

文章编号: 1000-7032(2024)04-0671-10

N,N-二甲基-6-丙酰-2-萘胺氢键复合物 激发态超快动力学研究

葛 晶^{1,2*}, 薛丙乾^{1,2}, 李智彪^{1,2}, 肖 静^{1,2}, 白西林^{1,2*}

(1. 山西师范大学 物理与信息工程学院, 山西 太原 030031;
2. 山西省光谱测量与分析重点实验室, 山西 太原 030031)

摘要: 抑制扭转分子内电荷转移(TICT)的形成能够显著增强发光材料的荧光强度和光稳定性,然而,目前缺乏准确预测 TICT 存在的方法。本文基于 Kamlet-Taft 理论,通过稳态/瞬态吸收光谱结合量化计算,对 N,N-二甲基-6-丙酰-2-萘胺(PRODAN)在不同溶剂中的激发态动力学进行了研究。稳态光谱表明,PRODAN 氢键复合物的斯托克斯红移主要依赖溶剂极性和供氢能力。瞬态吸收光谱表明,快时间 τ_1 和 τ_2 归属为分子内电荷转移和 TICT 形成过程,而慢时间 τ_3 和 τ_4 归属为溶剂化和荧光辐射过程。此外,结果表明极性和供氢能力的增大会加快 PRODAN 氢键复合物的动力学过程。计算表明,在较高极性且强供氢能力的甲醇溶剂中能形成稳定的 TICT 态。研究结果为荧光探针分子结构设计和溶剂选择提供了一定的指导意义。

关键词: 扭转分子内电荷转移; 激发态动力学; 瞬态吸收光谱; 量化计算

中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240028

Ultrafast Excited State Dynamics Investigation of N, N-dimethyl-6-propionyl-2-naphthylamine Hydrogen-bonded Complexes

GE Jing^{1,2*}, XUE Bingqian^{1,2}, LI Zhibiao^{1,2}, XIAO Jing^{1,2}, BAI Xilin^{1,2*}

(1. School of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China;
2. Key Laboratory of Spectral Measurement and Analysis of Shanxi Province, Taiyuan 030031, China)

* Corresponding Authors, E-mail: 703366@sxnu.edu.cn; bxl5630@mail.usc.edu.cn

Abstract: Suppressing the formation of twisted intramolecular charge transfer (TICT) can markedly improve the fluorescence intensity and photostability of luminescent materials. However, accurate methods for predicting the presence of TICT are currently lacking. This paper investigated the excited state dynamics of N,N-dimethyl-6-propionyl-2-naphthylamine (PRODAN) across various solvents utilized the Kamlet-Taft theory, coupled with both steady-state and transient absorption spectroscopy, complemented by quantitative calculations. The analysis of steady-state spectra revealed that the primary determinant of the Stokes redshift in the PRODAN complexes is the solvent's polarity and hydrogen-donating capacity. Transient absorption spectra provided insights into fast timescales (τ_1 and τ_2), corresponding to the formation of intramolecular charge transfer and TICT processes, while slower timescales (τ_3 and τ_4) were associated with solvation and fluorescence radiation processes. Furthermore, experimental findings demonstrated that an increase in solvent polarity and hydrogen-donating ability expeditiously influences the dynamics processes within PRODAN hydrogen-bonded complexes. Theoretical computations solidified these observations, confirming the formation of a stable TICT state in highly polar and strongly hydrogen-donating methanol solvent. These insights not only contribute to our understanding of the ultrafast dynamics of PRODAN but also provide valuable guidance for the strategic design of fluorescent probe molecules and thoughtful solvent selection in the field of fluorescence research.

收稿日期: 2024-02-01; 修订日期: 2024-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(21903050); 山西省留学人员科技活动择优资助项目(20220024)

Supported by National Natural Science Foundation of China(21903050); Fund Program for the Scientific Activities of Selected Returned Overseas Professionals in Shanxi Province(20220024)

Key words: twisted intramolecular charge transfer; excited state dynamics; transient absorption spectroscopy; quantum chemical calculation

1 引 言

近年来,随着先进的实验技术和理论计算方法不断发展,染料分子由于其独特的结构而导致的激发态分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)和扭转分子内电荷转移(Twisted intramolecular charge transfer, TICT)机制得到了不断完善,并深化了对光化学和光生物学中基本失活过程的研究^[1-4]。与此同时,溶剂极性以及溶质与溶剂分子间氢键相互作用对具有TICT特性分子的光物理及光化学特性产生显著影响。这些因素的变化不仅能够为该分子光谱和动力学行为变化提供更多的见解,也为其性质的调控和新的应用提供了可能性^[5-8]。

PRODAN分子及其衍生物因具备良好的生物相容性和极性敏感性而被广泛应用于环境敏感型荧光探针,用于研究各种化学和生物系统的微环境。为了深入了解溶剂极性和氢键对PRODAN氢键复合物激发态动力学的影响,可以引入Kamlet-Taft(K-T)溶剂致变参数(π^* , α , β)来描述溶质和溶剂分子之间的氢键相互作用以及溶剂诱导的稳态吸收和荧光发射光谱红移。例如, Kohantorabi等通过K-T参数的研究,理解Triton X-100与不同溶剂的相互作用和溶剂化行为,揭示了溶剂-溶剂和溶质-溶剂之间的相互作用^[9]。此外, Weiß等通过测量离子溶液中的Kamlet-Taft参数 π^* ,研究了离子液体的溶剂极性和溶剂极化能力对其性质的影响,证明了Th和BT作为溶剂色光谱探针测量Kamlet-Taft参数 π^* 的可行性,并揭示了离子溶液中参数 π^* 与分子极化率和偶极矩之间的关系^[10]。同时,PRODAN在极性溶剂中的荧光红移现象与荧光猝灭的本质一直是前人争论的焦点。Weber等在1979年合成了PRODAN,并将PRODAN在极性溶剂中的荧光红移现象归因于激发态 S_1 的电偶极矩增大^[11]。Nowak等提出PRODAN衍生物的荧光来源于TICT态,其电偶极矩接近Weber等提供的数据^[12]。然而, Balter等则指出, PRODAN在极性溶剂中较大的电偶极矩是由于激发态分子间氢键的增强所导致,且认为Weber等研究中存在对电偶极矩估计过高的问题^[13]。随后, Samanta等提出PRODAN在激发到 S_1 态时,

