

# 1-甲基萘的振动分辨激光诱导荧光光谱研究

王录飞, 吴其俊, 祖莉莉\*

北京师范大学化学学院, 北京 100875

**摘要** 在超声射流条件下得到了1-甲基萘的激光诱导荧光光谱,并结合理论计算研究了1-甲基萘分子的基态和激发态的几何构型及振动信息。运用DFT方法在B3LYP/6-311++G\*\*的水平上优化了1-甲基萘的基态几何构型,结果表明1-甲基萘分子基态的S-E和E-S两个构象体中,只有S-E构象体为稳定构型,E-S构象是连接两个S-E构象的过渡态。采用CIS方法对S-E构象体的激发态进行了结构优化及振动分析,用计算得到的激发态振动频率以及TDDFT方法计算的垂直激发能对1-甲基萘的荧光光谱进行了分析与标识。研究表明,1-甲基萘的 $S_0 \rightarrow S_1$ 的跃迁强度比萘的相应跃迁有所增强,但是依然存在与更高激发态之间的Herzberg-Teller耦合效应。

**关键词** 1-甲基萘; 激光诱导荧光光谱; 振动谱带

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-2965-04

## 引言

萘及其同系物不仅存在于润滑油、汽油阻凝剂、电容电解液等石化产品中,而且广泛应用于农药、驱虫剂等日常化学品中。然而,由于多环芳烃的致癌性,萘及其衍生物也成为人们关注和研究的重要环境污染物。高分辨荧光光谱的研究,不仅可以为环境中痕量萘的检测提供方法,同时也揭示了萘的基态、激发态的能级结构及能级相互作用等基础科学问题。超声射流条件能够使样品分子的温度大大降低,从而获得高分辨光谱<sup>[1]</sup>。有关萘及其取代物的光谱研究报道很多,但在谱图的解析和标识方面一直存在困难和分歧<sup>[2-12]</sup>。这是由于萘的HOMO和LUMO轨道分别是 $\pi_1 - \pi_5$ 及 $\pi_6^* - \pi_7^*$ 简并轨道,其线性组合而成的能量最低的两个单线激发态 $S_1$ 和 $S_2$ 之间存在相消性干扰,从而导致 $S_0 \rightarrow S_1$ 的跃迁偶极距消失。但是,由于 $S_1$ 与 $S_2$ 间的能级差很小,使得 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁能够通过 $S_2$ 态之间的Herzberg-Teller效应(vibronic coupling)得到强度<sup>[3-8]</sup>。当用非氢重原子或原子团取代萘环上的氢原子后,改变了萘环的对称性,从而改变 $S_0$ 与 $S_1$ 态之间的相对能量以及相应的耦合效应,在荧光谱图中表现出振动谱带的强度变化<sup>[9-12]</sup>。本文中,我们获得了超声射流条件下1-甲基萘的激光诱导荧光光谱,用从头算的方法研究了1-甲基萘的基态及激发态的能量、几何构型及振动

频率,通过与萘的荧光光谱的比较,分析并标识了1-甲基萘的电子振动谱带,并对1-甲基萘的Herzberg-Teller效应进行了讨论。

## 1 实验方法

实验装置如图1所示,用Ar气作为载气将样品的蒸气通过一个直径为0.5 mm的脉冲阀(General Valve)送入真空腔中,脉冲阀以连续进样模式工作。真空腔先由机械泵( $8 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ )抽真空至 $10^{-1} \text{ Pa}$ ,再由分子泵( $600 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ )抽至

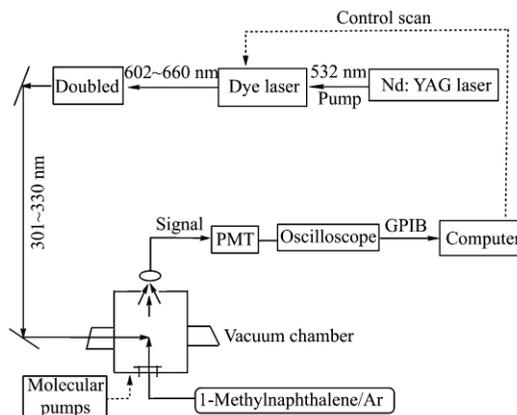


Fig 1 Diagram of the experimental setup

收稿日期: 2010-12-15, 修订日期: 2011-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20673013)资助

