

激发态氢键 及其调制机理

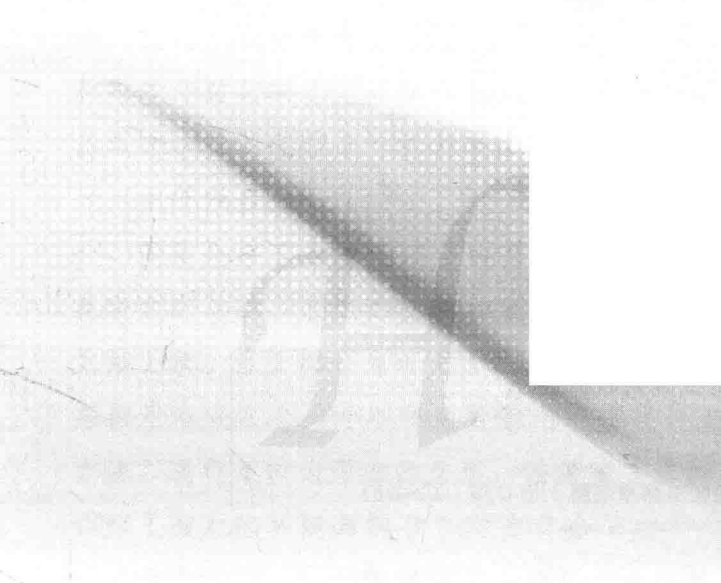
杨大鹏 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

激发态氢键 及其调制机理

杨大鹏 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

氢键作用,作为分子间或分子内一种具有特殊位点的弱相互作用,能显著地影响分子的空间构型、稳态光谱性质及激发态动力学失活过程。本书着重介绍了作者在激发态氢键调制荧光类分子空间结构、稳态光谱性质及动力学失活过程等方面所做的一些研究工作,包括激发态氢键变化强度与稳态电子光谱频移程度之间的关系、氢键的类型和数目与稳态电子光谱频移的方向(红移或蓝移)和大小之间的关系、激发态氢键加强促进分子间电子转移及分子内电荷和质子转移等若干个方面。本书可为从事光化学、光物理等相关领域的研究人员及学生提供一定的参考信息和方法借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

激发态氢键及其调制机理 / 杨大鹏著. — 北京 :
中国水利水电出版社, 2015. 12
ISBN 978-7-5170-3964-8

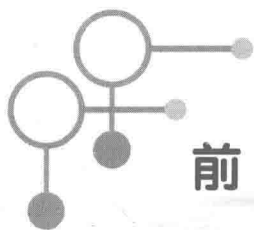
I. ①激… II. ①杨… III. ①激发态—氢键—研究
IV. ①0641.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第303920号

书 名	激发态氢键及其调制机理
作 者	杨大鹏 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn
经 售	电话: (010) 68367658 (发行部) 北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 9印张 202千字
版 次	2015年12月第1版 2015年12月第1次印刷
定 价	35.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究



前言

氢键作用,作为分子间或分子内一种具有特殊位点的弱相互作用,能显著地影响分子的空间构型、稳态光谱性质及激发态动力学失活过程。近几年,人们采用实验和计算相结合的方法广泛地研究了各种类型氢键复合物的激发态结构和动力学失活过程。本书着重介绍了作者在激发态氢键调制荧光类分子空间结构、稳态光谱性质及动力学失活过程等方面所做的一些研究工作,包括激发态氢键变化强度与稳态电子光谱频移程度之间的关系、氢键的类型和数目与稳态电子光谱频移的方向(红移或蓝移)和大小之间的关系、激发态氢键加强促进分子间电子转移及分子内电荷和质子转移等若干个方面。

