

# CS<sub>2</sub> 中对苯醌 $n-\pi^*$ 单-三态跃迁的可见吸收光谱及其共振拉曼光谱

尹建华<sup>1</sup>, 里佐威<sup>1\*</sup>, 任春年<sup>2</sup>, 张留洋<sup>1</sup>

1. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130023

2. 海信光电股份有限公司, 青岛 266071

**摘要** 测量了对苯醌(*p*-benzoquinone, PBQ)在CS<sub>2</sub>中的可见吸收光谱, 论证了该实验中发现的507 nm 带来源于PBQ的 $n-\pi^*$ 单-三态跃迁。基于液芯光纤内共振拉曼散射可以提高拉曼光谱强度10<sup>9</sup>倍这一技术, 在10<sup>-3</sup>~10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>的浓度范围首次探测到514.5 nm 激光激发该跃迁而产生的共振拉曼光谱(1 439 cm<sup>-1</sup>)。分析认为该谱线来源于PBQ的 $n-\pi^*$ 单-三态跃迁的羰基伸缩振动( $\nu_{C=O}$ )。实验发现, 随着PBQ溶液浓度的降低, 该谱线的拉曼频移发生蓝移。文章的研究结果将有助于理解PBQ电子结构与其光物理特性的相互关系, 便于获得更丰富的分子结构信息。

**主题词** 液芯光纤;  $n-\pi^*$ 单-三态跃迁; 共振拉曼光谱

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)11-1821-03

## 引言

作为一种最简单也最具有代表性的醌, 对苯醌(*p*-benzoquinone, PBQ)以它独特的结构对称性和光化学作用, 在分子物理学、化学和生物学科一直扮演着重要的角色<sup>[1]</sup>。PBQ的紫外-可见吸收光谱、振动光谱(拉曼光谱和红外光谱)已被广泛研究, 并获得了很多重要的实验和理论成果。它的电子吸收光谱无论是在气相、晶体还是在溶液中已被多次报道<sup>[2]</sup>。然而, 当PBQ溶解在CS<sub>2</sub>溶剂中时, 来源于羰基(C=O)的 $n-\pi^*$ 单-三态跃迁的可见吸收光谱尚未见报道。另外, PBQ的拉曼光谱的研究多数集中在自发拉曼光谱<sup>[3-5]</sup>和三态间的时间分辨共振拉曼光谱<sup>[6, 7]</sup>。源于单-三态跃迁的拉曼光谱, 也仅在进行无机化合物的研究中被报道过<sup>[8, 9]</sup>; 而PBQ的 $n-\pi^*$ 单-三态跃迁的共振拉曼光谱, 根据其单三态间实现共振的机理, 其共振拉曼的强度很弱, 至今未见报道。

液芯光纤方法可以提高自发拉曼光谱强度10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>倍<sup>[10, 11]</sup>, 若在液芯光纤内产生共振而用于研究共振拉曼光谱, 则可以提高拉曼光谱强度10<sup>6</sup>~10<sup>9</sup>倍<sup>[12]</sup>。当研究的样品浓度很低或者样品的拉曼光谱强度较弱时, 用液芯光纤内共振的方法来测量拉曼光谱则效果更为显著。

本文主要介绍了PBQ在CS<sub>2</sub>中的 $n-\pi^*$ 单-三态跃迁可见光谱以及用514.5 nm 激光激发该谱带而产生的共振拉曼光谱。其研究结果将有助于对PBQ分子的结构研究, 更好地理解PBQ的三重态的性质, 并为认识电子在单三态间的分

配和跃迁提供实验依据。

## 1 实验部分

实验中, 选取CS<sub>2</sub>作为溶剂, 因为它具有以下优点: (a)符合光纤传光机理, 其折射率(1.62)大于石英的折射率(1.46); (b)PBQ的共振拉曼信号主要集中在1 300~1 700 cm<sup>-1</sup>的范围内, 而CS<sub>2</sub>在这一波段则没有拉曼信号, 对实验没有影响; (c)CS<sub>2</sub>是一种惰性试剂, 室温下不容易和PBQ发生化学反应<sup>[13]</sup>。

溶质PBQ首先经过升华提纯, 量取一定量的PBQ溶于CS<sub>2</sub>溶剂中, 稀释成各种浓度(10<sup>-3</sup>~10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>)的溶液。将配好的新鲜溶液充入优质的空心石英光纤内构成液芯光纤。光纤的两端用带有窗口和低压气室的“封头”封起来, 防止漏液。