电偶极矩的变化远小于Weber等提供的数据^[14]。Abelt等得出了与Balter和Samanta相似的结论,认为荧光发射是来自平面ICT态,而并非TICT态^[15-16]。在前人研究PRODAN激发态弛豫动力学的过程中,要么局限于仅研究其在极性溶剂中的荧光行为,且溶剂的K-T参数 π^* , α 和 β 对激发态动力学的影响尚未得到详细的研究;要么仅从理论计算或实验研究的角度出发,而缺乏对PRODAN在不同溶剂下微观动力学行为的理论与实验相结合的系统研究^[17-19]。

本文选取PRODAN作为研究对象。采用稳态/瞬态吸收光谱的实验方法,结合对 π^* , α , β 的分析,深入研究PRODAN在不同溶剂下的超快动力学(包括非极性二氧六环(Diox)、中极性乙腈(ACN)和高极性二甲基亚砜(DMSO))。同时,为了更精确地分析K-T溶剂致变参数 α 的影响,选取了极性与ACN相似、但供氢能力较强的甲醇(MeOH)溶剂。同时,使用含时密度泛函理论方法(DFT/TDDFT)对PRODAN氢键复合物的基态和激发态进行了结构优化,然后通过静电势分析、光谱计算、前线分子轨道分析以及 S_1 态的势能面(PESs)的构建对光谱数据进行分析验证。特别是通过实验光谱测量和量化计算揭示TICT态形成的本质,有望为新型功能材料的合理设计提供新的思路和方法。

2 实 验

2.1 实验方法

研究所使用的化学药品包括PRODAN、Diox、ACN、MeOH和DMSO,均是从Aladdin试剂公司购买。Diox、ACN、MeOH和DMSO溶剂都是光谱级试剂,且未经进一步纯化处理。在实验中,将PRODAN作为溶质溶解在四种溶剂中,然后置于光程差1 mm的石英玻璃容器中,保持其浓度为80 $\mu\text{mol/L}$ 。

首先,采用FluoroMax+荧光光谱仪(Horiba)记录了实验样品的稳态吸收和发射光谱。接着,利用Astrella飞秒激光器(Coherent)和TranspecFS飞秒泵浦-探测系统(中智科仪)测量样品的飞秒瞬态吸收光谱。具体而言,飞秒激光器是一个整合了振荡器和再生放大器的激光系统。系统中

800 nm的飞秒激光(1 kHz, 35 fs)按照7:3的比例分成两束。其中,较弱的光束经过光学延迟线(0~4 ns)后,在厚度为2 mm的CaF₂窗口上聚焦以产生连续白光(350~750 nm),用作探测光。而较强的光束经过光参量放大器TOPAS-Prime(Coherent)产生泵浦光(375 nm),通过调节光斑的空间位置确保探测光和泵浦光在实验样品上重叠,并使用斩波器进行斩波,以获得样品在有和无泵浦光时所引起的吸收变化,从而获得瞬态吸收光谱。所有实验均在室温和常压环境下进行^[20]。

2.2 计算方法

首先,采用CAM-B3LYP/Def2svp的泛函和基组对PRODAN氢键复合物进行了基态和激发态的几何结构优化。随后,为了深入研究激发态动力学过程,进行了垂直激发能、发射光谱、振子强度、静电势以及前线分子轨道分析。在这一过程中,考虑了溶剂效应,并采用可极化连续模型(IEFPCM)进行计算。最后,为验证TICT态的形成,构建了S₁态的势能面(PESs)。同时,为了更准确地预测TICT态的能量和性质,在PESs计算中采用CAM-B3LYP/Def2svp泛函和基组,并引入cLR-SMD溶剂模型。所有的计算工作均在Gaussian09软件包中完成^[21]。

3 实验结果与讨论

为了更全面地评估和比较溶剂的性质,这里引入K-T溶剂致变参数(π^* , α , β)。其中 π^* 值表示溶剂极性的大小, α 值表示提供氢原子形成氢键的能力, β 值表示接受氢原子的能力。本文参考K-T理论选择了四种溶剂进行研究,所选溶剂的具体参数如表1所示。

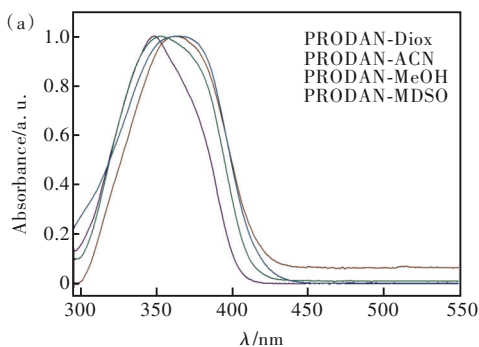


表1 Diox、ACN、MeOH和DMSO的K-T参数(π^* , α , β)
Tab.1 The K-T parameters (π^* , α , β) for Diox, ACN, MeOH and DMSO

Solvent	π^*	α	β
Diox	0.12	0.66	0.29
ACN	0.75	0.19	0.40
MeOH	0.60	0.98	0.66
DMSO	1.00	0	0.76

3.1 稳态吸收与荧光光谱

PRODAN分子在Diox、ACN、MeOH和DMSO溶剂中的稳态吸收和荧光光谱(归一化)如图1所示。PRODAN在四种溶剂中吸收光谱的峰值分别为348, 354, 363, 367 nm。PRODAN单体以及在四种溶剂中的垂直激发能和相应的振子强度的计算结果如表2所示。结果显示,四种PRODAN氢键复合物中的最大振子强度均对应于第一电子激发态S₁态并且吸收光谱最大值对应波长分别为368, 378, 386, 379 nm,这一计算结果与测量的稳态吸收实验光谱基本一致。PRODAN在四种溶剂下的荧光光谱如图1(b)所示,在Diox、ACN、MeOH和DMSO溶剂中荧光光谱的峰值分别为441, 457, 497, 466 nm。值得注意的是,随着溶剂的改变,PRODAN氢键复合物的荧光峰会发生不同程度的红移^[22-23]。特别是在MeOH溶剂中,相较于其他三种溶剂,PRODAN氢键复合物的稳态荧光光谱表现出更为显著的红移。综合分析稳态吸收和荧光光谱结果,我们得出结论:溶剂的变化,尤其是其极性和供氢能力,显著影响了PRODAN氢键复合物的激发态动力学过程。

