

J型聚集态的激光光谱学实验与理论研究*

彭文基 陈钜涛**李庆行 余振新
(激光与光谱学研究所)

摘 要

观测到了光敏染料1,1'-乙二基-2,2'-甲川喹啉碘化物的吸收光谱随温度和浓度的变化关系,及其J-聚集态的离子增强效应,给出奇异J-谱带出现的温度的临界参数.最后利用超快速光谱学技术研究了J-聚集态的共振荧光动力学,确定其衰减时间小于20ps,并建立了一个亚宏观有序集体振动模相变的理论模型,解释了J-谱带波长位置,谱带的窄带性,以及共振荧光快速弛豫对聚集分子和外界条件不敏感的特性,同时还解释了J-谱带出现的临界行为及其对分子的选择.

关键词 DCI染料, J型聚集态

1 引 言

花青类染料在激光锁模、摄影光敏材料以及光生物学研究中都有重要的应用,然而,在这类染料分子的应用研究中,长期以来存在着一种没有得到完满解释的奇异光谱现象:在低温和足够高浓度的情况下,简单的花青卤化物染料溶液的吸收光谱发生了重大的实质性变化^[1~4],在分子单体吸收带的红端一侧,出现了新的、异常窄的强烈的吸收谱带,被定名为J-band(首先是由Jelley发现的^[1]),初步的理论猜测认为它是由于在低温和足够高的条件下,染料分子之间产生强烈耦合而形成聚集态(J-aggregate state)后所表现出来的奇异光谱现象^[5~8],这种聚集态是介于单分子态与结晶状态之间,并含有这两种状态的某些特性.一些作者对J-谱带的红移量进行过计算,他们的基本假设是红移起因于聚集分子之间的偶极相互作用,从而导致能级移动的结果,所得的计算结果半定量地与实验相符^[9~11].但这些关于红移的计算未能解释J-谱带异常窄的物理实质,然而十分遗憾的是,除了吸收和荧光光谱,J-聚集态的形成几乎不引起其它与微观特性相关的性质如喇曼散射、核磁共振、电导率等的变化^[3,12,13].由此,J-聚集的微观图象是难以从较少实验事实来充分描述的.而且,由若干个分子聚集形成的J-聚集态是一个多体问题,其数学上的复杂性使理论的深入分析十分困难.

本文1990年1月5日收到

- 国家自然科学基金资助项目,化学系苏朝品、罗允康为本实验提供合成样品
- ● 1986级博士研究生,现在广州医学院

本文选用DCI(1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodide; 1,1'-乙二基-2,2'-甲川哇啉碘化物)作为样品,详细观测了它在EGW混合溶剂中的吸收光谱随温度及浓度的变化以及聚集态的离子增强效应。利用同步泵浦的可调谐染料激光脉冲列共振地激励J型聚集态,经色散系统分光后用同步扫描条纹照相机直接记录它的荧光随波长变化及随时间的演变过程,来研究该聚集态退激发的情况。我们还建立了亚宏观有序集体振动模相变理论来解释此类染料分子在低温及足够高浓度下所出现的J-谱带的奇特光谱特性。

2 实验结果及讨论

2.1 染料DCI及其聚集态的稳定吸收光谱对温度的依赖关系

将染料DCI溶于EGW(Ethylene glycol; Water体积比为1:1)的混合溶剂中形成浓度为 $1.6 \times 10^{-3} \text{M}$ 的溶液,并把它放入带有透光窗口的LT-3-10型液态传输可控温致冷系统(致冷剂为液态氮)中进行致冷。利用UV-240型双光路光栅自动记录紫外-可见光分光光度计记录样品DCI的EGW溶液的吸收光谱随温度的变化情况,测量精度为 $\pm 0.5 \text{nm}$ 以内。

在300K时,DCI分子在可见光区的523nm, 491nm处分别存在两个带吸收,即使浓度低时,这两个吸收带依然存在,说明它们都是DCI分子的单体吸收特性,称之为 M_1 , M_2 带。随着温度的下降,它们的吸收有所增加,而且峰值位置稍有移动, M_1 -带(523nm)的吸收峰发生红移, M_2 -带(491nm)的吸收峰发生紫移(见图1),谱移量的大小随着温度的下降而增大。

当温度降至237K时开始出现J-谱带,通常认为这种光谱特性标志着分子强烈耦合的J型聚集态形成。其吸收峰位于579nm处,落在 M_1 谱带的最红端,它与 M_1 谱带的峰值位置相差 560\AA 。随着温度的降低,J-谱带的吸收强度迅速增大,在208K以下其吸收(Absorbance = $\log I_0/I_T$)比常温下523nm带的吸收还强。J-谱带的位置及宽度3nm基本上在实验精度内不随温度而变。

