

激光引发自由基反应磁效应的光谱学研究

陈家富, 高玉贺

中国科学技术大学结构分析开放实验室理化科学中心, 安徽 合肥 230026

摘要 “动态自旋化学”(dynamic spin chemistry)作为一门新兴的交叉研究领域,其重要性已得到广泛的共识。涉及的研究内容包括: 化学反应的磁效应(MFE)、同位素效应(MIE)、化学诱导动态核极化(CIDNP)和化学诱导动态电子极化(CIDEP)。文章简要介绍了激光引发自由基反应的磁效应发展历史及其光谱学研究方法。分析并总结了自由基反应磁效应产生的原因、单-三转换理论及磁效应机理。同时,也为国内同行介绍了自由基反应磁效应研究新的发展动态。

主题词 磁效应; 自由基对; 三重态; 激光光解

中图分类号: B0307 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)07-1013-04

20世纪70年代初,在国际上,化学反应的磁效应(MFEs)研究频见报道。从报道的内容上来看,这些实验大多缺乏理论解释,重复性也差,因而未能引起化学家们更多地关注。此外,当时的大多数科学家认为低于2 T的外磁场对化学与生化反应不会产生较大的影响。这种观点似乎也有其合理性的一面,原因是诱导反应的磁能远低于一般化学(或生化)反应所需要的能量,如:前者在1 T时为 $12.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (电子自旋 Zeeman 分裂),后者一般在 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右,能量相差3 000多倍^[1, 2]。到了20世纪70年代中期以后,科学家们相继发现并证实了溶液中许多化学反应存在磁效应现象。例如:1973年, Sagdeev 在研究五氟代苯基氯与丁基锂溶液的热反应时观察到磁效应;1974年, Brocklehurst 在研究芴的角鲨稀(Squalene)溶液因辐解而产生的离子复合反应时观察到磁效应现象;1976年, Tanimoto 发现了过氧化二苯甲酰在甲苯溶液中光分解反应中的磁效应;同年, Michel-Beyerle 观察到光诱导苊和苯胺在甲醇溶液中的电子转移反应的磁效应;此外, Buchachenko 发现外磁场影响二苯甲酮在苯和己烷溶液中光分解反应产物¹³C的浓度,这是首次观察到化学反应的磁同位素效应(MIE)^[3-7]。上述这些研究和发现极大地鼓舞了化学家们对光化学和生物化学反应的磁效应研究的探索,新实验技术、新方法及新理论层出不穷,从而推动了化学反应磁效应实验和理论研究的不断深入发展。

目前,国际上关于化学反应磁效应的研究主要集中在光化学反应领域,尤其是激光引发的自由基反应,如:抽氢反应、光分解反应、开环反应及电子转移反应等,一个重要的原因是超短、超快激光及瞬态检测技术的快速发展,从较早

的 μs 技术发展到目前的 ns, ps 甚至到 fs;从磁效应研究的发展趋势来看,将向超强磁场($\sim 30 \text{ T}$)、高自旋等复杂体系拓展^[8-19]。从国内的研究情况来看,有关动态自旋化学磁效应的研究相对较少。究其原因,一方面,我国在动态自旋化学研究技术相对滞后,研究力量也较为薄弱;其次,难以选择较合适的研究体系,因为并非所有的反应体系都存在磁效应现象,课题的选择或者说反应体系的选择本身就存在一定的风险;再一点,课题研究涉及的交叉面广,难以得到强有力的资助。因此,目前我国该领域还没能形成热点。相信随着自旋操纵技术的日趋成熟,在我国,该技术必将得到广泛地应用。

鉴于磁效应研究的新颖性与重要性,本文介绍了激光引发自由基反应磁效应研究的一些新技术、新理论,包括单-三转换理论、单-三转换机理等。以期抛砖引玉,渴望我国的广大科技工作者在此领域做出更多的创新成果。

