

表面单层组装多环芳烃荧光行为的 Monte Carlo 模拟*

王渭娜^a, 房喻^{a,b,**}, 张政朴^b, 姜心田^a

(a. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062; b. 南开大学吸附分离材料国家重点实验室, 天津 300071)

摘要: 用 Monte Carlo 方法模拟了惰性基片表面单层组装多环芳烃(传感元素)的荧光行为, 考察了基片表面传感元素固定化百分率、传感元素激发百分率(光吸收效率)以及传感元素分子在介质中相互缔合形成激基缔合物趋势大小(用 P 表示, P 值介于 0 到 1)等因素对传感元素激基缔合物荧光发射强度与单体荧光发射强度之比所产生的影响. 结果表明, 具有中等光吸收效率的多环芳烃适宜于作为传感元素, 中等固定化密度的基片可能具有比较理想的传感性能.

关键词: Monte Carlo 模拟; 传感元素; 多环芳烃; 荧光; 激基缔合物

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A

Fluorescence Behavior of Aromatic Compounds

Immobilized on A Substrate Surface: A Monte Carlo Simulation*

Wang Weina^a, Fang Yu^{a,b,**}, Zhang Zhengpu^b, Jiang Xintian^a

(a. School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Xi'an 710062;

b. The State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Recently, a series of sensing films based upon the supra-molecular behavior of aromatic compounds immobilized on substrate surfaces and its dependence to the composition of the medium have been successfully prepared. It is found that the properties and performances of the films depend upon various factors, including the nature of the sensing element, the way of immobilization, the nature of the substrate, and the density of the sensing element immobilized etc. To accelerate and deepen the studies, it was decided to carry out the theoretical simulation of the sensing films based upon the proposed principle. The fluorescence behavior of a functional plate, of which the surface is functionalized by single layer immobilization of aromatic compounds (sensing elements), is simulated by Monte Carlo simulation method. The effects of the immobilization density of a sensing element, the excitation efficiency, and the association efficiency, P , which is a characteristic parameter of an aromatic compound, between the molecules of the sensing element on the ratio of the excimer emission to the monomer emission of the plate have been systematically examined. But the effects of the length and flexibility of a spacer are neglected, because in this simulation aromatic compounds are immobilized on a plate by the short stiff spacer. It is demonstrated that, for a functionalized plate of a short stiff spacer in a polar solvent (in this case, the association tendency is strong, and P is close to 1), aromatic compounds of middle excitation efficiency might be suitable as sensing elements. In addition, the immobilization density of the sensing element should be controlled. A recommended value

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20173035, 29973024) and the Natural Science Foundation of Shanxi province (2002B11).

** Corresponding author, E-mail: yfang@snnu.edu.cn Received 6 January 2003; in final form 11 April 2003.

is about 50%.

Keywords Monte Carlo method, Sensing elements, Aromatic compounds, Fluorescence, Excimer

1 引 言

多环芳烃特有的疏水性和稠环平面结构决定了其在极性介质中易于形成激基缔合物(Excimers),从而在表现出单体(Monomers)荧光发射特征的同时,也表现出激基缔合物荧光特征^[1].二聚体荧光发射强度与单体荧光发射强度之比表明了体系中多环芳烃分子相互靠近的程度.不难理解,浓度、温度、溶液中其他成分的存在以及溶剂本性等因素都会不同程度地影响多环芳烃的簇集.据此,本实验室提出将多环芳烃以长度可调的柔性连接臂(Spacers)单层组装于基片表面,并在基片表面引入其他目标分子识别单元(Molecular recognition units),则薄膜荧光行为(主要是激基缔合物荧光与单体荧光强度之比, I_E/I_M)将因待检测成分的存在与否和存在多少而变化.基于这一思想已经设计得到对水综合品质、水体中亚硝酸盐、水体、甲醇或乙醇中硝基甲烷敏感的一系列传感薄膜^[2-6].应当注意这类薄膜材料的传感基础在于膜固定化多环芳烃的超分子行为及其对环境条件变化的依赖性.