本书内容主要包括以下3个部分。第1部分是分子激发态的产生与失活简介,简要介绍了分子光化学的基本概念与分子激发态的产生和失活过程,以及激发态与基态性质的比较和氢键的基本概念及其简单的调制机理举例,详见第1章。第2部分为研究方法,简要介绍了量子力学的基本知识及单激发组态相互作用方法,对本书主要采用的密度泛函理论方法和含时密度泛函理论方法,进行了较为详细的介绍,详见第2章。第3部分包括第3~10章,详细介绍了激发态氢键调制若干荧光类分子空间结构、稳态光谱性质及动力学失活过程的机理。第3章阐明了七叶亭分子在二甲基亚砷等3种溶剂中吸收和荧光光谱峰值发生不同程度红移的原因,即由3种溶剂分子受氢能力的差异导致的分子间氢键强度的不同,致使七叶亭分子基态与激发态的能级差在3种溶剂中发生了不同程度的变化。第4章阐述了4AP分子在水溶剂中形成的不同类型(A类、B类和C类)和数目的分子间氢键对4AP分子吸收和荧光光谱峰值产生影响的作用机理。第5章介绍了试卤灵阴离子与水分子形成的各种氢键团簇的空间构型、激发光谱频移及激发态氢键变化与光谱频移的关系。第6章揭示了FPe分子在甲醇/乙腈混合溶剂中的吸收和荧光光谱随甲醇浓度增加而

逐渐红移的原因,即:基态时,从单氢键团簇 $\text{FPe} - \text{MeOH}$ 到四氢键团簇 $\text{FPe} - 3\text{MeOH}$, FPe 分子与甲醇氢键网络间的氢键作用逐渐增强,有效地促进了 FPe 分子内由二萘嵌苯到羰基的电荷转移过程并导致了吸收光谱红端强度增强;光激发后, FPe 分子与甲醇分子间的氢键作用及甲醇氢键网络内的氢键作用进一步增强,导致 FPe 分子内电荷转移程度进一步增大并使羰基氧原子上的负电荷进一步增加,从而使羰基上的负电荷沿着上述两类氢键由 FPe 分子转移到了甲醇分子氢键网络中,对电荷转移激发态的稳定作用进一步增强,最终导致荧光光谱发生显著红移。第7章研究了香豆素分子 C337 与苯胺类溶剂分子间的激发态电子转移过程,即:基态形成的氢键团簇 $\text{C337} - \text{AN}/\text{MAN}$ 在被 400nm 左右的光照射后,将直接跃迁到第二单重激发态 S_2 并快速内转换到第一单重激发态 S_1 。由于内转换过程中,团簇内分子间氢键的键长显著缩短而使处于激发态的香豆素分子 C337 和处于基态的苯胺或甲基苯胺分子之间的电子耦合显著增强,从而有效的促进了分子间的激发态电子转移过程。第8章和第9章则分别介绍了分子内氢键在激发态加强调制 3-BTHPB 和 Fisetin 分子内激发态质子转移的机理。第10章作了简要的总结和展望。本书可为从事光化学、光物理等相关领域的研究人员及学生提供一定的参考信息和方法借鉴。

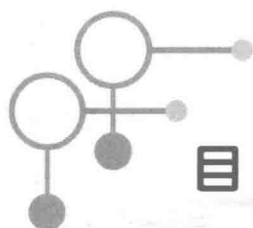
河南师范大学的刘玉芳教授为全书的策划、通稿和审订工作付出了辛勤的努力,在此表示衷心的感谢。

本书的出版得到了华北水利水电大学青年科技创新人才支持计划给予的资金支持,在此表示衷心感谢。

感谢华北水利水电大学数学与信息科学学院的领导及物理教研室的吕健教授及王玉生副教授在本书撰写及出版过程中给予的帮助。

编者

2015年10月



目 录

前言

第 1 章 分子激发态的产生与失活简介	1
1.1 分子光化学与分子激发态的产生	1
1.2 分子激发态的失活过程	2
1.2.1 辐射失活过程	2
1.2.2 非辐射失活过程	3
1.2.3 分子间失活过程	4
1.2.4 雅布隆斯基图	4
1.3 激发态与基态的性质比较	5
1.4 氢键的基本概念及其调制机理简介	6
1.4.1 氢键的基本概念和特点	6
1.4.2 激发态氢键调制机理简介	6
参考文献	7
第 2 章 研究方法	9
2.1 量子力学	9
2.2 单激发组态相互作用方法	10
2.3 密度泛函理论	10
2.3.1 密度泛函理论简介	10
2.3.2 Hohenberg-Kohn 定理	11
2.3.3 Kohn-Sham 方程	11
2.3.4 交换相关能泛函的表达形式和密度泛函的分类	12
2.4 含时密度泛函理论	13
2.4.1 含时密度泛函理论简介	13
2.4.2 Runge-Gross 定理	14
2.4.3 TD-DFT 线性响应理论	14
参考文献	15

