

时间分辨电子自旋共振及其应用*

陆 同 兴

(安徽师范大学物理系 芜湖 241000)

摘 要 简要介绍了作者研制的高时间分辨电子自旋共振(TRESR)波谱仪的结构与特点.报道了均相与微复相体系中光解自由基的自旋极化(CIDEP):在TX100表面活性剂胶束中,获得了醌(萘醌、苯醌、蒽醌)负离子基;在层状液晶中观察到二苯甲酮的自旋相关自由基极化;在对苯醌的乙二醇/水/硫酸溶液中,观察到苯醌自由基与溶液中质子发生交换效应.综述了TRESR在光诱导极化与光诱导电子转移研究方面的应用.

关键词 时间分辨 ESR,光解自由基,微复相体系,质子交换,光诱导电子转移

TIME-RESOLVED ELECTRON SPIN RESONANCE
AND ITS APPLICATIONS

LU Tong-Xing

(Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract The construction of a time-resolved electron spin resonance(TRESR) spectrometer with high time resolution and its features are described. The chemically induced dynamic electron polarization of photolyzed radicals in homogeneous solvents and microheterogeneous phase systems are reported. In an ethylene glycol solution with surfactant TX100, quinone (naphthoquinone, anthraquinone, p-benzoquinone) anions were obtained; in the dodecanol polyethoxy ether/isopropanol/ C_8H_{18} liquid crystal system, spin-correlated radical pair polarization of the benzophenone radical was obtained. In the benzoquinone/ethylene glycol/water/sulphuric acid system, the proton exchange effect between the benzoquinone radical and proton in the solution was observed. Application of the TRESR spectrometer to laser induced polarization and laser induced electron transfer are reviewed briefly.

Key words time-resolved ESR, photolysis radical, microheterogeneous phase systems, proton exchange, laser induced electron transfer

1944年,前苏联科学家扎沃依斯基发现在磁场中顺磁性物质能对电磁场产生吸收.这是物质中的未成对电子自旋能级的塞曼分裂对微波场的共振吸收,称为顺磁共振或电子自旋共振(ESR).未成对电子广泛存在于各种物质中,例如,过渡金属离子、稀土离子、固体中的色心以及在化学反应、生物学过程存在的称为自由基的反应中间体等等.因此ESR技术在物理、化学、生物学以及医学等领域得到了广泛的应用.

但是,鉴于在时间分辨率方面的限制,传统的(或称稳态的)ESR技术只局限于研究稳定的或准稳定的顺磁性物质.随着现代激光技术的发展与应用,光物理与光化学过程的研究成为原子与分子物

理学的前沿.光作用于分子,可以诱导产生短寿命的光解自由基,对此,稳态的ESR便无能为力了,只有使用高时间分辨的ESR(TRESR)技术才能对它们进行研究.目前,使用TRESR波谱技术已可以对短寿命自由基的产生和随时间演化实行动态检测,可以实现时间-磁场的二维ESR谱的测量:即在确定共振磁场下,可以获得ESR谱线强度随时间的衰减曲线;在磁场扫描方式下,通过对信号的取样平均后,获得在激光激发后某一时刻的ESR谱,并通过设置延时获得激光激发后不同时刻的ESR谱线.

在对光诱导产生的短寿命自由基的ESR检测

* 1999-06-03收到初稿,1999-12-21修回
中国物理学会第六届胡刚复物理学奖获奖项目

中发现了一种非常有意义的现象,即自由基往往处于非热平衡状态:上能级的布居数有时可以远高于下能级的布居数,有时也可以远低于热平衡应有的布居数.当用 TRESR 对其进行测量时,将会得到与稳态吸收 ESR 谱不同的发射或增强吸收的 TRESR 信号.这种现象称为电子自旋极化,在文献中也常称为化学诱导动态电子极化(CIDEP)^[1].显然,在 CIDEP 中蕴含了十分丰富的光物理与光化学信息,获取这些信息对于原子分子物理学、自由基反应动力学、新材料合成、光合作用及太阳能利用等学科的研究都有重要的意义.

1 时间分辨电子自旋共振波谱仪

稳态 ESR 波谱仪的时间分辨率通常限制在 100 μ s 左右.为了获得高的检测灵敏度,在通常的 ESR 波谱仪上采用高频磁场调制与相敏检波技术,以及使用高 Q 值的样品谐振腔等,于是 ESR 波谱仪系统的频带很窄,一般在 kHz 以下,从而使时间分辨率大受限制.为要获得足够高的时间分辨率,就要求波谱仪有尽可能宽的频带,即要求采用宽带放大器与低 Q 值样品腔,使仪器的系统通带宽度上升到数 MHz 以上.

