

乙醇-水团簇分子形成激基缔合物及 荧光发射机理研究^{*}

刘 莹^{1)†} 倪晓武¹⁾²⁾

1) (徐州师范大学物理与电子工程学院, 徐州 221116)

2) (南京理工大学理学院, 南京 210094)

(2008 年 7 月 11 日收到, 2008 年 8 月 7 日收到修改稿)

紫外光照射具有特殊结构的长链式乙醇-水团簇分子时, 处于激发态和基态的分子形成了分子间激基缔合物, 并发射荧光. 根据实验结果分析和能量转移理论可知, 激发态单分子和激基缔合物间形成了电子迁移络合物并发生了能量转移. 根据 Mulliken 理论对电子迁移络合物进行量子力学处理, 得出了团簇分子在基态和激发态能量 E_N^b 和 E_E^b 以及由于电子迁移而引起的静电相互作用能 E^s . 根据一维谐振子模型对形成激基缔合物时位能曲线中出现的能量低谷进行简化, 得出激基缔合物发射荧光光子的能量值, 进而计算对应的发射光波长, 从而对宽展而无精细结构特点的荧光谱发射机理进行了定量解释.

关键词: 荧光光谱, 激基缔合物, 电子迁移, 乙醇-水团簇

PACC: 7855, 3640

1. 引 言

近几十年来乙醇分子在不同相态下的分子结构特征, 特别是乙醇分子和水分子混合后通过氢键作用形成的新团簇分子结构是众多学者研究的热点^[1-6]. 对乙醇组成的分子团簇电子束偏转的研究表明分子团簇有环状的和闭合链的结构存在, 然而却对这种由氢键联结而成的多分子缠绕在一起的长链式证据有限. 虽然液态乙醇分子之间的缔合尚不能明确, 但 Sarkar 等^[7]通过对室温下液态乙醇的 X 射线衍射数据分析表明, 由于分子间氢键的连接, 液态乙醇中有单体分子、四聚物、五聚物和六聚物的分子团簇存在. 由于缺少对衍射数据的分析方法, 有关氢键连接而成的液体中的分子团簇结构, 尽管过去十年来对其结构排列的研究已经进行了许多努力, 但液态乙醇的团簇结构研究进展仍然非常缓慢. 当考虑醇类分子与水分子混合时, 这种结构之间的不确定性变得更加明显. 因为醇类分子均是典型的两性分子, 既含有疏水成分, 又含有亲水成分, 在水中溶解或分散的方式非常复杂. 醇类分子和水混合后

产生了复杂的宏观性能的改变, 已被公认为由于结构的改变所致. 首先有研究者对甲醇水溶液中的团簇结构进行了研究, 实验上利用 X 射线吸收光谱和选择发射光谱探测了分子中被占据和未被占据的电子态, 理论上采用密度泛函理论对链式、环式结构进行了最优化组合, 最终详细地阐述了水、甲醇以及水和甲醇的混合物的结构. 溶液中水和甲醇两种分子产生了新的有序结构, 其中水分子承担了桥梁的作用, 将甲醇分子链(液态的纯甲醇中的 6 个或 8 个分子形成的链)连接成环状结构, 这种甲醇和水分子间缔合形成的闭合链与其他分子团簇结构相比显得更加合理并得到了认可^[8,9]. 人们试图将甲醇的研究方法推广到室温下的液态乙醇. 但由于乙醇单体间不同的缔合现象的研究还比较少, 一定程度上也阻碍了乙醇团簇结构的研究进展^[10].

在前期工作中利用稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱技术发现乙醇水溶液中乙醇和水分子间发生团簇而形成了新的分子结构, 并对新团簇分子结合数进行了初步的研究^[11,12], 认为多个乙醇分子和水分子间通过氢键而桥连成链式结构, 但对其分子结构特点(平面特点等)正处于研究之中. 由于在进一

^{*} 江苏省科技厅基础科研项目(批准号: BK2007204)和江苏省教育厅科研项目(批准号: 07KJD140208)资助的课题.