第 3 章 3 种溶剂中七叶亭分子的电子光谱频移	18
3.1 引言	18
3.2 计算方法	20
3.3 结果与讨论	20
3.3.1 基态分子构型优化	20
3.3.2 吸收光谱与分子轨道	23
3.3.3 第一单重激发态构型优化及荧光光谱	24
3.3.4 基态和激发态红外光谱	26
3.3.5 分子间氢键结合能	29
3.4 本章小结	30
参考文献	31
第 4 章 水溶剂中 4AP 分子的电子光谱频移	34
4.1 引言	34
4.2 计算方法	36
4.3 结果与讨论	37
4.3.1 4AP 分子的结构、分子轨道和静电势	37
4.3.2 团簇基态构型	38
4.3.3 电子激发能	41
4.3.4 团簇激发态构型	43
4.3.5 辐射光谱	44
4.3.6 调制机理	45
4.4 本章小结	47
参考文献	47
第 5 章 试卤灵阴离子与水分子形成的氢键团簇性质研究	50
5.1 引言	50
5.2 计算方法	51
5.3 结果与讨论	52
5.3.1 NBO 分析	52
5.3.2 各种氢键团簇的基态构型和总能量	53
5.3.3 激发能及氢键强度变化	57
5.3.4 第一单重激发态构型优化	65
5.3.5 红外光谱	67
5.3.6 氢键结合能	69

5.3.7 电荷分布变化	71
5.4 本章小结	73
参考文献	74
第6章 甲醇、乙腈混合溶剂中 FPe 分子内的电荷转移	77
6.1 引言	77
6.2 计算方法	79
6.3 结果与讨论	80
6.3.1 基态分子构型优化	80
6.3.2 吸收光谱及分子轨道	82
6.3.3 第一单重激发态构型优化	83
6.3.4 荧光光谱	85
6.3.5 红外光谱	86
6.3.6 偶极矩变化	89
6.3.7 电荷分布	90
6.3.8 分子间氢键作用加强促进分子内电荷转移的机理	91
6.4 本章小结	92
参考文献	92
第7章 氢键加强促进激发态香豆素分子 C337 与苯胺类溶剂分子间的激发态 电子转移	95
7.1 引言	95
7.2 计算方法	97
7.3 结果与讨论	97
7.3.1 基态构型优化	97
7.3.2 电子激发能及分子轨道	98
7.3.3 激发态构型优化	100
7.3.4 红外振动光谱	101
7.3.5 电荷分布	105
7.3.6 激发态分子间氢键加强促进电子转移的机理	106
7.4 本章小结	106
参考文献	107
第8章 3-BTHPB 分子激发态分子内质子转移的理论研究	110
8.1 引言	110
8.2 计算方法	112

8.3 结果与讨论	112
8.3.1 结构优化与红外振动光谱计算	112
8.3.2 电子光谱、电荷分布以及前线分子轨道	114
8.3.3 势能曲线	115
8.4 结论	117
参考文献	117
第 9 章 Fisetin 分子的激发态分子内质子转移机理	121
9.1 引言	121
9.2 计算方法	123
9.3 结果与讨论	123
9.3.1 结构优化	123
9.3.2 电子光谱以及前线分子轨道	125
9.3.3 势能曲线和质子转移机理	127
9.4 结论	129
参考文献	129
第 10 章 总结与展望	134
10.1 总结	134
10.2 展望	134

分子激发态的产生与失活简介

1.1 分子光化学与分子激发态的产生

光化学的研究开始于 20 世纪初,已有上百年的历史。1972 年,英国光化学家 C. H. J. Wells 在他的专著《Introduction to Molecular Photochemistry》中指出,光化学研究的是吸收了紫外光或可见光的分子所经历的化学行为和物理过程^[1]。1991 年,美国光化学家 N. J. Turro 在他的《Modern Molecular Photochemistry》一书中指出,光化学研究的是电子激发态分子的化学行为和物理过程^[2]。事实上,这两个定义的实质是完全相同的,因为基态分子吸收紫外光或可见光也就到达了电子激发态。因此,分子光化学是研究处于电子激发态的分子的结构及其光物理和光化学性质的科学。