图 1 为我们研制的高时间分辨 ESR 波谱仪框图^[2],时间分辨率约 100ns.与传统 ESR 波谱仪的主

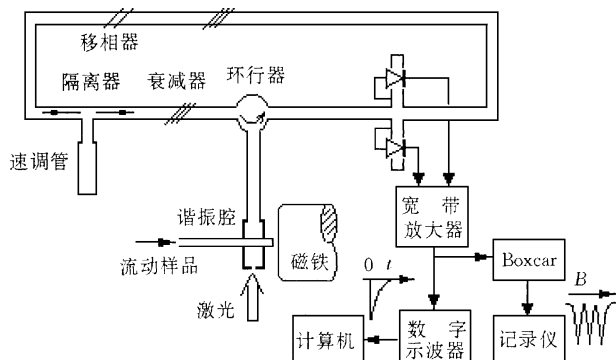


图 1 平衡混频时间分辨 ESR 波谱仪

要不同之处有:

(1) 去掉了高频磁场调制,以微波零差拍平衡混频降低微波噪声.在图 1 中,由速调管产生的微波(~ 9400 MHz)分成两路,一路经环行器送到置于磁场中的样品谐振腔,由样品腔反射出来的 ESR 信号送到混频二极管,在这里与另一路经相移器后来的参考信号产生零差拍混频;

(2) 采用了带宽达 25 MHz 的差动放大电路,不

仅能产生高信噪比的放大信号,而且可以抑制来自激光器的强大电磁干扰;

(3) 采用了取样平均(Boxcar)微弱信号测试技术;

(4) 采用了 TE₁₀₂ 矩形腔作样品腔,它既有较低的 Q 值(即有大的带宽),又有较大的填充系数,并便于光照.

如图 2 所示,激光脉冲直接照射进样品腔激发样品.一般用紫外激光对分子进行光解,我们使用了高重复频率的 XeCl 激光器(波长 308nm,脉宽 ~ 20 ns)作激发光源.激光的高重复频率有利于通过取样平均提高信号的信噪比.为了防止在强激光照射下可能出现的样品过热现象,用一个微流泵使样品循环流动.

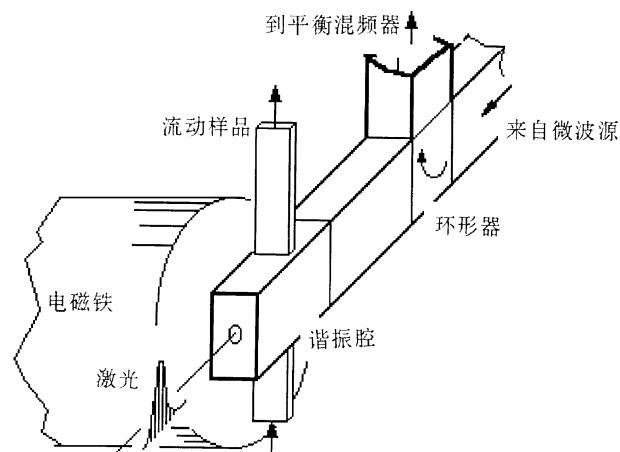


图 2 时间分辨 ESR 波谱仪的激光照射与样品流动示意图

如图 1 所示,在确定共振磁场下,可以在示波器上获得 ESR 谱线强度衰减曲线;在磁场扫描方式下,通过 Boxcar 对信号的取样平均,由记录仪记录在激光激发后某一时刻的 ESR 谱,通过设置 Boxcar 延时,可以获得激光激发后不同时刻的 ESR 谱线.

2 电子自旋极化的机理

光解自由基的 CIDEP 自旋极化是怎样产生的呢?研究表明,对不同的自由基和不同的媒质,产生极化的机理是不同的,其中最常见有三重态机理(TM)与自由对机理(RPM)两种^[1].

