

质子转移对有机分子荧光性质的调控机理*

张童舒 李宗良 赵珂†

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2025年11月17日收到; 2025年12月26日收到修改稿)

激发态质子转移是一种重要的光物理过程, 在荧光探针和有机发光材料等领域具有广泛应用. 为了揭示质子转移对荧光性质的调控机理, 采用密度泛函理论和含时密度泛函理论方法, 基于连续介质模型, 研究了溶剂中 FZ ((E)-3-(4-(二苯氨基) 苯基)-1-(2-羟基萘-1-基) 丙-2-烯-1-酮) 分子的基态和激发态结构及质子转移势能曲线. 并且基于超分子模型, 系统探究了乙醇与 FZ 超分子体系的质子转移过程. 势能曲线表明, FZ 分子在各种溶剂中均可发生质子转移过程. 溶剂极性越强, 质子转移能垒越低. 因此, 低极性溶剂中质子转移可以产生双荧光现象, 强极性溶剂中可观测到较强的长波发射. 不同的超分子体系质子转移过程明显不同. 由于质子转移后能量升高, 超分子体系 FZ-OH1 不能发生质子转移, 呈现短波发射. 体系 FZ-OH2 可以几乎无垒地发生质子转移, 产生较强的长波发射. 体系 FZ-OH3 则可以发生分步双质子转移, 导致荧光猝灭. 电子-空穴分析表明, 荧光猝灭缘于扭曲电荷转移过程. 本研究为理解质子转移机理及其应用提供了重要理论依据.

关键词: 激发态分子内质子转移, 激发态双质子转移, 荧光, 溶剂**DOI:** 10.7498/aps.75.20251564**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251564

1 引言

激发态分子内质子转移 (excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 是一种重要的光物理过程. 在光激发下, ESIPT 分子吸收能量到激发态, 然后, 在极短的时间 (<1 ps) 内通过质子转移, 实现激发态的结构变化. 由于电子结构发生了巨大改变, 因此, 能够产生大斯托克斯位移和分离良好的双发射荧光, 可以有效降低背景干扰, 避免自吸收和内滤效应^[1-4]. 目前, 具有 ESIPT 特性的分子已被广泛应用于荧光探针、分子开关和白光发光材料等领域^[4-6].

ESIPT 分子由于含有质子给体和受体, 因而对环境 (比如溶剂) 非常敏感^[1]. 已有的研究表明, 溶剂对 ESIPT 分子的荧光性质有重要影响^[7-13]. 不同极性溶剂会产生不同的电子结构, 从而影响分

子吸收和发射性质. 更重要的是, 溶剂与溶质分子之间有可能形成复杂的分子间相互作用, 显著改变基态和激发态势能面结构, 从而影响质子转移过程. 近年来, ESIPT 分子荧光性质的机理研究逐渐成为热点. Liang 等^[7] 理论研究了两个有机分子的质子转移过程和光谱特性, 结果发现, 随着溶剂极性增强, 质子转移能垒逐渐增高, 分子间相互作用有利于促进质子转移过程. Zhou 等^[8] 实验和理论研究发现质子转移能垒与溶剂极性相关. 分子与甲醇之间存在两种类型的氢键作用, 一种氢键可以促进质子转移过程, 产生蓝光发射, 另一种氢键则抑制质子转移过程, 产生近紫外发射, 从而可观测到双荧光实验现象. Jiang 等^[9] 理论研究了溶剂和分子间作用对质子转移和荧光性质的影响, 结果表明, 极性质子溶剂和增强共轭效应可以降低质子转移势垒, 使得分子在甲醇和甲苯中具有不同的稳定构型. 在此基础上, 研究发现了荧光猝灭的原因.

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474286) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2020MA078) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoke@sdmn.edu.cn

因此,为了揭示 ESIPT 分子荧光性质的微观机理,需要理论研究激发态质子转移过程,探求溶剂极性和分子间相互作用对质子转移的影响.

最近, Yang 等^[14] 基于 ESIPT 机理,设计合成了荧光探针分子 (E)-3-(4-(二苯胺基)苯基)-1-(2-羟基萘-1-基)丙-2-烯-1-酮 ((E)-3-(4-(diphenylamino)phenyl)-1-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)prop-2-en-1-one, FZ), 如图 1 所示. 实验发现, FZ 分子荧光光谱在不同溶剂中表现出显著的变化. 在低极性溶剂中,可观测到典型的双发射光谱,在高极性非质子溶剂中,主要表现为较强的长波发射 (578 nm),而在高极性质子溶剂乙醇中,呈现较弱的短波发射 (490 nm). 为了揭示 FZ 分子质子转移对其荧光性质的调控机理,本文系统地研究了 FZ 分子在不同溶剂中的质子转移势能曲线,特别是,在乙醇溶剂中,考虑了 4 种分子间相互作用,并探究了分子间相互作用对质子转移的影响. 在此基础上,计算了吸收和发射光谱,成功地解释了实验现象. 本研究有助于理解和预测溶剂中 ESIPT 分子的荧光特性,对设计和开发有机功能分子材料具有理论指导意义.

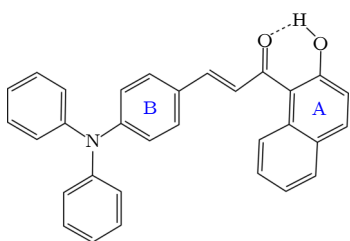


图 1 FZ 分子结构式

Fig. 1. Molecular structure of FZ.

2 计算方法

利用密度泛函理论,在 Gaussian16 程序^[15] 中,选取 CAM-B3LYP-D3 泛函和 6-311+G(d, p) 基组对溶剂中 FZ 分子基态 (S_0) 结构进行了优化. 在相同泛函水平上,利用含时密度泛函理论,选取 6-31+G(d, p) 基组优化了第一激发态 (S_1) 结构. 由于研究体系存在分子内氢键,因此,计算中需要进行色散校正. 我们采用的是最流行的 D3 色散校正方法^[16],关键词为 EM = GD3. CAM-B3LYP-D3 泛函是一种长程校正泛函,能较好地描述长程电子相关效应,在计算激发态结构和能量时通常比较准确. 而且,相比其他长程校正泛函,如 wB97XD 和

LC-BLYP, CAM-B3LYP-D3 计算的跃迁能更接近实验值,因此,选用 CAM-B3LYP-D3 泛函. 考虑到激发态计算时间成本较高,激发态结构优化选用了 6-31+G(d, p) 基组. 经测试,在同一泛函下,6-31+G(d, p) 和 6-311+G(d, p) 基组计算的激发态结构和跃迁能相差很小,对结果分析没有影响. 计算中,溶剂模型采用自洽反应场理论中的极化连续介质模型^[17,18],该模型可以很好地描述溶剂极性对分子结构和性质的影响. 通过振动频率计算,验证了所有优化结构均为稳定构型,能量处于极小值,即没有虚频. 基于优化的结构,利用 MultiWfn 程序^[19],获得了 S_0 和 S_1 态分子内氢键的键临界点电子密度和氢键能^[20],并绘制了相互作用区域指示 (interaction region indicator, IRI) 函数散点图^[21]. 在 6-31+G(d, p) 基组水平上,分别采用 CAM-B3LYP-D3 和 PBE0-D3 泛函,计算了分子在不同溶剂中的吸收光谱. 两种泛函计算的吸收谱相对趋势完全一致,其中, PBE0-D3 泛函计算的吸收谱更接近实验值. 采用 CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) 方法,以步长 0.05 Å 逐步延长 FZ 分子羟基的 O—H 距离,对不同溶剂中 FZ 分子的 S_0 和 S_1 态质子转移过程进行了柔性扫描,即扫描中的结构均做了约束性优化,获得了相应的势能曲线,计算的关键词为 OPT = Modred. 在乙醇溶剂中, FZ 与乙醇分子间可能形成氢键,因此,利用超分子模型,构建了 4 种具有不同氢键类型的 FZ 与乙醇超分子体系 (FZ-OH1—FZ-OH4),且采用 CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) 方法,对 FZ-OH1, FZ-OH2 和 FZ-OH3 体系 S_1 态质子转移势能曲线进行了柔性扫描. 同时,在相同泛函水平上,我们采用 6-311+G(d, p) 基组对 FZ-OH2 体系的 ESIPT 势能曲线进行柔性扫描,并与 6-31+G(d, p) 基组的结果进行比较. 在超分子体系 FZ-OH3 中,可能存在分子间双质子转移过程. 通过对两种分步转移和同时转移势能曲线的柔性扫描,确定了 S_1 态双质子转移次序. 双质子同时转移的势能曲线由同时固定两个 O—H 距离进行的 S_1 态约束性优化得到,计算关键词为 OPT = (Modred, GIC). 对双质子转移中优化的过渡态,还采用内禀反应坐标 (intrinsic reaction coordinate, IRC) 方法进行验证,计算关键词为 IRC = (LQA, Calcfc, Maxpoint = 10, Stepsize = 15). 为了判断质子转移过程能否发生,需要准确比较烯醇式和酮式构型的能量. 因此,我

们在 CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) 水平上优化了 FZ-OH1, FZ-OH2 和 FZ-OH3 超分子体系 S_1 态的烯醇式、质子转移过渡态和酮式结构, 同时, 获得了相应的跃迁能. 此外, 基于优化结构, 计算了分子前沿轨道和自然布居分析电荷 (natural population analysis, NPA). 空穴-电子分布由 MultiWfn 程序和 VMD 程序 [22] 分析, 分子球棍结构图由 VESTA 程序 [23] 绘制.