[†] E-mail: liuying70@126.com

步的实验中发现其稳态光谱在远离激发光波长处出现强度明显的、无结构特点的宽展荧光光谱,通过分析发现该荧光峰具备激基缔合物^[13]荧光光谱的所有特点.分析认为处于激发态和基态的新团簇分子间形成了激基缔合物.由于形成激基缔合物的分子类型很少,只有满足具有环平面结构的链式分子且环平面靠近到临界距离时才可以形成,通过计算乙醇-水溶液中形成激基缔合物的临界距离^[14],从实验^[15]和理论计算上论证了乙醇-水团簇分子的可能类型为具有环平面结构的链式分子.本文对该宽展谱峰的发射机理进行了理论研究,其结果与实验和计算结果相符,因此能进一步明确乙醇-水分子团簇形成的新分子结构特点为具有环平面结构的链式分子.

2. 乙醇-水溶液荧光光谱特征

当采用较短波长的紫外光照射乙醇-水溶液时,

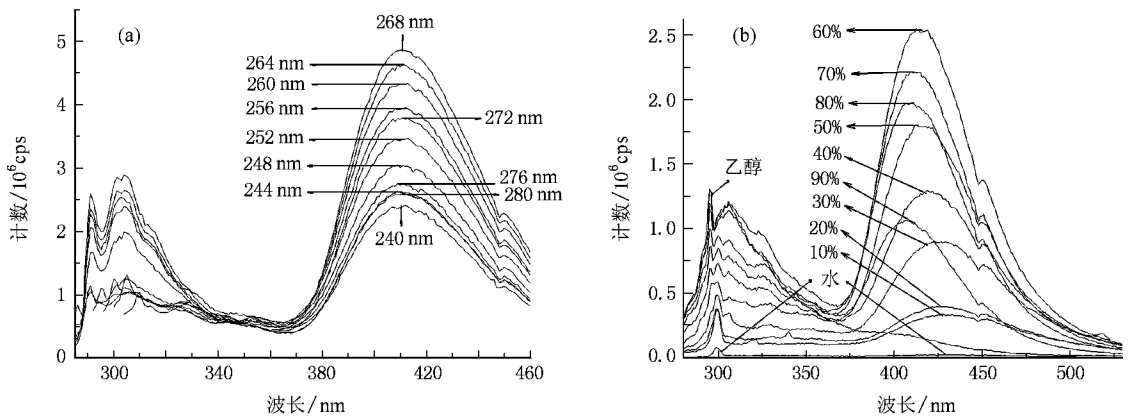


图1 乙醇-水溶液的荧光光谱图^[13] (a)乙醇-水溶液的体积百分比固定而激发光波长变化(240至280 nm)(b)激发光波长固定为268 nm,溶液体积百分比变化(10%至99.5%)

3. 基态分子和激发态分子碰撞形成激基缔合物的成因

具有特定空间结构的分子受光辐照时,处于基态的分子 M 和激发态的分子 M^* 靠近到一定距离时,两分子产生碰撞,从而形成激基缔合物 $^1(MM^*)$,其对应的能级结构也跟着发生改变,电子重新分配在组合轨道上.其结果是,激发态分子中,一个电子在最高占有轨道(HOMO),另一个在最低未占有轨道(LUMO).从能量上分析,有三个电子能量降低,只有一个电子能量升高,变化的净结果是激

其荧光光谱特点为:在较小的 Stokes-shift 处具有明显结构特点的锐峰,伴随着入射光波长和溶液浓度的变化,此峰的强度会出现猝灭,同时在大的 Stokes-shift 处出现宽展而无精细结构特点的展谱,如图1所示^[14].实验中我们改变激励光波长至270 nm左右时发现,锐峰的强度被猝灭,宽谱的强度达到最大值,其 Stokes 位移可达150 nm,谱宽为100 nm,宽谱的实验结果和随入射光波长以及溶液浓度的变化规律完全同激基缔合物的荧光发射特征.分析认为在乙醇-水溶液中由于氢键和水合作用,使得乙醇分子和水分子间发生团簇形成了长链式结构.该宽展谱带的形成与外部光能照射所引起的分子链构象的变化有关.在光照射下,因外部能量使分子链从较伸展的形态转变成较卷曲的形态^[16],从而在分子链中的非相邻生色团达到一定距离后,造成环平面靠近,进而形成了分子内激基缔合物,即处于基态的乙醇-水团簇分子和处于激发态的团簇分子间形成了激基缔合物.

基缔合物能量降低了,其位能比激发态分子 M^* 要低($M^* \rightarrow M, h\nu \leftrightarrow \lambda$),两分子碰撞形成激基缔合物的能级变化如图2^[17]所示.此时,处于最低未占有轨道的电子往基态轨道跃迁时($^1(MM^*) \rightarrow M, h\nu' \leftrightarrow \lambda'$)跃迁能量间隔变小,发射荧光光子的谱线出现明显的红移,即有 $\lambda' > \lambda$.

