 谱和一次积分 谱,图 7、图 8 分别是 143 K下 Zn TPP-TEMPO-二 甲苯 (T2)溶液紫外可见光辐照的 EPR 谱和一次 积分谱,其中横坐标均为磁场强度 (H/mT),纵坐 标分别为 EPR 谱的谱峰强度和一次积分谱的谱峰 强度.在 143 K低温下设定较短的测量时间 ( $\leq 7$ min) 和较窄磁场范围.



图 6 (网刊彩色) 143 K下受紫外可见光辐照的 TEMPO 二甲苯溶液的 EPR 积分谱

由图5可以看出, T1样品在接受紫外可见光 辐照后EPR波谱的波形基本没有变化, 均表现

出TEMPO的各向异性特征,波谱稍向中心场322 mT 处收缩靠拢, 通过积分波谱及自由基相对浓度 时间曲线均可以观察到在辐照的48 s后自由基浓 度达到最大值,约为初始值的1.08倍.由图7可知, T2样品在接受辐照后波形变化非常明显, 稳态自 由基TEMPO的EPR波谱被明显增强(根据相关 研究<sup>[21-23]</sup>分析, 当溶剂作为氢供体参与反应时, 将产生包括激发态分子自由基、溶剂分子自由基、 TEMPO极化信号在内的多种电子顺磁信号),在 辐照68s后的自由基浓度约为初始值的1.54倍;另 外还可以看出, TEMPO的各向异性特征随着辐照 时间的增加而逐渐减弱, 主要表现在高场区域因低 温而消失的波峰再度出现,在辐照68 s 后达到同时 间下中间峰高度的1/2,低场区域的波谱同样向中 间峰靠拢并目峰形变得尖锐,还原为较高温度下才 有的三重波形.



图7 (网刊彩色) 143 K下 ZnTPP-TEMPO 二甲苯溶液 紫外可见光辐照 EPR 波谱



图 8 (网刊彩色) 143 K 下受紫外可见光辐照的 ZnTPP-TEMPO 二甲苯溶液的 EPR 积分谱

对比两种溶液的EPR谱可以得出结论, ZnTPP光致激发态将能量转移到了TEMPO,一 方面提高了TEMPO分子的运动速率,使EPR波 谱三重峰呈现接近等高的特征;另一方面提高了自 由基的自旋极化率,使EPR波谱表现出增强吸收 的特性.对EPR波谱线宽的来源进行分析,这可能 是氮氧自由基自旋弛豫时间增大造成的,也有可能 是 ZnTPP光激发自由基自旋磁矩造成氮氧自由基 附近的局部磁场发生波动造成的.



图 9 143 K 紫外可见光辐照下 T1, T2 样品自由基相对 浓度-辐照时间特性曲线



图 10 143 K 紫外可见光辐照下 T1, T2 样品 EPR 积分 谱高度-辐照时间特性曲线

如图9所示,利用图6、图8的EPR积分谱,计 算T1,T2溶液EPR积分谱的面积值,以未照射样 品的EPR积分谱面积值为标准计算不同紫外光照 时间下相对自由基浓度的比例,并以紫外可见光辐 照时间为横轴作出样品自由基相对浓度-辐照时间 特性曲线.

如图10所示,利用图6、图8的EPR积分谱, 计算T1,T2溶液的EPR积分谱中间峰高度,以未 辐照时的峰高度为标准计算不同辐照时间下积分 谱高度相对变化,以辐照时间为横轴作出两种溶液的 EPR 积分谱高度-辐照时间特性曲线.

由图9、图10可知, ZnTPP参与的紫外可见光 辐照TEMPO实验中, 氮氧自由基EPR波谱呈现 出增强吸收的特征, 对比没有ZnTPP的辐照实验 可以判断, 由于ZnTPP激发态自由基与氮氧自由 基之间的能量转移, 导致了自由基浓度提高以及 EPR谱线的增强. 在辐照的初期, 大量的卟啉激发 态自由基将能量以电子自旋极化转移的方式传递 给TEMPO; 随着辐照时间的延长, 辐照导致二甲 苯溶剂中的TEMPO氮氧自由基结构被破坏, 从而 使自由基EPR波谱吸收峰下降.