3 结果与讨论

3.1 分子结构和吸收光谱

首先优化了 S_0 态 FZ 分子质子转移前的烯醇式和转移后的酮式结构, 选取甲苯、二氯甲烷、乙醇和二甲基亚砜 4 种溶剂, 相应的介电常数分别为 2.38, 9.1, 24.5 和 48.9, 溶剂极性逐渐增强. 结果显示, 所有溶剂中, 烯醇式构型的能量均比酮式构型能量低, 说明基态 FZ 分子在溶液中均以烯醇式构型存在. 然后, 优化 S_1 态的烯醇式结构, 在 S_0 和 S_1 态烯醇式结构中, 与氢键相关的键长和键角如表 1 所示. 已有研究表明, 分子的平面性对光学性质有重要影响 [24,25], 因此, 表 1 中也列出了 FZ 分子两个苯环 A 环和 B 环间的二面角 θ (A&B). 可以看到, 在 4 种溶剂中, 从 S_0 态到 S_1 态, 氢键

O...H 键长明显减小, 同时, O—H 键长则稍有增大. 例如, 甲苯溶剂中, O...H 键长从 1.652 Å 降至 1.469 Å, O—H 键长从 0.989 Å 增至 1.035 Å. 与 S_0 态相比, S_1 态的键角 δ (O...H—O) 更大一些, 原子更接近线形排列. 键长和键角的变化表明, 氢键强度在 S_1 态时有所增强, 有利于发生 ESIPT. S_1 态的二面角 θ (A&B) 均比 S_0 态稍大一些, 说明激发态下分子主体结构更平面.

为了进一步探究氢键强度的变化, 在优化结构的基础上, 计算了 S_0 和 S_1 态氢键 O...H 的键临界点电子密度 ρ 和氢键能 E_{HB} , 如表 2 所示. 键临界点是成键的两原子核之间电子密度梯度为 0 的点. 结果显示, 从 S_0 到 S_1 态, ρ 显著增大, S_1 态下, ρ 均大于 0.08 a.u.. 根据 ρ 与 E_{HB} 的关系 [20]:

$$E_{\text{HB}} \approx -223.08 \times \rho + 0.7423, \quad (1)$$

可以计算出 E_{HB} . 可以发现, S_1 态的 E_{HB} 值比 S_0 态低得多 (即更负), 而且随着溶剂极性的增强, E_{HB} 值逐渐降低. 在二甲基亚砜溶剂中, E_{HB} 值最低, 为 -18.8 kcal/mol. 由此可见, 从 S_0 态到 S_1 态, 氢键 O...H 由中等强度氢键 ($2.5 \text{ kcal/mol} < |E_{\text{HB}}| < 15 \text{ kcal/mol}$) 转变为强氢键 ($|E_{\text{HB}}| > 15 \text{ kcal/mol}$) [20], 强度显著增强. 而且, 随着溶剂极性增大, 氢键逐渐增强, 预示着溶剂极性越强, 越有利于发生 ESIPT 过程, 该结果与结构参数分析结论一致.

表 1 不同溶剂中 FZ 分子 S_0 和 S_1 态结构的相关键长、键角和二面角, S_0 和 S_1 态结构分别由 CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) 和 CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) 方法优化

Table 1. The related bond length, bond angle and dihedral angle of the FZ molecule in different solvents for both S_0 and S_1 states, the geometries of S_0 and S_1 states are optimized by the CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) method and CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) method respectively.

	甲苯		二氯甲烷		乙醇		二甲基亚砜	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
O...H/Å	1.652	1.469	1.648	1.460	1.647	1.455	1.646	1.454
O—H/Å	0.989	1.035	0.989	1.037	0.989	1.038	0.989	1.038
δ (O...H—O)/(°)	145.96	153.77	146.30	154.48	146.40	154.73	146.43	154.80
θ (A&B)/(°)	146.16	149.16	146.09	149.49	146.24	149.76	146.30	149.85

表 2 各种溶剂中 FZ 分子 S_0 和 S_1 态氢键的键临界点电子密度 ρ 和氢键能 E_{HB}

Table 2. Electron density ρ at the bond critical point and hydrogen-bond binding energy E_{HB} for the hydrogen bonds of the FZ molecule in different solvents for both S_0 and S_1 states.

O...H	S_0		S_1		S_1-S_0	
	ρ /a.u.	$E_{\text{HB}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	ρ /a.u.	$E_{\text{HB}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta\rho$ /a.u.	$\Delta E_{\text{HB}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
甲苯	0.0533	-11.148	0.0840	-17.996	0.0307	-6.848
二氯甲烷	0.0539	-11.282	0.0863	-18.510	0.0324	-7.228
乙醇	0.0541	-11.326	0.0873	-18.733	0.0332	-7.407
二甲基亚砜	0.0541	-11.326	0.0876	-18.800	0.0335	-7.474

为了直观地显示氢键强度变化, 利用优化的结构, 绘制了二氯甲烷中 S_0 和 S_1 态的 IRI 散点图, 如图 2 所示. IRI 散点图可以直观地显示分子中各种类型的相互作用. IRI 函数定义为^[21]

$$\text{IRI}(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{[\rho(r)]^a}, \quad (2)$$

其中, $\rho(r)$ 为电子密度, a 为经验参数, 取值为 1.1. 在分析中, 通过 $\text{sign}(\lambda_2(r))\rho(r)$ 函数对 IRI 着色, 根据颜色来区分不同区域的作用强度和作用类型. $\rho(r)$ 反映作用强度, 电子密度海森矩阵的第二大本征值 $\lambda_2(r)$ 的符号 $\text{sign}(\lambda_2(r))$ 显示作用类型. 当 $\lambda_2(r)$ 小于零时, 相互作用表现为吸引力, 而当 $\lambda_2(r)$ 大于零时, 相互作用表现为排斥力. 图 2 中, 右侧色彩刻度条对应了 IRI 着色方式, 绿色对应的 $\rho(r)$ 约为 0, 是极弱的相互作用区域, 红色对应的相互作用为排斥力. 如果颜色偏蓝, 说明存在显著的吸引作用, 如一般强度的氢键, 完全蓝色对应很强的氢键或化学键, 通常 $\rho(r)$ 大于 0.04 a.u.. 图 2 中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 在 $-0.05 \sim -0.10$ a.u. 范围内出现了蓝色尖峰, 意味着存在较强氢键作用. 尖峰对应的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 越负, ρ 越大, 氢键越强. 在 S_0 态时, 蓝色尖峰对应的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 约为 -0.055 a.u., 而在 S_1 态时, 尖峰对应于 -0.087 a.u., 说明氢键在激发

态下明显增强, 与计算的 E_{HB} 结果一致.

乙醇溶剂中, FZ 分子与乙醇分子间可能形成氢键, 需要采用超分子模型描述溶剂效应. 考虑了 4 种超分子体系, 如图 3 所示, 图中均为优化的基态结构. 在 FZ-OH1 和 FZ-OH2 体系中, 乙醇分子中的 H 原子分别与 FZ 分子中不同的 O 原子形成氢键. 有趣的是, 乙醇分子中的 O 原子和 H 原子有可能同时与 FZ 分子形成氢键, 从而形成两个分子间氢键, 如 FZ-OH3 体系所示. 在 FZ-OH4 体系中, 氢键形成于乙醇分子的 O 原子和 FZ 分子的 H 原子之间. 优化结构显示, FZ-OH1 和 FZ-OH2 体系主体结构平面性较好, 二面角 $\theta(\text{A}\&\text{B})$ 分别为 144° 和 147° , 然而, FZ-OH3 和 FZ-OH4 体系的主体结构较扭曲, 二面角 $\theta(\text{A}\&\text{B})$ 分别为 117° 和 113° . 4 种结构中, FZ-OH1 体系的能量最低, 相对 FZ-OH1, FZ-OH2, FZ-OH3 和 FZ-OH4 的能量分别高 2.04, 2.33 和 4.19 kcal/mol. 可见, 4 种氢键体系的能量相差不大, 在热运动下各种体系均有可能存在.