在 ESR 中,由于不成对电子与核之间的相互作用,ESR 谱会分裂成多条超精细线.在 TM 机理极化的 ESR 谱中,各超精细线都是发射谱线(有时也可以出现超强吸收线).对于 TM 机理的解释是:处

于基态的分子 M 因吸收入射光子而到达单重激发态 $^1M^*$ 。如果分子中存在系间交叉(ISC), $^1M^*$ 则可以过滤到激发三重态 $^3M^*$ 。在波谱仪的磁场中, $^3M^*$ 分裂成 $T_0, T_{\pm 1}$ 三个能级。如果在 ISC 过程中, $^3M^*$ 的某个能级得到了优先布居, 则 $^3M^*$ 的三个能级布居便偏离热平衡分布, 形成了极化的三重态 $^3M^*$ 。进一步, 如果在样品中存在 $^3M^*$ 的猝灭分子 S, 由于 $^3M^*$ 与 S 之间的反应, 将导致产生一对极化自由基, 这些过程可用图 3 来表示。

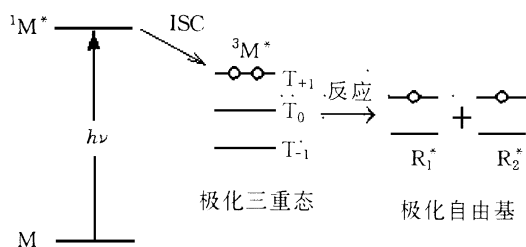


图 3 TM 极化过程

RPM 机理是一对自由基之间的相互作用的结果。如果有两个自由基靠得很近, 则相互作用可使它们结合成络合物, 称为自由基对。就像一个分子一样, 自由基对也有其单重的与三重的两种自旋态。在磁场中因塞曼分裂, 三重态也分裂为 $T_0, T_{\pm 1}$ 三个能级。但结成对的两个自由基在溶液中要产生扩散分离, 随着两者距离的增加, S 态和 T_0 态趋于简并, 并发生态的混合。此后, 分离的自由基再次随机相遇时, 电子交换相互作用使某些超精细线产生过量(正的或负的)布居, 即在那些超精细线上产生了极化。纯 RPM 极化的特征是体系不出现净极化, 通常是原本最强的中心超精细线变得很弱(甚至为零), 在其低磁场侧的超精细分量成为发射线(E), 在其高磁场侧成为吸收线(A), 出现所谓 E/A 极化, 或者反过来出现 A/E 极化。图 4 是两个典型的 TM 极化

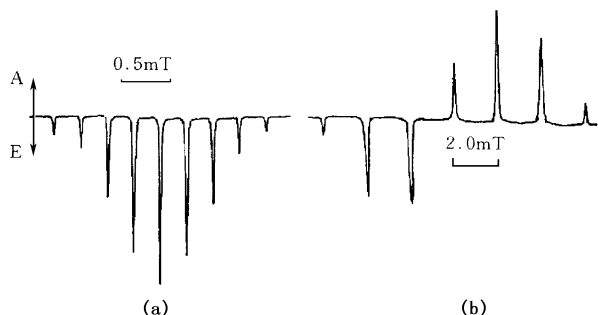


图 4 典型的 TM 极化与 RPM(E/A) 极化 TRESR 谱线
(a) 四甲基对苯醌负离子基的 TM 极化谱;
(b) 丙酮自由基的 RPM 极化谱
(图中的向下箭头 E 表示发射, 向上的箭头 A 表示吸收)

与 RPM(E/A) 极化 TRESR 谱线。

TM 与 RPM 是最早发现的两种极化机理, 除此以外, 还有在微复相溶液或大粘性溶液中的自旋相关自由基对机理^[3], 三重态与稳态自由基相互作用极化机理等等^[4]。