处于电子激发态的分子,又称为分子激发态,是分子光化学范畴中所有“光过程”的核心,是整个反应动力学过程的“起始态”。产生分子激发态的途径有多种,如电激励、化学激励等,本书重点讨论光诱导产生分子激发态的方法。光诱导产生分子激发态,是指分子在吸收一个光子获得能量后,分子内的一个电子发生跃迁,从原来的具有较低能量的分子轨道跃迁到未被占据的具有较高能量的分子轨道,从而使分子从原来稳定的能量较低的基态转变为不稳定的能量较高的电子激发态^[3]。电子激发态包含两个未配对电子,分处不同的轨道能级。若这两个未配对电子的自旋方向相同,则分子处于三重激发态,一般用 T_n 表示;反之,若这两个未配对电子的自旋方向相反,则分子处于单重激发态,一般用 S_n 表示。由于自旋方向相反的两个电子之间的相斥作用要大于自旋方向相同的两个电子之间的排斥作用,因此单重激发态的能量通常要高于相应的具有相同电子组态的三重激发态的能量,见图 1-1^[4]。

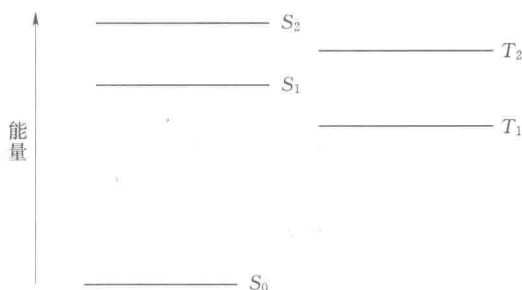
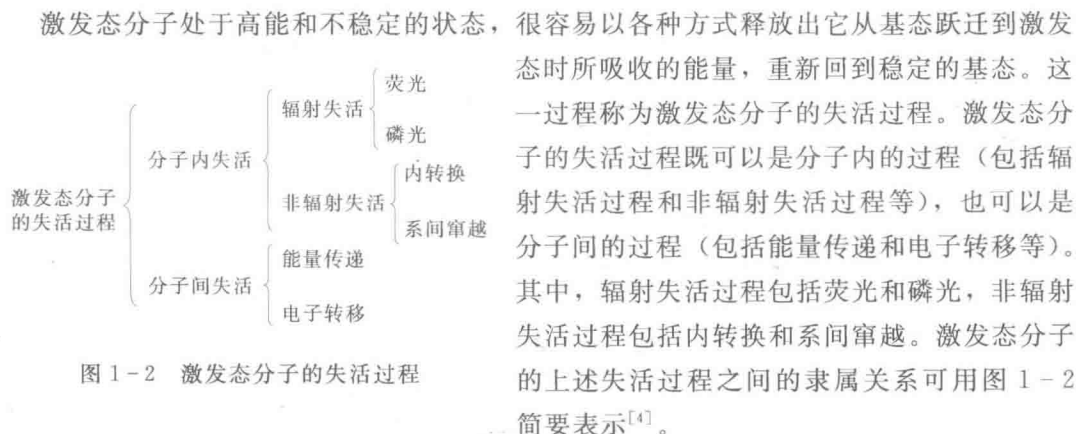


图 1-1 分子的状态能级图

1.2 分子激发态的失活过程



1.2.1 辐射失活过程

激发态分子以辐射的形式跃迁到低激发态或者基态的过程，称为辐射失活过程。辐射失活过程是光吸收的逆过程，因此辐射失活过程与光吸收过程存在着多方面的密切联系，可在相应的吸收光谱和发射光谱中得到显示。吸收光谱是以物质的吸收强度作为照射波长的函数所画出的图形，它的 0-0 带对应于跃迁所需要的最低能量，即基态和激发态的零振动能级之间的能差。发射光谱是物质的发光强度（在某一固定激发波长 λ_{ex} 下）作为发射波长 λ_{em} 的函数所画出的图形，其 0-0 带对应于发射辐射的最高能量^[4]。

根据跃迁始末两电子态多重性的异同，可将辐射失活过程分为荧光和磷光。

荧光是激发态分子失活到多重性相同的低能状态时所释放的辐射。根据 Kasha 规则，通常观测到的荧光都是从第一激发单重态 (S_1) 向基态 (S_0) 跃迁时所释放的辐射。荧光是在 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ s}$ 的尺度时间内进行的，即 ns 至 μs 数量级。另外，还有一种长寿命延时发射的荧光称为延迟荧光，它的辐射寿命可长达 10^{-3} s 。这种延迟荧光可以与三重态的寿命相匹配，且远大于寻常荧光的寿命。这种长寿命的延迟荧光主要源自由第一激发三重态重新生成的第一激发单重态的辐射跃迁。

