

文章编号: 1000-0364(2005)01-0127-05

光解杜醌/氢给体均相体系的 CIDEP 研究*

许新胜^{1,2**}, 朱光来², 张为俊¹, 季学韩², 崔执凤², 陆同兴²

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031; 2. 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 芜湖, 241000)

摘要: 以杜醌为光敏剂, 用高时间分辨电子自旋共振 (TRESR) 波谱仪研究了杜醌/乙二醇体系、杜醌/氮氧自由基/乙二醇体系的化学诱导动态电子自旋极化 (CIDEP)。实验表明, 紫外激光照射下, 在杜醌/乙二醇溶液中得到以三重态机理极化为主的中性杜半醌自由基 DQH^{\cdot} 和以碳为中心的乙二醇碳自由基 $R^{\cdot}(OH)_2$ 的极化信号, 而加入氮氧自由基 TEMPO 后, 则只观测到极化的 TEMPO 的 E + E/A 极化谱, 其产生机理属于以四重态为先驱的自由基-三重态对极化机理 (QP-RTPM), 结合极化强度的理论计算对该体系的极化形成过程进行了分析。

关键词: CIDEP; TR-ESR; RTPM; 杜醌; 氮氧自由基

中图分类号: O562.3⁺1, O413.1 **文献标识码:** A

A CIDEP study on photolysis of Duroquinone/Hydrogen-donor homogeneous solution

XU Xin-sheng^{1,2}, ZHU Guang-lai², ZHANG Wei-jun¹, JI Xue-han², CUI Zhi-feng², LU Tong-xing²

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031, P. R. China;

2. Institute of atomic and molecular physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, P. R. China)

Abstract: The CIDEP spectra of duroquinone/ethylene glycol system and duroquinone/TEMPO/ethylene glycol system have been investigated experimentally with the highly time-resolved ESR spectrometer. The emission lines from DQH^{\cdot} and $R^{\cdot}(OH)_2$ were obtained in duroquinone/ethylene glycol solution originated from TM. After adding TEMPO into DQ/ethylene glycol solution, three emissive E + E/A pattern CIDEP of polarized TEMPO were obtained. Based on the theoretical calculation of CIDEP intensity, the polarization mechanism of TEMPO in duroquinone/TEMPO/ethylene glycol system is quartet precursor RTPM (QP-RTPM).

Key words: CIDEP; TR-ESR; RTPM; Duroquinone; TEMPO

1 引言

光解瞬态自由基在两自旋态之间的非 Boltzmann 分布导致化学诱导动态电子自旋极化

(Chemically Induced Dynamic Electron Polarization, CIDEP)^[1], CIDEP 谱表现为发射或增强的吸收信号, 可用时间分辨电子自旋共振 (TRESR) 波谱技

* 收稿日期: 2004-03-01

基金项目: 安徽师范大学专项基金 (2002XZX03) 和原子与分子物理重点学科资助。

作者简介: 许新胜 (1975-), 男, 安徽宣城人, 安徽师范大学物理与电子信息学院讲师, 理学硕士, 现在中科院安徽光机所攻读博士学位, 主要从事原子与分子光谱理论及实验研究。

** 通讯联系人: 许新胜, 皖芜湖安徽师范大学物理系 邮编 241000, E-mail: xxsheng@mail. ahnu. edu. cn

术对其进行研究。到目前为止,已知产生化学诱导动态电子极化的机理有四种类型^[2]:三重态极化机理(TM)、自由基对极化机理(RPM)、自旋相关自由基对极化(SCRPM)机理和三重态-自由基对极化机理(RTPM)^[3~7]。

对于杜醌(DQ)分子,有关研究主要集中在用 TRESR 方法研究 DQ 与电子给体之间的电子转移。Hore 和 Mclauchlan 等在激光照射杜醌/三乙胺/异丙醇溶液中得到了杜醌激发三重态与三乙胺间通过电子转移而生成的杜醌负离子基^[8]。Willigen 等进行了杜醌/锌四苯卟啉(ZnTPP)/乙醇体系的电子转移研究,在不同延时下观察到了正离子基 ZnTPP⁺ 和负离子基 DQ⁻ 的极化信号^[9]。Tomoak 等用 TREPR 方法研究了杜醌/1,2,4-trimethoxybenzene(TMB)/苯甲腈(PhCN)中的光诱导电子转移反应^[10],比较了在乙醇存在或不存在时 DQ⁻ 的 CIDEP 谱,给出了 DQ⁻ 的超精细常数。