3 应用

TRESR 技术的应用很多, 文献[1]中有比较全面的介绍, 这里只举少数例子。

3.1 均相与微复相溶液中光解自由基的 CIDEP 研究

我们常称使用通常溶剂配制的溶液为均相溶液。在通常溶液中添加表面活性剂可形成胶束、微乳或液晶等溶液, 称为微复相溶液。

对于均相溶液, 利用 TRESR 技术可以研究光解自由基的 CIDEP 的形成机理、演化规律及自由基反应历程等。例如, 图 5(a) 是萘醌(NQ)/乙二醇(RH)体系经 308nm 激光照射 0.8μs 后记录到的 TRESR 谱线^[3]。谱线分为两组, 它们分属于不同的自由基。位于谱图中心, 强度较强的那组谱属于萘半醌自由基(NQH^{*}), 另一组强度较弱谱线属于乙二醇碳自由基(R^{*}), 它有六条谱峰, 图中的低场侧有一条, 高场侧有两条, 其余三条与中心谱线组混在一起。因此谱图表明, 萘醌的激发三重态通过从 RH 上夺氢生成了 NQH^{*} 与 R^{*} 一对极化的自由基。两组谱线均为发射谱, 所以属于 TM 机理。R^{*} 自由基的谱峰衰减很快, 在激光激发后约 2μs 已经消失, 在图 5(c) 中只剩下 NQH^{*} 的谱线了。从图 5(b) 可见, 当延时在 1.6μs 时, 谱图显得很复杂, 原来在 NQH^{*} 谱线的强度衰减过程中出现了振荡现象, 这可以从图 6 的时间衰减曲线得到佐证。这种振荡被称为 Torrey 振荡。Torrey 振荡出现在弛豫时间 T_1 与 T_2 相近的条件下^[11]。进一步通过计算可得 NQH^{*} 的 $T_1 \approx 1.2\mu s, T_2 \approx 1.6\mu s$ 。

研究表明, 各种微复相体系可以对光解自由基

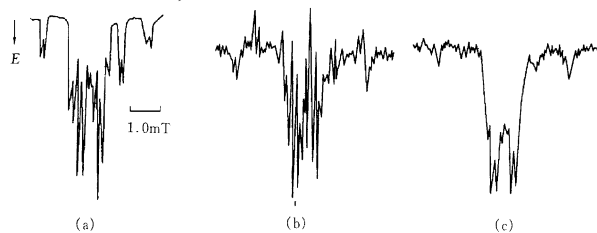


图 5 不同延时下萘醌/乙二醇中的 TRESR 谱线
(a) 0.8μs; (b) 1.6μs; (c) 2.0μs

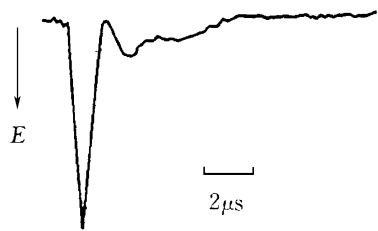


图6 NQH[·]自由基的 TRESR 谱线随时间的衰减曲线

的 CIDEP 产生重要的影响. Hayashi 等人^[5]最早在二苯甲酮/十二烷基硫酸钠胶束体系发现了异常的 CIDEP 谱,即每一条超精细线分裂为紧挨着的发射-吸收两条线,后来, Closs 等人^[3]证明,这是一种新的称为自旋相关自由基对极化现象.我们在研究二苯甲酮在层状液晶中的 CIDEP 时也发现了这种现象^[7].

此外,在表面活性剂 TX100(聚乙烯醇异性基苯基醚)的乙二醇或水的胶束溶液中,我们观察到中性半醌(萘醌、苯醌、蒽醌)自由基转变为负离子基现象^[6,8,9].图7是萘醌/TX100/水体系中萘醌负离子基 NQ^{·-}的 TRESR 谱线^[6].NQ^{·-}的产生是由萘醌分子与 TX100 分子之间的电子转移的结果.

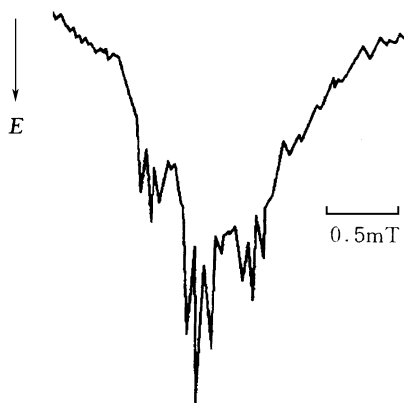


图7 萘醌/TX100/水体系中萘醌负离子基 NQ^{·-}的 TRESR 谱线

3.2 极化自由基的化学交换研究

TRESR 技术可以用以研究各种速率的化学交换过程^[1].例如,用激光照射对苯醌的乙二醇/水混合溶液,可得苯半醌自由基 BQH[·]的6条发射的超精细谱线.这是对苯醌激发三重态分子从乙二醇上的夺氢反应而生成的,属 T_M极化.但当在上述溶液中加入硫酸以后,成了苯醌的正离子基的5条发射 BQH²⁺谱线^[9,11].这是由于苯半醌自由基与溶液中发生了质子交换的结果,即苯环上的质子与溶液中的质子处在不断的交换之中. BQH²⁺的5条谱线是原来 BQH[·]的6条超精细谱线发生移动与合并的