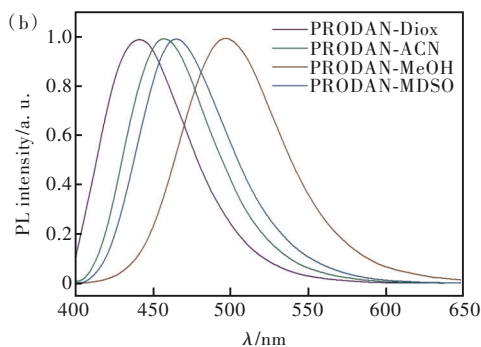


图1 PRODAN在Diox、ACN、MeOH和DMSO溶剂中的稳态吸收(a)和荧光(b)光谱

Fig.1 The steady-state absorption(a) and fluorescence(b) spectra of PRODAN in Diox, ACN, MeOH and DMSO solvents

PRODAN在Diox、ACN、MeOH和DMSO溶剂中的吸收峰(Abs)和发射峰(EM)以及斯托克斯位

移数值如表3所示。四种氢键复合物的斯托克斯位移(Stokes)与溶剂的 π^* 、 α 和 β 值有以下关系^[10]:

表 2 PRODAN 氢键复合物的垂直激发能及相应的振子强度

Tab. 2 The calculated vertical excitation energies and corresponding oscillator strengths for PRODAN hydrogen-bonded complexes eV

State	PRODAN	PRODAN-Diox	PRODAN-ACN	PRODAN-MeOH	PRODAN-DMSO
S ₁	3.52(0.264)	3.37(0.431) H→L 95.2%	3.28(0.452) H→L 95.2%	3.21(0.489) H→L 96.0%	3.27(0.460) H→L 95.4%
S ₂	3.79(0.000)	3.75(0.091)	3.39(0.080)	3.66(0.047)	3.68(0.088)
S ₃	3.81(0.085)	3.86(0.000)	3.92(0.000)	4.01(0.000)	3.90(0.000)
S ₄	4.52(0.272)	4.19(0.322)	4.29(0.257)	4.19(0.230)	4.05(0.000)
S ₅	4.84(0.000)	4.34(0.000)	4.94(0.334)	4.57(0.000)	4.29(0.268)
S ₆	5.00(0.260)	4.92(0.376)	5.17(0.000)	4.94(0.290)	4.82(0.000)

$$\nu - \nu_0 = a\alpha + b\beta + s\pi^*, \quad (1)$$

通过最小二乘法拟合,得到的拟合系数分别为 $a = 0.997$, $b = -0.299$, $s = 1.196$ 。通过系数的数值可以得出溶剂的极性和供氢能力对斯托克斯位移的影响远远超过受氢能力^[10]。

表 3 PRODAN 在 Diox、ACN、MeOH 和 DMSO 中的吸收、发射峰以及斯托克斯位移

Tab. 3 The absorption and emission peaks of PRODAN in Diox, ACN, MeOH and DMSO, as well as their Stokes shift nm

Solvent	Abs	E _m	Stokes
Diox	348	441	93
ACN	354	457	103
MeOH	363	497	134
DMSO	367	466	99

3.2 瞬态吸收光谱

飞秒瞬态吸收(fs-TA)光谱技术被广泛应用于研究激发态超快动力学过程^[24-25],为深入探究不同极性(π^*)和不同供氢能力(α)溶剂对分子激发态动力学的影响,本文选取 375 nm 波长的光激发 PRODAN 氢键复合物,并采集了瞬态吸收光谱,如图 2 所示。在四种溶剂中,PRODAN 氢键复合物的瞬态吸收光谱均呈现出两种主要的信号组分。一种是 400~425 nm 范围内的 TA 正信号,将其归属于激发态吸收(ESA);另一种是 430~550 nm 范围内的 TA 负信号,将其归属于受激发射(SE)。此外,我们观察到在 600~650 nm 波长范围内存在微弱的正信号,并且其受溶剂性质的影响相对显著。与非极性溶剂 Diox 相比,极性溶剂 ACN、MeOH 和 DMSO 中显现出微弱的正信号。经过分析表明,随着溶剂性质的改变,PRODAN 分子的能量和结构发生了变化。在 ACN、MeOH

和 DMSO 极性溶剂中,分子能量相对较低,有可能发生跃迁至其他激发态,从而呈现微弱的激发态吸收正信号。在 Diox 溶剂中,PRODAN 氢键复合物的激发态吸收信号的中心波长为 400 nm,受激发射信号的中心波长为 440 nm。随着溶剂极性的增加,PRODAN 分子在 ACN 和 DMSO 溶剂中的激发态吸收信号的中心波长分别为 410 nm 和 420 nm,受激发射信号的中心波长分别为 460 nm 和 470 nm。不难看出,随着溶剂极性的增加,激发态吸收信号和受激发射信号的中心波长均呈现红移。此外,如图 2(c)所示,MeOH 溶剂中激发态吸收信号和受激发射信号的中心波长分别为 400 nm 和 510 nm。根据溶剂极性分析,并不能合理解释受激发射信号的红移现象。后文将其归因于 MeOH 溶剂下供氢能力(α)的增强使得分子间氢键增强,出现了一种独特的 TICT 动力学过程,即 PRODAN 分子内苯基环绕 C—N 单键的电荷扭过程。这一结果与 Wang 等所计算的 PRODAN 在水溶剂中存在 TICT 的结论相一致^[26]。为了验证这一猜想,后文对飞秒瞬态吸收光谱数据进行了动力学全局拟合分析。

为获取 PRODAN 分子在不同溶剂中激发态动力学的时间尺度,将对其在四种溶剂中所对应特征峰波长处的 TA 动力学曲线进行全局拟合分析,如图 3 所示。通过全局拟合得到的动力学参数列于表 4 中。在 Diox 溶剂中,PRODAN 氢键复合物前两个动力学过程的时间参数分别为 4.49 ps 和 158.67 ps。当溶剂极性从 Diox(0.12)增加至中高极性 ACN(0.75)时,动力学过程的时间参数分别缩短为 0.59 ps 和 33.95 ps。但随着溶剂极性的进一步增大,PRODAN 在 DMSO(1.00)溶剂中动力学过程略微变慢,分别为 1.67 ps 和 34.06 ps。结合表 1 中的 K-T 理论参数分析,ACN