我们的工作以 DQ 为光敏剂,以乙二醇(EG)为氢给体,用高时间分辨率的电子自旋共振(TR-ESR)波谱仪得到了 DQ/EG、DQ/TEMPO/EG 体系的 CIDEP,并结合理论计算对其中的光物理与光化学过程作了探讨与分析。

2 实验

实验中所用的时间分辨电子自旋共振(TRESR)波谱仪在文献[11]、[12]中已有详细报道,这里只作简要介绍:微波源采用 K-129 反射速调管,微波频率约为 9400 MHz;微波系统采用平衡反射桥式电路和零差拍平衡混频方式,无高频磁场调制;用 TEM102 矩形腔作样品腔;平衡混频器的输出信号送入宽带放大器,其时间响应为 50 ns,放大器的输出送至 PM2556 数字存储示波器,记录固定磁场 CIDEP 的时间演化信号,或送至 Boxcar 平均器经取样平均后送入计算机记录 CIDEP 谱线,激光束从样品谐振腔的底部入射到腔内的样品上,使光解直接在腔内进行,光解光源为由 Nd:YAG 激光(Spectra-Physics, LAB170, 10 Hz, 532 nm)泵浦染料激光(Sirah, PRSC-D-30)产生的。染料激光器的输出经过 KDP 晶体二倍频产生紫外激光,波长固定在 285 nm,脉宽小于 10 ns。样品管为扁平玻璃管,光程约 0.3 mm,Boxcar 平均器取样门宽为 0.4 μs。

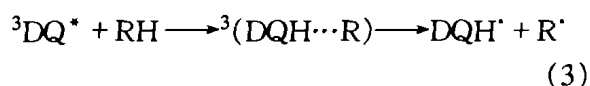
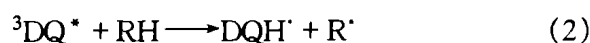
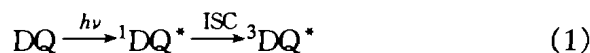
实验中所用试剂均为分析纯,光解物质杜醌(DQ)经真空升华提纯,TEMPO 未经提纯,溶剂为乙二醇(EG),DQ 在溶液中的浓度为 5 mol/L,TEMPO 在溶液中的浓度为 3 mmol/L。

3 实验结果与分析

3.1 DQ/EG 体系的 CIDEP 谱

乙二醇经过激光照射后没有记录到信号。DQ/EG 体系经 285 nm 激光照射后记录到如图 1 所示的 CIDEP 谱。在文献[10]中,光解 DQ/TMB/PhCN 体系得到 DQ⁻ 和 TMB⁺ 的 CIDEP 信号,DQ⁻ 是由 DQ 分子三重激发态与 TMB 分子之间通过电子转移反应形成,其中 DQ⁻ 的超精细耦合常数为 1.92 高斯。而在图 1 中,中心磁场附近有几条间距约在 5.6 高斯的未分辨很好的 CIDEP 峰,谱图两侧的弱超精细双峰以及迭加在中间谱峰上的其它超精细双峰,属于乙二醇失氢后形成的乙二醇碳自由基 R[·](OH)₂,因此可认为光解 DQ/EG 体系的光物理与光化学过程与光解对苯醌/乙二醇体系相类似,即光解杜醌激发三重态从氢给体 EG 上抽取氢原子而形成极化的中性杜醌半醌自由基 DQH[·] 和乙二醇碳自由基 R[·](OH)₂。图 1(a)是杜醌中性自由基 DQH[·] 和乙二醇碳自由基 R[·](OH)₂ 的 CIDEP 谱的叠加,由于乙二醇碳自由基 R[·](OH)₂ 在 1.0 μs 时已完全衰减,故图 1(b)只是杜醌中性自由基 DQH[·] 的 CIDEP 信号。另外,从图 1 可看出两自由基均为发射极化,且呈现出低场侧较强、高场侧相对较弱的特征,说明体系极化主要通过三重态机理而形成,同时还存在一定份额的自由基对(RPM)机理。图 2 是基于三重态极化机理和自由基对(RPM)机理而得到的杜醌中性自由基 DQH[·] 和乙二醇碳自由基 R[·](OH)₂ 的模拟 CIDEP 谱,模拟谱与实验谱的符合基本证实了我们的判断。