计算的 FZ 分子在不同溶剂中的吸收光谱如图 4(a) 所示. 结果显示, 在二氯甲烷中, 吸收峰位于 475 nm, 吸收能约为 2.61 eV, 接近实验值 2.76 eV (450 nm). 计算的乙醇溶剂中的吸收谱与

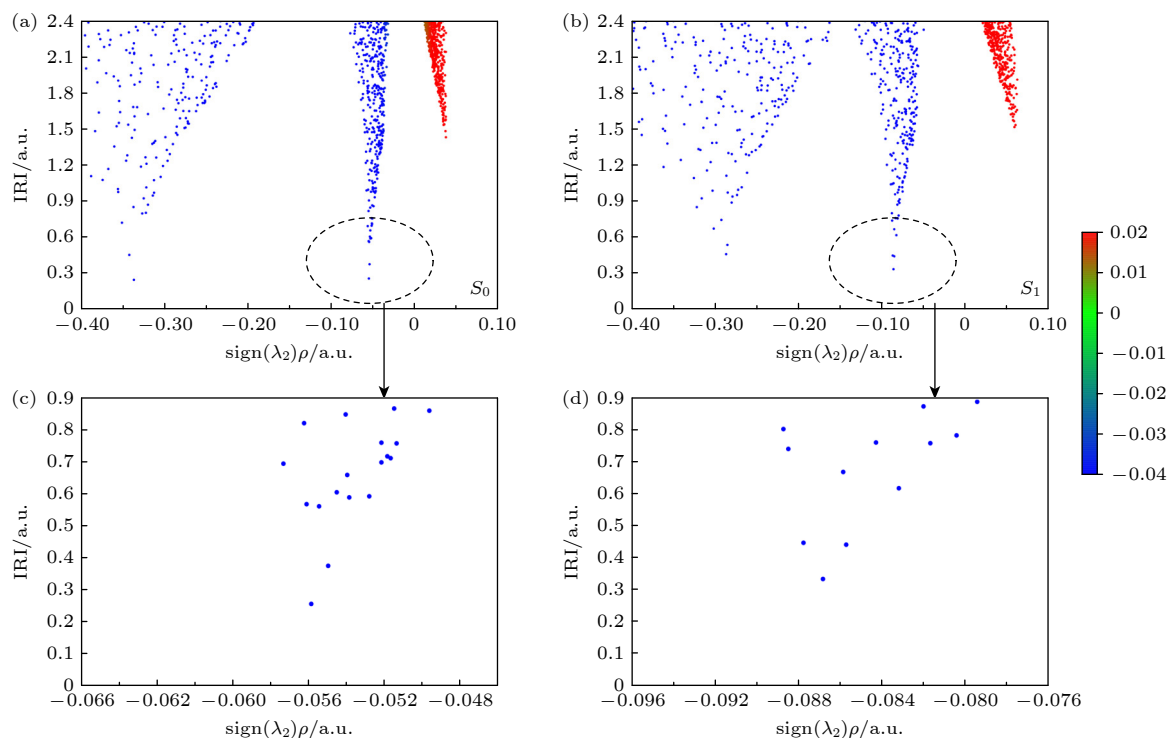


图 2 二氯甲烷溶剂中, FZ 分子的 IRI 图 (a) S_0 态; (b) S_1 态

Fig. 2. IRI plot of the FZ molecule in CH_2Cl_2 solvent: (a) S_0 state; (b) S_1 state.

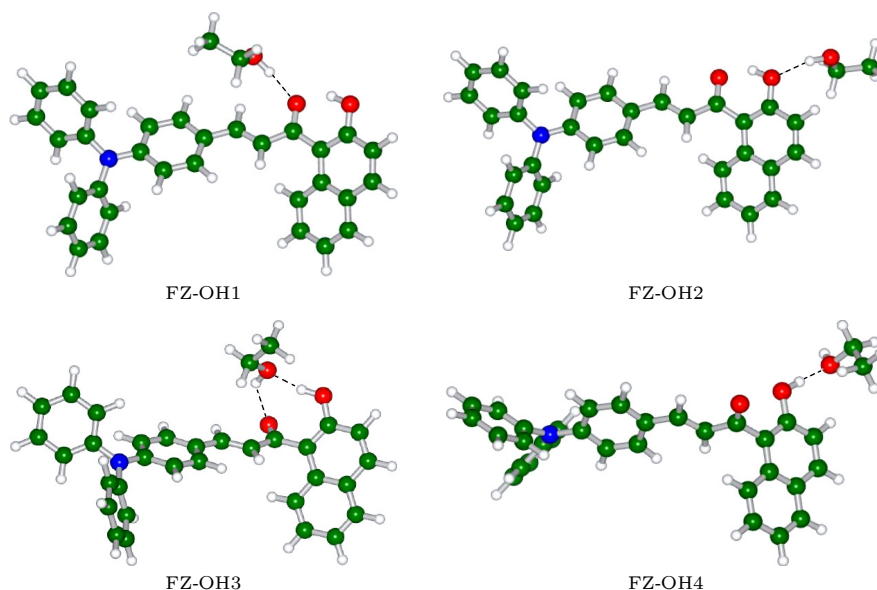


图 3 FZ 分子与乙醇分子形成的超分子体系, 结构由 CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) 方法优化

Fig. 3. Supermolecular systems formed between FZ and C_2H_5OH molecules, the geometries are optimized by the CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) method.

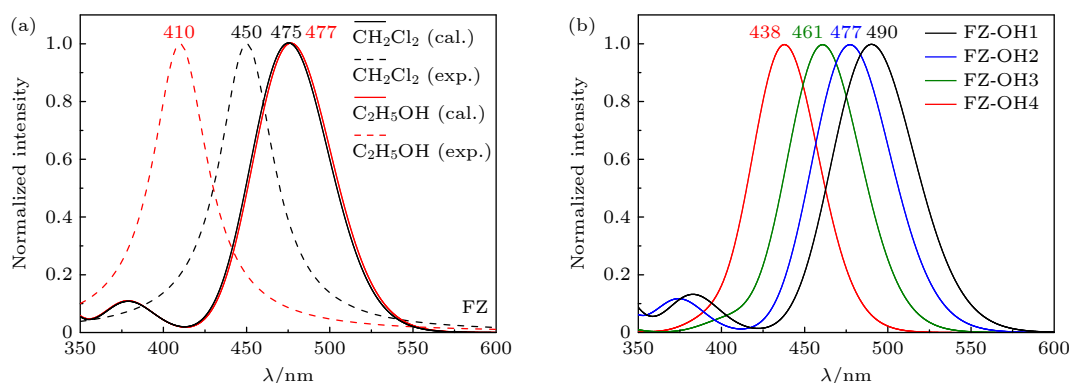


图 4 (a) 二氯甲烷和乙醇溶剂中, 采用 PBE0-D3/6-31+G(d, p) 方法计算的 FZ 分子的吸收谱; (b) 乙醇溶剂中, 采用 PBE0-D3/6-31+G(d, p) 方法计算的 4 种超分子体系的吸收谱

Fig. 4. (a) Absorption spectra of the FZ molecule in CH_2Cl_2 and C_2H_5OH solvents calculated by the PBE0-D3/6-31+G(d, p) method; (b) absorption spectra of the four supermolecular systems in C_2H_5OH solvent calculated by the PBE0-D3/6-31+G(d, p) method.

二氯甲烷中的吸收谱非常接近, 然而, 实验发现, 乙醇中的吸收谱相对二氯甲烷有较大蓝移^[14]. 为了解释实验现象, 计算了 4 种超分子体系在乙醇溶剂中的吸收光谱, 如图 4(b) 所示. 可以看到这些超分子体系吸收波长有显著差别. FZ-OH1 和 FZ-OH2 的吸收峰分别位于 490 nm 和 477 nm, 相对二氯甲烷中的吸收峰 475 nm 略有红移, 而 FZ-OH3 和 FZ-OH4 的吸收峰分别位于 461 nm 和 438 nm, 相对二氯甲烷发生了一定程度的蓝移. 通过仔细分析发现, 分子间氢键的形成改变了 FZ 分子主体结构的平面性. 在 FZ-OH3 和 FZ-OH4 体系中, FZ 分子主体平面性显著降低, 从而导致吸收波长出现蓝

移. 此外, 分子间氢键的存在还会改变 FZ 分子的电子结构 (如偶极距), 从而对吸收波长产生一定的影响, 因此, 实验中乙醇溶剂下吸收谱的较大蓝移是由分子间氢键引起的.