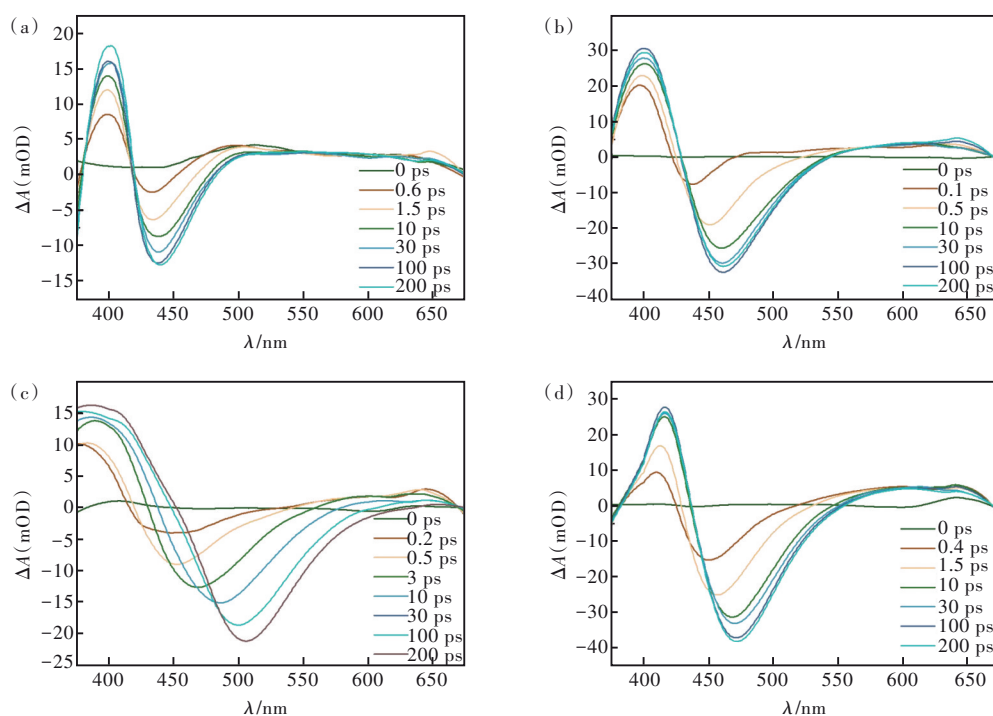


图2 PRODAN在Diox(a)、ACN(b)、MeOH(c)和DMSO(d)中不同时间延迟下的fs-TA光谱

Fig.2 The fs-TA spectra of PRODAN in Diox(a), ACN(b), MeOH(c) and DMSO(d) at various time delays

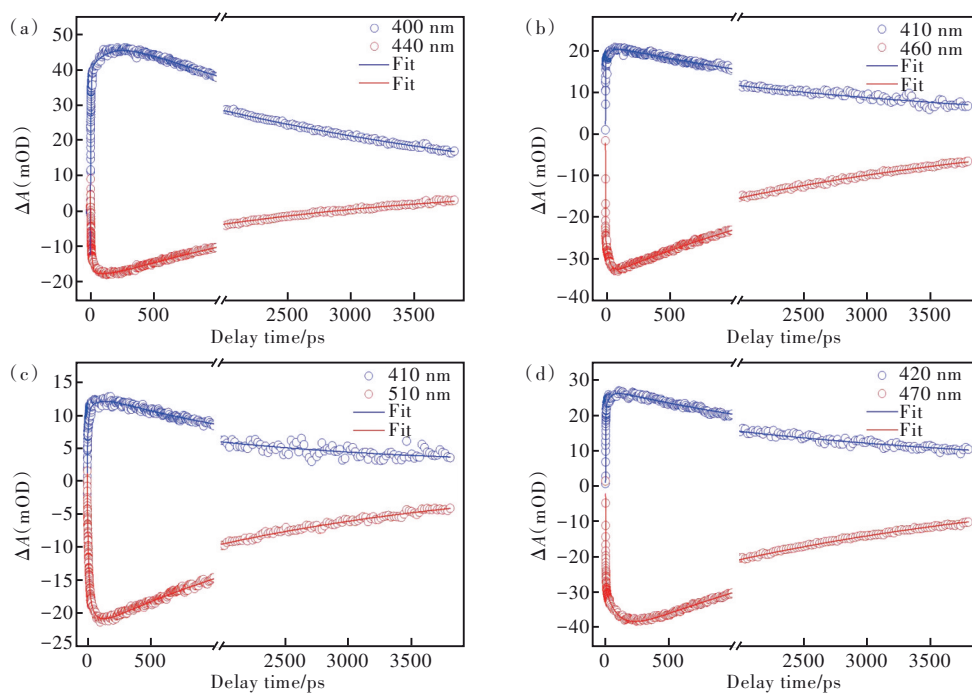


图3 PRODAN在Diox(a)、ACN(b)、MeOH(c)和DMSO(d)中的TA动力学曲线

Fig.3 The TA kinetics curves of PRODAN in Diox(a), ACN(b), MeOH(c) and DMSO(d)

溶剂的 α 值为0.19,大于DMSO溶剂的0,表示在ACN溶剂的供氢能力更强,从而引起其动力学过程更快。由此可见,PRODAN氢键复合物的超快动力学过程不仅受溶剂极性的影响,当极性达到一定程度时供氢能力对激发态动力学过程的影响也显现出来。与上述三种溶剂相比,MeOH溶剂

下PRODAN氢键复合物的TA动力学曲线拟合获得了四个动力学过程,时间参数分别是0.98, 8.13, 80.10 ps和~ ns,明显多了一个8.13 ps的快动力学过程。

为更直观地分析PRODAN分子在不同溶剂中的激发态动力学过程,构建了瞬态吸收光谱的2D

表 4 全局拟合得到 PRODAN 在 Diox、ACN、MeOH 和 DMSO 中的动力学参数

Tab. 4 The kinetic parameters of PRODAN obtained by global fitting in Diox, ACN, MeOH and DMSO