同时,在237K以下随着温度的降低, M_1 , M_2 谱带的吸收不断减小,而且 M_1 带的峰值位置发生红移, M_2 谱的吸收峰值位置发生紫移,原来在455nm处的吸收肩膀,随着温度的下降而转变为明显的吸收峰。

此外,我们还首次观察到染料DCI的EGW溶液在足够高浓度和低温有一个位于 $573 \pm 1 \text{nm}$ 处的强度较小的类似J-谱带吸收(称之为 J_2 -band),随着温度的下降, J_2 -谱带越来越明显,而且位置稍有移动,但其吸收强度变化不大。一个有趣的特点是: J_2 -谱带

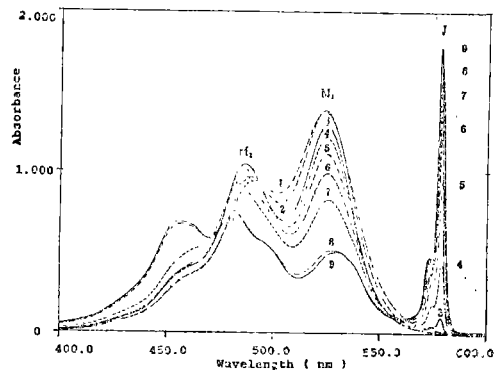


图1 样品吸收光谱随温度的变化情况
(通光厚度为0.10mm)

- ①300K, ②273K, ③237K,
④234K, ⑤227K, ⑥220K,
⑦208K, ⑧197K, ⑨134K

Fig.1 The absorption spectra of the dye DCI in EGW solution of a concentration of $1.6 \times 10^{-3} \text{M}$ as temperature decreases

的出现与降温快慢有关,降温速度太快,是不会出现的。

2.2 染料DCI及其聚集态的吸收光谱对浓度的依赖关系

图2所示是染料DCI的EGW溶液吸收光谱中出现J-谱带的临界温度随浓度的变化情况。当浓度为 $0.9 \times 10^{-3} \text{M}$ 时,溶液在低温下开始出现J谱带的吸收现象,但当浓度小于 $0.8 \times 10^{-3} \text{M}$ 时,即使温度降至133K, J谱带也不会出现。这说明了染料DCI的EGW溶液形成J型聚集体的吸收存在着浓度的阈值 $0.9 \times 10^{-3} \text{M}$ 。随着溶液浓度的增加, J谱带吸收明显增高,但是对于DCI染料,即使浓度接近饱和,仍然需要达到足够低温时才能出现J-谱带吸收。这说明了染料DCI分子形成J聚集态必须同时满足浓度与温度两个必要条件,当浓度增加时,分子之间的平均距离相应减小,分子之间的相互作用随之增强,在低温下,DCI分子与溶剂分子的碰撞,以及DCI分子之间的相互碰撞均减少了,这就给DCI分子的聚集提供了条件,从而导致J-谱带的出现。实验还表明,加入了0.1M的碘化钾(KI)之后,可使J-谱带出现所需的DCI染料浓度降低一个数量级以上。这是由于 I^- 对DCI的阳离子空间正电荷在合适的距离上发生静电吸引作用,束缚了染料阳离子的整体扭摆运动,从而有利于J-聚集态的形成。

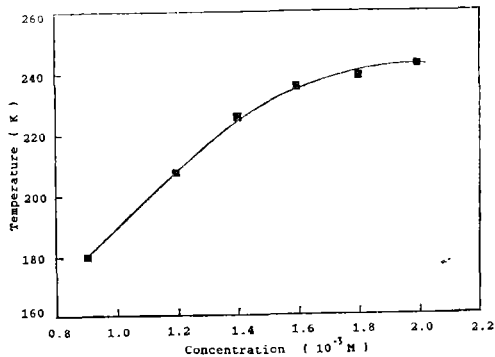


图2 J-谱带吸收的临界温度随溶液浓度的变化
Fig.2 The dependence of critical temperature for the J-absorption occurrence in DCI (EGW) solution on the dye concentration