3.2 质子转移过程

分子结构显示, 相对基态, 激发态的氢键强度显著增强, 有利于发生 ESIPT 过程. 为了进一步确认 ESIPT 过程能否发生, 探寻溶剂极性对 ESIPT 过程的影响, 对 FZ 分子在不同溶剂中 S_0 态和 S_1 态的质子转移势能曲线进行了柔性扫描, 如图 5 所示. 在 S_0 态下, 随着 O—H 距离的增大,

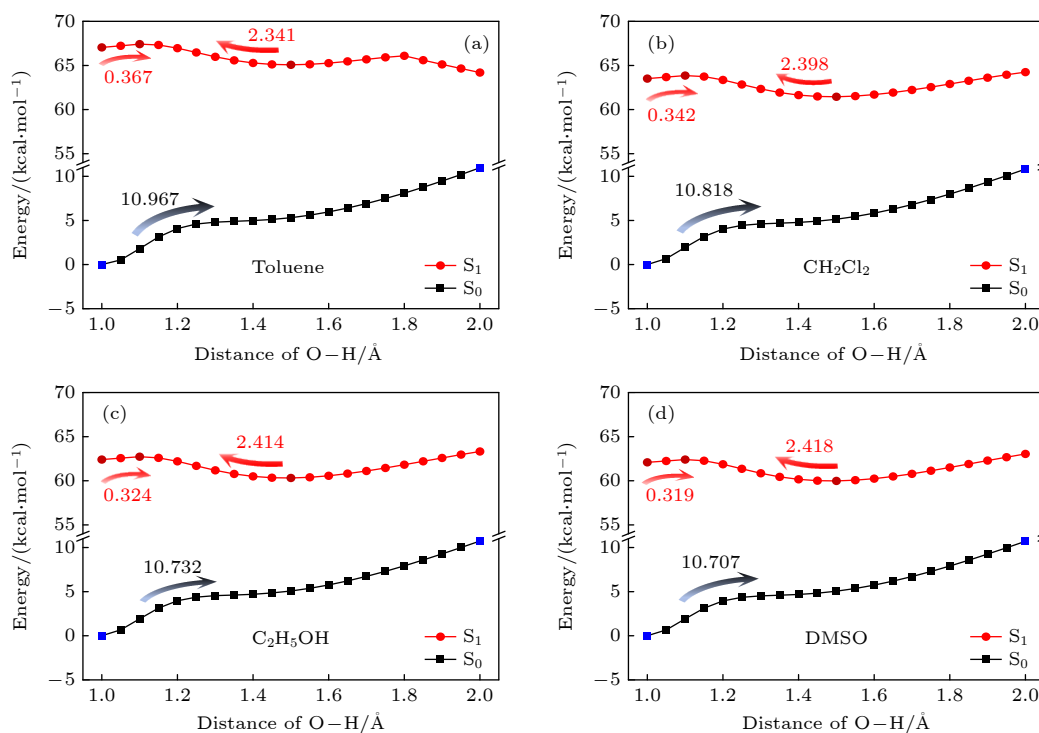


图5 不同溶剂中,采用CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d,p)方法计算的FZ分子 S_0 和 S_1 态质子转移过程柔性扫描势能曲线 (a)在甲苯中;(b)在二氯甲烷中;(c)在乙醇中;(d)在二甲基亚砜中

Fig. 5. Relaxed scan of potential energy curves for the proton transfer process of the FZ molecule in different solvents for both S_0 and S_1 states calculated by the CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d,p) method: (a) In toluene; (b) in CH_2Cl_2 ; (c) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (d) in DMSO.

4种溶剂中的质子转移过程均需要克服较高(>5 kcal/mol)的能垒,而且质子转移后,能量较转移前明显升高,可以几乎无能垒地回到转移前构型,因此, S_0 态几乎不可能发生质子转移.然而,在 S_1 态下,质子转移能垒非常小,均在0.4 kcal/mol以下,说明分子极有可能发生激发态质子转移.可以看到,质子转移后,均存在稳定结构酮(keto, K^*)式构型, K^* 的能量均比转移前的烯醇(enol, E^*)式构型的能量低,说明在 S_1 态时, K^* 更稳定.同时,注意到质子反向转移也具有较小的能垒(约2.4 kcal/mol),说明分子有可能在 E^* 和 K^* 构型间相互转换.比较不同溶剂中的扫描曲线,可以发现,随着溶剂极性的增强,质子转移能垒逐渐减低,逆向转移能垒逐渐增大.因此,溶剂极性对质子转移过程的能垒产生了一定的影响,溶剂极性越强,越有利于发生ESIPT.这是因为溶剂极性越强,FZ分子激发态氢键能 E_{HB} 越强. Jiang等^[9]曾理论研究了两种溶剂甲苯和甲醇中硼二吡咯亚甲基衍生物的质子转移过程,结果表明,与甲苯溶剂相比,甲醇溶剂中的质子转移能垒更低,同时,逆向转移能垒更高.也就是说,在极性较强的溶剂中,ESIPT

更容易发生.

在乙醇溶剂中,FZ与乙醇分子间相互作用对ESIPT过程是否会产生影响?不同的分子间氢键对质子转移的影响有何不同?对于FZ-OH1和FZ-OH2体系,虽然FZ与乙醇分子间存在氢键,但是分子内氢键($\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$)仍然存在,所以有可能发生ESIPT过程.然而,对于FZ-OH3体系,分子间两个氢键导致FZ分子发生扭转,分子主体平面性降低,破坏了分子内氢键,从而很难发生分子内质子转移.但是,有趣的是,由于存在两个分子间氢键,两个质子有可能在分子间发生转移,即发生激发态双质子转移(excited-state double protons transfer, ESDPT).为了探究FZ-OH1和FZ-OH2的ESIPT过程和FZ-OH3的ESDPT过程,我们分别对这些激发态动力学过程进行势能面柔性扫描.FZ-OH1和FZ-OH2体系在乙醇溶剂中的势能曲线如图6(a)所示.相对乙醇溶剂中的FZ分子,FZ-OH1的ESIPT能垒有所增加,从0.324 kcal/mol增至1.11 kcal/mol,说明该体系中的分子间氢键对ESIPT有阻碍作用.我们惊奇地发现,与FZ分子不同,FZ-OH1质子转移后 K^* 构型的能量

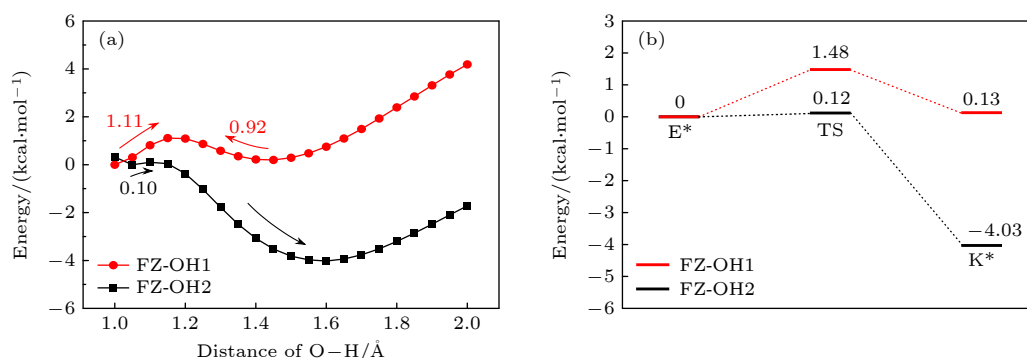


图 6 (a) 乙醇溶剂中, 分别采用 CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) 和 CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) 方法计算的 FZ-OH1 和 FZ-OH2 体系 ES IPT 过程柔性扫描势能曲线; (b) 乙醇溶剂中, 采用 CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) 方法计算的 FZ-OH1 和 FZ-OH2 体系 E*, K* 和 TS 构型相对能量图

Fig. 6. (a) Relaxed scan of potential energy curves for the ES IPT process of the FZ-OH1 and FZ-OH2 systems in C₂H₅OH solvents calculated by the CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) method and the CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) method respectively; (b) relative energies of the E*, K* and TS forms of the FZ-OH1 and FZ-OH2 systems in C₂H₅OH solvent calculated by the CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) method.

比转移前 E* 构型能量稍微高一些, 说明 E* 构型更稳定, 质子转移后, 很可能会发生逆向转移, 回到 E* 构型. 因此, 可以预测 FZ-OH1 体系 S₁ 态下极有可能主要以 E* 构型存在. 而对于 FZ-OH2 体系, 情况截然相反, 质子可以越过极小的能垒 (0.10 kcal/mol) 到达更稳定的 K* 构型. 因此, FZ-OH2 分子间氢键使 ES IPT 过程更容易发生, 质子几乎可以无垒地发生转移. 图 6 中 FZ-OH2 的势能曲线是采用 6-311+G(d, p) 基组计算的, 而采用 6-31+G(d, p) 基组扫描的势能曲线显示, 质子可以直接无垒地发生转移. 除了有无能垒的差别, 两种基组扫描的势能曲线非常接近, 均说明 FZ-OH2 极易发生 ES IPT. 为了进一步确认各构型的能量关系, 优化了 E*, K* 和质子转移过渡态 (transition state, TS) 结构, 相对能量值如图 6(b) 所示. FZ-OH1 的 K* 能量高于 E*, 而 FZ-OH2 的 K* 能量比 E* 低得多. 在 6-311+G(d, p) 基组下, 两体系均存在 TS 结构, 在优化的 TS 结构中, 质子介于 FZ 的两个 O 原子之间, 唯一的虚频显示质子沿着 FZ 分子的两个 O 原子连线方向振动. 因此, FZ-OH1 体系中的分子间氢键阻碍了 ES IPT 过程, 而 FZ-OH2 体系中的分子间氢键则有利于 ES IPT. 本文结论与 Zhou 等^[8] 的研究结果一致. Zhou 等^[8] 曾实验和理论研究了甲醇溶剂中水杨酸甲酯分子的 ES IPT 过程, 发现水杨酸甲酯分子与甲醇分子间存在两种氢键结构, 一种氢键结构可以抑制 ES IPT 过程, 产生近紫外发射, 另一种氢键结构则促进了 ES IPT 过程, 产生蓝光发射, 从而可以解

释双荧光实验现象. 他们考虑的两分子间氢键类型分别与 FZ-OH1 和 FZ-OH2 相同. 在他们的研究中, 由于这两种氢键结构可以成功地解释实验现象, 因此没有再考虑其他可能的分子间氢键结构.

