

团簇分子 $[Zn-(CH_3CH_2OH)_n]^{2+}$ 的荧光光谱研究及理论光谱验证

吴晓静¹, 蒋卫国¹, 于亚鹏¹, 余学会¹, 程龙玖²

1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009

2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230601

摘要 通过荧光光谱实验和理论计算对金属离子在乙醇溶液中的微团簇结构进行了研究。荧光光谱实验发现在 275~330 nm 范围存在较强的乙醇分子荧光峰, 当加入盐离子(Zn^{2+})后该处荧光强度逐渐变弱, 说明盐的加入对乙醇体系的荧光效率产生了影响, 破坏了原有乙醇分子之间的作用, 使得其刚性结构发生改变, 荧光效率降低, 同时 Zn^{2+} 与乙醇分子通过溶剂化作用形成了新的微团簇, 在 350~380 nm 之间出现了新峰。通过对团簇结构 $[Zn-(H_2O)_n]^{2+}$ ($n=1\sim 3$)进行优化比较, 得到了相对精确及运算成本较低的密度泛函理论 B3LYP 方法, 并应用于 Zn^{2+} 在乙醇溶液中团簇结构计算。结果表明体系的第一溶剂化层存在着 $n=1\sim 6$ 的微团簇分子, 且最多为 6。比较理论计算荧光光谱与实验荧光光谱, 进一步说明了 Zn^{2+} 与乙醇形成了新的微团簇及计算方法的可行性。

关键词 溶剂化; 密度泛函; 团簇分子

中图分类号: O645; O641

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)08-2527-05

引言

金属离子在溶液中溶剂化现象非常普遍, 其在生物化学等方面起着重要的作用。关于金属离子在溶液中的团簇结构一直吸引着研究者的关注, 如近年来科研工作者对水溶液中的离子微观结构的研究^[1-2], Science^[3]杂志更是对不同浓度溶液的微观团簇作了特别的报道。随着科技的发展许多关于金属离子溶剂化的理论计算得以实现^[4-5], 尽管光谱学被应用于探究盐溶液的微观结构如红外, 拉曼等^[6-7], 直接的实验证明仍然有待进一步的研究。前期工作主要涉及了轻元素(如 Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} 等), 重元素(如 La^{3+} 等)在溶液中的微观结构^[8-9]。过渡金属在现代生物学如酶的活性^[10], 工业^[11], 科技应用^[12]等领域都有着不可替代的地位。其中 Zn^{2+} 是人体必需营养元素之一, 对人的成长发育, 内分泌, 免疫等许多生理及病理过程起着十分重要的作用^[13]。

乙醇作为常见的有机溶剂, 表面活性剂^[14], 猝灭剂^[15], 有着广泛的应用, 但是关于液态乙醇团簇结构的研究进展仍然非常缓慢。Sarkar 等^[16]曾经利用 X 射线衍射对常温下的乙醇进行了研究, 发现由于分子间氢键的连接, 液态乙醇中存在四聚物、五聚物、六聚物的分子团簇。本研究通过量子化学计算方法和荧光实验来研究金属离子与溶剂之间的相互

作用。通过实验荧光光谱与理论计算荧光光谱, 研究了 Zn^{2+} 在乙醇溶液中的微观结构, 发现 Zn^{2+} 与 CH_3CH_2OH 形成了新的团簇分子, 且比单纯的乙醇团簇分子更稳定, 验证了理论计算的可行性。

1 荧光光谱

1.1 仪器及药品

乙醇(>99.9%, 色谱纯)、六水合硝酸锌, 试剂没有进一步纯化。分别配置成浓度为 0.510, 0.357, 0.255, 0.153 mol · L⁻¹ 的溶液。