作者简介: 王录飞, 1985年生, 北京师范大学化学学院硕士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: zull@bnu.edu.cn

e-mail: wanglufei714@163.com

$10^{-4}$  Pa, 通入样品气体后腔内真空维持在 0.7~1 Pa。激发光源由二倍频 (532 nm) 的 Nd:YAG 激光 (Continuum, Surelite II) 泵浦染料激光器 (Radiant Dyes, NarrowScan) 提供, 线宽约  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , 所用染料为 DCM (Exiton), 经倍频后在 301~330 nm 波长范围内连续可调, 一般能量控制在 2 mJ。激发光与进样方向垂直并在脉冲阀口下游 10 mm 处激发样品分子, 产生的荧光经正上方的透镜聚集后由光电倍增管 (Hamamasu, CR110) 收集并转换成电信号, 再发送至示波器 (Tektronics, TBS3032B) 转换成数字信号, 最后由实验室自行编制的 Labview 程序进行积分并分析。1-甲基萘样品购自阿拉丁试剂有限公司, 纯度为 97%, 使用时未进一步纯化。

## 2 计算方法

采用 DFT/B3LYP 和 CIS 方法在 6-311++G\*\* 的水平上分别计算了 1-甲基萘基态及激发态的几何构型; 用 TD-DFT/B3LYP/6-311++G\*\* 方法计算了 1-甲基萘的垂直激发能; 运用 CIS/6-311++G\*\* 方法计算了激发态的振动频率, 并结合计算结果对 1-甲基萘的激发谱图进行了标识。所有的理论计算均由 Gaussian 03 程序运行<sup>[13]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 1-甲基萘的构型和能级

如图 2 所示, 基态的 B3LYP/6-311++G\*\* 计算结果表明: 1-甲基萘分子中甲基可以围绕  $C_1-C_{11}$  键旋转形成 staggered-eclipsed (S-E) 和 eclipsed-staggered (E-S) 两种构象体。其结构特征是甲基上两个 C-H 键与萘环平面交错, 剩余一个 C-H 键与萘环重叠。在 S-E 构象中, 与萘环重叠的 C-H 键位于萘环外侧; 而 E-S 构象中, 与萘环重叠的 C-H 键在萘环内侧。其中, E-S 构象的能量比 S-E 构象的能量高  $7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与文献中的实验和理论计算结果<sup>[14-17]</sup> ( $\sim 9.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 接近。振动分析和 IRC 计算证实: S-E 构象是稳定的构象体, 而 E-S 构象是两个 S-E 构象之间的过渡态。

表 1 是优化后 1-甲基萘的基态 ( $S_0$ ) 和第一激发态 ( $S_1$ ) 的几何构型参数。由优化后的构型可知, S-E 构象中  $\text{CH}_3$  基团的 C-H 键与萘环双键  $C_1=C_2$  重叠, 有利于分子的稳定, 这与 S-E 构象是稳定的构象体的结论相一致。在 1-甲基萘的基态构型中,  $C_1-C_2$ ,  $C_3-C_4$ ,  $C_5-C_6$ ,  $C_7-C_8$  键长较短, 呈现明显的双键性质。当跃迁至第一激发态后, 分子内原本呈现双键性质的四个键键长增长, 键级下降; 而  $C_2-C_3$  和  $C_6-C_7$  键的键长明显缩短, 呈现双键性 (图 2)。可见, 从基态至第一激发态, 1-甲基萘分子的构型变化主要是萘环骨架上碳原子之间键长的改变, 即萘环上电子云的重新分布, 而萘环与甲基相连的  $C_1-C_{11}$  键长没有明显变化, 键角的变化也不明显 ( $\leq 1^\circ$ ), 1-甲基萘从基态至第一激发态的电子跃迁是萘环上  $\pi-\pi^*$  跃迁。

我们采用 TDDFT/B3LYP 方法在 6-311++G\*\* 水平上计算了 1-甲基萘的电子能级 (图 3), 得到  $S_0 \rightarrow S_1$  的跃迁激发