2.3 DCI分子J-聚集态的荧光动力学

利用时间分辨荧光光谱测量技术可以研究J-聚集态的受激弛豫过程,获得关于J-聚集态荧光动力学的重要资料。

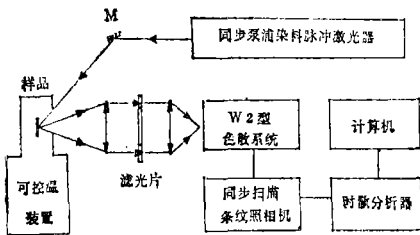


图3 共振荧光三维谱图的实验测量系统
Fig.3 The time-resolved resonant fluorescence experimental arrangement

具体的实验系统布置如图3所示。用主动锁模Nd:YAG倍频530nm激光脉冲同步泵浦Rh6G染料,通过倾侧腔输出可调节的激光脉冲列(连续可调节波长范围为570nm至640nm,平均输出功率为30mW,脉冲重复率为1MHz,脉冲的时间宽度小于6微微秒(10^{-12}s)),共振激励染料DCI(溶于EGW中、浓度为: $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$)在低温下所形成的J-聚集态,在色散系统的出射光谱面上接一个同步扫描条纹照相机直接记录荧光强度随波长的分布及随时间演变的情况。

图4是利用575nm的激光脉冲近共振地激励J-聚集态所记录到的J-谱带的三维荧光谱图,在常温下,DCI的荧光很弱,只有一个宽谱带,峰值在620nm,而在低温下DCI染

料的EGW溶液的荧光明显增强,且光谱分布发生了显著的变化,在580nm附近出现一个强而窄的谱带,它对应于J聚集激发态的共振荧光。另外在638nm附近出现了一个常温下没有的谱带,以及在667nm附近出现一个荧光肩膀。这是聚集体中分子之间强烈耦合对分子本身的能态产生严重影响的结果。

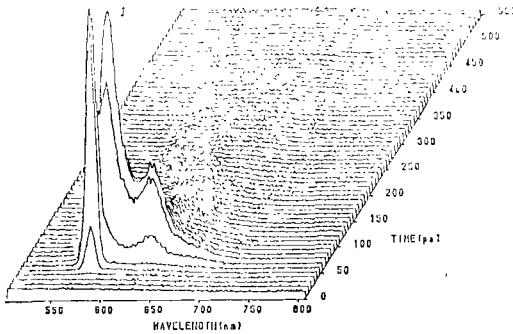


图 4 荧光随波长分布及随时间演变过程 (温度为162k)

Fig.4 Three-dimensional fluorescence spectrum $I(\lambda, t)$ of the dye DCI in EGW solution with a concentration of 2.0×10^{-3} M at 162 K excited by dye laser pulse at 573nm

图 5 是利用条纹照相机的窗口分别选取并记录580nm和638nm附近光谱区域的荧光衰减过程,并用计算机拟合。图 5 a是同步扫描条纹照相机所记录的激励脉冲的时间轮廓。图 5 b是580nm附近共振荧光随时间的衰减曲线,所得到的衰减的时间常数为19ps,图 5 c是638nm的荧光衰减过程,其时间常数为34ps。并发现580nm共振荧光的衰减时间几乎不随溶液的温度而变。这与文献[8]在其他花青类染料样品 DCB 所观察到的实

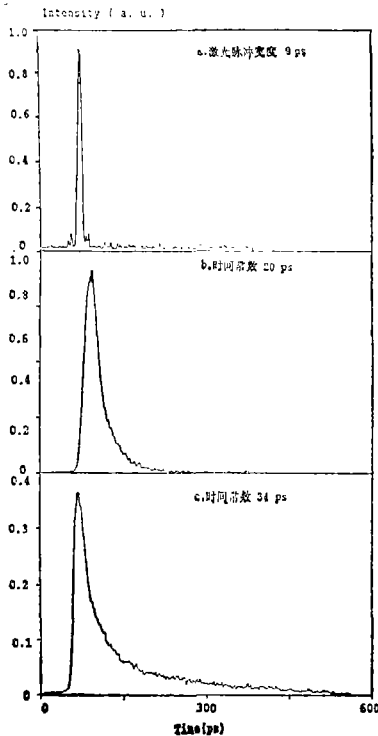


图 5 J聚集态在不同波段上的两种退激励过程

- a. 激光脉冲的时间轮廓
- b. 580nm处的荧光衰减曲线
- c. 638nm附近的荧光随时间的衰减曲线

Fig.5 The two deactivation processes of the J-aggregate excited state at 162K:

- a. a dye laser pulse with the FWHM 9ps;
- b. the fluorescence decay curve at 580nm with a time constant of 20ps;
- c. the fluorescence decay curve at 638nm with the lifetime of 34ps