采用Varian Cary 50光谱仪测量可见吸收光谱。拉曼光谱在Dilor OMARS 89型拉曼光谱仪上进行, 采用氩离子(Ar<sup>+</sup>)激光器作激发光源, 激发波长514.5 nm, 激发功率300 mW, 仪器分辨率1 cm<sup>-1</sup>, 积分时间1 min。采用前向接收的方式接收拉曼信号, 即从光纤一端入射, 在另一端接收散射光。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PBQ在CS<sub>2</sub>中的可见吸收谱

图1是溶液浓度分别为10<sup>-3</sup>和10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>的PBQ的

收稿日期: 2004-09-08, 修订日期: 2004-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(10274023)资助项目

作者简介: 尹建华, 1975年生, 吉林大学物理学院博士研究生 \* 通讯联系人

可见吸收光谱。根据文献[14-16]报道,可以把 439, 460 和 477 nm 三个吸收峰归因于 PBQ 的  $n-\pi^*$  单-单态跃迁。而对于 507 nm 附近出现的一个弱的吸收带的指认,则参照了 PBQ 在气相和晶体状态下的吸收光谱以及 PBQ 在其他溶剂中的可见吸收光谱<sup>[14-17]</sup>。Sidman<sup>[14]</sup>研究了 PBQ 晶体在低温下的电子吸收光谱,发现在  $n-\pi^*$  单-单态跃迁吸收带的长波方向还有一个弱的吸收带并且将其分配给  $n-\pi^*$  单-三态跃迁。Kuboyama<sup>[15]</sup>在温度为 5 和 42 °C 的 PBQ 的庚烷溶液中也发现了这条谱带。Kanda<sup>[17]</sup>则比较了 PBQ 在气相和低温晶体下该谱带的波长范围。本实验中 507 nm 吸收带便处于这两种物态的  $n-\pi^*$  单-三态跃迁的波长范围内。Goodman 和 Brus<sup>[16]</sup>也曾对 PBQ 的  $n-\pi^*$  激发态进行了精确地辨别和分配,认为 500.3→535 nm 均属  $n-\pi^*$  单-三态的跃迁。因此,本实验所观测到的 507 nm 带被分配给  $n-\pi^*$  单-三态跃迁。

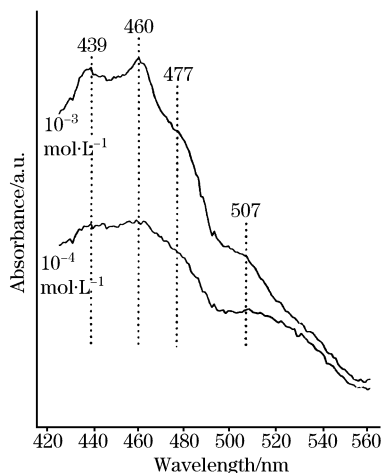


Fig.1 The visible absorption spectrum of PBQ in  $CS_2$  at different solution concentrations

从量子理论分析可知<sup>[18-20]</sup>: 纯粹的单线态→三线态跃迁是量子力学上禁阻的,但是,由于实际态并非纯粹的单线态或三线态,而是经过与各种复杂态混合而成的,只不过这种跃迁不完全禁阻的几率比较低。Brus 等人<sup>[16, 20]</sup>详细论证了 PBQ 的  $n-\pi^*$  单-三跃迁是通过电子自旋轨道耦合及振动自旋轨道耦合来实现的;单三态的相互作用对应中间态的强烈的耦合,而不是统计上的有限的系间窜跃<sup>[19]</sup>。这些耦合可能导致一些禁阻模式在共振激发时变为活性。由此可见,采用 514.5 nm 激发恰能实现对  $n-\pi^*$  单-三态跃迁的共振激发而产生共振拉曼光谱,尽管强度会弱一些。

## 2.2 514.5 nm 激发的共振拉曼光谱

采用光纤内共振拉曼方法,检测到了 514.5 nm 激光激发 507 nm 吸收带而产生的共振拉曼光谱,如图 2 所示,峰位出现在  $1439\text{ cm}^{-1}$ ,被测量溶液浓度范围是从  $10^{-3}$  到  $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同样条件下,采用氩离子激光器的 488 nm 线激发则没有检测到该谱线,更进一步说明该共振拉曼线来源于 514.5 nm 激光的共振激发。