两个基态分子从接近到碰撞,由于占有轨道间的排斥作用,体系位能迅速升高,如图3^[18]中曲线($M + M$)所示.而形成激基缔合物的情况有所不同,当 M^* 与 M 接近至形成缔合物 $^1(MM^*)$,由于位能的降低,使得位能曲线中产生一低谷,其差值为 ΔH ,因此有可能形成较稳定的激基缔合物

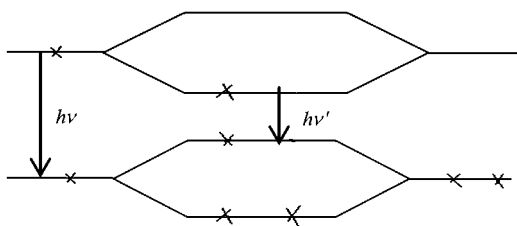


图 2 团簇分子形成激基缔合物的轨道能级变化图

$^1(MM^*)$ 其发射荧光光子的能量 $h\nu'$ 必然比分子激发态 M^* 发射的能量 $h\nu$ 要低, 因而引起谱线红移. 同时激基缔合物回到基态时, 是回到位能处于很高的状态, 稳定性要差得多, 不像一般基态那样, 能分清各精密的振动能级, 所以其发射光谱是一宽谱. 该激基缔合物的形成机理能很好地解释紫外光照射乙醇-水溶液时出现的宽展谱峰. 为了详细阐述该宽展谱峰的发射机理, 下面将从量子力学态函数的描述上给出理论解释.

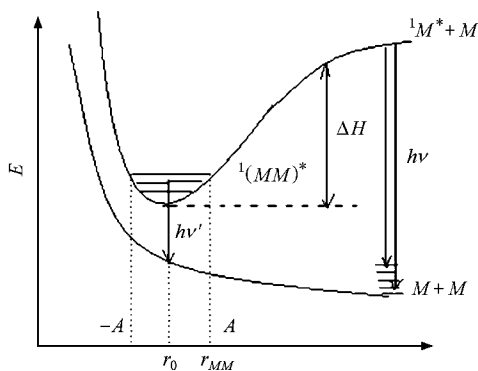


图 3 团簇分子形成激基缔合物的能量变化和跃迁图

4. 激基缔合物发射荧光的机理

经过对宽展谱的发射特征进行分析发现, 此时基态分子和激发态分子间参与形成“电荷迁移络合物”和发生了能量转移^[19], 其中激发态分子作为电子给予体 D (donor), 激基缔合物作为电子接受体 A (acceptor). 当形成“电荷迁移络合物”时供体的电子享用受体的电子轨道. 从图 4^[20]中可以明显地看出, 为了使电子能从 D 的一个最高占有轨道转移到 A 的最低未占有轨道上, 这二个轨道必须具有空间重叠, 才会出现最大的相互作用, 同时还要求两个分子距离必须非常靠近. 前一部分内容已经根据共振能量转移的理论计算出了能发生共振能量转移的临界

距离^[13].

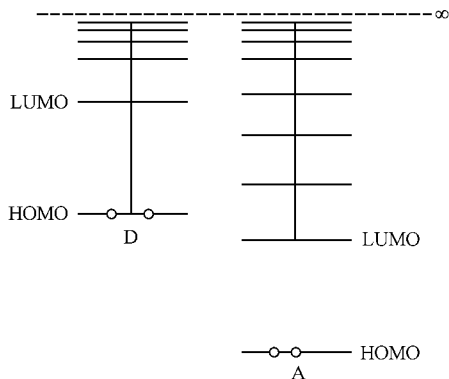


图 4 激发态分子和激基缔合物间电子轨道的空间重叠关系

首先利用 Mulliken^[19]理论对电荷迁移络合物进行量子力学处理. 假设电荷迁移络合物(D·A)的状态由 D 与 A 相互作用的非键态(D,A)和配键态(D⁺-A⁻)的线性组合而成. 用量子力学符号表示此组合过程如下:

$$\psi(D \cdot A) = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+ - A^-), \quad (1)$$