对于 FZ-OH3 体系的双质子转移过程, 首先需要确定两个质子转移的次序^[13,26,27]. 考虑 3 种次序类型, 并对相应的双质子转移势能曲线进行柔性扫描, 结果如图 7(a) 所示. 类型一中, 双质子转移次序为 FZ 分子的质子首先发生转移, 然后乙醇分子的质子再转移到 FZ 分子上. 类型二的次序正好相反, 乙醇分子的质子先开始转移, 然后 FZ 分子的质子再转移到乙醇分子上. 类型三为两个质子同时开始转移. 势能曲线结果显示, 3 种类型中, 类型一的双质子转移能垒最低, 因此, 双质子转移以类型一的次序分步实现. 优化的 K* 构型能量比 E* 低 5.78 kcal/mol, 如图 7(b) 所示, K* 构型的能量远小于转移前的 E* 构型, 说明双质子越过能垒发生转移后, 不会再发生逆向转移, 最终会稳定在 K* 构型. 优化的 TS 结构具有一个虚频, 其振动模式显示两个质子同时沿分子间氢键方向做伸缩振动. 类型一中, FZ 分子的质子在分子间转移需要的能垒为 5.02 kcal/mol, 越过能垒后, 乙醇分子的质子迅速转移到 FZ 分子上, 因而, 体系能量迅速降低, 最终到达双质子转移后的 K* 构型, 如图 7(c) 所示. 值得注意的是, ES IPT 过程中, FZ-OH3 体系发生了严重扭转, 二面角 θ (A&B) 从 E* 的 123° 经过 TS 的 108°, 最后到 K* 时, 约为 83°, K* 的 A 和 B 两个苯环平面几乎垂直.

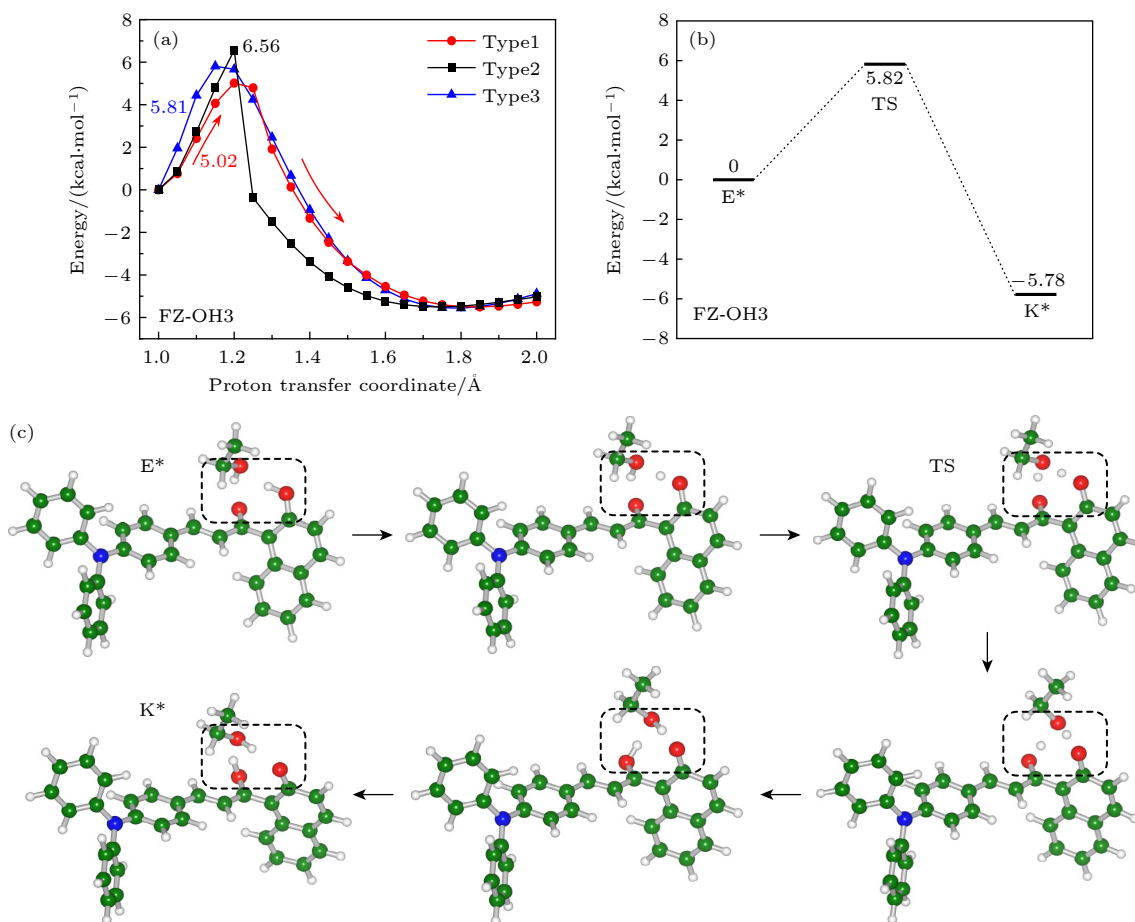


图 7 (a) 乙醇溶剂中, 采用 CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) 方法计算的 FZ-OH3 体系三种类型 ESDPT 过程的柔性扫描势能曲线; (b) 乙醇溶剂中, 采用 CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) 方法计算的 FZ-OH3 体系 E*, K* 和 TS 构型相对能量图; (c) 类型一 ESDPT 过程中的 FZ-OH3 体系结构变化图

Fig. 7. (a) Relaxed scan of potential energy curves for three types ESDPT processes of the FZ-OH3 system in C_2H_5OH solvent calculated by the CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d, p) method; (b) relative energies of the E*, K* and TS forms of the FZ-OH3 system in C_2H_5OH solvent calculated by the CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d, p) method; (c) structure changes of the FZ-OH3 system during Type1 ESDPT process.

为了揭示质子转移的电子驱动机制, 绘制 FZ-OH1, FZ-OH2 和 FZ-OH3 体系 E*, TS 和 K* 构型的前沿分子轨道, 如图 8 所示. 所有构型优化结果显示, S_1 态主要由最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 到最低未占据轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 的跃迁主导, 占比均在 90% 左右. 在 FZ-OH1 体系中, E* 构型的 HOMO 显示电子密度主要分布在三苯胺基团. 从 HOMO 到 LUMO, 电子向分子中心部分和萘酚基团发生了部分转移. 相对于 HOMO, LUMO 中 O_2 原子的电子密度明显增大, 因此, 有利于驱动质子向 O_2 原子发生转移. 对于 TS 构型, LUMO 中的 O_2 原子的电子密度仍然明显增大, 可以继续驱动质子转移. 质子转移之后, K* 的 LUMO 显示 O_1 和 O_2 原子的电子密度分布相似. 这些结

果表明, 电子密度分布的变化有利于 ESIPT. FZ-OH2 体系与 FZ-OH1 体系电子分布情况类似, 从 HOMO 到 LUMO, O_2 原子的电子密度明显增大. 同样, 对于 FZ-OH3 体系, E* 构型中 O_2 原子的电子密度分布显著增大, 说明激发态下, 质子在电子的驱动下很容易向 O_2 原子转移. 对于 TS 和 K* 构型, 从 HOMO 到 LUMO, O_1 原子的全部电子密度转移到了 O_2 和 O_3 原子上, 从而驱动两个质子分别向 O_2 和 O_3 原子转移. 值得注意的是, K* 的 HOMO 显示, 电子密度主要位于萘酚基团, 而 LUMO 的电子密度主要位于分子中心. 因此, K* 的跃迁具有明显的电荷转移特性. 此外, 我们还计算了这些 O 原子 S_0 和 S_1 态的 NPA 电荷, 如表 3 所示, 表中同时列出了 Mulliken 电荷. 结果显示, 从 S_0 到 S_1 , 两种电荷的相对变化趋势基本一致. 对于 FZ-OH1