荧光强度是激发波长 λ_{ex} 和发射波长 λ_{em} 两个变量的函数。当激发波长 λ_{ex} 固定时，荧光强度（纵坐标）随其发射波长 λ_{em} （横坐标）改变的图形就是荧光发射光谱。有机化合物的荧光发射光谱的形状一般不随激发波长 λ_{ex} 的改变而发生变化。当发射波长 λ_{em} 固定时，荧光强度（纵坐标）随其激发波长 λ_{ex} （横坐标）改变的图形就是荧光的激发光谱。需要注意的是，当选用不同的发射波长 λ_{em} 时，荧光激发光谱的形状可能会有所不同。因此，通常的荧光光谱图多是荧光发射光谱。

荧光光谱是激发态分子的重要物理特性之一，可通过其获得激发态的有关性质。比如，可通过 0-0 带的位置来确定 S_1 态的能量。另外，也可通过荧光光谱随溶剂极性的红移或蓝移以及荧光光谱是否受溶剂中重原子的影响等来确定 S_1 态的电子组态是 (π, π^*) 态还是 (n, π^*) 态：当激发态的电子组态是 (π, π^*) 态时，荧光光谱一般随溶剂极性的增加而发生红移，且明显受重原子效应的影响；当激发态的电子组态是 (n, π^*) 时，荧光光谱一般随溶剂极性的增加而发生蓝移，但不受重原子效应的影响^[4]。相对于吸收光谱，荧光光谱总是会发生红移，这被称为斯托克斯频移，具体原因在此不再赘述。

相比于荧光，磷光是激发态分子失活到多重性不同的低能状态时所释放的辐射。根据 Kasha 规则，通常观测到的磷光都是从第一激发三重态 (T_1) 向基态 (S_0) 跃迁时所释放的辐射。磷光是在 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ s 的时间尺度内进行的，即 μ s 至 ms 数量级。磷光光谱是磷光发射强度作为其波长的函数所画的图形。同一分子的 T_1 态与 S_1 态的电子组态一般相同，但是 T_1 态的能量总是低于 S_1 态的能量，如图 1-1 所示。所以，同一分子的磷光光谱总是在其荧光光谱的长波方向。并且，通常情况下， T_1 态主要由 S_1 态经系间窜越形成，而此过程经常受到荧光及内转换的竞争。因此，与荧光相比，磷光要弱得多。磷光光谱是激发三重态的重要物理性质，可用来确定 T_1 态的电子组态及能量。与荧光类似，若 T_1 态是 (π, π^*) 态，则磷光光谱对重原子效应反应敏感，若 T_1 态是 (n, π^*) 态，则磷光光谱对重原子效应反应不敏感。另外，从磷光光谱发射峰的位置（波长或波数）可确定一个化合物在 T_1 态的能量^[4]。

1.2.2 非辐射失活过程

与辐射失活过程相比，非辐射跃迁过程是指激发态分子通过无辐射的形式跃迁到低激发态或者基态的过程。非辐射失活过程的速率受到能隙定律的限制。能隙定律指出，非辐射失活的速率与参与跃迁的两个电子态之间的能级间隔成反比。根据跃迁始末两电子态多重性的异同，可将激发态分子的非辐射失活过程分为内转换和系间窜越。

内转换是发生在具有相同多重性的两个电子态之间的非辐射失活过程。内转换包括发生在单重激发态之间的 $S_n \rightarrow S_{n-1}$ 和发生在三重激发态之间的 $T_n \rightarrow T_{n-1}$ 两类过程。在上述两类内转换过程中，从高能激发态向低能激发态的内转换，因相应能级间的能隙很小，内转换的效率很高，内转换速率常数 k_{ic} 一般可达 $10^{11} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。而从 S_1 态到 S_0 态的内转换速率常数则低得多，一般小于 10^8 s^{-1} 。由于绝大多数有机化合物的基态都是单重态，所以从 T_1 态发生的内转换极为少见。在光化学和光物理研究中，最重要的是从 S_1 态跃迁到 S_0 态的内转换过程^[4]。