实验选用日本日立公司 F-2700 型分子荧光光谱仪测定, 光源为 150 W 汞灯, 测量环境温度为 (24 ± 1) °C, 石英比色皿, 测量范围为 220~600 nm, 扫描精度为 0.5 nm, 扫速为 60 nm · min⁻¹。实验中先固定一个荧光发射波长, 测得激发光谱曲线, 从中得出不同激发波长, 固定最佳激发光波长值, 测得对应的荧光发射光谱曲线。

1.2 结果及分析

实验测得不同浓度梯度的荧光光谱, 如图 1 所示。金属离子浓度梯度从 a-e 依次增加, 其中 a 为色谱纯乙醇。实验中固定的激发波长为 253 nm, 由于电子从激发态回到基态的过程中往往伴随着电子的辐射, 振动弛豫, 内转换, 即会

收稿日期: 2015-02-12, 修订日期: 2015-06-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21273008)资助

作者简介: 吴晓静, 1963 年生, 合肥工业大学化学与化工学院副教授

e-mail: wuxiaojing@ustc.edu

产生比发射波长大的荧光,图中在 275~330 nm 波段间出现的较强的波峰为乙醇分子的荧光峰。

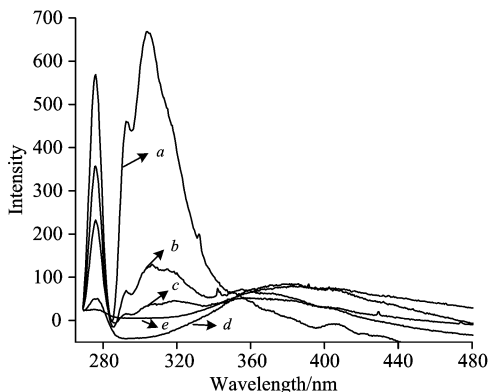


图 1 不同浓度的 Zn^{2+} /乙醇在 253 nm 的激励光下的荧光光谱图

Fig. 1 Fluorescent spectra of Zn^{2+} /ethanol solution with different concentrations induced by 253 nm

由乙醇的分子式可知,乙醇分子中含有杂原子基团 C—O—H,该基团除了成键电子外,氧元素上还有两对孤对电子,这种电子在紫外光下容易被激发而形成 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,故乙醇在近紫外区有吸收,激发态电子不稳定,跃迁回到基态,产生荧光。另外,在色谱纯乙醇分子体系中乙醇分子之间通过氢键缔合成链状结构,形成大的刚性团簇,增加了荧光效率。

从图 1 可以看出随着盐浓度的增加在 275~330 nm 处的荧光强度变弱,说明了 $Zn(NO_3)_2$ 的加入对乙醇体系的荧光效率产生了影响,破坏了原有乙醇分子之间的缔合作用,刚性结构发生改变,盐离子的加入同时增加了乙醇分子之间的碰撞效率,进而增加了乙醇分子之间的无辐射跃迁几率,导致荧光效率降低。同时在 350~380 nm 之间出现了新峰,这可能是由于加入的 Zn^{2+} 与乙醇分子通过溶剂化作用形成了新的微团簇,且随着盐离子浓度的进一步增加在 275~330 nm 处的荧光峰强度逐渐减小趋于零,比 350~380 nm 出现的荧光峰要弱,这是由于 Zn^{2+} 与乙醇分子形成的新团簇分子比单纯的乙醇团簇更加稳定。

2 理论计算

2.1 $[Zn-(H_2O)_n]^{2+}$ 团簇构型的理论计算及结果分析

为了得到快速准确的计算方法,首先对结构较简单的 H_2O 作为溶剂进行了计算。分别采用 ab initio(HF, MP2, CCSD)以及 DFT(B3LYP, B3PW91, LSDA)对团簇分子 $[Zn-(H_2O)_n]^{2+}$ ($n=1\sim 3$) 进行结构优化计算。计算过程中采用“6-31G(d,p)+LanL2DZ”混合基组,用关键词 GEN 对基组进行设定,其中对 H 和 O 元素选取 6-31G(d,p)基组,对 Zn^{2+} 采用 Lanl2dz 赝势基组以减少对金属优化的计算量并且赝势基组包含了对金属相对论效应的修正^[17],所有计算除非特殊说明,均采用该混合基组。