Sample	Solvent	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps	τ_4
PRODAN	Diox	4.49 ± 0.13	—	158.67 ± 28.34	~ ns
	ACN	0.59 ± 0.03	—	33.95 ± 2.16	~ ns
	MeOH	0.98 ± 0.13	8.13 ± 0.84	80.10 ± 14.06	~ ns
	DMSO	1.67 ± 0.05	—	34.06 ± 2.63	~ ns

图谱,如图 4 所示。其中,红色区域代表激发态吸收(ESA)的正信号,即 ICT 吸收。蓝色区域代表 ICT 和 TICT 受激发射(SE)的负信号。PRODAN 分子在四种溶剂中受激发射的中心波长均有明显的红移,尤其在 MeOH 溶剂中表现更为显著。PRODAN 氢键复合物在 375 nm 波长的泵浦光激发下,分子的外层电子吸收能量,从基态跃迁到第一电

子激发态,这时,具有高能量的分子处于不稳定的状态,使分子内部官能团得失电子的能力发生改变,诱导分子发生 ICT 过程($\tau_1 \sim 1$ ps),随着溶质与溶剂分子间氢键能力的增强,使 PRODAN 分子内苯基环绕 C—N 单键发生电荷扭转过程($\tau_2 \sim 10$ ps)。慢组分参数 $\tau_3 \sim 80$ ps 和 $\tau_4 \sim$ ns 所对应的动力学过程归属于溶剂化过程和荧光辐射过程^[27-29]。

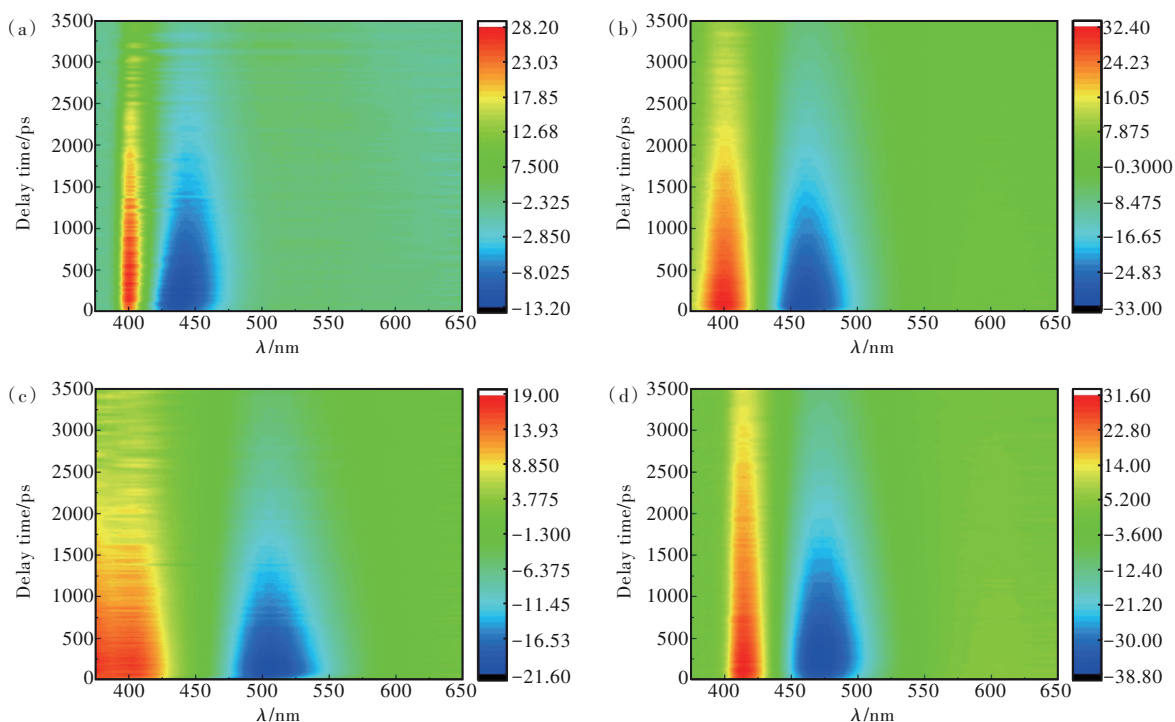


图 4 PRODAN 在 Diox(a)、ACN(b)、MeOH(c) 和 DMSO(d) 中的 fs-TA 光谱 2D 图

Fig.4 The 2D fs-TA spectra of PRODAN in Diox(a), ACN(b), MeOH(c) and DMSO(d)

3.3 静电势分析与分子构型优化

为了更好地解释实验现象,我们进行了相关的理论计算研究。众所周知,氢键是影响激发态过程的关键因素,而氢键的形成位置通常通过静电势(ESP)分析来确定。如图 5 所示,展示了 PRODAN 氢键复合物的静电势图,用于描述电荷分布和电负性。图中从红到蓝的颜色条表示高电负性区域(亲核特征)到低电负性区域(亲电子特征)。在静电势图中,PRODAN 分子中的 C=O 基团呈现深红色,表示该区域的电负性最强;而在

MeOH 中的 O—H 基团以及 Diox、ACN、DMSO 中的 C—H 基团周围则呈现深浅不一的蓝色,说明这些区域的电负性较弱,属于亲电子区域。通过分析可以得知,PRODAN 分子中的 C=O 基团可作为氢键受体,而溶剂中的 H 原子可作为氢键供体,二者形成分子间氢键。

采用 CAM-B3LYP/Def2svp 的泛函和基组对四种不同溶剂中 PRODAN 形成的氢键复合物基态和第一电子激发态进行了几何构型优化。以 PRODAN-MeOH 氢键复合物在基态和激发态下的

几何构型为例,如图6所示。其中,分子关键键长信息如表5所示。在Diox溶剂中,PRODAN分子的 $C_1-O_1\cdots H_1$ 键长从 S_0 态的0.232 1 nm减小到 S_1 态的0.225 6 nm。同样地,在ACN、MeOH和DMSO溶剂中, $C_1-O_1\cdots H_1$ 键长从 S_0 态的0.230 7, 0.174 8, 0.230 9 nm分别减小到 S_1 态的0.215 9, 0.166 8, 0.223 8 nm。这表明,PRODAN氢键复合物激发态的氢键强度比基态的氢键强度更强。同