系间窜越是发生在具有不同多重性的两个电子态之间的非辐射失活过程。根据发生系间窜越的初始状态的不同，可把系间窜越分为以下两类：由单重态到三重态的系间窜越 $S_1 \rightarrow T_n$ 和由三重态到单重态的系间窜越 $T_1 \rightarrow S_0$ 。在由单重态到三重态的系间窜越 $S_1 \rightarrow T_n$ 中， T_n 一般为 T_1 ，但也有可能为 T_2 ，用 k_{st} 表示这类系间窜越的速率常数，而用 k_{is} 表

示由第一三重态到基态的系间窜越 $T_1 \rightarrow S_0$ 的速率常数。在高级激发态间发生的系间窜越，由于两个相关状态间的能隙较小，它们之间系间窜越的速率常数 k_{isc} 往往较大，激发态之间的系间窜越是在约为 10^{-6} s 数量级，即 μ s 的时间尺度内进行的。但是，从三重电子激发态回到基态的系间窜越则变得很慢。在光化学和光物理研究中，最重要的是从 S_1 态跃迁到 T_1 态的系间窜越过程和从 T_1 态跃迁到 S_0 态的系间窜越过程^[4]。

1.2.3 分子间失活过程

激发态分子的分子间失活过程主要包括能量传递和电子转移过程。

能量传递过程是指能量从已激发的分子向未激发的分子传递，或在激发的分子间传递的过程。比如，一个激发态分子（给体 D^* ）和一个基态分子（受体 A）相互作用，致使给体回到基态，受体跃迁到激发态，即



能量传递过程要满足自旋守恒，因此只有下述两种能量传递过程具有普遍性^[4]。

单重态—单重态能量传递，有



三重态—三重态能量传递，有



电子转移过程是指激发态分子作为电子给体，将一个电子给予一个基态分子，或者作为受体从一个基态分子得到一个电子，从而生成离子自由基对的过程。电子转移过程可用式（1-4）和式（1-5）表示^[4]：



由于激发态分子的 HOMO 轨道上只填充了一个电子，很容易再接受另一个电子；另外，LUMO 轨道上的高能电子也很容易给出。所以，在许多情况下，与基态分子相比，激发态分子既是很好的电子受体，也是很好的电子给体，这就使得电子转移成为激发态分子失活的一条非常重要途径。

1.2.4 雅布隆斯基图

雅布隆斯基（Jablonski）图可以用来表示分子的激发和失活过程，如图 1-3 所示。

当分子被紫外—可见光照射时，分子吸收一个光子获得能量使分子内的一个电子发生跃迁，从而使分子从原来稳定的能量较低的基态 S_0 转变为不稳定的能量较高的电子激

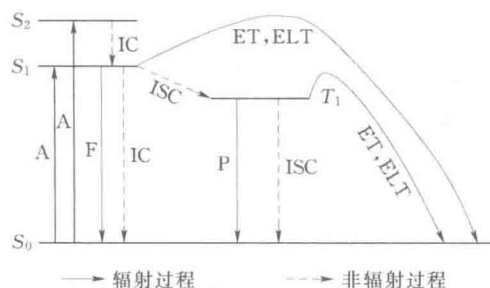


图 1-3 分子的激发和失活过程

A—吸收；F—荧光；P—磷光；IC—内转换；ISC—系间窜越；ET—能量传递；ELT—电子转移

发态 S_1 或 S_2 ，这个过程发生在 10^{-15} s 数量级内。分子被激发时，一般由基态激发到单电子激发态的高振动能级，然后发生超快的振动弛豫过程或者发生内转换跃迁到较低的单重电子激发态。接下来，处在低电子激发态的分子可以通过辐射荧光回到基态，也可以通过系间窜越过程到达三重态，然后以辐射磷光的形式跃迁回基态。同时，这些辐射跃迁过程还有可能与很多其他非辐射失活过程（如内转换和系间窜越）或者分子间猝灭途径（如能量传递和电子转移等）相互竞争。

1.3 激发态与基态的性质比较

一个分子从基态被激发到激发态，该分子中的一个电子从原来能量较低的轨道跃迁到能量较高的轨道。分子中电子的轨道跃迁，将引起分子性质的多方面改变。一般而言，同一个分子的基态与激发态的物理性质和化学性质都有很大的不同，主要表现在以下几个方面^[3,4]：