CCSD 方法被普遍认为是计算电子结构中最为精确的

方法^[18],此外 CCSD 方法在预测键长以及团簇分子之间的相互作用能等方面有很高的准确性^[19],虽然 CCSD 方法有着精确的计算,但是其计算成本较高、耗时较长(如用 CCSD, HF, B3LYP, MP2 优化 $[Zn-(H_2O)_3]^{2+}$ 的 CPU TIME 分别为 17 h 21'48", 40", 20'42", 30'14"),而且几乎不适合用来计算 $n>3$ 时的团簇分子^[20]。计算中选用不同的泛函方法对团簇 $[Zn-(H_2O)_n]^{2+}$ ($n=1\sim 3$) 的结构优化并同时计算其频率,将生成各个团簇的能量变化 $\Delta E(m)$ ($m=B3LYP, B3WP91, LSDA, MP2, HF$),与 $\Delta E(CCSD)$ 相比较,得到能量的绝对误差,即 $|\Delta E| = |\Delta E(m) - \Delta E(CCSD)|$,如图 2 所示。从图 2 中可以看出 B3LYP, MP2, HF 在计算能量变化方面与 CCSD 相比绝对误差相对较小。

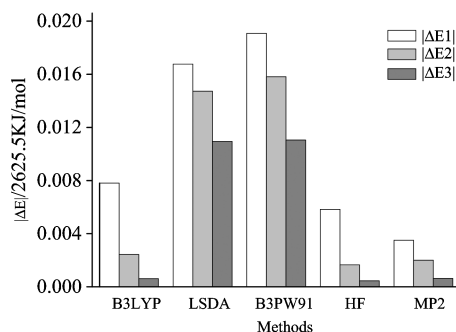


图 2 不同的方法得到的能量变化与 CCSD 方法比较的绝对差值; $|\Delta E|$

Fig. 2 The absolute energy error values of different methods compare to CCSD method; $|\Delta E|$

另外所得 Zn—O 之间的键长如表 1 所示,当 $n=1\sim 2$ 时,相比于 HF 方法 MP2 与 B3LYP 方法所得 Zn—O 之间的键长更为准确,其中 MP2 更接近 CCSD 方法,当 $n=3$ 的时候也是 MP2 与 B3LYP 较为准确, B3LYP 方法得到的 Zn—O 更接近 CCSD 方法,所以可认为 MP2 与 B3LYP 较为准确,同时考虑到计算成本,在计算 $n=4\sim 6$ 更复杂的体系时 B3LYP 的计算时间相比于 MP2 大大缩短,故采用 B3LYP 来对团簇构型进行优化。

表 1 不同方法优化团簇分子 $[Zn-(H_2O)_n]^{2+}$ ($n=1\sim 3$) 得到的键长 (pm)

Table 1 The bond length of $[Zn-(H_2O)_n]^{2+}$ ($n=1\sim 3$) optimized with different methods

n	HF	MP2	B3LYP	CCSD
1	190.5	190.0	190.0	190.0
2	191.3×2	190.1×2	191.3×2	190.5×2
3	197.6×3	197.0×3	197.3×3	197.2×3

2.2 $[Zn-(CH_3CH_2OH)_n]^{2+}$ 结构的理论计算结果及分析

通过上述比较,选择计算成本较低的 B3LYP 泛函方法,以及“6-31G(d,p)+LanL2DZ”混合基组,应用于 Zn^{2+} 与结构较为复杂的溶剂 (CH_3CH_2OH) 的团簇构型。优化结果 $[Zn-(CH_3CH_2OH)_n]^{2+}$ ($n=1\sim 7$) 如图 3 所示。