验结果一致。说明它是J聚集态的内在性质所决定的,而且这样快的荧光弛豫过程在低温下染料分子溶液中也是少见的,一般的染料分子荧光的弛豫时间为ns(10^{-9} s)量级。我们还利用了532nm的激光脉冲共振激励在低温下样品DCI(EGW)溶液的M₁吸收带,记录到其荧光寿命为1.1ns。

2.4 关于J-聚集的光谱学实验结果归纳

2.4.1 临界行为 J-谱带的出现对温度与浓度的依赖关系中有一个临界点。虽然这转折点并非十分锐的阶跃,但在此临界点的高温或低浓度一侧,无任何J-谱带的迹象。加入某种离子溶液可使临界浓度下降一个数量级以上。J-band的吸收则随温度下降而显著地增强。

2.4.2 特别窄的吸收带 J-谱带的全宽约3nm(FWHM)。通常,在凝聚态中分子间的较强相互作用会导致明显的光谱展宽。像上述这样窄的谱带比一般染料分子溶液吸收带的带宽少一个量级,并且在实验的观测精度内,没有发现J-谱带的带宽随温度及溶液浓度而变,这表明它是J-聚集态的内禀特性之一。

2.4.3 J-谱带具有相对固定的位置 J-谱带的位置总是落在正常分子吸收谱带的最红端,而且在实验误差范围内不随温度及溶液浓度而变,这种现象也是源于J-聚集态的内禀特性。

2.4.4 分子构型的影响 虽然很多分子可以形成聚集态,但并不是能形成聚集态的所有分子都会出现J谱带吸收。例如我们曾对高浓度的1,1'-乙二基-4,4'-甲川喹啉溴化物(1,1'-diethyl-4,4'-cyanine bromide)的低温吸收光谱进行了观测,没有发现J-谱带吸收现象,这种样品相对于DCI只是空间构型有所不同。

2.4.5 快速的共振荧光弛豫 这种快速衰减过程在普通的染料分子溶液中是少见的,并且与形成J-聚集态的分子种类无关,与浓度及温度几乎没有什么依赖关系。这说明很短的J-谱带荧光寿命是J-聚集态的内在性质所决定的。

3 理论解释

我们提出一个J-聚集体的耦合振动态的相变理论,来解释上述J-谱带的诸特点。考察一个含有N个分子的聚集体。假设波恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似有效。这样,分子间相互作用主要可以分为振动态—振动态耦合,电子态—电子态耦合以及振动态—电子态耦合3部分。这里,我们将重点处理聚集体中分子间振动态—振动态耦合,而把其他耦合略去(它们将影响到J-谱带以外的其它谱带的移动)。假定分子间振动态—振动态耦合是偶极—偶极相互作用。假设第*i*个分子与振动相联属的偶极为 \vec{P}_i 。显然, \vec{P}_i 是振动正则座标 x_i 的函数

$$\vec{P}_i = \vec{P}_i(x_i) \quad (1)$$

将 \vec{P}_i 展开成 x_i 的泰勒级数,并略去二阶以上的项,得

$$\vec{P}_i = \vec{P}_0 + \vec{P}_1 x_i + \vec{P}_2 x_i^2 \quad (2)$$

一般说来,任意两个偶极矩 \vec{P}_i 和 \vec{P}_j 的相互作用可以写成

$$U_{ij} = \left(1/4\pi\epsilon_0 \right) \left[\vec{P}_i \cdot \vec{P}_j / R_{ij}^3 - 3(\vec{P}_i \cdot \vec{R}_{ij})(\vec{P}_j \cdot \vec{R}_{ij}) / R_{ij}^5 \right] \quad (3)$$

这里 \vec{R}_{ij} 是从 \vec{P}_i 到 \vec{P}_j 的矢量, 将(2)式代入(3), 则第*i*和第*j*个分子的振动态—振动态耦合可以表达为

$$U_{ij} = a_{ij} + b_{ij}x_i x_j + c_{ij}x_i^2 x_j^2 + d_{ij}(x_i + x_j) + e_{ij}(x_i^2 + x_j^2) + f_{ij}(x_i x_j^2 + x_j x_i^2) \quad (4)$$

式中

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \left(1/4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3 \right) \left[\vec{P}_0 \cdot \vec{P}_0 - 3(\vec{P}_0 \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{P}_0 \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \\ b_{ii} &= \left(1/4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3 \right) \left[\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_1 - 3(\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \\ c_{ij} &= \left(1/4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3 \right) \left[\vec{P}_2 \cdot \vec{P}_2 - 3(\vec{P}_2 \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{P}_2 \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \\ d_{ij} &= \left(1/4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3 \right) \left[\vec{P}_0 \cdot \vec{P}_1 - 3(\vec{P}_0 \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \\ e_{ij} &= \left(1/4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3 \right) \left[\vec{P}_0 \cdot \vec{P}_2 - 3(\vec{P}_0 \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{P}_2 \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \\ f_{ij} &= \left(1/4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3 \right) \left[\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 - 3(\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{P}_2 \cdot \vec{r}_{ij}) \right] \end{aligned}$$