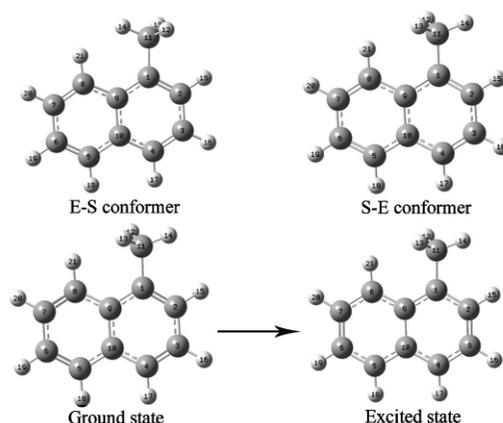


Fig 2 Structures of 1-methylnaphthalene optimized by B3LYP/6-311++G\*\* (ground state) and CIS/6-311++G\*\* (first excited state) methods

Table 1 Calculated geometric parameters of 1-methylnaphthalene at the ground state (B3LYP/6-311++G\*\*) and first excited state (CIS/6-311++G\*\*)

键长	$S_0/(\text{\AA})$	$S_1/(\text{\AA})$	键角	$S_0/(\text{^\circ})$	$S_1/(\text{^\circ})$
$C_1-C_2$	1.379	1.423	$C_2-C_1-C_9$	118.8	119.8
$C_1-C_9$	1.433	1.416	$C_2-C_1-C_{11}$	120.3	119.2
$C_2-C_3$	1.414	1.369	$C_9-C_1-C_{11}$	120.8	121.0
$C_3-C_4$	1.372	1.416	$C_1-C_2-C_3$	121.8	121.2
$C_4-C_5$	1.420	1.398	$C_2-C_3-C_4$	120.3	119.7
$C_5-C_6$	1.374	1.412	$C_3-C_4-C_{10}$	120.3	121.4
$C_5-C_{10}$	1.419	1.404	$C_6-C_5-C_{10}$	121.1	121.6
$C_6-C_7$	1.413	1.370	$C_5-C_6-C_7$	119.9	119.7
$C_7-C_8$	1.376	1.421	$C_6-C_7-C_8$	120.4	120.0
$C_8-C_9$	1.421	1.399	$C_7-C_8-C_9$	121.3	121.8
$C_9-C_{10}$	1.433	1.449	$C_1-C_9-C_8$	122.5	123.2
$C_{11}-H_{12}$	1.095	1.089	$C_1-C_9-C_{10}$	119.3	118.8
$C_{11}-H_{13}$	1.095	1.089	$C_8-C_9-C_{10}$	118.1	117.9
$C_{11}-H_{14}$	1.091	1.083	$C_4-C_{10}-C_5$	121.4	122.2
$C_1-C_{11}$	1.509	1.501	$C_4-C_{10}-C_9$	119.4	119.0
$C_2-H_{15}$	1.085	1.075	$C_5-C_{10}-C_9$	119.2	118.9
$C_3-H_{16}$	1.084	1.074			
$C_4-H_{17}$	1.085	1.076			
$C_5-H_{18}$	1.085	1.076			
$C_6-H_{19}$	1.084	1.075			
$C_7-H_{20}$	1.084	1.075			
$C_8-H_{21}$	1.083	1.073			

能为 4.26 eV,  $S_1$  和  $S_2$  态之间的能量差为 0.14 eV,  $S_2$  和  $S_3$  态之间的能量差为 0.73 eV。用相同方法计算萘的能级分布, 得到萘的  $S_0 \rightarrow S_1$  的跃迁激发能为 4.35 eV,  $S_1$  和  $S_2$  态之间的能量差为 0.08 eV,  $S_2$  和  $S_3$  态之间的能量差为 0.82 eV。

### 3.2 1-甲基萘的振动分辨荧光光谱

图 4 是在超声射流条件下获得的 1-甲基萘的激光诱导荧光光谱。谱图中, 1-甲基萘的  $0_0^0$  谱带 (谱峰 A,  $31\,767.0 \text{ cm}^{-1}$ ) 强度仅次于最强谱峰 B 和 J, 与萘的峰<sup>[4]</sup>相比增强很

多。这表明 1-甲基萘的  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁强度比萘有所增强。这与我们计算得到的 1-甲基萘  $S_1$  和  $S_2$  态之间的能级差与萘相比有所增大的结果相一致。由于 1-甲基萘比萘的分子对称性降低,  $S_1$  和  $S_2$  态之间的能级差增大,  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁偶极距受到的相消性干扰减弱<sup>[9]</sup>,  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁的强度增强。表 2 列出了我们运用 CIS/6-311++G\*\* 的计算结果对 1-甲基萘实验谱图的谱峰标识(表中所列实验频率为实验谱峰相对于  $0_0^0$  谱峰的频率差)。由于 1-甲基萘分子的  $C_s$  对称性, 在其全部 57 个振动模式中, 有 38 个是平面内全对称振动, 17 个是平面外非全对称振动。按照 Mulliken convention 对所有振动模式进行编号, 依照频率由高到低的顺序将平面内振动编为  $\nu_1 \sim \nu_{38}$ , 平面外振动模式编为  $\nu_{39} \sim \nu_{57}$ 。表中对 CIS 方法计算所得的频率进行了校正, 校正因子为 0.91。