1 激光引发自由基反应的磁效应现象

图1显示光化学反应产生的自由基对受外磁场、微波或核自旋作用后发生的变化情况^[1]。从图中我们可以看出,三重态自由基对(Triplet RP)与单重态自由基对(Singlet RP)的次级衰变历程是不同的。三重态自由基对只能通过逃逸形成逃逸产物(自由基)。而单重态自由基对则有两种选择:一是通过逃逸过程形成逃逸产物(自由基),二是经过囚笼复合形成囚笼产物(分子产物),这是因为,只有当两个自旋相反的自由基相互靠近时,才有可能形成分子,即分子产物。

收稿日期: 2004-02-06, 修订日期: 2004-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(20473082)和教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 陈家富, 1964年生, 中国科学技术大学理化科学中心副教授, 博士

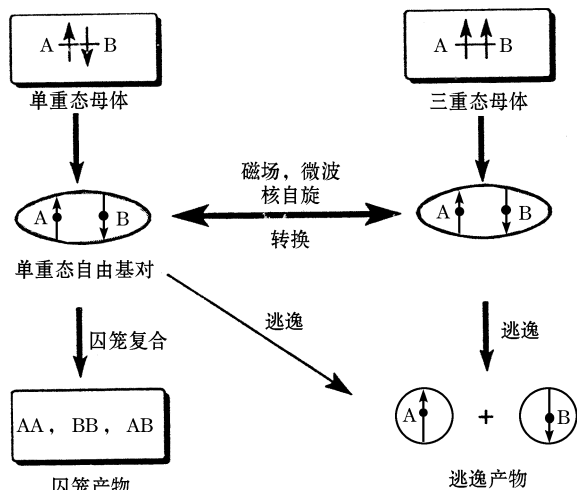


Fig. 1 Reaction scheme of radical pairs generated from singlet and triplet precursors

当受外磁场、微波或核自旋作用时,三重态自由基对与单重态自由基对彼此可以互相转换,也即非常小的外加磁能(磁场、微波或核自旋)可以开启自由基对的非平衡自旋转换过程,这也是导致光化学反应的磁效应的根本原因所在。外磁场通过对自由基对的多重性转换过程如:单-三($S-T$)或四-二($Q-D$)等过程施加影响从而影响反应历程。对自由基反应而言,其磁效应现象可以从检测囚笼产物和逃逸产物的变化来确定[如:化学诱导动态电子极化(CIDEP),反应产额磁共振(RYMR)],或者直接观测自由基的寿命随磁场的变化来确定(本文主要介绍此方法)。图 2 显示激光光解 2-甲基-1,4 萘醌胶束水溶液体系在不同外磁场中(0~1.7 T)观察到 380 nm 处的吸收曲线^[18]。可以看出,随着外磁场的增加,自由基对的衰变速率越来越慢(寿命增加),逃逸自由基产额越来越大。当然,对有些体系而言,结果则刚好相反,即:随着外磁场的增加,自由基对的衰变速率越来越快(寿命缩短),逃逸自由基产额越来越小。

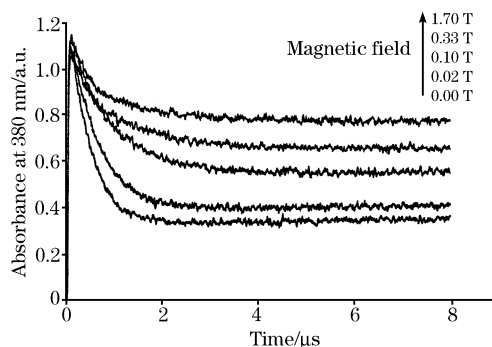


Fig. 2 Absorbance curves observed at 380 nm under various magnetic fields (0-1.7 T)

2 自由基反应磁效应的研究

自由基对的寿命、逃逸产额,电子转移反应的速率等受外磁场的影响会产生较大的变化。

根据弛豫机理(Relaxation mechanism),瞬态吸收曲线满足方程(1)和(2)

$$B = 0 \text{ T}; A(t) = A_0 \exp(-k_0 t) \quad (1)$$

$$B > 0 \text{ T}; A(t) = A_f \exp(-k_f t) + A_s \exp(-k_s t) + C \quad (2)$$

式中, k_f 和 k_s 分别代表快衰变(短寿命组分)和慢衰变(长寿命组分)的速率。利用(1)和(2)式,可以求出自由基对的寿命 τ_{RP} , k_f 和 k_s 等动力学参数。