结果.图8是不同延时下的 BQH²⁺谱图,可以发现,各条超精细线具有不同的随时间衰减速率,其中 M = ±2 的两条边线随时间衰减最快, M = 0 的中心线次之,而 M = ±1 的第2条与第4条谱线衰减得最慢.因为这5条谱线在谱线的移动与合并中所占的份额是不同的.分析表明, M = ±1 的第2线和第4线所占份额最大, M = 0 的中心线中所占份额次之, M = ±2 的两条边线所占份额为0.根据质子交换理论,那些因交换而移动的线所占的份额越大,谱线强度的衰减越慢,与实验观察到的现象一致.

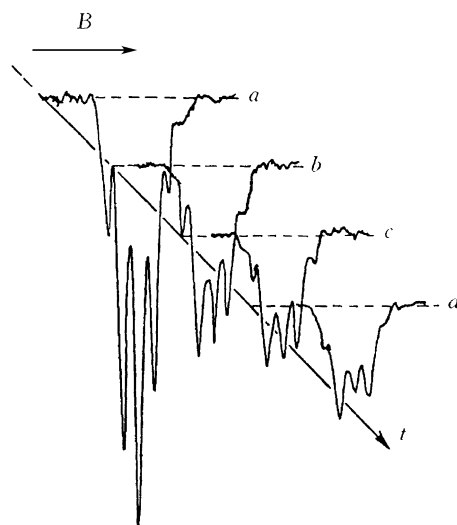


图8 不同延时下对苯醌/乙二醇/硫酸体系中 TRESR 谱线 (a:1.2μs; b:1.6μs; c:2.0μs; d:2.4μs)

3.3 光诱导极化研究

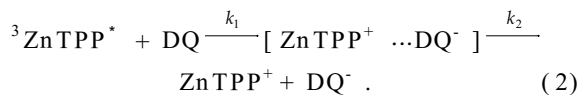
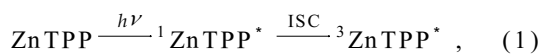
分子的三重态是顺磁的,由于三重态的自旋弛豫很快,所以用稳态 ESR 研究的困难很大,然而 TRESR 的高时间分辨率则为研究三重态提供有利的条件.例如,为数不少的芳香分子没有磷光或磷光很弱,无法用光学方法进行研究,这时就可采用 TRESR 技术.通过研究可获得零场参数、激发单重态对三重态支能级的布居、三重态的能级结构等参数^[12].有人用激光照射 C₆₀甲基环己烷溶液,检测到 g = 2.00135,线宽为 ΔB = 14μT 的谱线,被认为属于富勒烯的三重态^{3C₆₀}^[13].

最近报道有人用 TRESR 研究过渡族离子的基态的极化^[14].用 532nm 的激光照射红宝石,得到铬离子 Cr(III)的发射 TRESR 谱. Cr(III)的相关能态有基态^{4A_{2g}}、激发态^{4T_{2g}}和^{2E_g}.光激发后通过系间交叉可从^{4T_{2g}}态过渡到^{2E_g}态.^{2E_g}态有较长的寿命,因此^{4A_{2g}}态与^{2E_g}态均有可能出现 TRESR 谱,但从 TRESR 谱与用稳态 ESR 测量的谱相重合来分析,可以认定实验获得的 TRESR 谱应是基态极化谱.

基态极化产生的原因是由于 4A_2g 态的各支能级光激发跃迁几率不同的结果。

3.4 光诱导电子转移研究

为了实现太阳能存储与模拟光合作用,许多学者都在从事卟啉-醌(P-Q)体系的电荷转移研究。研究表明,在室温下,电荷是从卟啉的激发单重态转移的,其时间常数在皮秒到纳秒量级,这时需用超快光谱技术;但在低温下,则可通过卟啉的三重态实现电荷转移,形成基团-离子对 $P^+ - Q^-$,于是可用TRESR技术研究^[15]。例如在锌四苯基卟啉(ZnTPP)/四甲基对苯醌(DQ)/乙醇体系的电子转移的研究中^[16],用~600nm左右的光进行选择性激发,有如下的反应:



过程(2)即为电子转移反应。在实验中,在不同延时下观察到了正离子基 ZnTPP^+ 和负离子基 BQ^- 的信号。在 BQ^- 信号的时间衰变中,发现在延时为10ns时为吸收信号,此后信号强度快速增长,同时低场侧的超精细峰逐步地由吸收转入发射,出现低场发射与高场吸收(E/A)的花样,到了1 μs 以后,信号强度开始下降,发射峰又转回到吸收峰。由此得出结论: ${}^1\text{ZnTPP}^* \rightarrow {}^3\text{ZnTPP}^*$ 的ISC过程,使三重态 ${}^3\text{ZnTPP}^*$ 的 T_{-1} 态产生了过量布居, BQ^- 谱是TM机理的增强吸收谱。在短延时时信号快速增长,反映了 ZnTPP^+ 对 BQ^- 的电子转移过程。E/A极化花样说明,在电子转移过程中的极化是RPM的 ST_0 极化。

由上述介绍可见,TRESR技术以其高时间分辨率研究分子体系的光诱导自旋极化,从这研究可以得到分子激发态和自由基反应动力学方面的丰富

信息。并且,由TRESR技术得到的数据是唯一的,一般不能通过其他方法来获得,这是TRESR技术的独到之处。

参 考 文 献

- [1] McLauchlan K A. Continuous-wave transient electron spin resonance. In: Kevan L, Browman H. eds. Modern Pulsed and Continuous wave Electron Spin Resonance, John Wiley & Sons, Inc. 1990, 285
- [2] 陆同兴,危启正等. 仪器仪表学报, 1993, 14(3): 263 [LU Tong Xing, WEI Qi Zheng *et al.* Chinese Journal of Science Instrument, 1993, 14(3): 263 (in Chinese)]
- [3] Closs G L, Forbes M D E *et al.* J. Chem. Phys., 1987, 91: 3592
- [4] Kawai A, Obi K. Res. Chem. Intermed., 1993, 19(8): 865
- [5] 陆同兴,李干佐等. 化学学报, 1998, 56: 1041 [LU Tong Xing, LI Gan Zuo *et al.* Acta Chimica Sinica, 1998, 56: 1041 (in Chinese)]
- [6] Sakakuchi Y, Hayashi H *et al.* Phys. Lett., 1984, 110: 275
- [7] Lu T X, Li G Z *et al.* Science in China, 1999, 42(1): 1
- [8] 陆同兴,李干佐等. 化学学报, 1997, 55: 215 [LU Tong Xing, LI Gan Zuo *et al.* Acta Chimica Sinica, 1997, 55: 215 (in Chinese)]
- [9] 陆同兴,李干佐等. 科学通报, 1997, 42: 278 [LU Tong Xing, LI Gan Zuo *et al.* Chinese Science Bulletin, 1997, 42: 278 (in Chinese)]
- [10] 陆同兴,崔执凤等. 波谱学杂志, 1999, 16: 104 [LU Tong Xing, CUI Zhi Feng *et al.* Chinese Journal of Magnetic Resonance, 1999, 16: 104 (in Chinese)]
- [11] Lu T X, Gao J. Spectr. Lett., 1996, 29: 1459
- [12] Tarazima M, Yamaushi S *et al.* J. Chem. Phys., 1986, 84: 3679
- [13] Goudsmit G H, Paul H. Chem. Phys. Lett., 1993, 208: 73
- [14] Mitsui M, Takeda K *et al.* Chem. Phys. Lett., 1996, 262: 125
- [15] Lenzian F, von Maltzan B. Chem. Phys. Lett., 1991, 180: 191
- [16] Willigen H V, Levstein P R *et al.* Chem. Rev., 1993, 93: 173

(上接第 357 页)

参 考 文 献

- [1] Feynman R P. Int. J. Theor. Phys., 1982, 21: 467-488
- [2] Deutsch D. Proc. R. Soc. Lond. A, 1985, 400: 97-117
- [3] Shor P W. In: Goldwasser S ed. Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science. Los Alamitos: IEEE Computer Society Press, 1994. 20-22; SIAM Journal of Computation, 1997, 26: 1484-1509
- [4] Grover L K. In: Proceedings, 28th Annual ACM Symposium on the Theory of Computing. 1996. 212-221; Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 325-328
- [5] Kitaev A Y. 1995, preprint quant-ph/9511026
- [6] Jozsa R. 1997, preprint quant-ph/9707033
- [7] Bennett C H, Bernstein E, Brassard G *et al.* SIAM Journal of Computation, 1997, 26: 1411-1473