

激基复合物的溶剂效应

陈尚贤 白凤莲 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京)

分子受光激发以后, 变成激发态的分子, 在回到基态之前, 可以与相同的基态分子相互作用, 形成激基缔合物 (Excimer)^[1], 也可以与不同的基态分子相互作用形成激基复合物^[2] (Exciplex). 由于在光化反应和光电导过程中, 激基复合物常常成为中间产物^[3], 因而受到人们的重视. Weller^[4] 提出形成激基复合物伴随有电子的转移, 因此随着溶剂极性的增强, 有离子形成, 量子产率也降低, 所以 Weller 等人认为在形成激基复合物的两种物质中, 一种是电子给体 (D), 一种是电子受体 (A), 它们之间的电离能相差越大, 越有利于形成激基复合物, Mataga^[5] 等人认为当溶剂与激基复合物之间的相互作用主要来源于偶极-偶极相互作用时, 激基复合物荧光峰值的位移, 应依赖于溶剂的介电常数. 但白凤莲等人^[6]发现, 苯和苯二甲酸二甲酯的电离能分别为 9.5 和 9.3 eV. 虽两者电离能相差很小, 但也能形成激基复合物, 并且发现这一体系的溶剂效应不符合 Mataga 所推导出来的公式, 而服从 Brownstein 的经验公式. 本文试图进一步找出适用于这一类型激基复合物的溶剂效应公式. 研究结果表明, 激基复合物在不同溶剂中峰值的波数与该溶剂的溶解度参数之间有定量的关系.

激基复合物可以分为两类, 这一点经常被人忽视, 一类是电子给体与电子受体之间有比较强的电荷转移, 因而偶极矩比较大, 其溶剂效应服从 Mataga 公式, 我们称之为 A 类; 另一类电离能极接近, 可以预期它们之间电荷转移将很弱, 其溶剂效应不服从 Mataga 公式, 我们称之为 B 类.

首先我们用 D^* 来表示受激发的分子, 它可以与 A 形成激基复合物. 用 S 来表示溶剂分子. D 是 D^* 的基态分子. 关于 B 类激基复合物的溶剂效应, 我们可以将它想像成由下列步骤组成的.

第一步 D、A、S 在基态时已成溶液状态, 用 $D + A + S$ 表示. 第二步 $D + A + S$ 由溶液中分开变成单独存在的状态, 因此彼此间没有相互作用. 第三步 D^* 与 A 相互作用变成 D^*A , 但 S 与 D^*A 仍分开, 因此 D^*A 与 S 并无相互作用, 此状态用 D^*A, S 来表示, 以下可分为两个步骤: 第四步 a, D^*A, S 状态回到原始 $D + A + S$ 状态, 每一个 D^*A 分子放出相当于 $hc\omega_1$ 光能的能量. 第四步 b, 由 D^*A 与 S 混合, 成为溶液 $D^*A + S$ 状态. 这一步能量的变化, 就是 D^*A 与 S 混合时的混合热 ΔH_m , 然后由 $D^*A + S$ 态回到 $D + A + S$ 态, 每一个 D^*A 分子放出荧光 $hc\omega_2$. 根据能量守恒原理, 无论 D^*A, S 由 4(a) 或 4(b) 回到原始状态, 它们的能量变化应该是相等的. 根据 D^*A 与 S 混合时是吸热过程还是放热过程, 可以得到

$$n_1 N_A (hc\omega_2 - hc\omega_1) = \Delta H_m, \quad (1)$$

或

$$n_1 N_A (hc\omega_1 - hc\omega_2) = \Delta H_m, \quad (1a)$$

本文 1984 年 2 月 13 日收到.

混合热可以采用 Hildebrand 式^[7]来表达:

$$\Delta H_M = \frac{n_1 n_2 V_1 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (2)$$

式中 n_1 和 n_2 分别表示 D*A 和 S 的摩尔数, V_1 和 V_2 分别为它们的摩尔体积, δ_1 和 δ_2 分别为 D*A 和溶剂的溶解度参数 N_A : Avogadro 数。

由于 D*A 的分子数比 S 的分子数少得多 (一般所用溶液浓度均为 $10^{-4}M$), 所以 $n_1 \ll n_2$, 而 V_1, V_2 的值不会有太大的差异, 所以 $n_1 V_1 \ll n_2 V_2$, 因此

$$\Delta H_m = n_1 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (3)$$

(1) 式和 (3) 式合并可得

$$n_1 N_A (h c \omega_2 - h c \omega_1) = n_1 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (4)$$