其中

$$\vec{r}_{ij} = \vec{R}_{ij} / R_{ij}$$

聚集态的振动哈密顿量由两部分组成: 一部分是聚集体内各单个分子的振动哈密顿量之和。另一部分是分子间振动态—振动态相互作用。注意到相互作用项中的互换性质

$$U_{ij} = U_{ji} \quad (5)$$

整个系统的振动哈密顿量可以写为

$$H_V = \sum \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} K x_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (6)$$

这里*K*是单个分子振动力常数, P_i 是第*i*个分子的动量。式中, 第一个求和范围包括聚集体所有*N*个分子; 第二项求和的范围是包括所有*N(N-1)*项不同的*i, j*分子对。除非另有说明, 文中所有求和的范围与上述相同。为求解系统的能量, 一般可以采用两种途径。其一是利用量子力学的方法求解其本征态、本征能量以及其他特征量, 这是一个多体问题, 而且聚集体中分子间的距离很靠近, U_{ij} 不能作一级微扰处理^[11], 故在数学处理上非常困难。另一种途径是用统计热力学方法, 计算系统的配分函数, 从而求出某些物理量的平均值。考虑到J-谱带的强烈的温度和浓度依赖性, 且有相变行为。这意味着J-谱带可能是某些统计特性的表现。因此我们将采用统计方法寻求本问题在热力学意义下的解。聚集系统的振动配分函数可以写为

$$Z_V = \int_{P, \Omega} \exp(-\beta H_V) dP d\Omega \quad (7)$$

式中 $dP = \prod dp_i$, $d\Omega = \prod dx_i$

这里*P*和 Ω 分别是*N*维坐标和动量相空间。注意到振动哈密顿量相对于坐标和动量子空间是可分离的。得

$$H_V = H_{VP} + H_{V\Omega} \quad (8)$$

式中

$$H_{VP} = \sum \frac{1}{2m} p_i^2, \quad H_{V\Omega} = \sum \frac{1}{2} K x_i^2 + \frac{1}{2} \sum U_{ij}$$

则 Z_V 可写为

$$Z_V = Z_{VP} \times Z_{VQ} \quad (9)$$

其中

$$Z_{VP} = \int_P \exp(-\beta H_{VP}) dP, \quad Z_{VQ} = \int_Q \exp(-\beta H_{VQ}) dQ$$

聚集态中分子之间的相互作用只对系统势能产生影响, 故此动量空间的 Z_P 与我们要考察的问题无直接关系。所以, 我们只需讨论 Z_{VQ} 。利用(4)式得

$$Z_{VQ} = \int_Q \exp \left\{ -\beta \left[\sum_i \frac{1}{2} K x_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (a_{ij} + b_{ij} x_i x_j + c_{ij} x_i^2 x_j^2 + d_{ij}(x_i + x_j) + e_{ij}(x_i^2 + x_j^2) + f_{ij}(x_i x_j^2 + x_i^2 x_j)) \right] \right\} dQ \quad (10)$$

假设对任意最近邻的两分子的振动态, 其相互作用所引起的同相振动的能量比反相振动的高。这样, 即使有序性质发生, 也只能存在最近邻反相振动的模式。这情形与反铁磁现象相似。引入变换

$$y_i = \text{sig}(i) x_i, \quad \text{sig}(1) = 1, \quad |\text{sig}(i)| = 1, \\ \text{sig}(i) \text{sig}(j) = -1, \quad j = i \pm 1 \quad (11)$$

则(10)式可表示为

$$Z_{VQ} = \int_{Q'} \exp \left\{ -\beta \left(\sum_i \frac{1}{2} K y_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [a_{ij} + b_{ij} \text{sig}(i) \text{sig}(j) y_i y_j + c_{ij} y_i^2 y_j^2 + d_{ij}(\text{sig}(i) y_i + \text{sig}(j) y_j) + e_{ij}(y_i^2 + y_j^2) + f_{ij}(\text{sig}(i) y_i y_j^2 + \text{sig}(j) y_i^2 y_j)] \right) \right\} dQ' \quad (12)$$