实际上,在设计制备这类传感薄膜材料时,要考虑到只有当 I_E 与 I_M 之比在一个合适的范围时(通常为 0.5~2.0),薄膜的传感性能才可以最大程度地表现出来,而许多因素都会影响 I_E/I_M 比值.例如:① 基片表面多环芳烃(传感元素)固定化密度为多少时才可以使 I_E 与 I_M 具有可比性;② 传感元素相互亲和形成激基缔合物的趋势大小(用参数 P 表示, $0 < P < 1$);③ 传感元素的激发百分率(光吸收效率);④ 连接臂的长度、柔性、基片在溶剂中的溶胀性等因素的变化.这些因素都是这类传感薄膜材料设计中需要考虑的问题,完全依赖实验搞清这些问题是不现实的.因此,通过理论模拟深入了解影响传感薄膜荧光行为的基本要素和影响规律对于指导新型传感薄膜材料设计具有重要意义.

事实上,作为实验化学的重要补充,理论模拟已经得到广泛应用,理论模拟结果不仅可以加深对某些实验结果的理解,而且可以对众多实验化学无法研究的体系或问题进行研究^[7,8].基于这些考虑,在若干假定条件下,作者对基片表面多环芳烃固定化密度、传感元素激发百分率和传感元素分子在溶剂

中缔合形成激基缔合物趋势大小对 I_E 与 I_M 比值的影响进行了 Monte Carlo 模拟.

2 模型及模拟方法

2.1 模拟假设

在 Monte Carlo 模拟过程中,对实际问题作了一系列假设:① 假定多环芳烃的单层组装在一个结合位点均匀分布的惰性基片(基片在溶剂中不溶胀)表面进行,而且该基片可用 100×100 的平面二维方格子模型表示.每一个网格格点代表一个功能基团,利用该功能基团传感元素分子(M)经由连接臂被固定化;② 模拟过程中忽略边缘效应,这是因为在 100×100 的平面二维方格子模型下,处于边缘的格点占总格点数不足 4%,而在这不足 4%的格点中能固定化上传感元素分子的更少,如采用周期性边界条件,它们和邻近的另一个格子中的传感元素分子相互作用的机会更是可以忽略不计;③ 每一位点仅可随机地等概率结合一个 M;④ M 被激发是一个随机、无选择、等概率的过程;⑤ 激基缔合物的形成仅发生在相邻两个 M 之间,而且按照激基缔合物定义^[9],只有处于激发态的一个传感元素分子(M^*)与相邻的一个处于基态的传感元素分子(M)才可以形成激基缔合物($M-M^*$);⑥ 不参与激基缔合物形成的被激发 M 以单体发射形式产生荧光;⑦ 模拟过程不考虑环境温度等因素对 $M-M^*$ 形成的影响.这样基片上的固定化 M 将有 5 种存在环境(如图 1):没有相邻 M(M_0);只有一个相邻 M(M_1);有两个相邻 M(M_2);有三个相邻 M(M_3);有四个相邻 M(M_4).

Metropolis 规则^[10]是用分子移动前后的能量变化来判断移动的成功接受概率.据此,在模拟中认为 M^* 与其相邻 M 的结合与固定化 M 的本性参数 P 相关,在实验过程中引入一个随机数 random.当随机数 $\text{random} < P$ 时, M^* 与相邻 M 作用,形成一个 $M-M^*$.而当随机数 $\text{random} > P$ 时, M^* 与相邻 M 无相互作用,不能形成一个 $M-M^*$.

2.2 模拟过程描述

用二维数组表示基片上的网格空间,0 表示没有固定化 M 的网格格点,1 表示固定化有 M 的网格格点.这样在模拟初始时,二维数组全部赋值为 0.