表 1 苯与对苯二甲酸二甲酯激基复合物在各种溶剂中的 $\omega_{\max}$

No.	溶 剂	δ 溶解度 参 数	DMTP-苯 $\omega_{\max}(\text{cm}^{-1})$	$(\omega - 23888)^{1/2}$
1	乙酸乙酯	9.1	27800	62.55
2	乙腈	11.9	27100	56.67
3	乙醇	12.7	26200	48.08
4	二氯甲烷	9.7	27300	58.41
5	二氧六圆*	10	27800	62.55
6	正己醇	10.7	27000	55.79
7	正戊醇	10.9	26700	53.03
8	正丁醇	11.4	26400	50.12
9	正丙醇	11.9	26300	49.11
10	四氯化碳	8.6	28200	65.67
11	1,2 二氯乙烷	9.8	27200	57.55
12	异辛烷	7.41	28600	68.64
13	正己烷	7.3	28600	68.64
14	三氯甲烷	9.3	27100	56.67
15	苯	9.15	27500	60.10
16	甲醇	14.5	25400	38.88
17	冰乙酸	12.6	25300	37.58
18	90% 二氧六圆 10% H ₂ O	11.32	26300	49.11
19	85% 二氧六圆 15% H ₂ O	11.98	26200	48.08
20	80% 二氧六圆 20% H ₂ O	12.62	26000	45.96
21	干 75% 二氧六圆 25% H ₂ O	13.3	25800	43.73
22	70% 二氧六圆 30% H ₂ O	13.96	25600	41.38
23	45% 甲醇 5% H ₂ O	14.94	25300	37.58
24	90% 甲醇 10% H ₂ O	15.39	25200	36.22

* dioxane.

$$\therefore \Delta\omega = \frac{V_1}{N_A h c} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (5)$$

$$(\Delta\omega)^{1/2} = \left(\frac{V_1}{N_A h c} \right)^{1/2} (\delta_1 - \delta_2). \quad (6)$$

由于本文研究的是一种激基复合物在各种溶剂中的荧光峰值位置的变化,因此 D^*A 是不变的,它的溶解度参数和峰值位置也是不变的,所以 ω_1 和 δ_1 是一个常数. 根据(6)式可知,当 ω_2 对 δ_2 作图时,应是一个抛物线,而 $(\Delta\omega)^{1/2}$ 对 δ_2 作图,应是一条直线.

对于苯和对苯二甲酸二甲酯(DMTP)所形成的激基复合物体系,将激基复合物在各种溶剂中的荧光峰值对应的波数对溶剂的溶解度参数作图,得一曲线,其数据列表1. 利用简单的程序,可以解出符合上述数据的方程式为

$$\omega_2 - 23888 = 16.90 \times (23.8 - \sigma_2)^2. \quad (7)$$

根据方程(7),可以计算出一系列的 $(\Delta\omega)^{1/2}$,以 $(\Delta\omega)^{1/2}$ 对溶剂 δ_2 作图得图1.

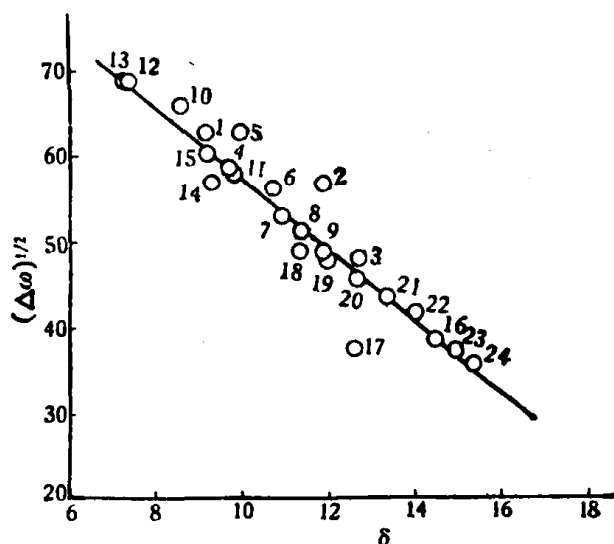


图1 激基复合物荧光与溶剂溶解度参数的依赖关系

由图1可见,除个别溶剂的实验值偏离直线以外,其他点都比较理想的落在这条直线上. 以上结果说明对B类激基复合物来说,其溶剂效应可用溶解度参数定量的加以描述.

参 考 文 献

- [1] Förster, Th. and Kasper, K., *Z. Phys. Chem., N. F.*, 1 (1954), 275.
- [2] Leonhardt, H. and Weller, A., *Ber. Bunsenger, Phys. Chem.*, 67(1963), 791.
- [3] Stephenson, L. M. and Hammond, G. S., *Pure and Appl. Chem.*, 16(1968), 125.
- [4] Weller, A., *Pure and Appl. Chem.*, 16(1968), 15.
- [5] Mataga, N., Kaifu, Y. and Kelzuni, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29(1956), 465.
- [6] a) 白凤莲、陈尚贤、钱人元, *科学通报*, 27(1982), 409;
b) 白凤莲、吴培基、陈尚贤, *感光科学与光化学*, 3(1983), 34.
- [7] Hildebrand, J. M. and Scott, R. L., *The Solubility of Monoelectrolytes*, 3rd ed., New York, Reinhold, 1956, 121.