其中 $dQ' = \prod dy_i$

这里我们暂不研究系统在临界点附近的行为。这样, 可以合理地使用平均场近似。从而有

$$\sum_{i \neq j} C_{ijk} F_k(y_i, y_j) \approx \sum_{i \neq j} \overline{C_{ijk}} F_k(y_i, y_j) \quad (13)$$

式中 $\overline{C_{ijk}} = (1/N(N-1)) \sum_{i \neq j} C_{ijk}$

这里 C_{ijk} 对应不同的 k 分别是 a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} 和 f_{ij} , 代入(12)式, 得

$$Z_{VQ} = \int_{Q'} \exp \left[-\beta \left(I_0 + I_2 \sum_i y_i^2 - (J_2/N) \sum_{i \neq j} y_i y_j + (J_4/N) \sum_{i \neq j} y_i^2 y_j^2 \right) \right] dQ' \quad (14)$$

其中 $I_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} a_{ij}$, $I_2 = \frac{1}{2} K + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} e_{ij}$,

$$J_2 = - \frac{1}{2(N-1)} \sum_{i \neq j} \text{sig}(i) \text{sig}(j) b_{ij}, \quad J_4 = \frac{1}{2(N-1)} \sum_{i \neq j} c_{ij}$$

这里 J_2 和 J_4 描述了分子间振动态——振动态耦合的总体强度。在平均场近似下, 方程(12)中以 d_{ij} 和 f_{ij} 为系数的相互作用项被略去了, 这些项可视为快变化的外场(在最近邻格点之间该变符号)。它们对系统的热力学性质无显著的影响。通过计算和化简, 得聚集系统热力学性质的配分函数

$$Z_{v\Omega} = NR_0 \int R_1 R_2 R_3 R_4 dy \quad (15)$$

$$\text{其中 } Y = \sum y_i, \quad y = Y/N, \quad R_0 = \exp(-\beta I_0), \quad R_1 = \exp(\beta N J_2 y^2), \\ R_2 = \exp(-\beta N I_2' y^2) \exp(-\beta N J_4' y^4), \quad R_3 = \alpha^{-(N-1)/2}$$

$$\text{式中 } Q_k = \left[(k-1)! / 2^{k/2+1} \right] \sqrt{\pi} \quad (\text{当 } k \text{ 为偶数时})$$

$$Q_k = \frac{1}{2} \left[(k-1)/2 \right]! \quad (\text{当 } k \text{ 为奇数时})$$

$$I_2' = I_2 + J_2/N, \quad J_4' = (1-g)J_4, \quad g = N^{-1/2},$$

$$x = \gamma/a^2, \quad \alpha = (I_2' + 2J_4' y^2)\beta, \quad \gamma = J_4'\beta/N$$

y 的最可几值由下列极值条件决定

$$\partial(R_1 R_2 R_3 R_4) / \partial y = 0, \quad \partial^2(R_1 R_2 R_3 R_4) / \partial y^2 < 0 \quad (16)$$

假定 $N \gg 1$, 可得

$$\langle y_p \rangle^2 = (1/2) \left[(J_2 - I_2') / J_4' - kT / (I_2' + 2J_4' \langle y_p \rangle^2) \right] \quad (17a)$$

$$\langle y_p \rangle = 0 \quad \text{当(17a)式无意义时} \quad (17b)$$

这里 $\langle y_p \rangle$ 是序参量 y 的最可几值。 y 是每一个聚集体中分子的平均集体振动振幅。当分子数 N 足够大, $\langle y_p \rangle$ 可视为平均值

$$\langle y \rangle \approx \langle y_p \rangle \quad (18)$$

$\langle y \rangle$ 标志着系统的序参量。 $\langle y \rangle = 0$ 表示系统处于无序状态。而 $\langle y \rangle \neq 0$, 表示系统在某种程序下是有序的。

对(17a)式进行详细讨论将有助于理解J聚集的物理机制。在聚集体中每个分子除热运动外, 还以某些特征频率振动着。“有序”指的是分子振动的相位不再是无规的, 而是以某种程度相关联或被锁定, 从而形成集体振动运动。从(17a)可知, 当 $J_2 \leq I_2'$ 时, $\langle y \rangle^2 < 0$ 无意义, 这时亚宏观有序的集体振动状态在任何低温下都不能形成。而当 $J_2 > I_2'$, 则从(17a)可以预言在某一临界温度以下 $\langle y \rangle^2 > 0$, 此时, 亚宏观有序的集体振动状态将有可能出现。条件是: 聚集体中的分子相互作用必须足够强。不但要克服热运动的无规性, 还要克服分子彼此间振动位相的无规性。可以说: $J_2 > I_2'$ 是J-谱带出现的温度、浓度以及分子构型的微观规范。