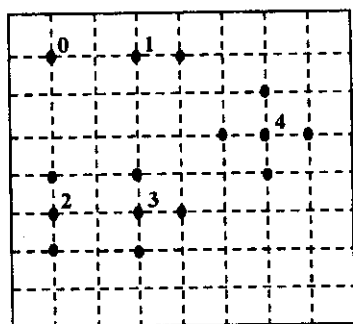


图 1 基片上传感元素分子的 5 种不同环境形式 (黑点表示固定化传感元素分子)

Fig. 1 Schematic view of the five different states of a sensing element on the substrate surface

模拟过程如下：

(1) 随机地在基片上固定一定数量的 M 。调用均匀分布的随机数产生函数，每产生两个随机数选择一个格点。如果被选择的格点的值为 0，则该格点赋值 1，固定化一个 M 。如果被选择格点的值是 1，则该次选择的格点无效，重新选择。重复上述过程，直到将所要求的 M 全部固定化。统计各种固定化形式 M 的数目，可得到 M 在基片上的阵列统计。

(2) 固定化 M 的荧光行为模拟。光激发将 M 按某一种阵列方式固定化的基片，随机等概率选择 M ，选择上的 M 处于激发态。如果 M^* 的近邻四个格点没有固定化 M ，则 M^* 只能发射单体荧光。如果与 M^* 相邻的四个格点有 M ，且其中既有基态的又有激发态的 M ，则按照一定的选择规则， M^* 既可能以二聚体形式发射荧光，也可能以单体形式发射荧光。

3 结果和讨论

3.1 M 形式对基片上 M 固定化百分率的依赖性

图 2a 给出了某种 M 存在形式 (M_i) 占基片可功能化位点总数 T (在本模拟中 T 为 10000) 的分数 (M_i/T) 随基片固定化百分率的变化；图 2b 为 M_i 占固定化在基片上的多环芳烃分子总数的分数 (M_i/T_M) 随固定化百分率 R_{im} 的变化。

不难看出， M_i 的存在绝对数和相对于总固定化 M 的比率都与基片固定化百分率相关。图 2a 表明任何一种 M 存在形式的绝对数都是随固定化百分率的增加而首先增加。除 M_4 外，其余四种存在形式都是在数目达到一极大值后随基片固定化百分率的继续增加而趋于减少。在固定化达到 40% 以前，基片上多环芳烃分子基本没有 M_4 这一存在形式。

当基片固定化达到 40% 以后， M_4 随固定化百分率的增加持续上升。不难理解，当基片固定化为 100% 时，基片上的所有 M 将仅以 M_4 形式存在 (忽略边缘效应)。此外，还应该注意注意到 M_0 、 M_1 、 M_2 、 M_3 的极大值是依次出现的。

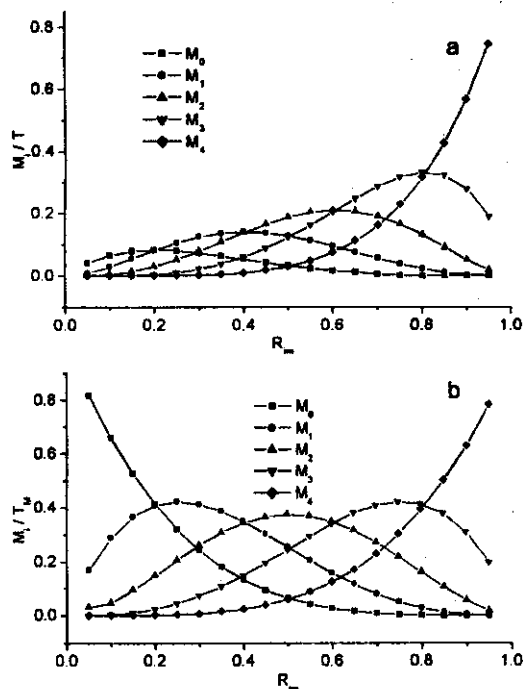


图 2 M_i/T 与 M_i/T_M 随固定化百分率 R_{im} 的变化

Fig. 2 Dependences of the fraction of M_i/T and M_i/T_M on the immobilization density of a sensing element