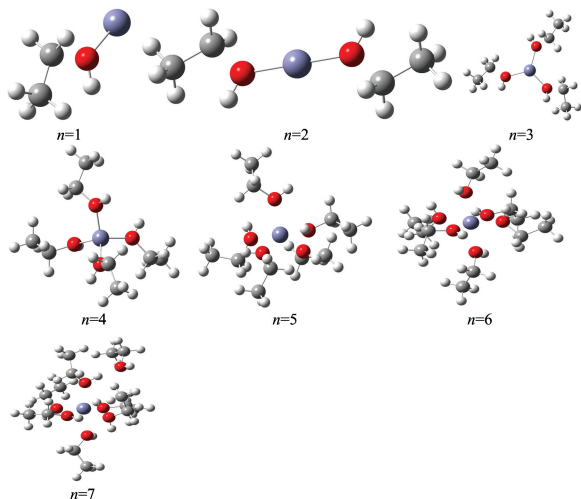


图 3 B3LYP 优化得到盐溶液中的可能团簇结构

Fig. 3 B3LYP optimized the possible structures of $[\text{Zn}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ clusters ($n=1\sim 7$)

由图 3 可知当 $n > 6$ 时 $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ 的团簇会出现第二极化层, 这是由于空间位阻导致第一溶剂化层容纳不下更多的乙醇分子。由于第二溶剂化层乙醇分子与阳离子之间的距离较远, 阳离子对乙醇分子的吸引力较弱, 所以实验主要研究第一溶剂化层的团簇分子的性质。

Zn^{2+} 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 形成微团簇结构的过程如下

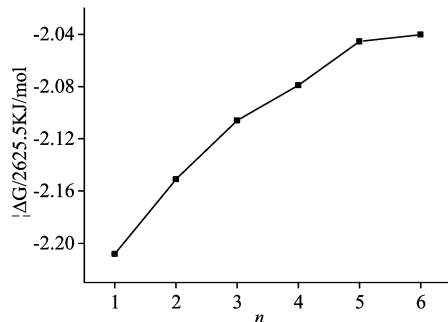


在 298.15 K, 101.325 KPa 条件下微团簇 $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ 的热力学参数见表 2。随着 n 的增加体系的能量逐渐降低, 当 $n=6$ 时, 团簇体系的能量最低, 当 $n > 6$ 时, 团簇分子形成次外层。

图 4 为反应的吉布斯自由能的变化 (ΔG), 当 $n=1\sim 6$ 的时候 $\Delta G < 0$, 说明每个团簇分子都可以通过自发反应生成, 并且随着乙醇分子数目的增加最终可能生成 $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{6+m}]^{2+}$ (m 是次外层的乙醇分子数目) 的团簇分子。

表 2 团簇 $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 6$) 的热力学参数Table 2 Thermodynamic parameters of $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 6$)

System(n)	ΔE /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔH /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1	-5.773×10^5	-5.770×10^5	-5.771×10^5
2	-9.847×10^5	-9.843×10^5	-9.844×10^5
3	-1.392×10^6	-1.392×10^6	-1.392×10^6
4	-1.800×10^6	-1.798×10^6	-1.799×10^6
5	-2.207×10^6	-2.205×10^6	-2.206×10^6
6	-2.614×10^6	-2.612×10^6	-2.613×10^6

图 4 $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 6$) 团簇的吉布斯自由能 (ΔG) 变化Fig. 4 The changes of Gibbs (ΔG) of $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 6$) clusters