#### 4 结 论

本次研究以紫外可见光谱仪和电子顺磁共振 仪来表征分析卟啉类敏化剂的光致激发态能量转 移和电子转移问题. ZnTPP 乙醇溶液的紫外可见 光谱中B带吸收峰位于420.5 nm 处, Q带的两个 吸收峰分别位于557 nm, 596 nm 处, 紫外可见光 谱吸收主要是由卟吩环的共轭双键结构可以产生  $\pi \rightarrow \pi^*$ 能级跃迁产生的.

TEMPO的EPR谱在低温下表现出各向异性 特征,该特征来源于氮氧自由基电子与氮核的各向 异性超精细相互作用; 该特征随着紫外可见光的辐 照时间的增加向中心磁场方向收缩靠拢. ZnTPP-TEMPO-二甲苯溶液体系在143 K低温下接受紫 外可见光辐照时,其EPR 谱也会表现出TEMPO 的各向异性特征,但是随着辐照时间的增加,该特 征减弱, EPR 谱向中心磁场区收缩变窄并逐渐恢 复为接近等高的完整三重峰. 这说明在光照条件下 ZnTPP激发态能量将以无辐射能量转移的方式传 递到氮氧自由基,使得TEMPO的分子运动速率提 高,进而导致低温环境下EPR波谱的各向异性特 征减弱. ZnTPP激发态自由基与氮氧自由基间的 能量转移使得体系中自由基的数量增多,但是加入 ZnTPP 后,紫外可见光的辐照导致二甲苯溶剂中 的TEMPO氮氧自由基结构遭到破坏,自由基数量 减少.

#### 参考文献

- Yu G X, Li D M, Qin D, Sun H C, Zhang Y D, Luo Y H, Meng Q B 2009 *Materials China* 2 8 (in Chinese)[于 哲勋, 李冬梅, 秦达, 孙惠成, 张一多, 罗艳红, 孟庆波 2009 中国材料进展 2 8]
- [2] Daniel G 2012 Acc. Chem. Res. 45 767