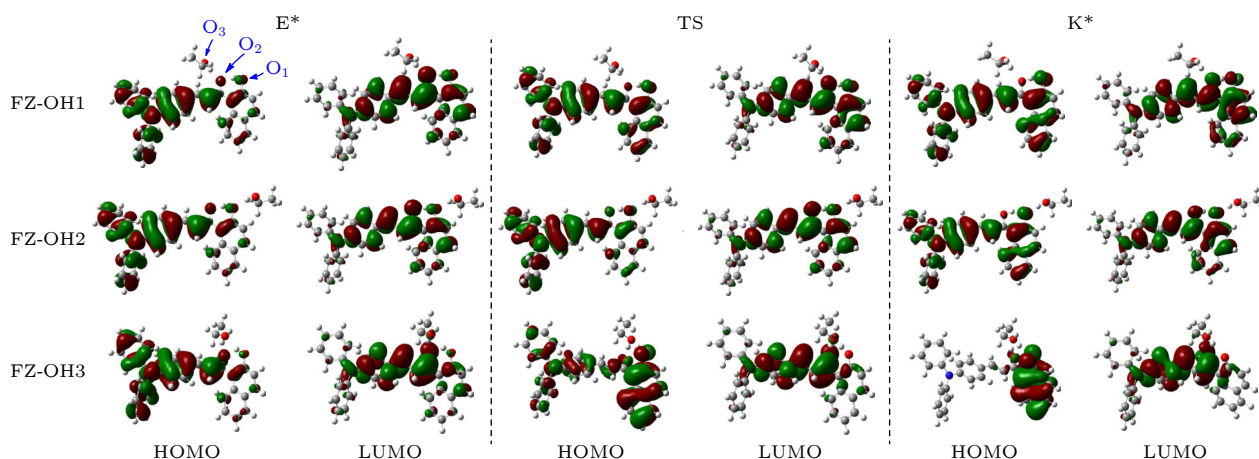


图 8 超分子体系 E*, TS 和 K* 构型的分子轨道图

Fig. 8. The molecular orbitals for the E*, TS and K* forms of the supermolecular systems.

 表 3 超分子体系 E*, TS 和 K* 构型 O 原子的 S₀ 和 S₁ 态 NPA 电荷与 Mulliken 电荷

 Table 3. The calculated NPA charge and Mulliken's charge of O atoms for E*, TS and K* forms of the supermolecular systems in both S₀ and S₁ states.

			E*		TS		K*		
			S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	
NPA/ <i>e</i>	FZ-OH1	O ₁	-0.702	-0.703	-0.719	-0.712	-0.746	-0.736	
		O ₂	-0.760	-0.819	-0.743	-0.794	-0.724	-0.755	
	FZ-OH2	O ₁	-0.735	-0.737	-0.744	-0.743	-0.781	-0.766	
		O ₂	-0.721	-0.785	-0.715	-0.774	-0.692	-0.727	
	FZ-OH3	O ₁	-0.720	-0.718	-0.773	-0.651	-0.831	-0.632	
		O ₂	-0.718	-0.781	-0.734	-0.803	-0.721	-0.752	
			O ₃	-0.806	-0.813	-0.747	-0.753	-0.817	-0.809
Mulliken/ <i>e</i>	FZ-OH1	O ₁	-0.328	-0.331	-0.453	-0.451	-0.476	-0.472	
		O ₂	-0.490	-0.565	-0.503	-0.559	-0.400	-0.438	
	FZ-OH2	O ₁	-0.369	-0.373	-0.446	-0.448	-0.536	-0.527	
		O ₂	-0.419	-0.495	-0.433	-0.504	-0.344	-0.390	
	FZ-OH3	O ₁	-0.370	-0.379	-0.579	-0.475	-0.510	-0.330	
		O ₂	-0.412	-0.486	-0.391	-0.490	-0.165	-0.251	
			O ₃	-0.411	-0.411	-0.492	-0.469	-0.389	-0.379

和 FZ-OH2 体系, 3 种构型的 O₁ 原子上的电荷从 S₀ 到 S₁ 基本不变, 而 O₂ 原子的电荷有明显增加. 对于 FZ-OH3, 从 S₀ 到 S₁, E* 的 O₂ 原子电荷显著增加, TS 和 K* 的 O₁ 原子电荷明显减少, O₂ 原子电荷明显增加. 这些电荷变化均与分子轨道分析结果一致.

3.3 发光机理

基于各种激发态质子转移过程分析, 我们探寻了不同溶剂中 FZ 分子的发光机理, 分子在二氯甲烷、乙醇和二甲亚砜溶剂中的发光机理如图 9 所

示. 首先, 在低极性溶剂二氯甲烷中, 分子由基态烯醇式构型 E 吸收光到达激发态后, 可以发生 ESIPT 过程. 计算的 E* 和 K* 构型发射波长分别为 493 nm (2.52 eV) 和 570 nm (2.18 eV), 与实验观测到的两个发射峰 2.43 eV 和 2.14 eV 基本一致, 因此, 在二氯甲烷中, 呈现 ESIPT 分子典型的双发射荧光现象. 然后, 在含质子溶剂乙醇中, FZ-OH1 体系由于 K* 能量高于 E* 而不能发生 ESIPT 过程, 导致只能观测到 E* 构型的发射, 其发射波长为 514 nm (2.41 eV). FZ-OH2 体系可以几乎无能垒的发生 ESIPT, 会观测到 585 nm (2.12 eV) 的 K* 构

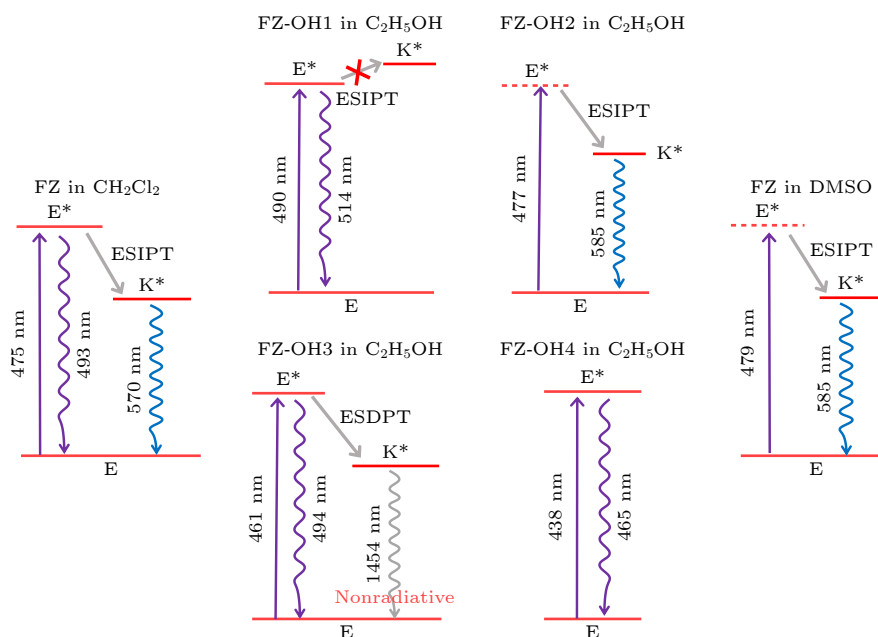


图 9 FZ 分子在二氯甲烷、乙醇和二甲基亚砷溶剂中的发光机理

 Fig. 9. Luminescence mechanisms of the FZ molecule in CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and DMSO solvents.

型发光. 对于 FZ-OH3 体系, 很可能发生 ESDPT 过程, ESDPT 后, K^* 构型发射谱振子强度几乎为 0, 说明 K^* 将通过无辐射过程弛豫到基态, 因此只能观测到 E^* 构型产生的 494 nm (2.51 eV) 荧光. FZ-OH4 无需考虑质子转移过程, 其发光波长较短, 为 465 nm (2.67 eV). 实验中, 乙醇溶剂中只观测到较弱的短波发射, 波长在 490 nm (2.53 eV) 附近. 通过综合考虑乙醇中各种超分子体系的吸收和发射性质, 我们猜测实验光谱可能主要源于 FZ-OH3 体系. 一方面, FZ-OH3 具有较为蓝移的吸收波长, 与实验观测到的乙醇溶剂中的吸收谱相符. 另一方面, 由于一部分 FZ-OH3 发生 ESDPT 后形成不发光的 K^* 构型, 从而导致只有较弱的 E^* 发射, 并且, 计算的 E^* 发射波长为 494 nm, 对应的跃迁能为 2.51 eV, 最接近实验值 2.53 eV. 因此, 乙醇中的荧光性质很有可能源于 FZ-OH3 体系. 最后, 在强极性溶剂二甲基亚砷中, 由于溶剂极性越强, 越有利于发生 ESIPT, 所以主要产生 K^* 发射, 计算的 K^* 发射波长为 585 nm, 对应的跃迁能为 2.12 eV, 与实验值 2.15 eV (578 nm) 非常接近.