在紫外激光照射下,DQ/EG 体系因吸收紫外光子而可能发生的光物理与光化学过程有:



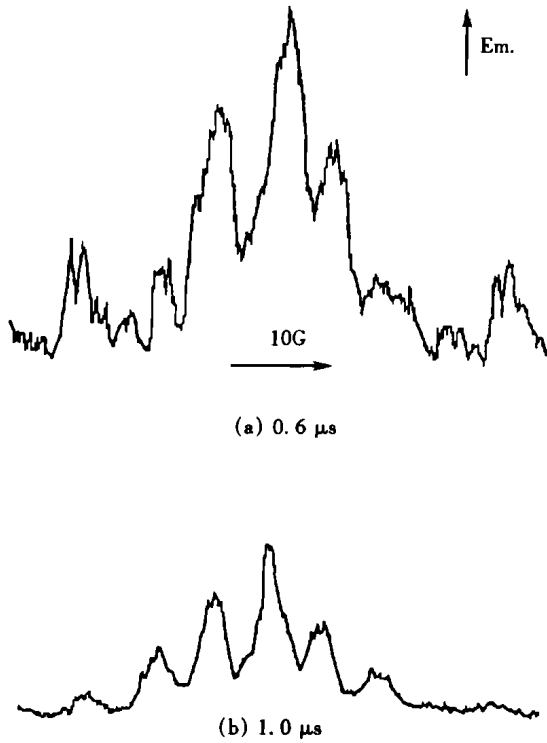


图 1 杜醌/乙二醇体系的 CIDEP 谱
Fig.1 CIDEP spectrum of Duroquinone/EG system

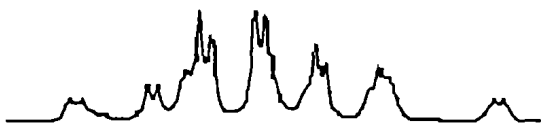


图 2 DQH· 自由基和 R·(OH)₂ 自由基的模拟 CIDEP 谱
Fig.2 Simulated CIDEP spectrum of DQH· radical and R·(OH)₂ radical

方程(1)与(2)是 DQH· 和 R·(OH)₂ (简称为 R·)三重态机理的极化形成过程: DQ 基态分子吸收紫外光子跃迁到激发单重态¹DQ*, 然后经过由激发单重态到激发三重态的系间穿越(ISC), 过渡到激发三重态³DQ*, ³DQ* 再从溶剂分子乙二醇 RH 上夺氢后形成极化的中性自由基 DQH· 和乙二醇碳自由基 R·(OH)₂。方程(3)是 DQH· 和 R·(OH)₂ 的自由基对机理的极化形成过程。

3.2 DQ/TEMPO/EG 体系

氮氧自由基 TEMPO 是一种稳态自由基, 图 3 是未经高频调制的 TEMPO 的稳态 ESR 吸收信号, 超精细分裂常数为 1.60 mT。EG/TEMPO 体系经 285 nm 激光照射后无 CIDEP 极化信号产生。图 4 是 DQ/EG/TEMPO 体系经 285 nm 紫外激光照射后所记录到的发射的 CIDEP 信号。由图可见, TEMPO 的 CIDEP 极化信号表现出较强的超

精细相关性, 极化模式为 E + E/A 型极化, 其中, $m_I = -1$ 的超精细线最强, $m_I = +1$ 的超精细线最弱, 三条超精细线的强度比 $I_{m_I = -1} : I_{m_I = 0} : I_{m_I = +1} = 1 : 0.92 : 0.81$, 形成这种极化的机理应是以四重态为先驱的三重态-自由基对机理, 极化形成的光物理与光化学过程可表达如下:

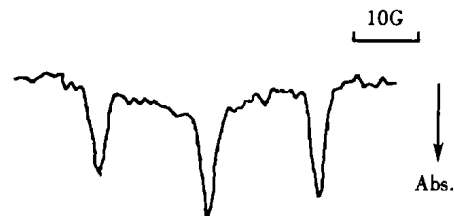


图 3 TEMPO 的稳态 ESR 谱
Fig.3 Static ESR spectrum of TEMPO

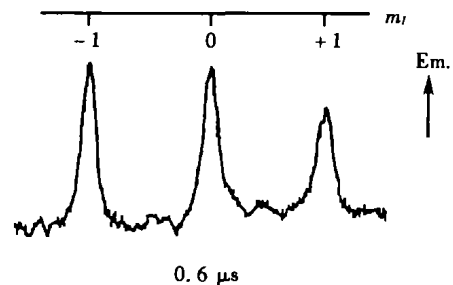
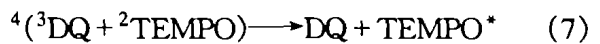
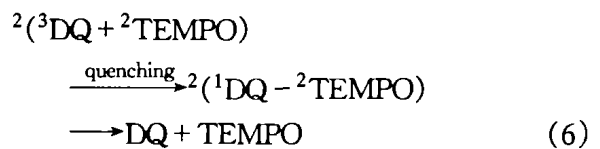
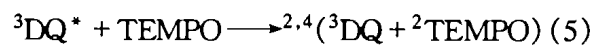
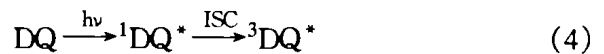


图 4 DQ/TEMPO/EG 体系中的 TEMPO 的 CIDEP 谱
Fig.4 CIDEP spectrum of TEMPO in DQ/TEMPO/EG system, Delay: 0.6 μs



精细相关性, 极化模式为 E + E/A 型极化, 其中, $m_I = -1$ 的超精细线最强, $m_I = +1$ 的超精细线最弱, 三条超精细线的强度比 $I_{m_I = -1} : I_{m_I = 0} : I_{m_I = +1} = 1 : 0.92 : 0.81$, 形成这种极化的机理应是以四重态为先驱的三重态-自由基对机理, 极化形成的光物理与光化学过程可表达如下:

基态 DQ 分子吸收紫外光子跃迁到激发单重态¹DQ*, 然后经过系间交叉过渡到激发三重态³DQ*, 当³DQ* 与 TEMPO 相遇时, 形成四重自旋态和二重自旋态的碰撞络合物三重态-自由基对^{2,4}(³DQ + ²TEMPO), 此三重态-自由基对的势能曲线示意图如图 5 所示, 由于氮氧自由基选择性地淬灭二重自旋态的三重态-自由基对中的三重态^[6,13], 故四重自旋态的三重态-自由基对⁴(³DQ + TEMPO)保留下来而得到优先布居, 结果态混合沿着四重态势能面进行而导致 TEMPO 形成 E +

E/A 极化, 极化强度可由密度矩阵运动方程^[7,14,15]计算得到。

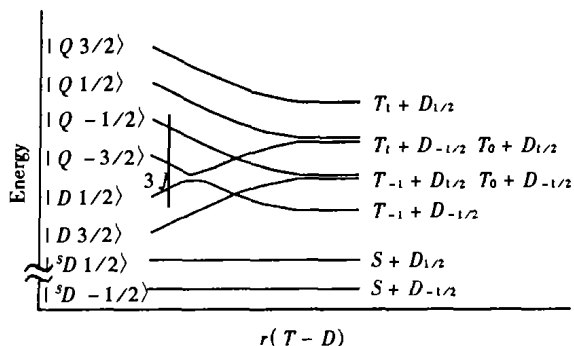


图 5 外磁场中三重态-二重态碰撞缔合物自旋态的能级示意图

Fig. 5 Energy diagram of the spin states of triplet-radical encounter complex ($J < 0$) in the presence of external magnetic field