下面我们将解释, 集体振动模与光相互作用的特性如何决定J-谱带位置的相对固定性及其窄带宽, 以及快速荧光弛豫等与外部条件无关的特性。

亚宏观有序集体振动状态与光场的相互作用跟普通的分子振动状态(这包括无J-谱带的聚集体和非聚集状态)与光场的相互作用有本质的不同。其差别的关键是与整个集体振动模的振动相联系的巨电偶极子消失。因为集体振动模由系统参量 Y 描述, 集体振动模的本征态可表为 Y 的函数。这一集体振动模与光场的相互作用可用所有单分子的偶极算符之和, 或称巨偶极算符来描述

$$\mu = \sum \mu_i = eX \quad (19)$$

$$X = \sum x_i \quad (20)$$

任意两个集体振动模本征态的偶极跃迁几率为

$$D_{AB} = |\langle \Phi_A(Y) | eX | \Phi_B(Y) \rangle|^2 \quad (21)$$

注意 X 和 Y 是两个独立的变量, 则

$$D_{AB} = 0 \quad (22)$$

故此光不能使任意两个集体振动模的本征态发生偶极跃迁。这表明: 亚宏观有序集体振动模系统的吸收光谱中的振动结构将消失, 而只剩下电子结构。与正常情况下包括有电子结构和振动结构的吸收谱相比较, 只有电子结构的吸收谱总是位于整个谱带的最红端。这就是J-谱带位置相对固定性的原因。从物理意义来看, 当聚集体的亚宏观集体振动模出现后, 聚集体最邻近的分子以反相振动着, 系统能量最低, 这样整体而言, 聚集态与振动相联系的巨偶极子因最相邻单个分子的彼此反相振动的偶极子的抵消作用而消失。

聚集分子系统的整个哈密顿量为

$$H = H_e + H_v + V_{in} + V_{out} \quad (23)$$

这里第一项为描述电子的, 第二项为振动的, 第三项是聚集体中的分子间的相互作用, 第四项是聚集体外的分子及溶剂对聚集体中分子的无规作用(例如碰撞等)。

在集体振动模的情况下, 各个分子的独立振动并不存在, 整个聚集体的振动由集体振动模来描述。则系统的本征态由两部分组成: 一是各个单独分子电子态之积, 另一为集体振动模的本征态

$$\Phi_{J\text{-band}} = \left[\prod (\phi_i^e(r_i)) \right] \Phi^v(Y) \quad (24)$$

而通常分子状态

$$\Phi_{\text{normal}} = \prod \left[\phi_i^e(r_i) \phi_i^v(x_i) \right] \quad (25)$$

则聚集态分子的能级以及通常分子的能级主要由电子能级, 振动能级组成。转动结构和分子间无规相互作用可作为加宽因素讨论。但它们的主要区别在于集体振动状态的巨偶极子消失。因而吸收谱可以表达为

$$A_{J\text{-band}}(\hbar\Delta\omega) = B'(\Delta U_{out} + \Delta U_{in})F(\Delta E_e) \quad (26)$$

$$A_{\text{normal}}(\hbar\Delta\omega) = B(\Delta U_{in} + \Delta U_{out})F(\Delta E_e + \Delta E_v) \quad (27)$$

其中 $F(\Delta E_e + \Delta E_v)$ 是Frank-Condon谱带包络, 它决定了吸收带的主要结构。 E_e 和 E_v 分别是电子态和振动态的能量。 $B(\Delta U_{out} + \Delta U_{in})$ 是对应于 V_{out} 和 V_{in} 的加宽效应的加宽算符。

由于分子单体振动能级结构的消失以及集体振动模的形成, 从而导致吸收带波长总是位于正常情况吸收带的最红端的现象。同时也是导致J-谱带具有锐窄特性的主要原因。还有另一个使之变窄的因素, 就是由分子间相互作用引起的加宽因素的减弱。首先, 聚集体内分子间相互作用 V_{in} 产生强耦合, 从而形成亚宏观有序集体振动模。由于集体振动模与光场无偶极相互作用, 故这部分加宽对吸收带不产生影响。其次, 由聚集体外分子对聚集体中分子的无规作用 V_{out} 引起的加宽效应也将减少, 因为聚集体表面分子层对内部分子提供了一个屏蔽壳, 减少了外部无规则碰撞等因素对聚集体内部分子的