通常基态的 C=O 的伸缩振动的拉曼频移( $\nu_{C=O}$ )在

$1670\text{ cm}^{-1}$ 左右,而 Mohanda 和 Umaphathy<sup>[21]</sup>曾用 BP86 方法计算了  $n-\pi^*$  跃迁  $\nu_{C=O}$  在  $1439\text{ cm}^{-1}$ 。这是因为随着一个  $n$  电子被激发到  $\pi^*$  轨道, C 原子上的电子密度要比基态时的电子密度高,并且 O 原子在激发态时将是电子不足,这意味着  $\pi^*$  轨道在 C 原子上比在 O 原子上更为离域,这时的  $\nu_{C=O}$  通常会表现出大幅度的变化:其频移较之于基态有很大降低<sup>[16]</sup>。PBQ 三重态(PBQ(T)),其电子分布类似于相应的对苯醌负离子基(PBQ $^{\cdot-}$ ):都具有相同的  $\pi^*$  轨道布居。PBQ $^{\cdot-}$  的  $\nu_{C=O}$  在  $1435\text{ cm}^{-1}$ <sup>[6a, 22]</sup>,水中 PBQ 的激发三态的  $\nu_{C=O}$  是  $1496\text{ cm}^{-1}$ <sup>[6a]</sup>。本文的实验结果相较于水中 PBQ 的激发三态的  $\nu_{C=O}$  低了 50 多个波数,这是由于水的溶剂化作用是一种很强的效应,而 PBQ 是一种中等强度的氧化剂,在激发三态有较强的氧化性,但是其氧化还原势却稍微低于把水氧化成为 OH 基所需要的还原势<sup>[6a]</sup>,因此会有一个电荷转移反应影响 C=O 的振动结构,从而使得文献[6a]的实验结果高于我们的很多。而我们的实验结果则和 PBQ $^{\cdot-}$  的  $\nu_{C=O}$  比较接近。

据此,通过对理论和实验结果比较研究,本实验所发现的  $1439\text{ cm}^{-1}$  拉曼线被认为  $n-\pi^*$  单-三态跃迁的 C=O 的伸缩振动。

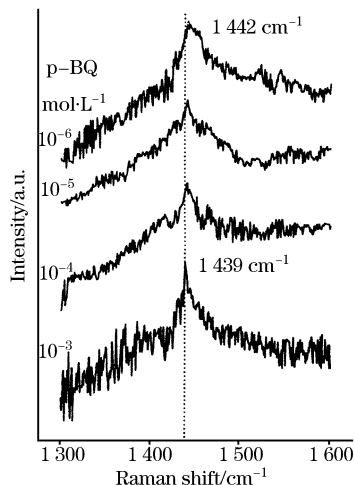


Fig.2 The 514.5 nm resonance Raman spectra of PBQ in  $CS_2$  at different concentrations

从图 2 中还可以看到, C=O 的拉曼带随着溶液浓度的降低而发生了蓝移,这一现象的机理正在进一步的研究。但作为是一种极性小分子有机物, PBQ 的羰基和溶剂的相互作用应该是导致 C=O 拉曼线蓝移的主要因素。