2.3 理论荧光光谱计算

为了验证光谱实验和理论计算的可行性, 对 $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 6$) 微团簇分子进行了发射光谱计算, 在已优化好的团簇构型基础进行如下计算: 首先通过 Time-dependent density functional method (TD-DFT) 对优化的结构进行垂直激发态计算得到吸收光谱, 其次确定需要计算的激发态以及激发态的个数, 实验中计算的是第一激发态 (Root=1), 激发态数目是 15 ($n\text{states}=15$), 最后对上述激发态进行结构优化和频率计算得到了不同团簇对应的理论中心发射波长 (λ), 能量 (E) 以及振荡强度 (f), 见表 3。可以看出理论微团簇峰主要集中在 339.02~414.63 nm 之间, 与 350~380 nm 之间 Zn^{2+} /乙醇溶液出现新峰的实验荧光光谱较吻合, 如图 5 所示, 其中图 5(a) 为实验光谱, 图 5(b) 为计算光谱。

表 3 不同团簇的理论发射光谱 (λ) 及振荡强度 (f)Table 3 Theoretic emission spectrum (λ) and strong shock (f) of different clusters

Cluster	λ/nm	$E(\text{eV})$	f
$[\text{Zn}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^{2+}$	414.63	2.990	0.138
$[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2]^{2+}$	388.04	3.195	0.317
$[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3]^{2+}$	339.02	3.657	0.103
$[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4]^{2+}$	447.94	2.768	0.011
$[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_5]^{2+}$	332.86	3.725	0.002
$[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_6]^{2+}$	324.10	3.826	0.003

图 5 中 1~6 条曲线分别对应的是 $n=1\sim 6$ 时的荧光光谱曲线, 7 号曲线是这六个光谱的累计峰曲线, e 是盐溶液浓度最高的荧光光谱实验谱线。比较图 5 中理论计算光谱与实验光谱可以看出, 加入 Zn^{2+} 之后理论计算得到的荧光谱峰与实验的荧光谱峰基本相同, 且理论与实验得到的光谱在波长 380 nm 左右处荧光强度最大, 这进一步表明了 Zn^{2+} 的加入对分析纯无水乙醇的荧光产生了影响, 使得原有乙醇体系的刚性结构被破坏, 乙醇分子与金属离子 (Zn^{2+}) 产生了六种新的微团簇分子。

此外, 在稀溶液中, 物质的荧光强度与物质的浓度成正

比例关系, 结合表 3 与图 5 可以发现, 当 $n=1\sim 3$ 的时候理论的荧光强度较大, $n=4, 5, 6$ 时强度很弱, 说明溶液中的

微团簇结构主要以 $n=1\sim 3$ 的形式存在。

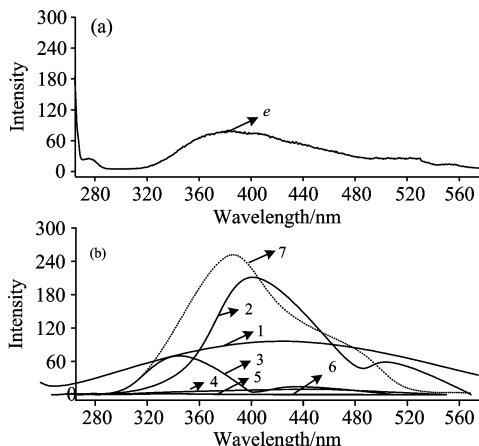


图 5 实验荧光光谱及理论计算可能团簇的荧光光谱
Fig. 5 Theoretical/experimental fluorescence spectroscopy of possible clusters

3 结 论

通过采用不同的计算方法对 Zn^{2+} 在水溶液中的可能团簇结构进行优化, 比较得出 B3LYP 是相对精确及运算成本较低的方法, 应用于 Zn^{2+} -乙醇中微团簇结构的优化计算, 结果表明乙醇的第一溶剂化层最多只能容纳 6 个乙醇分子。通过理论计算得到的热力学参数, 可知 $n=1\sim 6$ 的团簇分子在溶液中都是可能存在的。

荧光光谱实验也较好地验证了模拟计算, 溶剂化的作用产生了新的微团簇分子, 导致其荧光光谱出现了新峰。与实验光谱比较, 理论计算荧光光谱确定了各种微团簇峰的位置, 其荧光发射强度表明微团簇分子 $[Zn-(CH_3CH_2OH)_n]^{2+}$ 主要以 $n=1\sim 3$ 的形式存在。

