

飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪

贾梦辉^{1,2}, 崔童², 陈缙泉²

(华东师范大学, 1.公共创新服务平台物质表征中心; 2.精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241)

摘要: 手性传递是生命体系中一种普遍现象, 几乎所有的生命系统都依赖于分子、超分子和聚合物层面的手性结构。圆偏振发射光谱可以提供有关电子激发态的手性信息, 揭示手性产生和传递机制。然而, 多发射物种发射光谱的重叠给手性的研究带来了很大的阻碍。因此, 亟需开发一种时间分辨圆偏振发射光谱仪, 用于直接表征分子、超分子和聚合物等从飞秒超快过程, 到微秒过程的时间分辨圆偏振发光动力学, 这一测量系统将成为揭示分子体系中手性产生、传递、放大机制的有力工具和高效手段。

关键词: 时间分辨; 圆偏振发射; 光谱仪; 手性

中图分类号: O433.1

文献标识码: A

Femtosecond-microsecond time-resolved circularly polarized luminescence spectrometer

Jia Menghui^{1,2}, Cui Tong², Chen Jinquan²

(1. Materials Characterization Center of Multifunctional Platform for Innovation, 2. State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: Chiral transfer is a common phenomenon in life systems, with almost all life systems relying on chiral structures at the molecular, supramolecular, and polymer levels. Circularly polarized emission spectroscopy can provide chiral information about the excited state of electrons, revealing the mechanisms of chiral generation and transmission. However, the overlap of emission spectra from multiple emitting species has greatly hindered the study of chirality. Therefore, there is an urgent need to develop a time-resolved circularly polarized emission spectroscopy instrument for directly characterizing the time-resolved circularly polarized luminescence dynamics of molecules, supramolecular, and polymers from femtosecond ultrafast to microsecond processes. This measurement system will become a powerful tool and efficient means to reveal the mechanisms of chiral generation, transmission, and amplification in molecular systems.

Keywords: time-resolved; circularly polarized emission; spectrometer; chirality

1 引言

手性传递现象是分子和超分子体系中普遍存在的现象,从小到原子大到星系都可以观察到手性的存在^[1]。例如,在分子层面上,存在左旋和右旋的对映异构体,这些对映异构体在化学和生物领域有着广泛的应用;在生物大分子以及超分子层面上,存在诸如 DNA 的双螺旋结构以及蛋白质的 α -螺旋等二级结构,这些结构是生命体系的基础。因此,手性传递现象引起了研究者广泛的关注^[2-5]。

圆偏振发射 (circularly polarized luminescence, CPL) 是一项基于偏振敏感荧光光谱技术的创新研究,由 Oosterhoff 等人在 1967 年首次引入^[6]。此技术能够直观地揭示手性发光体系中的激发态信息,为我们深入理解手性的产生和传递机制提供了强有力的工具。此后,圆偏振发光在诸如手性镧系复合物、有机 π 共轭分子、聚合物等领域中得到了广泛的研究和报道。圆偏振发射光谱不仅为我们提供了直观的手性发光体系的激发态信息,而且能够反映体系中手性的产生和传递机制^[7]。它在多个领域展现出了广阔的应用前景,包括通讯^[8]、信息存储^[9]、生物检测^[10]、三维显示^[11]、生物成像^[12]等。1972 年,Steinberg 和 Gafni 将相敏放大器和荧光相位调制器结合的模块应用于检测系统,使系统的分辨率达到测量一般荧光样品的要求^[13]。在 1982 年,Dekkers 在探测端采用了微分光子计数 (differential photon counter, DPC) 技术,对左旋和右旋圆偏振荧光进行计数和分辨,这使得整个系统能够实现弱荧光样品的测量需求^[14]。这一技术的引入,极大地推动了圆偏振发射光谱的应用,为其在多个领域的研究和应用提供了重要的技术支持。

尽管圆偏振发射光谱可以有效地反映手性传递过程中的大量信息,然而,当稳态的圆偏振发射光谱应用于包含多个发光物种的体系中时,不同荧光发射物种的荧光光谱重叠给研究工作带来了极大的挑战^[15]。这种光谱重叠现象极大地限制了我们对多物种体系中圆偏振发光动力学过程的理解和研究。因此,为了深入探索不同物种的圆偏振发光动力学变化,时间分辨圆偏振发射光谱技术变得至关重要。1992 年,Gafni 的小组在探测端采用了门控光子计数技术,使系统获得了毫秒级的时间分辨率^[16]。此技术为研究不同物种的圆偏振发光动力学提供了有力的工具。此后,他们进一步利用时间相关单光子计数 (TCSPC) 技术,将这一时间分辨率提升至纳秒量级^[17]。为了满足对分子、超分子和聚合物等从飞秒超快过程到微秒过程的时间分辨圆偏振发光动力学直接表征的需求,开发一套飞秒-微秒时间分辨圆偏