## 3 结论

本文探测到了 PBQ 在  $CS_2$  中的  $n-\pi^*$  单-三态跃迁可见吸收光谱;利用液芯内光纤共振拉曼光谱技术,在溶液浓度从  $10^{-3}$  到  $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的范围内,检测到了 PBQ 的  $n-\pi^*$  单-三态跃迁的共振拉曼光谱,归于 C=O 的伸缩振动。随着溶液浓度的降低,该共振拉曼线发生蓝移。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Puranik M, Chandrasekhar J, Umapathy S. Chem. Phys. Lett., 2001, 337: 224.
- [ 2 ] Itoh T. Chem. Rev., 1995, 95: 2351.
- [ 3 ] Beck E D. J. Phys. Chem., 1991, 95: 2818.
- [ 4 ] Stammreich H, Teixeira Sans Th. J. Chem. Phys., 1965, 42: 920.
- [ 5 ] Dunn T M, Francis A H. J. Mol. Spectrosc., 1974, 50: 1.
- [ 6 ] (a) Rossetti R, Beck B E, Brus L E. J. Phys. Chem. A, 1983, 87: 3058.  
(b) Beck S M, Brus L E. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 1103.  
(c) Beck S M, Brus L E. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 4789.
- [ 7 ] (a) Puranik M, Umapathy S. J. Chem. Phys., 2001, 115: 6106.  
(b) Puranik M, Chandrasekhar J, Snijders J G, et al. J. Phys. Chem. A, 2001, 105: 10562.  
(c) Balakrishnan G, Umapathy S. J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1997, 93: 4125.
- [ 8 ] (a) Kuroe H, Seto H, Sasaki J, et al. J. Phys. Soc. Japan, 1998, 67: 2881.  
(b) Luther S, Nojiri H, Motokawa M, et al. J. Phys. Soc. Japan, 1998, 67: 3715.
- [ 9 ] (a) Kageyama H, Nishi M, Aso N. Phys. Rev. Lett., 2000, 84, 5876.  
(b) Lemmens P, Grove M, Fischer M, et al. Physica B: Condensed Matter, 2000, 281-282: 656.
- [10] Walrafen G E, Stone J. Appl. Spectrosc., 1972, 26: 585.
- [11] YIN Jian-hua, GAO Shu-qin, XU Xin-feng, et al(尹建华, 高淑琴, 徐欣锋, 等). Chem. J. of Chinese University(高等学校化学学报), 2002, 23(12): 2300.
- [12] LI Zuo-wei, LI Ji-nan, GAO Shu-qin(里佐威, 李继男, 高淑琴). Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37(4A): 1889.
- [13] Reichardt C. Solvent Effects in Organic Chemistry. New York: Weinheim, Federal Republic of Germany; Verlag Chemie, 1979. Appendixes: Table A-7.
- [14] Sidman J W. J. Am. Chem. Soc., 1956, 78: 2363.
- [15] Kuboyama A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35(2): 295.
- [16] Goodman J, Brus L E. J. Chem. Phys., 1978, 69(4): 1604.
- [17] Kanda Y, Kaseda H, Matumura T. Spectrochim. Acta, 1964, 20: 1387.
- [18] Huang R L, Goh S H, Ong S H. The Chemistry of Free Radicals. London: Edward Arnold Ltd., 1974. 79.
- [19] Avouris P, Gelbart W M, EL-SAYED M A, et al. Chem. Rev., 1977, 77: 793.
- [20] Brus L E, McDonald J R. J. Chem. Phys., 1973, 58: 4223.
- [21] Mohandas P, Umapathy S. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 4449.
- [22] (a) Tripathi G N R. J. Chem. Phys., 1981, 74(11): 6044.  
(b) Tripathi G N R, Schuler R H. J. Phys. Chem., 1987, 91: 5881.

## Visible Absorption Spectra and Resonance Raman Spectra of $n-\pi^*$ Singlet-Triplet Transition of *p*-Benzoquinone in CS<sub>2</sub>

YIN Jian-hua<sup>1</sup>, LI Zuo-wei<sup>1\*</sup>, REN Chun-nian<sup>2</sup>, ZHANG Liu-yang<sup>1</sup>

1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China

2. Hisense Optoelectronics Technology Co. Ltd., Qingdao 266071, China

**Abstract** The visible absorption spectra of *p*-benzoquinone (PBQ) in CS<sub>2</sub> were measured, and a weak absorption band around 507 nm attributed to  $n-\pi^*$  singlet-triplet transition was demonstrated. Using the resonance Raman effect excited in liquid-core optical fiber which can enhance Raman intensity by 6-9 orders of magnitude, the authors obtained the 514.5 nm excited resonance Raman (RR) spectra of PBQ at 1 439 cm<sup>-1</sup> in the concentration range from 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>. The new characteristic RR band is attributed to the symmetric C=O stretch ( $\nu_{C=O}$ ) of  $n-\pi^*$  singlet-triplet transition of PBQ. The resonance Raman shift is blue-shifted with decreasing concentration. The results of this paper are helpful for understanding the relationship between the electric structure and the photophysical properties of PBQ, and for obtaining more abundant structural information of molecules.

**Keywords** Liquid-core optical fiber;  $n-\pi^*$  singlet-triplet transition; Resonance Raman spectra

(Received Sep. 8, 2004; accepted Dec. 18, 2004)

\* Corresponding author