影响。所以, J-谱带的带宽及其共振荧光弛豫时间基本上不受外部条件的影响。而弛豫过程具有如此快速的特征则是由聚集态的集体振动模所决定, 一般分子的振动频率为 10^{13} Hz, 所以, 受激态的衰减时间是 ps 量级的。

现在, 我们估计一下 J-谱带的吸收强度。它正比于集体振动模中的分子数。单位体积中处于集体振动模中的分子数为

$$n_J = n_0 R_A R_J \quad (28)$$

这里 n_0 是单位体积中的分子数; R_A 是处于聚集体中的分子数与总分子数之比; R_J 是处于集体振动模中的分子数与聚集分子数之比, 可由系统的序参量 y 估计, 它粗略等于集体振动能量与热运动能量之比

$$R_J = C \cdot \langle y \rangle^2 I_2 / kT \quad (29)$$

其中 C 为常数。则

$$n_J = C n_0 R_A \cdot \langle y \rangle^2 I_2 / kT \quad (30)$$

这样, J-谱带的吸收系数可以写为

$$A_J = C \sigma n_0 R_A \cdot \langle y \rangle^2 I_2 / kT \quad (31)$$

其中 σ 是单个分子的电子态的吸收截面。从(31)式结合(17a)式可知, 随着温度 T 的下降, $\langle y \rangle^2$ 增加, A_J 增加。说明了 J-谱带的吸收强度随温度的减少而增加。

4 结 论

我们所建立的分子聚集的亚宏观有序集体振动模相变理论说明了: 在分子聚集体中, 当分子间振动态—振动态的耦合强到足以克服相邻分子振动的无规性时, 在某一临界温度下, 聚集的分子群体有可能进入一个亚宏观有序的集体振动状态, 各个单体分子振动的相位在某种程度上以最近邻反相的方式相关在一起。在这一振动模式中, 系统的振动本征态不再是各个单一分子振动本征态的集合, 而是整个集体振动模的本征态。J-谱带的出现正是这一亚宏观有序集体振动模的光谱行为, 而且集体振动模的形成条件决定了 J-谱带出现的临界参量值及其对分子构型的选择性。而这一集体振动模与光场的相互作用跟普通单体分子的情况有很大的差别, 最显著的不同是与集体振动相联系的巨偶极子的消失, 从而导致单体分子的振动结构从电子吸收带中消失。这一理论模型可以定性半定量地解释 J-谱带的起源以及 J-谱带的远红端位置、具有窄的谱宽、共振荧光超快速弛豫等对聚集分子种类以及外界条件不敏感的性质。

参 考 文 献

- [1] Jelley E E, *Nature*, 158 (1936), 1009
[2] Cooper W, *Chem. Phys. Lett.*, 7 (1970), 73
[3] Daltrozzo E et al., *Photogr. Sci. Eng.*, 18 (1974), 411
[4] Kopainsky B et al., *Chem. Phys. Lett.*, 87 (1982), 7
[5] Scheibe G, *Angew. Chem.*, 50 (1937), 21
[6] Franck J et al., *J. Chem Phys.*, 6 (1938), 861
[7] McRae E G et al., *J. Chem. Phys.*, 28 (1958), 721
[8] Zhenxin Yu et al., *Chem. Phys.*, 79 (1983), 289
[9] Czikkely C et al., *Chem. Phys. Lett.*, 31 (1970), 11
[10] Nolte H J, *Chem. Phys. Lett.*, 31 (1974), 131
[11] Bird G R et al., *Photogr. Sci. Eng.*, 12 (1968), 196
[12] Mejeau T et al., *J. Raman. Spectry.*, 6 (1970), 3067
[13] Graves R E et al., *J. Phys. Chem.*, 79 (1975), 746

Experimental and Theoretical Study of J-Aggregate State

Peng Wenji* Chen Tutao Li Qingxing Yu Zhenxin

Abstract

The absorption spectra of the dye 1, 1'-diethyl-2, 2'-cyanine iodide (DCI) in the mixture solvent EGW at various temperature and dye concentrations are presented. The ion-reinforcing effect of KI on the J-aggregation of DCI is described. The relaxation of the J-aggregated excited state in the J-band is measured to have a decay time shorter than 20ps. A theoretical model for the molecular aggregation of sub-macroscopic order collective vibration mode is proposed to explain the J-band characteristics such as its peak position, unusual narrow bandwidth, ultrafast decay resonant fluorescence and its insensitivity to the external condition. The critical behavior and the molecule selectivity of the J-band occurrence are also explained.

Keywords dye DCI, J-aggregation

*Institute for Lasers and Spectroscopy