Zhang 等^[13] 曾研究了 3-羟基-4-吡啶基异喹啉 (2a) 分子在甲醇溶剂中的 ESDPT 过程, 结果表明, 2a 与甲醇分子体系可以实现分步 ESDPT 过程, 分子体系的 E^* 和 K^* 构型产生了双荧光实验现象. 结果显示, FZ-OH3 体系的 ESDPT 过程与

2a 分子体系类似, 也可以实现分步 ESDPT 过程. 然而, 不同的是, FZ-OH3 的 K^* 构型不发光. 为了探寻 FZ-OH3 体系 K^* 构型不发光的原因, 研究了 E^* 和 K^* 构型 S_1 态跃迁的电荷转移 (charge transfer, CT) 性质, 并绘制了 $C_{\text{hole}}(r)$ 和 $C_{\text{ele}}(r)$ 函数^[28] 等值面图, 如图 10 所示, 相关指标如表 4 所示. $C_{\text{hole}}(r)$ 和 $C_{\text{ele}}(r)$ 函数分别由空穴和电子分布转换而来. 空穴分布描述了被跃迁的电子从哪里走, 电子分布描述了被跃迁的那个电子去了哪, 因此, 空穴分布由占据轨道波函数计算, 电子分布则由空轨道波函数计算. $C_{\text{hole}}(r)$ 和 $C_{\text{ele}}(r)$ 函数将空穴和电子分布等效地用高斯函数描述, 使空穴和电子分布的等值面图更平滑. 如果等值面图接近圆形, 说明空穴或电子在各个方向分布的延展程度比较接近, 如果呈现椭圆形, 则说明在长轴方向上的延展程度相比其他方向高很多. 在各项指标中, H 体现了空穴和电子总体平均分布广度, D 表示空穴和电子中心之间的距离, 反映了 CT 距离, t 用于描述空穴与电子的分离程度, 而 S_r 表示两者之间的重叠程度. $t > 0$ 意味着空穴和电子分离较为充分, $t < 0$ 说明空穴和电子分离程度较弱. S_r 范围在 0 和 1 之间, 无量纲, 值越小, 说明空穴和电子分离越显著. 图 10 显示, E^* 的空穴电子分离程度不明显, 一半以上的空穴和电子分布有重叠, 电子只在分子中心区域转移. 表 4 中 E^* 的 t 指数小

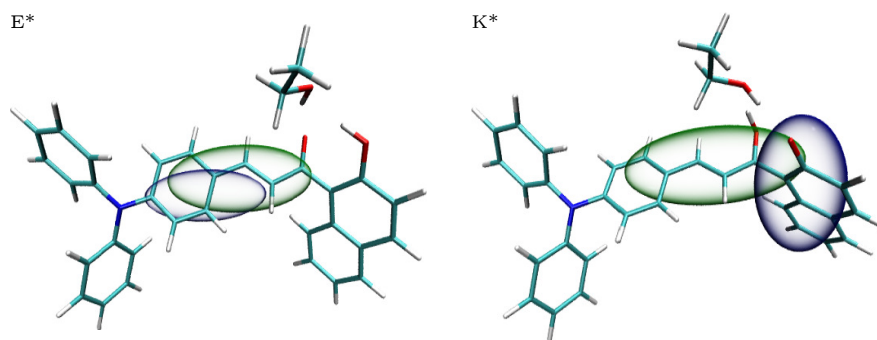


图 10 乙醇溶剂中, FZ-OH3 体系 E*和 K*构型的空穴 (蓝色等值面) 和电子 (绿色等值面) 分布, 等值面数值设为 0.0013
Fig. 10. Distribution of holes (blue isosurface) and electrons (green isosurface) of the E* and K* forms of the FZ-OH3 system in C₂H₅OH solvent. Isovalue is set to 0.0013.

于 0, S_r 值较大, D 值较小. 然而, 对于 K*, 空穴和电子分布明显分离, 电子从萘酚基团 (蓝色部分) 向分子中心 (绿色部分) 转移, 相应的 t 指数大于 0, S_r 较小, D 值较大, 可见, K*具有较强的 CT 特性. 同时注意到, 与 E*相比, K*结构的萘酚基团发生了明显的扭曲, K*二面角 θ (A&B) 约为 83° , A 和 B 两个苯环平面几乎垂直. 因此, 在 K*构型中, 形成了扭曲分子内电荷转移 (twisted intramolecular charge transfer, TICT) 激发态, 从而导致了荧光猝灭 [9,29-33]. 据我们所知, ESDPT 诱导 TICT 形成导致荧光猝灭的激发态衰变路径还未见报道. 因此, 通过分析空穴-电子分布, 可以发现, K*不发光归因于其 TICT 过程. 此外, 从能量角度看, K*的发射波长为 1454 nm (0.85 eV), 说明 K*结构下的 S_1 态与 S_0 态势能面非常接近, 有可能产生势能面交叉, 从而导致无辐射跃迁.

表 4 空穴和电子分布的相关指标
Table 4. Indices related to the holes and electrons distributions.

	$H/\text{\AA}$	$D/\text{\AA}$	$t/\text{\AA}$	S_r
E*	3.964	1.601	-1.723	0.697
K*	2.582	3.552	1.796	0.221

基于质子转移静态势能曲线扫描, 成功地解释了各种溶剂中 FZ 分子复杂的稳态荧光光谱. 在此基础上, 质子转移动态过程和体系退激发路径等超快动力学特性还有待进一步研究. 将静态高精度电子结构计算与非绝热动力学模拟相结合, 可以提供质子转移时间、结构演化和各种退激发路径竞争等信息, 经过对轨迹统计平均, 能够与实验的瞬态光谱、荧光寿命和量子产率等结果直接比较 [32,34-38]. 因此, 未来我们将进一步做动力学模拟研究, 从静

态到动态, 全面揭示 ESIPT 机理.

FZ 分子是利用质子转移机理探测 N_2H_4 分子的开启型荧光探针. 除了应用于荧光探针, 质子转移机理还在生物成像、光开关、数据加密和防伪、白色有机发光二极管和激光器等领域具有重要应用 [2,39-41]. 除了质子转移机理, 荧光调控手段还包括分子内电荷转移、光诱导电子转移、荧光共振能量转移和聚集诱导发光等机理 [41-46]. 近年来, 还出现了多种机理相结合的调控手段. 在今后的工作中, 我们可以研究质子转移机理在这些重要领域中的应用, 也可以研究各种荧光调控机理, 为设计功能分子材料提供理论支撑.

4 结 论

采用连续介质模型, 理论研究了 FZ 分子在甲苯、二氯甲烷、乙醇和二甲基亚砜溶剂中的质子转移过程, 讨论了溶剂极性与质子转移能垒的关系, 探究了分子间相互作用对质子转移的影响, 揭示了质子转移对荧光光谱调控的微观机理. 结果表明, 分子内氢键强度在光激发下显著增强, 随着溶剂极性的增大, 氢键逐渐增强, 各种溶剂中 FZ 分子均可以发生 ESIPT. 溶剂极性越强, 质子转移能垒越低, 逆向质子转移能垒越高, 越有利于发生 ESIPT. 采用超分子模型, 讨论了乙醇溶剂中 4 种超分子体系的激发态动力学行为. 在 FZ-OH1 体系中, 分子间氢键导致 ESIPT 能垒增加, E*构型更稳定, 因而体系不能发生 ESIPT. 然而, 在 FZ-OH2 体系中, 分子间氢键降低了 ESIPT 能垒, 体系能够几乎无垒地发生质子转移. FZ-OH3 体系可以发生分步 ESDPT, 从而产生不发光的 K*构型, 空穴-电子分布表明, K*荧光猝灭的原因在于其存在 TICT

过程. 基于激发态质子转移过程研究, 成功地解释了各种溶剂中 FZ 分子复杂的荧光现象. 在非极性溶剂中, 分子呈现典型的双荧光现象, 在乙醇中, FZ-OH3 体系的双质子转移产生了较弱的短波发射实验现象, 在强极性溶剂中, 因为溶剂极性有利于发生 ESIP T, 所以具有非常强的长波发射, 计算的跃迁能与实验值符合得很好. 本研究不仅揭示了溶剂调控 ESIP T 能垒的微观机制, 而且提出了 FZ-OH3 体系中 ESDPT 诱导 TICT 态形成导致荧光猝灭的新路径, 对设计和开发基于质子转移机理的功能分子材料具有理论指导意义.