时,随着溶剂极性以及供氢能力的增强,氢键复合物激发态分子间 $C_1-O_1\cdots H_1$ 的氢键长度在Diox、DMSO、ACN和MeOH溶剂中依次为0.225 6, 0.223 8, 0.215 9, 0.166 8 nm。结合表1中K-T参数(π^* , α , β)可以看出,分子间氢键键长随溶剂极性和供氢能力的增强而缩短,这与表4中的TA动力学曲线拟合得到的动力学时间参数顺序相一致。

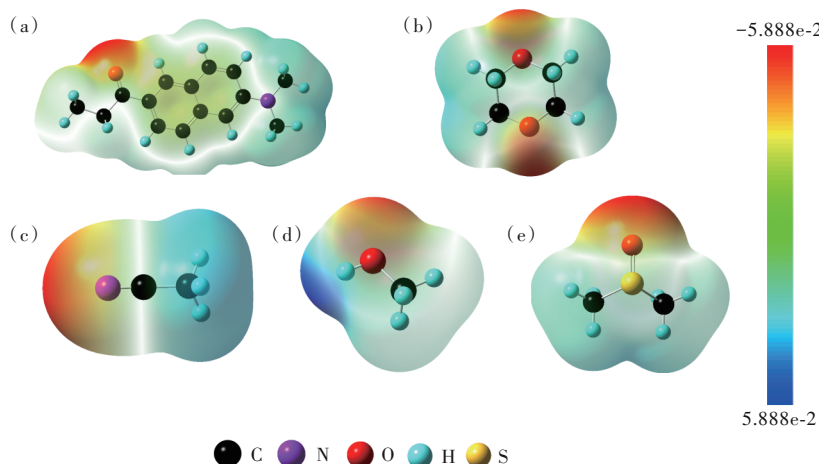


图5 PRODAN(a)、Diox(b)、ACN(c)、MeOH(d)和DMSO(e)分子的ESP图

Fig.5 The ESP maps of the molecules PRODAN(a), Diox(b), ACN(c), MeOH(d) and DMSO(e)

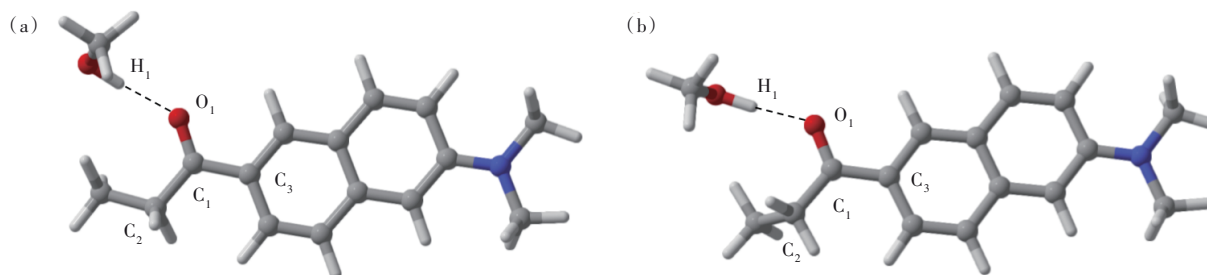


图6 PRODAN-MeOH复合物在 S_0 (a)和 S_1 (b)中的几何构型

Fig.6 The geometric configurations of the PRODAN-MeOH complex in S_0 (a) and S_1 (b)

表5 PRODAN氢键复合物在四种溶剂中的重要键长信息

Tab. 5 The important bond length information of PRODAN hydrogen-bonded complexes in four solvents

Molecule	PRODAN-Diox		PRODAN-ACN		PRODAN-MeOH		PRODAN-DMSO		nm
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	
C_1-C_2	0.152 1	0.152 8	0.151 1	0.152 0	0.150 7	0.151 6	0.151 2	0.152 1	
C_1-C_3	0.149 3	0.147 2	0.149 1	0.145 4	0.148 2	0.144 1	0.149 1	0.145 7	
C_1-O_1	0.122 1	0.124 0	0.122 1	0.124 5	0.122 8	0.126 3	0.122 0	0.124 1	
$C_1-O_1\cdots H_1$	0.232 1	0.225 6	0.230 7	0.215 9	0.174 8	0.166 8	0.230 9	0.223 8	

3.4 前线分子轨道

上述研究结果表明,四种氢键复合物中的 S_1 态均可归因于最高被占轨道(HOMO)向最低空轨道(LUMO)的跃迁。为了可视化激发态动力学中

的ICT过程,对前线分子轨道进行了详细分析,如图7所示。研究发现,PRODAN氢键复合物在HOMO到LUMO轨道的跃迁过程中,电荷从分子左侧的甲基部分迁移到右侧的苯环上。此外,还

观察到一小部分电荷分布在右侧与苯环相连的 C 原子上,这表明在轨道跃迁过程中发生了电子密度的重新排布。值得注意的是,溶剂分子上未观察到电荷转移的特征,而 PRODAN 分子上则出现

了明显的电荷转移。因此,当 PRODAN 氢键复合物被激发到 S_1 态时,电荷密度会发生转移和重新分布,呈现出典型的分子内电荷转移特征,具有明显的 ICT 特性^[30-31]。

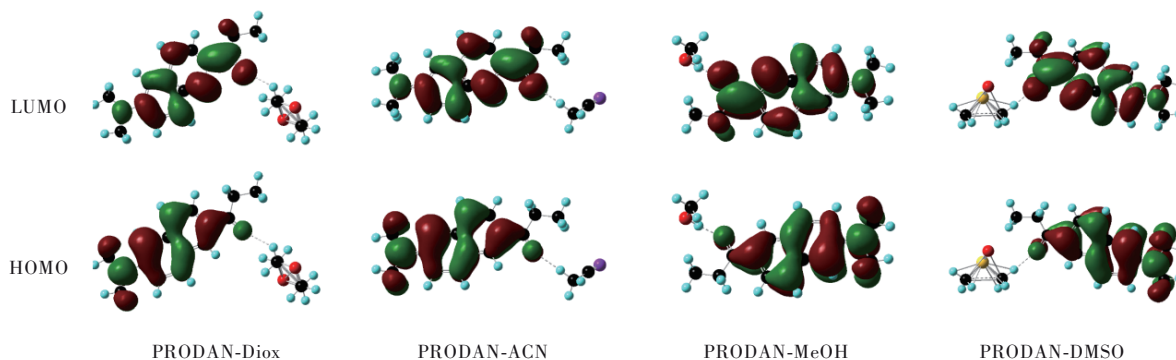


图 7 PRODAN 在 Diox、ACN、MeOH 和 DMSO 中的前线分子轨道图

Fig.7 The frontier molecular orbital diagrams of PRODAN in Diox, ACN, MeOH and DMSO