就 M_i/T_M 而言，情况则完全不同，两种极端情况 M_0/T_M 和 M_4/T_M 随固定化百分率的变化都是单一的。前者随固定化百分率的增加而呈单一下降趋势，后者相反，固定化百分率的增加呈持续增加的趋势。其余三种情况则是先随固定化百分率的增加而增加，达到某一极大值后又随固定化百分率的增加而降低。同样，对应于不同存在形式的极大值出现的位置也不同。这些结果说明固定化百分率确实显著影响固定化传感元素的存在环境，进而影响薄膜的荧光行为。

3.2 薄膜荧光行为模拟

如前所述，在对固定化传感元素发光行为的模拟过程中，不考虑环境温度、基片溶胀等因素对薄膜荧光行为的影响，而只考虑传感元素固定化百分率，传感元素的光激发百分率和其结构本性 (用参数 P 表示) 对荧光行为的影响。荧光行为以实验易于测定的 I_E/I_M 表示。

3.2.1 I_E/I_M 随基片传感元素固定化百分率的变化: 由图 3 可以看出在某给定激发百分率下, I_E/I_M 对基片上传感元素的固定化百分率的依赖关系因 P 值的不同而不同. 在激发百分率为 0.05, P 值较小时, I_E/I_M 随固定化百分率的增加先增大到一极大值, 随后随固定化百分率的增加而下降. 在 P 值较大时, I_E/I_M 随固定化百分率增加而增加, 但值得注意的是增加情形因 P 值大小的不同而有所不同, 具

体表现为曲线曲率逐渐由负转正. 随激发百分率的提高, I_E/I_M 对固定化百分率的依赖性基本类似. 不过, 在激发百分率很高时 (例如 0.9), I_E/I_M 随固定化百分率的变化曲线不再呈现正曲率. 另外, 值得注意的是 I_E/I_M 的绝对值. 可以看出, 激发百分率为 0.5 时, 在一个很大的固定化百分率和 P 值范围内, 此值基本上都在 0.5 ~ 2, 这对实际传感薄膜来讲是非常理想的.

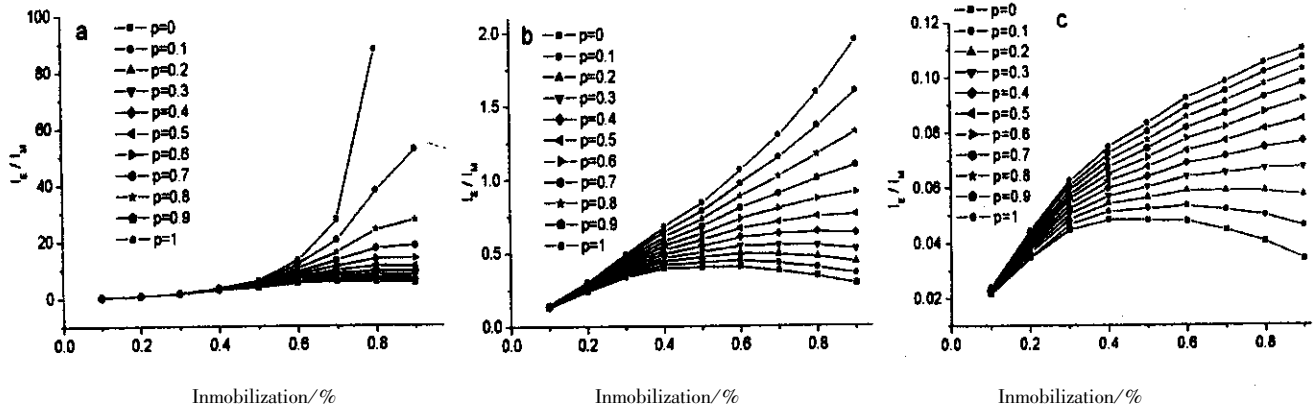


图 3 I_E/I_M 随固定化百分率的分布

a、b、c 对应的激发百分率分别为 0.05、0.50、0.90

Fig. 3 Dependences of I_E/I_M on the immobilization density of a sensing element at various excitation efficiencies (a : 0.05 ; b : 0.50 ; c : 0.90)