以 Zeeman 分裂和电子自旋交换相互作用为三重态-自由基对体系的零级哈密顿 \hat{H}_0 , 把三重态分子的零场分裂和稳态自由基的超精细相互作用作为微扰哈密顿 \hat{H}_i , 即:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= H_Z + H_{ex} \\ &= \omega_0(S_{TZ} + S_{RZ}) - 2J(r)S_T S_R \end{aligned} \quad (8)$$

$$\hat{H}_i = D(S_{Tz}^2 - S_T^2/3) + A_I z S_{RZ} \quad (8a)$$

以三重态-自由基对的四重自旋态优先等量分布为零级近似密度矩阵 $\rho^{(0)}$, 将 $\rho^{(0)}$ 代入密度矩阵运动方程

$$\dot{\rho} = -i[H, \rho^{(0)}] = i(\rho^{(0)}H - H\rho^{(0)}) \quad (9)$$

并积分, 将积分结果加上 $\rho^{(0)}$ 可得一级近似密度矩阵 $\rho^{(1)}$, 再将 $\rho^{(1)}$ 代入密度矩阵运动方程

$$\dot{\rho}' = -i[H, \rho^{(1)}] = i(\rho^{(1)}H - H\rho^{(1)}) \quad (9a)$$

并积分, 将此积分结果加上 $\rho^{(1)}$ 可得二级近似密度矩阵 $\rho^{(2)}$, 于是 TEMPO 的极化强度为:

$$\begin{aligned} P &= \text{tr}\langle \rho^{(2)} S_{RZ} \rangle \\ &= \frac{J\omega_0 D^2 t^4}{72} - \frac{4Am_I J}{27}(1 - \cos 3Jt) - \\ &\quad \frac{DAm_I J^2 t^4}{18} \end{aligned} \quad (10)$$

(10) 式中的第一项仅与零场分裂作用常数有关而与超精细相互作用常数无关, 是由三重态的零场分裂作用产生的净极化, 对每一条超精细线的贡献相同。后两项与超精细相互作用常数有关, 是由超精细相互作用产生的 E/A 极化, 对各条超精细线的

贡献不同。由后两项的具体表达式

$$\left[-\frac{4Am_I J}{27}(1 - \cos 3Jt) - \frac{DAm_I J^2 t^4}{18} \right]$$

可知, 当 $m_I = -1$ 时, 此项为正, 极化为发射; 当 $m_I = +1$ 时, 此项为负, 极化为吸收。因此, 总的极化是由零场分裂作用引起的净极化叠加在超精细相互作用产生的 E/A 极化上形成的, 即由于超精细相互作用, 导致 $m_I = -1$ 超精细线发射极化强度增加, $m_I = +1$ 的超精细线的发射极化强度减小, 这与我们在实验上得到的如图 4 所示的 CIDEP 谱图特征是相吻合的。

4 结论

在用 285 nm 激光照射 DQ/EG 体系时, 我们得到了通过夺氢反应而形成的 DQH[•] 和 R[•](OH)₂ 自由基的发射 CIDEP 信号, 极化形成以三重态机理为主, 并伴有自由基对机理。用紫外激光照射 DQ/TEMPO/EG 体系时, 激发三重态 DQ 分子没有与 EG 发生夺氢反应而直接与 TEMPO 相遇形成三重态-自由基对, 三重态分子与 TEMPO 相互作用导致 TEMPO 出现 E + E/A 型的 CIDEP。理论上以三重态分子与稳态自由基的相互作用为模型, 引入超精细作用为有效微扰, 用二阶微扰理论和密度矩阵运动方程计算该体系的 CIDEP 极化强度, 理论计算结果与实验结果相符合, 说明 DQ/TEMPO/EG 体系中 TEMPO 的极化形成属于以四重态为先驱的三重态-自由基对机理。

参考文献:

- [1] Muus L T, Atkin P W, Mclauchan K A, *et al.* Chemically induced magnetic polarization[M]. Reidel: Dordrecht, 1977.
- [2] 陆同兴. 激光光解时间分辨电子自旋共振谱[J]. 化学通报, 1998, 1:11.
Lu T X. The laser-photolysis time-resolved electron spin resonance spectra[J]. Chemistry, 1998, 1:11.
- [3] Kawai A, Okutsu T, Obi K, *et al.* Spin polarization generated in the triplet-doublet interaction: hyperfine-dependent chemically induced dynamic electron polarization[J]. J. Phys. Chem., 1991, 95(23):9 130.
- [4] Imamura T, Onitsuka O, Obi K, *et al.* Memory spin polarization in triplet-doublet system [J]. J. Phys.