其中, 非键波函数 ψ_0 指 D 与 A 相互作用时, 只通过 van der Waals-London 等力相互作用; 而配键波函数 ψ_1 则描述给予体的一个电子完全转移给接受体. a 和 b 是组合系数, $a \gg b$, 故第二项在基态不能最大限度地形成络合物. 但如果吸收足够的能量, 则分子间发生一个电子迁移, 此时式中第二项占优势, 同时产生特殊的电子迁移谱而形成电荷迁移络合物. 由于形成激基缔合物时, 系统已经吸收了足够的能量, 电子产生跃迁至激发态. 此时只考虑式中的第二项即可. 而且处于受体的 LUMO 的电子只有一个, 即考虑最简单的体系:

$$\psi(D, A) = \psi_d; \quad \psi(D^+ - A^-) = \psi_a, \quad (2)$$

其中 ψ_d 是 D 的给予电子轨道(HOMO), ψ_a 是 A 的接受电子轨道(即 LUMO).

Flurry^[21]假定, D 与 A 作用生成电荷迁移络合物(D·A)的能量由两部分贡献: 一是形成分子键时, D, A 轨道相互作用能 E^b , 作为一级近似只考虑 D 的 HOMO(ψ_d)与 A 的 LUMO(ψ_a)的相互作用; 二是由于电子由 D 迁移至 A 而引起的静电相互作用能 E^s . 此时(D·A)的波函数 ψ 表示为

$$\psi = a\psi_d + b\psi_a. \quad (3)$$

进一步假定 ψ_d 和 ψ_a 正交归一, 运用变分法解与此式对应的 Schrödinger 方程, 便可得到(D·A)的基态和激发态能量 E_N^b 和 E_E^b , 以及相应的波函数 ψ_N

和 ψ_E . 为了求 E^s , 假定当电荷迁移络合物在平衡距离时, 若一个电子完全从给予体 D 迁移到接受体 A, 则其势能为 V . 按照 ψ_d 和 ψ_a 对总体波函数的贡献, (D, A) 在基态时, 有 b^2 个电子从 D 迁移至 A, 而在激发态时, 有 a^2 个电子迁移. 所以有

$$E_N^s = -b^2V, \quad E_E^s = -a^2V. \quad (4)$$

对应的能量关系在图 5 中给出, 其中 $h\nu_{CT}$ 为电荷迁移跃迁能. 此时形成的电荷迁移为光致类型, 即弱电荷迁移. 由于在基态时没有电子迁移, 在激发态时才有电子迁移, 故有 $E_N^s = 0, E_E^s = -a^2V$ 根据

$$E_E = E_e^b + E_E^s = E_E^b - a^2V, \quad (5)$$

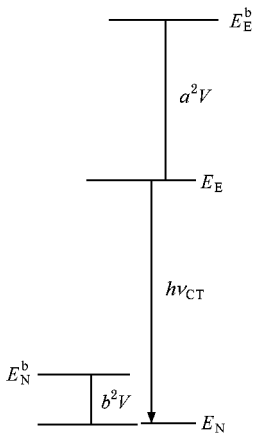


图 5 激基缔合物中电子迁移各能量之间的关系

利用 DFT 理论可以将团簇分子的激发态和基态能量分别计算出来, 即计算出 E_E^b, E_N^b . 根据 (MM^*) 的势能函数曲线, 由于形成激基缔合物时在临界距离处, 其位能曲线出现了一个差值为 ΔH 的低谷, 此时有 $\Delta H = a^2V$. 另外从图 3 中的位能曲线和跃迁能级图(图 5)可以看出, 处于激基缔合物的分子从激发态能级往基态能级跃迁时, 由于轨道间的相互作用, 对应位于 r_0 处由于 van der Waals-London 作用使得分子势能变大, 从而基态和激发态能级都升高, 为简单起见, 认为上下位能曲线中由于分子间 van der Waals-London 作用而使得分子势能的改变值相等. 而在图 3 位能曲线中出现 ΔH 差值的原因是由于形成激基缔合物时分子轨道的相互作用, 进而当达到临界距离时, 激发态分子和激基缔合物间形成了电子迁移络合物, 此时供体能量比激发态时改变了 $-a^2V$, 因此有 $\Delta H = a^2V$.

对应位能曲线中的 ΔH 低谷, 可以通过以下简化计算. 在平衡位置 r_0 附近 $r_0 \pm A$ 范围内作简谐近

似. 取 $V(r) = \frac{1}{2} m \tilde{\omega}^2 r^2$ 则有

$$V(r) = - \int_r^\infty \left(\frac{c_1}{r^s} - \frac{c_2}{r^t} \right) dr \\ = - \frac{c_1}{(s-1)r^{s-1}} + \frac{c_2}{(t-1)r^{t-1}}, \quad (6)$$

其中 c_1, c_2, s, t 都是试验测得的结果, 且 $s > t$.

Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{1}{2} m \tilde{\omega}^2 r^2 \varphi = E \varphi. \quad (7)$$

引入 $\alpha = \sqrt{\frac{m\tilde{\omega}}{\hbar}}$ $\xi = \alpha r$ 则(7)式对应的波函数为

$$\varphi_n = N_n H_n(\xi) e^{-1/2\xi^2}, \quad (8)$$

其中

$$N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n n!} \right)^{1/2}$$

能级为

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n \right) \hbar \tilde{\omega}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

其中

$$H_0 = 1, \\ H_1 = 2\xi, \\ H_2 = 4\xi^2 - 2, \\ H_3 = 8\xi^2 - 12\xi.$$

当

$$n = 0, \quad \varphi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-1/2\xi^2}, \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar \tilde{\omega},$$

$$n = 1, \quad \varphi_1 = \sqrt{\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}} 2\xi e^{-1/2\xi^2}, \quad E_1 = \frac{3}{2} \hbar \tilde{\omega}.$$

谐振子在 $(r_0 - A, r_0 + A)$ 区间内运动中能量守恒, 即

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 = \frac{1}{2} n \hbar \omega. \quad (9)$$

在区间端点处, 有

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

在 r_0 处的势能为

$$U(r_0) = \frac{1}{2} m \omega^2 r_0^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (10)$$

根据图 5 和能量转移关系公式(5)可以得到

$$h\nu_{CT} = E_E^b - \Delta H - E_N^b = E - E_N^b. \quad (11)$$

实验中分别获得了 420 nm 处发射峰的跃迁频率和能级间隔为 $\nu_{CT} = 7.20 \times 10^{14}$ Hz, $\Delta E = 2.97$ eV, 利用 DFT 理论计算团簇分子基态的能量为 $E_N^b = -7.61$ eV, 第一激发单态的能量为 $E_E^b = -0.85$ eV,

利用上式可以计算形成激基缔合物时的能量低谷差值和能量值为 $\Delta H = 3.78 \text{ eV}$, $E(r_0) = -4.64 \text{ eV}$.

进而可以计算出在形成激基缔合物的临界距离处,一个电荷完全由供体转移到受体时的迁移能量为 $E_E^s = -3.78 \text{ eV}$.

根据实验结果分析和能量转移理论可知,激发态单分子和激基缔合物间形成了电子迁移络合物并发生了能量转移.根据 Mulliken 理论对电子迁移络合物进行量子力学处理,得出了基态和激发态能量 E_N^b 和 E_E^b 以及由于电子迁移而引起的静电相互作用能 E^s .根据一维谐振子模型对形成激基缔合物时位能曲线中出现的低谷进行简化,可以得到激基缔合物发射的荧光光子能量值,从而可以定量地对宽而无精细结构特点的荧光光谱发射机理进行解释.

5. 结 论

由于乙醇和水分子间通过氢键相连而形成了新的团簇分子,其结构多为开放型的环式或链式结构,

特殊的分子结构使得溶液中长链式分子间环平面相互靠近,从而处于激发态的新团簇分子更易通过氢键或弹性的碳键相连形成激基缔合物,而向外发射荧光,光谱特征为宽展的、无精细结构特点的、明显红移于团簇分子发射的锐峰.发射宽展荧光谱的原因是处于激发态和基态的团簇分子形成激基缔合物时,对应的能级结构跟着发生改变,电子重新分配在组合轨道上,结果是激基缔合物能量降低,其位能比激发态分子 M^* 要低.根据实验结果分析和能量转移理论可知,此时处于激发态的团簇分子和激基缔合物间形成了电子迁移络合物并发生了能量转移.根据 Mulliken 理论对电子迁移络合物进行量子力学处理,并利用 DFT 计算出基态和激发态能量 E_N^b 和 E_E^b .当电子由激发态分子最低占有轨道迁移至激基缔合物的最高未占有轨道时,引起的静电相互作用能 E^s 可以通过形成激基缔合物时位能的改变来计算.根据一维谐振子模型对形成激基缔合物时位能曲线中出现的低谷进行简化,得出激基缔合物发射荧光光子的能量值,进而计算对应的发射光波长.