致谢: 作者非常感谢日本福冈大学理学院 Toshio Yamaguchi 教授在实验和计算过程中给予的建议和帮助。

References

- [1] Spezia R, Beuchat C, Vuilleumier R, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(22): 6465.
- [2] Amaro-Estrada J I, Maron L, Ramirez-Solis A. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(18): 8455.
- [3] K Mueller, J Yeston. Science, 2011, 331: 1491.
- [4] Matsumiya M, Kamo Y, Hata K, et al. Journal of Molecular Structure, 2013, 1048: 59.
- [5] Monti D, Jónsson E, Palacin M R, et al. Journal of Power Sources, 2014, 245: 630.
- [6] Karabacak M, Bilgili S, Mavis T, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 115: 709.
- [7] Terashima Y, Takeda K, Honda M. Chemical Physics, 2014, 430: 23.
- [8] WU Xiao-jing, DAI Yun(吴晓静, 代云). Science China: Chemistry(中国科学: 化学), 2011, 41(10): 1597.
- [9] WU Xiao-jing, QUAN Jun-jie, YU Ya-peng, et al(吴晓静, 权俊杰, 于亚鹏, 等). Chemistry(化学通报), 2013, 76(10): 935.
- [10] Wilson M, Hogstrand C, Maret W. Journal of Biological Chemistry, 2012, 287(12): 9322.
- [11] Shi Z, Zhang C, Tang C, et al. Chemical Society Reviews, 2012, 41(8): 3381.
- [12] Finn C, Schnittger S, Yellowlees L. J. Chem. Commun., 2012, 48: 1392? 1399.
- [13] Lin S, Lin X, Yang Y, et al. Aquaculture, 2013, 406: 79.
- [14] Zdziennicka A, Jańczuk B. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 354(1): 396.
- [15] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 85(3): 171.
- [16] Sarkar S, Joarder R N. J. Chem. Phys., 1994, 100: 5118.
- [17] K Laasonen, Pasquarello A, Car R, et al. Phys. Rev. B, 1993, 47(16): 10142.
- [18] Bukowski R, Szalewicz K, Groenenboom G C A. Science, 2007, 315: 1249.
- [19] Feller D, Peterson K A. J. Chem. Phys., 2007, 126: 114105.
- [20] Ayala R, Martinez J M, Pappalardo R R. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(17): 5416.

$[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ Clusters Probed with Fluorescence Spectroscopy and Computation

WU Xiao-jing¹, JIANG Wei-guo¹, YU Ya-peng¹, YU Xue-hui¹, CHENG Long-jiu²

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

Abstract In this paper the cluster structures of $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ have been investigated with spectroscopic experiment and theoretical calculation. According to the fluorescence spectroscopy experiments, the fluorescence peak of ethanol molecules was found between 275~330 nm. A new peak appeared between 350~380 nm after the metal ions (Zn^{2+}) was added into ethanol solution due to the generation of new clusters of molecules, and the original fluorescence peak of ethanol molecules became weak owing to the destroyed structure of ethanol molecules induced by Zn^{2+} . The cluster structures of Zn^{2+} in water solution were investigated by using different methods. By comparing the results, a more accurate and fast B3LYP method of DFT was found and applied to optimize the possible structures of $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$. The results suggested that the first solvation shell of the system is up to six ethanol molecules, and thermodynamic parameters also shows the six kinds of molecular clusters which are likely in the solution. Moreover compared the theoretical fluorescence spectroscopy with experimental fluorescence spectroscopy, new clusters $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ have been generated, with $[\text{Zn}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 3$) as main constructions.

Keywords Solvation; DFT; Clusters of molecular

(Received Feb. 12, 2015; accepted Jun. 20, 2015)