- Chem., 1986, 90:6 741.
- [5] Blattler C, Jent F, Paul H, *et al.* A novel radical-triplet pair mechanism for chemically induced electron polarization (CIDEP) for free radical in solution [J]. Chem. Phys. Lett., 1990, 166(4):375.
- [6] Kawai A, Obi K. A new mechanism of electron spin polarization generation through radical-excited molecule interactions[J]. Res. Chem. Intermed, 1993, 19(8): 865.
- [7] Xu X S, Zhang X Y, Cui Z F, *et al.* Theoretical study of hyperfine related CIDEP of radical-triplet pairs [J]. Chem. Phys. Lett., 2003, 369:579.
- [8] Hore P J, Mclauchlan K A, Frydkjaer S. Structure in time-resolved ESR spectra [J]. Chem. Phys. Lett., 1981, 77(1):127.
- [9] Hans van Willigen, Patricia R. Levstein, *et al.* Application of fourier transform electron paramagnetic resonance in the study of photochemical reactions[J]. Chem. Rev., 1993, 93(1):173.
- [10] Tomoaki Yago, Yasuhiro Kobori, Kimio Akiyama. Time-resolved EPR study on reorganization energies for charge recombination reactions in the systems involving hydrogen bonding[J]. Chem. Phys. Lett., 2003, 369 (1):49.
- [11] 陆同兴,危启正,喻其山,等. 0.2 微秒时间分辨电子自旋共振波谱仪[J]. 仪器仪表学报, 1993, 14:262.
Lu T X, Wei Q Z, Yu Q S, *et al.* 0.2 microsecond time-resolved ESR spectrometer [J]. Chin. J. Scie. Instrum., 1993,14:262.
- [12] 何光龙,危启正,喻其山,等. 高时间分辨电子自旋共振波谱仪设计中的几个技术问题[J]. 安徽师大学报 (自然科学版),1994,17(2):59.
- He G L, Wei Q Z, Yu Q S, *et al.* Several technical problems in the designing of the high time-resolved ESR spectrometer[J]. Journal of Anhui Normal University (Natural Science)., 1994,17(2):59.
- [13] 何光龙,陈次平,杨俊林. 化学诱导动态电子极化自由基-三重态对理论中选择三重态对淬灭的证明[J]. 波谱学杂志, 1998, 15(3):197.
He G L, Chen C P, Yang J L, *et al.* The verification of the selective triplet quenching in the radical-triplet pair mechanism of chemically induced dynamic electron polarization[J]. Chin. J. Magn. Reson., 1998, 15(3): 197.
- [14] 张先斌,陆同兴,许新胜,等. 三重态分子/稳定自由基体系超精细相关 CIDEP 的理论计算[J]. 波谱学杂志, 2000,17(2):121.
Zhang X Y, Lu T X, Xu X S, *et al.* Theoretical calculation of hyperfine dependent CIDEP in triplet molecule/free radical[J]. Chin. J. Magn. Reson., 2000, 17(2):121.
- [15] 许新胜,陆同兴,张先斌,等. 吸收型自由基-三重态对电子极化强度的理论计算[J]. 原子与分子物理学报, 2001,18(2):190.
Xu X S, Lu T X, Zhang X Y, *et al.* Theoretical calculation of absorptive CIDEP of doublet-triplet pairs [J]. Chin. J. Atom. Mol. Phys., 2001,18(2):190.
- [16] Xu X S, Zhang X Y, Zhang W J, *et al.* Theoretical study of the intensity of chemically induced dynamic electron polarization of Radical-triplet pairs [J]. Chin. J. Atom. Mol. Phys., 2003,20(4).