(1) 能量。分子在激发态时的能量高于其在基态时的能量，二者的能量差通常可以达到几百千焦/摩尔。这个能量远比将该分子从基态加热到高温时所需的能量多得多。正是这种很高的内能使得激发态分子与基态分子相比有着更活泼的性质，能够以很高的反应速率发生基态时不能发生的多种化学反应。一般而言，激发态与基态的能量差值越大，实现该分子激发所需要的辐射能量就越大。

(2) 键长和键能。分子被激发后，分子结构中被激发的部位有一个电子从成键轨道或者非键轨道进入了反键轨道，导致该被激发部位的键长增加、键能降低。通常这类键长可增加 15% 甚至更多。随着键长的增加，键能会相应地降低。这种化学键的变弱，将使得化学反应的发生变得更为容易。

(3) 键角和分子的平面性。分子被激发到电子激发态后，其键角和平面性将发生变化。例如，基态时的乙炔的 4 个原子在一条直线上，而在激发态时，两个氢原子位于 C—C 键的两侧，即为反式构型。再如，在基态时，乙烯的 6 个原子位于同一平面内，而在激发态时两个 $-\text{CH}_2-$ 基团分别位于两个互相垂直的平面内。

(4) 电子构型。当分子由基态被激发后，使得碳原子化学键的杂化性质发生改变。例如，甲醛分子被激发后，碳原子的化学键性质由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化。碳原子化学键杂化性质的改变，也是导致键长、键角和其他化学性质发生改变的原因。

(5) 分子的极性。分子被激发后，电荷分布将发生明显的变化，这自然会导致分子的极性和偶极矩发生很大的改变。分子被激发后，极性可能变大也可能变小，这也是溶剂极性增加会导致分子吸收光谱发生红移或蓝移的原因之一。

(6) 分子的最高占据轨道 (HOMO) 和最低非占据轨道 (LUMO) 的能级及其对称性将发生变化。众所周知，一个化合物分子的前线分子轨道对化合物的性质有着特别重要的影响。当分子被激发后，其 HOMO 和 LUMO 轨道的位置将发生颠倒，即基态的 LU-

MO 轨道成了实际上只有一个电子占据的最高占据轨道,而基态的 HOMO 轨道则成了激发态的可以再填充电子的能量更低的半空轨道。激发后新形成的前线分子轨道都只有一个电子占据,都可以给出电子,也都可以再填充电子。事实上,化学反应实质上就是电子在各种分子轨道中移动和填充的过程。

1.4 氢键的基本概念及其调制机理简介

1.4.1 氢键的基本概念和特点

氢键是一种弱静电相互作用,是在分子间或分子内形成的化学键^[5,6]。在两个甚至多个分子之间形成的氢键,称为分子间氢键。在同一个分子内形成的氢键叫作分子内氢键。通常来讲,氢键是指当氢原子与电负性较大且半径较小的原子(如 F、O、N 等)形成共价键时,共用电子对偏向电负性较大的原子,进而导致共价键中 H 原子几乎变成了裸露的质子,由于其半径很小而电荷密度很大,它将对附近电负性较大且含有孤对电子以及带有部分负电荷的原子产生一定的静电吸引作用,即氢键作用,用 $A-H\cdots B$ 表示,其中 A、B 代表 F、O、N 等电负性较大且半径较小的原子。

氢键的本质是静电相互作用,但由于它独具方向性和饱和性的特点,与一般的静电作用力又有所不同,所以氢键又不完全是静电相互作用。虽然人们对氢键本质的研究已经开展了不少工作,但至今仍有许多问题尚待解决。伴随着 X 射线衍射技术和红外光谱分析技术的逐步完善,以及中子衍射技术和 NMR 核磁共振技术的兴起,人们测出了一系列氢键的键能、键长、键角等数据。同时,氢键在生命科学研究中的地位也上升到了一个新的高度^[7]。

近些年,人们又发现了许多新类型的氢键,如多中心氢键、乙炔和苯等芳香环作为受体的氢键、过渡金属做受体的氢键以及双氢键等^[8]。这些新类型氢键的发现,丰富了人类对氢键作用的更深层次认识,也促进了氢键理论的大力发展。可以预见,氢键将在科学研究和人类生产生活中发挥着越来越重要的作用。