3.5 激发态势能曲线

为了深入探索 TICT 态的形成机制,我们采用了 CAM-B3LYP/Def2svp 泛函和基组,并结合 cLR-SMD 溶剂模型,对 PRODAN 氢键复合物分子的第一电子激发态势能面进行了扫描。计算发现,在 Diox、ACN 和 DMSO 溶剂中并未观察到 TICT 态的形成,而只在 MeOH 溶剂中出现了 TICT 态。为了更准确地比较极性与供氢能力对 TICT 态形成的影响,选取了极性(π^*)都较高但供氢能力(α)差异较大的 ACN 和 MeOH 溶剂进行比较分析,如图 8

所示。横坐标表示苯基环绕 C—N 单键的二面角,纵坐标为 PRODAN 氢键复合物相对于平面 S_1 态的能量。可以发现,在 MeOH 溶剂中,PRODAN 氢键复合物分子 S_1 态的相对能量在二面角为 60° 时达到最大值,当二面角接近 90° 时达到最小值。而在 ACN 溶剂中,PRODAN 氢键复合物分子 S_1 态的相对能量却随着二面角的扭转不断增加。这表明,只有在高极性和强供氢能力的 MeOH 溶剂下能观察到 TICT 态的形成,这与上文的实验结果一致。

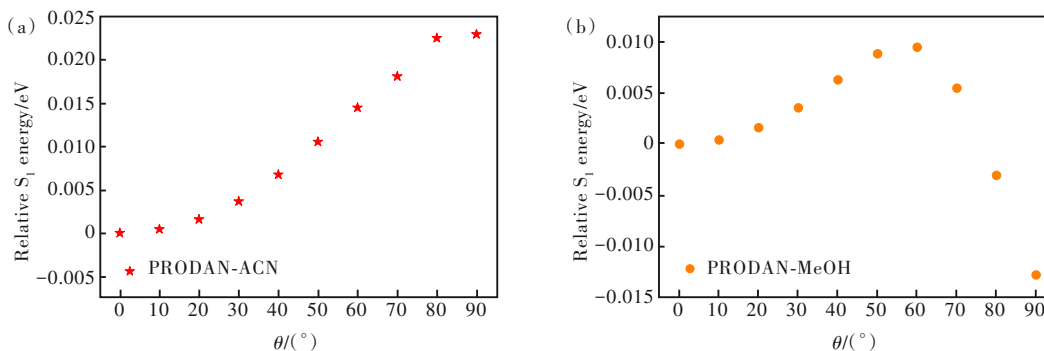


图 8 PRODAN 在 ACN(a)和 MeOH(b)中的激发态势能曲线

Fig.8 The excitation state energy curves of PRODAN in ACN(a) and MeOH(b)

4 结 论

本文采用稳态/瞬态吸收光谱结合量子化学计算的方法深入研究了 PRODAN 分子在不同溶剂中的激发态动力学,揭示了 TICT 在该体系中的关键动力学机制。研究结果表明,外界环境因素,尤其是溶剂的极性和供氢能力,对 PRO-

DAN 氢键复合物的 TICT 过程具有显著影响。在不同溶剂中,PRODAN 氢键复合物的斯托克斯红移与溶剂的 π^* 、 α 和 β 值呈线性关系,其中 π^* 和 α 值的影响明显大于 β 值。通过对瞬态吸收光谱的全局拟合分析,确定了不同时间尺度上的动力学过程,包括 ICT 过程(τ_1)、TICT 过程(τ_2)、溶剂化过程(τ_3)以及荧光辐射过程(τ_4)。

研究发现,溶剂极性和供氢能力的增大有助于加快 PRODAN 氢键复合物分子的 TICT 过程,即在高极性且强供氢能力的 MeOH 溶剂中更容易形成稳定的 TICT 态。理论计算表明,PRODAN 与 MeOH 分子之间形成了强的分子间氢键,这一相互作用促进了 TICT 态的形成。此外,高极性溶剂的存在稳定了 TICT 态。这项研究为未来深

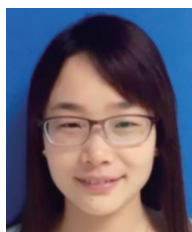
入探讨荧光探针分子在极性溶剂中以及氢键的影响提供了新的见解,对光物理和光化学的发展具有重要意义。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240028>.

参 考 文 献:

- [1] 许宁,乔庆龙,刘晓刚,等. 基于抑制扭转的分子内电荷转移(TICT)提升有机小分子荧光染料亮度及光稳定性[J]. 化学学报, 2022, 80(4): 553-562.
XU N, QIAO Q L, LIU X G, *et al.* Enhancing brightness and photostability of organic small molecular fluorescent dyes through inhibiting twisted intramolecular charge transfer (TICT) [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2022, 80(4): 553-562. (in Chinese)
- [2] 祝熙翔,胡斌. 利用磁-光-电综合手段解析有机与钙钛矿材料的激发态动力学过程: 实现跨学科交叉研究[J]. 发光学报, 2023, 44(7): 1287-1299.
ZHU X X, HU B. Analyzing excited state dynamics of organic and perovskite materials using magnetic-optical-electrical comprehensive methods: achieving interdisciplinary research and cross-disciplinary collaboration [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(7): 1287-1299. (in Chinese)
- [3] JIANG G S, TANG Z, HAN H Y, *et al.* Effects of intermolecular hydrogen bonding and solvation on enol-keto tautomerism and photophysics of azomethine-BODIPY dyads [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2021, 125(32): 9296-9303.
- [4] TANG Z, ZHOU P W. New insights into the excited state dynamics of quinoline-pyrazole isomerism [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2020, 124(16): 3400-3407.
- [5] 乔自文,王海宇,王雷. T4有机染料敏化薄膜的超快动力学特性[J]. 发光学报, 2014, 35(7): 791-794.
QIAO Z W, WANG H N, WANG L. Ultrafast spectroscopy study on T4 organic dye-sensitized films [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(7): 791-794. (in Chinese)
- [6] GE J, ZHANG Q, JIANG J, *et al.* Bringing light into the dark triplet space of molecular systems [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(19): 13129-13136.
- [7] WU J S, LIU W M, GE J C, *et al.* New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40(7): 3483-3495.
- [8] GE J, ZHANG X D, LI Z B, *et al.* The investigation of the ultrafast excited state deactivation mechanisms for coumarin 307 in different solvents [J]. *RSC Adv.*, 2023, 13(31): 21746-21753.
- [9] KOHANTORABI M, FAKHRAEE M, SALARI H, *et al.* Probing solvent-solvent and solute-solvent interactions in surfactant binary mixtures: Solvatochromic parameters, preferential solvation, and quantum theory of atoms in molecules analysis [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(22): 18515-18524.
- [10] WEIB N, SCHMIDT C H, THIELEMANN G, *et al.* The physical significance of the Kamlet-Taft π^* parameter of ionic liquids [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(2): 1616-1626.
- [11] WEBER G, FARRIS F J. Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe: 6-propionyl-2-(dimethylamino) naphthalene [J]. *Biochemistry*, 1979, 18(14): 3075-3078.
- [12] NOWAK W, ADAMCZAK P, BALTER A, *et al.* On the possibility of fluorescence from twisted intramolecular charge transfer states of 2-dimethylamino-6-acylnaphthalenes. A quantum-chemical study [J]. *J. Mol. Struct.*, 1986, 139(1-2): 13-23.
- [13] BALTER A, NOWAK W, PAWEŁKIEWICZ W, *et al.* Some remarks on the interpretation of the spectral properties of Prodan [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 143(6): 565-570.
- [14] DANERI M, ABELT C J, A higher-order preferential solvation model for the fluorescence of two PRODAN derivatives in toluene-alcohol mixtures [J]. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2015, 310: 106-112.

- [15] MARINI A, MUÑOZ-LOSA A, BIANCARDI A, *et al.* What is solvatochromism? [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(51): 17128-17135.
- [16] EVERETT R K, NGUYEN H A A, ABELT C J. Does PRODAN possess an O-TICT excited state? Synthesis and properties of two constrained derivatives [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114(14): 4946-4950.
- [17] ALTY I G, CHEEK D W, CHEN T, *et al.* Intramolecular hydrogen-bonding effects on the fluorescence of PRODAN derivatives [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2016, 120(20): 3518-3523.
- [18] YANG Y G, LI D L, LI C Z, *et al.* Hydrogen bond strengthening induces fluorescence quenching of PRODAN derivative by turning on twisted intramolecular charge transfer [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, 187: 68-74.
- [19] MOROZOVA Y P, ARTYUKHOV V Y, ZHARKOVA O M, *et al.* Complexing and quenching of the Prodan fluorescence [J]. *Russ. Phys. J.*, 2006, 49(5): 519-525.
- [20] GE J, ZHANG X D, PENG Y, *et al.* Unraveling the effect of solvents on the excited state dynamics of C540A by experimental and theoretical study [J]. *RSC Adv.*, 2023, 13(8): 4924-4931.
- [21] LISCHKA H, NACHTIGALLOVÁ D, AQUINO A J A, *et al.* Multireference approaches for excited states of molecules [J]. *Chem. Rev.*, 2018, 118(15): 7293-7361.
- [22] VEQUI-SUPLICY C C, COUTINHO K, LAMY M T. Electric dipole moments of the fluorescent probes Prodan and Laurdan: experimental and theoretical evaluations [J]. *Biophys. Rev.*, 2014, 6(1): 63-74.
- [23] VEQUI-SUPLICY C C, OROZCO-GONZALEZ Y, LAMY M T, *et al.* A new interpretation of the absorption and the dual fluorescence of Prodan in solution [J]. *J. Chem. Phys.*, 2020, 153(24): 244104.
- [24] ZHANG H, ZEITZ D C, ZHANG J Z. Ultrafast study of excited state dynamics of amino metal halide molecular clusters [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, 14(36): 8095-8099.
- [25] NAH S, SPOKOYNY B, STOUMPOS C, *et al.* Spatially segregated free-carrier and exciton populations in individual lead halide perovskite grains [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(5): 285-288.
- [26] WANG C, QIAO Q L, CHI W J, *et al.* Quantitative design of bright fluorophores and Aiegens by the accurate prediction of twisted intramolecular charge transfer (TICT) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(25): 10160-10172.
- [27] XIONG J B, YUAN Y X, WANG L, *et al.* Evidence for aggregation-induced emission from free rotation restriction of double bond at excited state [J]. *Org. Lett.*, 2018, 20(2): 373-376.
- [28] ZHANG W, XU W Q, ZHANG G X, *et al.* Direct tracking excited-state intramolecular charge redistribution of acceptor-donor-acceptor molecule by means of femtosecond stimulated Raman spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2021, 125(17): 4456-4464.
- [29] HAN J H, CAO B F, LI Y, *et al.* The role played by solvent polarity in regulating the competitive mechanism between ES IPT and TICT of coumarin (E-8-(4-dimethylamino-phenylimino)-methyl)-7-hydroxy-4-methyl-2H-chromen-2-one) [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, 231: 118086.
- [30] CHENG Y F, ZHANG X Y, ZHANG W P. Heteroatom effects on electronic excited state hydrogen bonding of fluorenone-based molecular materials [J]. *Heteroat. Chem.*, 2013, 24(3): 153-162.
- [31] ZHAO G J, HAN K L. pH-controlled twisted intramolecular charge transfer (TICT) excited state *via* changing the charge transfer direction [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12(31): 8914-8918.



葛晶(1987-),女,河南淇县人,博士,讲师,2015年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事超快瞬态吸收光谱的研究。

E-mail: 703366@sxnu.edu.cn



白西林(1987-),男,山东邹城人,博士,副教授,2017年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事激光光谱与反应动力学的研究。

E-mail: bxl5630@mail.ustc.edu.cn