3.2.2 I_E/I_M 随激发百分率的分布: 由图 4a 可以看出, 非常有趣的是基片上传感元素固定化百分率只有 10% 时, I_E/I_M 随激发百分率增加呈逐渐下降趋势, 传感元素自身的本性参数 P 对变化过程影响很小. 随着固定化百分率增加, I_E/I_M 随激发百分率

变化对 P 的依赖性越来越强 (考虑 I_E/I_M 绝对值). 特别是在固定化百分率达 90% 时, P 值在低激发百分率时对 I_E/I_M 随激发百分率变化的影响特别大. 例如, 在激发百分率为 10% 时, P 值由 1 降至 0.9 导致 I_E/I_M 绝对值由差不多 600 减小到差不多 60.

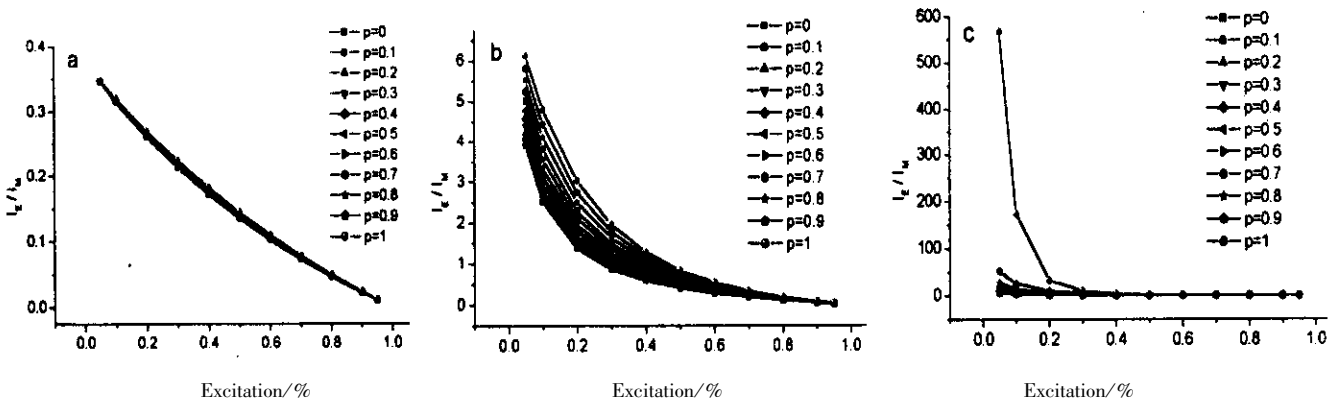


图 4 I_E/I_M 随激发百分率的分布

a、b、c 对应的固定化百分率分别为 0.10、0.50、0.90

Fig. 4 Dependences of I_E/I_M on the excitation efficiency at various immobilization densities of a sensing element (a : 0.10 ; b : 0.50 ; c : 0.90)

3.2.3 I_E/I_M 随传感元素本性参数 P 的变化: 由图 5 可以看出, 一般来讲, P 值越大对应的 I_E/I_M 值也越大. 不过应当在激发百分率很高时(例如 95%) 无论 P 多大, 可得到的 I_E/I_M 值也不会超过

0.1. 图 5b 表明传感元素固定化百分率在 50% 以上和中等激发百分率条件下, 无论 P 值为多少, I_E/I_M 值大多都在 0.5 和 2 之间.