- [3] Wu D, Shen Z, Xue Z L, You X Z 2007 Chinese J. Inorg. Chem. 23 1 (in Chinese) [吴迪, 沈珍, 薛兆历, 游效 曾 2007 无机化学学报 23 1]
- [4] Zhao S L, Xu Z, Liu X D, Xu X R, Zhang T H, Piao L
   Y, Ju S T 2011 Chin. Phys. B 20 038401
- [5] Shao H X, Liu R, Wu Q, Gao X R 2008 Med. Recapitulate 14 3404 (in Chinese) [邵红霞 2008 医学综述 14 3404]
- [6] Kristina N F, Tina M I, Karim M, James B, So I 2004 Science 303 1831
- [7] 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 0995 (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 0995]
- [8] Krzysztof O, Irena D, Yakov P N, Anna S H 2013 Polyhedron 51 61
- [9] Song B Q, Pan L D, Du S X, Gao H J 2013 Chin. Phys. B 22 096801
- [10] Sun Y H, Wang C K 2011 Chin. Phys. B 20 101204
- [11] Zhang X Y, Cui Z F, Xu X S, Lu T X 2000 Journal of Atomic and Molecular Physics 17 613 (in Chinese) [张 先燚, 崔执凤, 许新胜, 陆同兴 2000 原子与分子物理学报 17 613]
- [12] Wang M X, Li Q 2011 Chinese Journal of Spectroscopy
  28 1165 (in Chinese) [王慢想, 李强 2011 光谱实验室 28 1165]
- [13] Lu J F 2012 Advance Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy and its Application (Beijing: Peking University Medical Press) p141–142 (in Chinese) [卢景雾 2012 现代电子顺磁共振波谱学及其应用 (北京:北京大学医 学出版社)第 141—142 页]
- [14] Gouterman M 1961 J. Mol. Spectrosc. 14 138
- [15] Gouterman M 1963 J. Mol. Spectrosc. 5 108
- [16] Shen G 2012 M.S. Dissertation (Xuzhou: China University of Mining and Technology) (in Chinese) [神干 2012 硕士学位论文(徐州: 中国矿业大学)]
- [17] Zhang J Z 1987 The Fundamental of Spin Labeling the ESR Spectrum and its Application (Beijing: Beijing science and Technology Press) p34–104 (in Chinese) [张建 中 1987 自旋标记 ESR 波谱的基本理论和应用 (北京:北京 科学出版社) 第 34—104 页]
- [18] Liu Y C, Jiang Z Q, Wu S P 1980 Chem. J. Chin. U. 1
  67 (in Chinese)[刘有成, 江致勤, 吴树屏 1980 高等学校化
  学学报 1 67]
- [19] Yang G Y, Guo Y C, Wu G H, Zheng L W, Song M P
  2007 Prog. Chem. 19 1727 (in Chinese)[杨贯羽, 郭彦春, 武光辉, 郑立稳, 宋毛平 2007 化学进展 19 1727]
- [20] Zhang F, Liu Y C 1989 Acta Chim. Sin. 47 186 (in Chinese)[张发, 刘有成 1989 化学学报 47 186]
- [21] Wang S L 2000 The Generalized Theory of Evolution (Changsha: Hunan Science & Technology Press) p195–198 (in Chinese) [王身立 2000 广义进化论(长沙: 湖南科学技术出版社)第195—198页]
- [22] Pedersen J B, Freed J H 1975 The Journal of Phys. Chem. 62 1706
- [23] Pedersen J B Freed J H 1973 The Journal of Phys. Chem. 58 2746

## Study on the excited states of zinc porphyrinogen and anisotropy of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinooxy by the technology of electron paramagnetic resonance<sup>\*</sup>

Yin Chun-Hao<sup>†</sup> Li Pei-Xin Hou Lei-Tian Xu Zhen-Kun Wu Cai-Ping Li Shao-Bo

(Surface And Magnetism Lab, School of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China) (Received 17 December 2013; revised manuscript received 23 January 2014)

#### Abstract

To investigate the energy transfer and electron transfer of the photo-induced excited state in porphyrin sensitizers, we built the "zinc porphyrin-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinooxy-xylene" experimental system. Zinc porphyrin's UV-visible spectrum shows that the characteristic absorption line of zinc porphyrin consists of bands B and Q, which are generated by the transition of elections from the ground state to the excited state in molecules of zinc porphyrin. The electron paramagnetic resonance spectrum of the experimental system is produced under the UV-visible light irradiation, at a temperature of 143 K; and we have detected the enhanced electron paramagnetic resonance spectrum of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinooxy. Based on the theory of the molecular excited states, and the photophysical and photochemical theory as well as the theory of the chemical-induced electron spin polarization, we also analyze the experimental results. Our conclusion is that the enhanced electron transfer of the photo-induced excited state in the porphyrin sensitizers. The anisotropic characteristics of the phenomenon of electron paramagnetic resonance spectrum of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinooxy at low temperatures are due to the anisotropic hyperfine interaction between nitroxide electrons and nitrogen nuclear.

Keywords: ZnTPP, photo-induced excited state, UV-visible spectrum, electronic paramagnetic resonance **PACS:** 72.80.Le, 42.65.An, 42.70.–a, 42.25.–p **DOI:** 10.7498/aps.63.097201

<sup>\*</sup> Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2013XK04).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: chunhaoyin@sohu.com