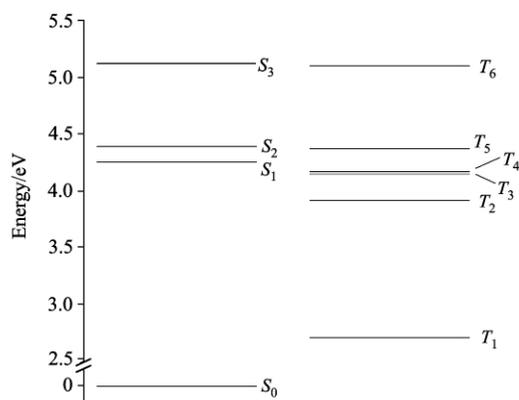


Fig 3 Simplified energy-level diagram of 1-methylnaphthalene predicted by TDDFT/B3LYP/6-311++G\*\*

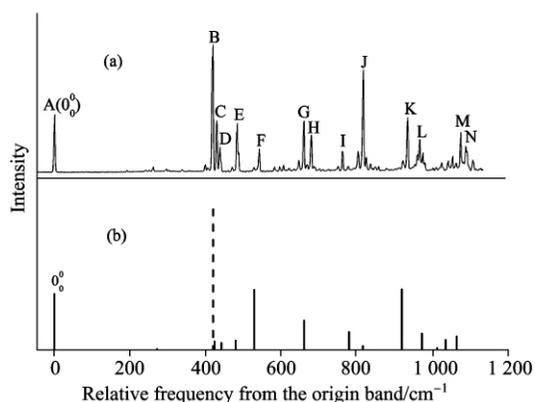


Fig 4 Laser induced fluorescence spectrum of 1-methylnaphthalene in a supersonic jet expansion

(a): Experimental; (b): Simulation

从表 2 可看出, 除了强度极弱的  $\nu_{38}$  和  $\nu_{28}$ , 实验中观察到了振动频率在  $0 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  范围内的所有平面内振动模式。由于 1-甲基萘  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁的电子偶极距在萘环平面内, 按照 Franck-Condon 近似原理, 1-甲基萘  $S_0 \rightarrow S_1$  荧光光谱中平面内振动模式是跃迁允许的振动模式。表 2 的数据显示,

CIS 计算方法得到的振动频率与实验谱图能够较好的吻合。对于谱线强度, CIS 计算所得到的谱峰强度数据则不能作为定量分析的依据。但定性比较, 除了谱峰 B 和 J, 多数谱峰的强度与实验结果相对应。这与萘的  $S_0 \rightarrow S_1$  荧光谱图基本上由 Herzberg-Teller 耦合效应而增强的谱峰所占据<sup>[4]</sup> 不同, 表明 1-甲基萘中  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁偶极距受到的相消性干扰作用与萘相比有所减弱。但是, 在实验光谱  $419.1 \text{ cm}^{-1}$  处出现的强峰 B 则不属于 CIS 计算的平面内振动, 相反, 其频率与 CIS 计算得到的平面外振动模式  $\nu_{52}$  重合。Tan 等<sup>[17]</sup> 通过转动分辨光谱研究认为它属于通过与  $S_2$  态之间的 Herzberg-Teller 耦合效应获得了振动强度的平面外振动模式。对于位于  $817 \text{ cm}^{-1}$  处的 J 峰, 实验谱带的强度远远高于 CIS 的计算强度, 有可能是此振动模式的与其他更高电子能态之间的耦合作用而得到增强<sup>[12]</sup>。我们根据 CIS 计算结果模拟了 1-甲基萘的激光诱导荧光光谱, 并与实验谱图相对照[图 4(b)], 其中 B 峰(虚线)的谱线强度由实验谱峰得到。从图 4 可以看出, CIS 计算对实验光谱的频率预测较好, 而对谱峰的强度预测则需要综合考虑 Herzberg-Teller 耦合效应等因素。