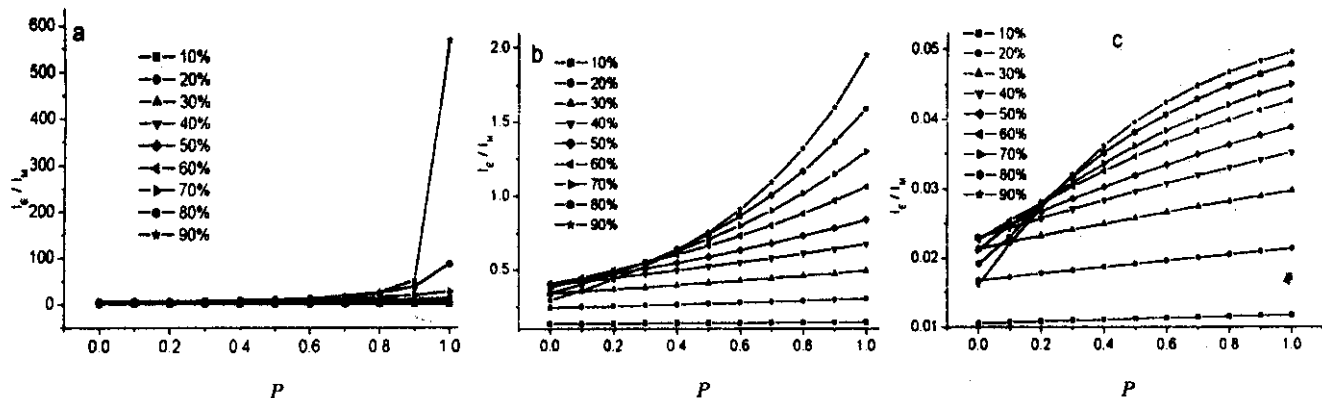


图 5 I_E/I_M 随参数 P 的分布

a、b、c 对应的激发百分率分别为 0.05、0.50、0.95

Fig. 5 Dependences of I_E/I_M on the association efficiency of a sensing element at various excitation efficiencies (a : 0.05 ; b : 0.50 ; c : 0.90)

4 结 论

综合分析上述模拟结果, 可以清楚看出要得到好的传感薄膜, 传感元素的光吸收效率(与激发百分率直接相关)不宜过高, 这是由于当激发百分率过高时, 很难有效形成激基缔合物, 导致 I_E/I_M 太小, 薄膜没有实际使用价值. 相反, 如果传感元素的光吸收效率太小, 薄膜的荧光强度将会很弱, 导致检测困难, 使得其也没有太多的使用价值. 考虑到实际选用的传感元素多为多环芳烃, 而多环芳烃在极性介质中相互缔合形成激基缔合物的趋势比较强(P 值比较大), 因此实际 I_E/I_M 的大小主要取决于基片上传感元素的固定化百分率. 这样, 在设计制备这类传感薄膜材料时, 如果所用连接臂较短, 那么选用光吸收效率中等, 单体荧光发射峰与激基缔合物荧光发射峰相互远离的多环芳烃作为传感元素比较合适. 基片上传感元素的固定化百分率以控制在 50% 左右为宜.

参 考 文 献

[1] Birks J B. *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, New York, 1970.

[2] Ning Guanghui (宁光辉), Lu Jiuru (吕九如), Fang Yu (房喻), Hu Daodao (胡道道). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2000, **21** : 1196

[3] Fang Y, Ning G H, Hu D D, Lv J R. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 2000, **135** : 141

[4] Wang H, Fang Y, Cui Y L, Hu D D, Gao G L. *Materials Phys. Chem.*, 2003, **77** : 185

[5] Wang H, Fang Y, Hu D D, Ding L P. *Thin Solid Films*, 2003, **440** : 255

[6] Wang Hui (王辉), Mei Minghua (梅明华), Fang Yu (房喻), Zhang Xiaohong (张晓宏), Wu Shikang (吴世康). *Photographic Sci. Photochem.* (感光科学与光化学), 2002, **20** : 118

[7] Hu Huifang (胡慧芳), Li Yibing (李义兵), He Hongbo (何红波). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13** : 293

[8] Jin Wenzheng (金文正), Gao Guangtu (高广图), Wang Wenchuan (汪文川). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12** : 293

[9] Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd Ed., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.

[10] Metropolis N A, Rosenbluth A W. *J. Chem. Phys.*, 1951, **21** : 1087