- [1] Criado A, Jimenez-Ruiz M, Cabrillo C, Bermejo F J, Fernández-Perea R, Trouw F R 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12082
- [2] Barbielline B, Shukla A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235101-1
- [3] Arencibia A, Taravillo M, Pérez F J, Núñez J, Baonza V G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 195504-1
- [4] Ramona S T, Rosseanne L S 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12569
- [5] Matic A, Masciovecchio C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 145502-1
- [6] Talon C, Ramos M A, Vieira S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 112201
- [7] Sarkar S, Joarder R N 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 5118
- [8] Liu K, Cruzan J D, Sankally R J 1996 *Science* **271** 929
- [9] Laaksonen A, Kusalik P G, Svishchev I M 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 5910
- [10] Graeme J A, Jonathan A G 2006 *Phys. Rev. E* **73** 021504-1
- [11] Liu Y, Luo X S, Shen Z H, Lu J, Ni X W 2006 *Opt. Rev.* **13** 303
- [12] Liu Y, Peng C D, Lan X F, Luo X S, Shen Z H, Lu J, Ni X W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5455 (in Chinese)[刘莹、彭长德、兰秀凤、骆晓森、沈中华、陆建、倪晓武 2005 物理学报 **54** 5455]
- [13] Wei F X, Cao J, Zhang X B, Liu X, Jiang X Y, Zhang Z L, Zhu W Q, Xu S H 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2008 (in Chinese)[委福祥、曹进、张晓波、刘向、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 2008]
- [14] Liu Y, Song C Y, Li R Q, Ni X W, Lu J 2007 *Chin. Phys.* **16** 1300
- [15] Liu Y, Shao H, Ni X W, Lu J 2008 *Chin. Opt. Lett.* **6** 154
- [16] Zhang L M, Zhang Y P 1990 *Chinese Science B* **4** 337 (in Chinese)[章立民、张月平 1990 中国科学 **B** **4** 337]
- [17] The centre of analysis and test of Sichuan University 2001 *Analytical Chemistry* (Beijing: Science Press) p229 (in Chinese)[四川大学分析测试中心 2001 分析化学(北京:科学出版社)第 229 页]
- [18] Li Q G, Wang H M, Li A Z 1992 *Molecular Biophysics* (Beijing: High Education Press)(in Chinese)[李庆国、汪和睦、李安之 1992 分子生物物理学(北京:高教出版社)]
- [19] Mulliken R S 1969 *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume* (New York: John Wiley)
- [20] Liu C Q 1990 *Quantum Biology and Its Application* (Beijing: High Education Press) p.81 (in Chinese)[刘次全 1990 量子生物学及其应用(高等教育出版社)第 81 页]
- [21] Flurry R L 1965 *J. Phys. Chem.* **69** 1927

The fluorescence spectral characteristics and the emission mechanism of ethanol excimer in water solution *

Liu Ying^{1)†} Ni Xiao-Wu¹⁾²⁾

1) *College of Physics & Electronic Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China*

2) *Science School of Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China*

(Received 11 July 2008 ; revised manuscript received 7 August 2008)

Abstract

The fluorescence spectra of ethanol-water solution excited by UV-light have been studied, in which there is a broad and featureless fluorescence spectrum with the peak at 410 nm. It is considered that when the clustered molecules with a special long chain structure approach each other, the excimer is formed between the excited state and ground state cluster monomers, which can emit fluorescence. According to the experimental result and the energy transfer theory, we know that an electron transfer complex is formed by the excimer and the cluster monomer in the excited state. Based on Mulliken theory and the quantum mechanics theory, the energy of ground state E_N^b and excited state E_E^b , as well as the electrostatic interaction energy E^s which is caused by electron migration from donor to acceptor, have been calculated, respectively. Based on the theory of one-dimensional harmonic vibrator model, the energy valley in the potential energy curve when the excimer is formed has been simplified. Thus the potential energy function and the energy value of the excimer formed by the clusters in the critical distance can be calculated, and then the electron migration electrostatic interaction energy can be gotten too. Accordingly the fluorescence emission mechanism of the broad and featureless fluorescence peak has been explained theoretically.

Keywords : fluorescence spectrum, energy transfer, excimer, ethanol-water cluster

PACC : 7855, 3640

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province(Grant No. BK2007204)and Jiangsu Province Educational Committee(Grant No. 07KJD140208).

† E-mail :liuying70@126.com