Table 2 Assignment of the bands in the laser induced fluorescence spectrum of 1-methylnaphthalene

谱带	实验数据		CIS/6-311++G**	
	相对频率/ $\text{cm}^{-1}$	Freq*0.91	标识	强度/(KM/Mole)
A	0		0-0	
		271	38	0.31
B	419	418	52	
C	429	423	37	2.44
D	438	441	36	2.05
E	483	479	35	2.70
F	542	528	34	16.8
G	660	660	33	8.26
H	679	690	38+52	
I	761	779	32	5.05
J	817	816	31	1.18
K	935	919	30	16.9
L	967	972	29	4.62
		1010	28	0.58
M	1075	1035	27	2.86
N	1088	1064	26	3.81

## 4 结论

本文采用激光诱导荧光光谱技术和量子计算相结合的方法研究了 1-甲基萘的基态和激发态的结构和激发能, 并对激发谱图中的振动频率进行了标识。研究结果表明, 1-甲基萘的基态只有一种稳定的构象体, 即 S-E 构象; 由基态至第一激发态的跃迁是萘环平面上的  $\pi-\pi^*$  跃迁。由激发谱图可知, 1-甲基萘的  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁强度与萘相比有较大提高, 但是仍然存在和  $S_2$  态等更高激发态间的 Herzberg-Teller 耦合效应。

## References

- [ 1 ] Borisevich N, D'Yachenko G, Petukhov V, et al. *Opt. Spectrosc.*, 2006, 101(5): 683.
- [ 2 ] Biswas P, Pandey P, Chakraborty T. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 454: 163.
- [ 3 ] Sato T, Tokunaga K, Tanaka K. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112(4): 758.
- [ 4 ] Beck S, Powers D, Hopkins J, et al. *J. Chem. Phys.*, 1980, 73(5): 2019.
- [ 5 ] Wartel M, Pauwels J F, Desgroux P, et al. *Appl. Phys. B*, 2010, 100(4): 933.
- [ 6 ] D'Yachenko G G, Petukhov V A, Semenov M A. *J. Appl. Spectrosc.*, 2007, 74(3): 374.
- [ 7 ] Montero R, Longarte A, Martinez R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, 468: 134.
- [ 8 ] Montero R, Conde A P, Longarte A, et al. *Chem. Phys. Chem.*, 2010, 11(16): 3420.
- [ 9 ] Ramanathan V, Pandey P, Chakraborty T. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 456: 19.
- [ 10 ] Warren J A, Hayes J M, Small G J. *J. Chem. Phys.*, 1984, 80(5): 1786.
- [ 11 ] Montero R, Longarte A, Conde A, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113(48): 13509.
- [ 12 ] Jacobson B, Guest J, Novak F, et al. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87(1): 269.
- [ 13 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT., 2004.
- [ 14 ] George P, Bock C, Stezowski J, et al. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(20): 5656.
- [ 15 ] Librando V, Alparone A. *Polycyclic Aromat. Compd.*, 2007, 27: 65.
- [ 16 ] Nakai H, Kawamura Y. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 318(4-5): 298.
- [ 17 ] Tan X, Majewski W, Plusquellic D, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94(12): 7721.

## Laser-Induced Fluorescence of 1-Methylnaphthalene in a Supersonic Jet Expansion

WANG Lu-fei, WU Qi-jun, ZU Li-li\*

Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

**Abstract** Laser-induced fluorescence excitation spectrum of  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of 1-methylnaphthalene was obtained in supersonic jet condition. Theoretical calculations were conducted to study the geometry and energy of 1-methylnaphthalene at the ground and first excited state. Geometry optimization for the ground state was performed by DFT/B3LYP methods using 6-311++G(d,p) basis set. CIS/6-311++G(d,p) method was used to study the excited state. The excitation spectrum of 1-methylnaphthalene was assigned with the help of calculated vibrational frequencies and vertical excitation energies predicted by TDDFT method. It was found that the oscillator strength of the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition was enhanced by substituting a hydrogen atom of naphthalene with the methyl group although the Herzberg-Teller vibronic coupling effect still existed.

**Keywords** 1-methylnaphthalene; Laser induced fluorescence; Vibronic bands

(Received Dec. 15, 2010; accepted Apr. 20, 2011)

\* Corresponding author