参考文献

- [1] Gu H, Wang W J, Wu W Y, Wang M L, Liu Y R, Jiao Y J, Wang F, Wang F, Chen X Q 2023 *Chem. Commun.* **59** 2056
- [2] Zhao J Z, Ji S M, Chen Y H, Guo H M, Yang P 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 8803
- [3] Chen L, Fu P Y, Wang H P, Pan M 2021 *Adv. Optical Mater.* **9** 2001952
- [4] Sedgwick A C, Wu L L, Han H H, Bull S D, He X P, James T D, Sessler J L, Tang B Z, Tian H, Yoon J 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 8842
- [5] Cheng X, Wang K, Huang S, Zhang H Y, Zhang H Y, Wang Y 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 8369
- [6] D'Aléo A, Heresanu V, Giorgi M, Le Guennic B, Jacquemin D, Fages F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 11906
- [7] Liang X N, Zhang Z Y, Fang H 2023 *Spectrochim. Acta, Part A* **286** 121991
- [8] Zhou P W, Hoffmann M R, Han K L, He G Z 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 2125
- [9] Jiang G S, Tang Z, Han H Y, Ding J X, Zhou P W 2021 *J. Phys. Chem. B* **125** 9296
- [10] Liu Y, Zhao J F, Wang Y, Tian J, Fei X, Wang H Y 2017 *J. Mol. Liq.* **233** 303
- [11] Wang Q J, Li X X, Song L Y, Zhao J F, Tang Z 2023 *J. Mol. Liq.* **382** 122000
- [12] Chen R, Li Q Y, Zhang Z W, Xu K, Sun L J, Ma J K, Wang T H, Mu X T, Xi Y, Cao L F, Teng B, Wu H T 2023 *J. Photochem. Photobiol. A* **436** 114335
- [13] Zhang X L, Zhu L X, Wang Z R, Cao B F, Zhou Q, Li Y, Li B, Yin H, Shi Y 2021 *Chin. Phys. B* **30** 118202
- [14] Yang G, Li Y W, He L H, Fu H Q, Wang B 2024 *Microchem. J.* **198** 110044
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* 2016 *Gaussian 16* Revision A. 03 (Wallingford CT, Gaussian Inc.)
- [16] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [17] Cancès E, Mennucci B, Tomasi J 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 3032
- [18] Mennucci B, Cancès E, Tomasi J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10506
- [19] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [20] Emamian S, Lu T, Kruse H, Emamian H 2019 *J. Comput. Chem.* **40** 2868
- [21] Lu T, Chen Q X 2021 *Chem. Methods* **1** 231
- [22] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graphics* **14** 33
- [23] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Cryst.* **44** 1272
- [24] Rozmer Z, Perjési P 2016 *Phytochem. Rev.* **15** 87
- [25] Rammohan A, Reddy J S, Sravya G, Rao C N, Zyryanov G V 2020 *Environ. Chem. Lett.* **18** 433
- [26] Wang Z R, Zhou Q, Cao B F, Li B, Zhu L X, Zhang X L, Yin H, Shi Y 2022 *Chin. Phys. B* **31** 048202
- [27] Liu C, Shen Z B, Zhao J F, Chen J H 2025 *J. Phys. Chem. B* **129** 7327
- [28] Le Bahers T, Adamo C, Ciofini I 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2498
- [29] Cao Y J, Wang L L, Liu Z Q, Sun C F, Li Y Z 2021 *New J. Chem.* **45** 16906
- [30] Yin Y R, Chen Z Z, Zhang D, Yang L J, Wang M L, Yang Y F 2024 *Opt. Lett.* **49** 4190
- [31] Cheng X Y, Zhang T S, Li Z L, Zhao K 2025 *J. Phys. Chem. B* **129** 6061
- [32] Yang Y F, Yang L J, Ma F C, Li Y Q, Qiu Y 2023 *Chin. Phys. B* **32** 057801
- [33] Liu X J, Yang X, 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 113101 (in Chinese) [刘晓军, 杨雪 2023 物理学报 **72** 113101]
- [34] Yang L J, Zhang D, Wang M L, Yang Y F 2023 *Spectrochim. Acta A* **293** 122475
- [35] Zhang D, Liu X Y, Yin Y R, Chen Z Z, Wang M L, Han J H, Yang Y F 2025 *Spectrochim. Acta A* **331** 125795
- [36] Zhang X Y, Wang X T H, Huang J J, Liao T L, Xia S H 2026 *Comput. Theor. Chem.* **1256** 115602
- [37] Liu X Y, Chang X P, Xia S H, Cui G L, Thiel W 2016 *J. Chem. Theory Comput.* **12** 753
- [38] Wu J H, Zhang X Y, Xia J L, Zhou Z H, Xia S H 2024 *J. Phys. Chem. A* **128** 3801
- [39] Kukhta N A, Bryce M R 2021 *Mater. Horiz.* **8** 33
- [40] Roohi H 2025 *Dyes Pigm.* **239** 112721
- [41] Wei C Y, Zhang Y W, Ren H X, Xu B, Tian W J 2025 *Chem. Commun.* **61** 16529
- [42] Wu J S, Liu W M, Ge J C, Zhang H Y, Wang P F 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3483
- [43] Sapsford K E, Berti L, Medintz I L 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 4562
- [44] Kwok R T K, Leung C W T, Lam J W Y, Tang B Z 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 4228
- [45] Ma X X, Geng M H, Cheng X Y, Zhang T S, Li Z L, Zhao K 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 6008
- [46] Geng M H, Ma X X, Cheng X Y, Zhang T S, Zhao K 2025 *Chin. J. Chem. Phys.* **38** 212

Mechanism of proton transfer in regulating fluorescence properties of organic molecules*

ZHANG Tongshu LI Zongliang ZHAO Ke†

*(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)**(Received 17 November 2025; revised manuscript received 26 December 2025)*

Abstract

Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) is an important photophysical process, and has wide applications in fluorescent probes, molecular switches, and organic light-emitting materials. The molecule with ESIPT is highly sensitive to its surrounding, such as solvent, and exhibits fruitful fluorescence properties. Theoretical study on the microscopic mechanism of proton transfer in regulating the fluorescence properties of organic molecules is very important. Recently, Yang et al. [Yang G, Li Y, He L, et al. 2024 *Microchem. J.* **198** 110044] designed a fluorescent probe (FZ) based on the ESIPT. They observed bimodal emission, strong long-wavelength emission, and weak short-wavelength emission in low-polar, highly polar non-protic and highly polar protic solvents, respectively. To reveal the microscopic mechanisms of these fluorescence properties, in this work, we theoretically investigate the proton transfer processes of the FZ molecule in various solvents including toluene, dichloromethane, ethanol, and dimethyl sulfoxide (DMSO) by using density functional theory and time-dependent density functional theory. Based on polarizable continuum model with the integral equation formalism variant (IEFPCM), the optimized structures are obtained and potential energy curves for proton transfer are scanned by employing the CAM-B3LYP functional with Grimme's D3 dispersion and 6-31+g(d,p)/6-311+g(d,p) basis. Importantly, the excited-state dynamic behaviors of four intermolecular hydrogen-bonding systems in ethanol solvent are explored by using a super-molecular model. The structures, hydrogen-bonding energies, and interaction region indicator (IRI) analysis show that the strength of the intramolecular hydrogen bond is significantly enhanced upon photo excitation. The potential energy curves indicate that the FZ molecules tend to undergo the ESIPT process in all the solvents. The barriers of proton transfer decrease as the solvent polarity increases. As a result, a dual emission and a strong keto (K^*) emission are observed in dichloromethane (low-polar) and DMSO (highly polar non-protic), respectively. In ethanol (highly polar protic), the excited-state behaviors of the four super-molecular systems (FZ-OH1, FZ-OH2, FZ-OH3, FZ-OH4) are quite different. In the FZ-OH1, the ESIPT cannot occur because enol (E^*) is more stable than K^* . As a result, the FZ-OH1 can produce the E^* emission. In contrast, the ESIPT can take place almost barrierlessly in the FZ-OH2, resulting in the K^* emission. Interestingly, the FZ-OH3 can undergo stepwise excited-state double protons transfer (ESDPT) between the FZ and ethanol molecules, resulting in a dark state of K^* . The hole-electron analysis demonstrates that it is the twisted intramolecular charge transfer (TICT) that quenches the fluorescence of K^* . Therefore, the observed weak short-wavelength emission in the ethanol can be ascribed to the E^* emission of FZ-OH3. Our work is of great significance in understanding and predicting the photophysical properties of organic molecules in solvents and provides a useful theoretical basis for designing and developing ESIPT-based functional materials.

Keywords: excited-state intramolecular proton transfer, excited-state double proton transfer, fluorescence, solvent

DOI: 10.7498/aps.75.20251564

CSTR: 32037.14.aps.75.20251564

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12474286) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2020MA078).

† Corresponding author. E-mail: zhaoke@sdmu.edu.cn

质子转移对有机分子荧光性质的调控机理

张童舒 李宗良 赵珂

Mechanism of proton transfer in regulating fluorescence properties of organic molecules

ZHANG Tongshu LI Zongliang ZHAO Ke

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 050303 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251564

CSTR: 32037.14.aps.75.20251564

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251564>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于激发态分子内质子转移过程的HBT-OMe分子检测HClO的荧光增强机理

Mechanism of fluorescence enhancement of HClO detected by excited-state intramolecular proton transfer based HBT-OMe molecule

物理学报. 2023, 72(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222313>

激发态丰质子核的双质子发射

Two-proton emission from excited states of proton-rich nuclei

物理学报. 2022, 71(6): 062301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211839>

质子碰撞硼原子非辐射的电荷转移过程

Non-radiative charge transfer process of proton impinging B atom

物理学报. 2023, 72(16): 163401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230470>

聚合物给体和非富勒烯受体分子的激发态特性研究

Excited state characteristics of polymer donor and non-fullerene acceptor molecules

物理学报. 2025, 74(20): 208801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250798>

类富勒烯团簇发光性能的理论研究

First-principles study of luminescence of fullerene-like clusters

物理学报. 2022, 71(12): 123601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212426>

二维对六苯分子团簇中相干激发能量转移过程研究

Coherent excitation energy transfer processes in two-dimensional para-sexiphenyl molecular clusters

物理学报. 2023, 72(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230476>