1.4.2 激发态氢键调制机理简介

可以看出,在过去的几十年中人们对氢键的研究大多集中在氢键的热力学性质及成键的本质问题上。随着研究的深入,氢键的动力学行为越来越受到人们的关注。正如前面所述,发光材料的荧光或磷光发射行为不但要与很多非辐射跃迁过程相竞争,同时还会受到很多分子内或分子间弱相互作用的影响。分子间弱相互作用通常是指非共价相互作用,包括氢键、 $\pi\pi$ 相互作用、范德华力、溶剂化作用、配位作用、亲水—亲水和疏水—疏水作用、静电相互作用以及偶极相互作用等。其中,氢键是最重要的分子间弱相互作用之

—^[9]。尤其是光化学家们发现,很多光化学现象都会受到氢键的影响。比如,很多有机和生物发色团在非质子性溶剂中能发射很强的荧光,但是在质子化溶剂中荧光往往发生猝灭。图 1-4 给出了氢键猝灭荧光的示意图^[10-13]。这就向人们提出了这样的问题,氢键在电子激发态会发生什么样的变化呢?电子激发态的氢键又是如何影响复杂分子体系的光化学过程的呢?对这些问题的探讨能够使物理化学家们通过研究氢键与光相互作用来更深入地了解氢键的本质,并将有助于有机和材料化学家们合成出更加稳定、高效的发光材料,甚至会对生物化学家和医疗工作者们研究生命体的光损伤和光保护开辟新的途径。

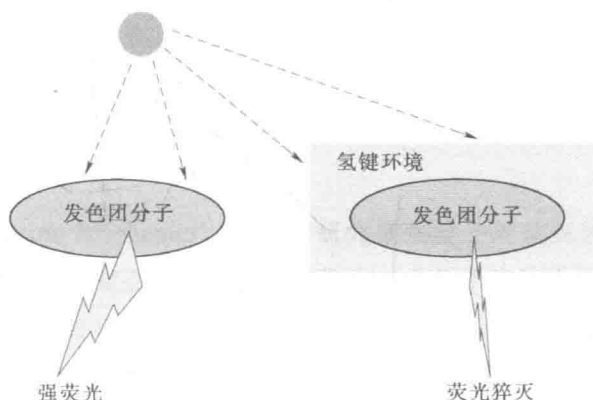


图 1-4 氢键猝灭荧光

参 考 文 献

- [1] Wells C H J. Introduction to Molecular Photochemistry, Chapman and Hall, London. 1972.
- [2] Turro N J. Modern Molecular Photochemistry. University Science Books; Sausalito, CA. 1991.
- [3] Bernardi F, Olivucci M, Robb M A. Potential energy surface crossings in organic photochemistry. Chem Soc Rev, 1990 (25): 321.
- [4] 攀美公, 姚建年, 佟振合, 等. 分子光化学与光功能材料科学, 北京: 科学出版社, 2009.
- [5] Zhao G J, Han K L. Hydrogen bonding in the electronic excited state. Acc Chem Res, 2012 (45): 404.
- [6] Han K L, Zhao G J. Hydrogen bonding and transfer in the excited state. John Wiley & Sons, Chichester. 2011.
- [7] Dore J C, Teixeira J. Hydrogen-bonded liquids, Kluwer Academic, Boston. 1991.
- [8] Desiraju G R, Steiner T. The weak hydrogen bond. in structural chemistry and biology, Oxford University Press, New York. 1999.
- [9] Jeffrey G A, Saenger W. Hydrogen bonding in biological structures, Springer-Verlag, Berlin. 1991.
- [10] Biczók L, Bérces T, Linschitz H. Quenching processes in hydrogen-bonded pairs; interactions of excited fluorenone with alcohols and phenols. J Am Chem Soc, 1997 (119): 11071.
- [11] Kyrychenko A, Herlich J, Wu F et al. Solvent-induced syn-anti rotamerization of 2-(2'-pyridyl) indole and the structure of its alcohol complexes, J Am Chem Soc, 2000 (122): 2818.



- [12] Mataga N, Chosrowjan H, Taniguchi S. Ultrafast charge transfer in excited electronic states and investigations into fundamental problems of exciplex chemistry: Our early studies and recent developments. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*, 2005 (6): 37.
- [13] 赵广久. 复杂分子体系激发态氢键动力学及其对光化学的影响, 中国科学院研究生院博士学位论文, 2008.