3 自由基对的单-三转换理论

两个弱相互作用的自由基 a 和 b 组成的自由基对,其自旋哈密顿(Hamiltonian, HRP)解包括以下两项^[1,8]

$$H_{RP} = H_{ex} + H_{mag}$$

而

$$H_{ex} = -J(1/2 + 2S_1 S_2)$$

$$H_{mag} = \beta(g_a S_{1z} + g_b S_{2z})B + \sum_i A_i S_{1i} I_i + \sum_k A_k S_{2k} I_k$$

其中: J 是两电子自旋态(S_1 和 S_2)的交换积分; β 为 Bohr 磁子; g_a 和 g_b 是自由基 a 和 b 的各向同性 g 因子; A_i 和 A_k 分别是核自旋作用(I_i 和 I_k)引起自由基 a 和 b 的各向同性超精细分裂常数。

因电子和核自旋的作用,自由基对的单(S)-三(T_n ; $n = 1, 0, -1$)电子自旋态分别为

$$|S\rangle = (|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|T_0\rangle = (|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|T_{+1}\rangle = |\alpha_1\alpha_2\rangle$$

$$|T_{-1}\rangle = |\beta_1\beta_2\rangle$$

核自旋态, $|\chi_N\rangle = |M_i, M_k\rangle$

因而可以得到

$$\langle S\chi_N | H_{RP} | S\chi_N \rangle = J$$

$$\langle T_n\chi_N | H_{RP} | T_n\chi_N \rangle =$$

$$-J + ng\beta B + n/2 \left(\sum_i A_i M_i + \sum_k A_k M_k \right)$$

这里: $g = (g_a + g_b)/2$

若自由基 a 和 b 之间的距离为 r , 则与 r 相关的 J 可以近似地表达为

$$J(r) = J_0 \exp(-\zeta r)$$

通常情况下,自由基对(由中性自由基组成)的 J_0 为负值,因此,在有外磁场时,自由基对的单、三态能量随 r 的变化可用图 3[包括 3(a), 3(b)]来描述。这里,由于超精细耦合(HFC)引起的分裂能的变化并未给出,原因是其相对较小而忽略。

从图 3 中,我们可以了解自由基对在有无外磁场时表现出的一些特点,即:(1) 无外磁场条件下,自由基对三重态 $|T\rangle$ 能量总是高于其单重态 $|S\rangle$ 的能量,两者之差为 $2|J|$,且它们的能级差随 r 增大而减小,当 $r \geq R$ 时[即图 3(a)的 I 区域],能级差为零;(2) 当有外磁场时,三重态自由基对受外磁场作用而分裂为三个次自旋态能级(即 $|T_{+1}\rangle$, $|T_0\rangle$ 和 $|T_{-1}\rangle$),其能级差为 Zeeman 分裂 $g\beta B$;

(3) 有外磁场存在条件下, $|T_0\rangle$ 与 $|S\rangle$ 的能级差随 r 的变化情况与无外磁场时 $|T\rangle$ 与 $|S\rangle$ 能级差随 r 的变化规律相同, 因此, 当 $r \geq R$ 时, $|T_0\rangle$ 与 $|S\rangle$ 的能级差时也为零[即图 3(b) 的 I 区域]; (4) 在有外磁场时, 因为 J 是负值, 当 $r = r_{LC}$ 时[即图 3(b) 的 II 区域], $|T_{-1}\rangle$ 与 $|S\rangle$ 会产生水平交叉现象(Level-Crossing), 此时, 两种自旋态 $|T_{-1}\rangle$ 与 $|S\rangle$ 的能级差为零, 同理, 当 J 为正值时, $|T_{+1}\rangle$ 与 $|S\rangle$ 之间就会产生水平交叉。

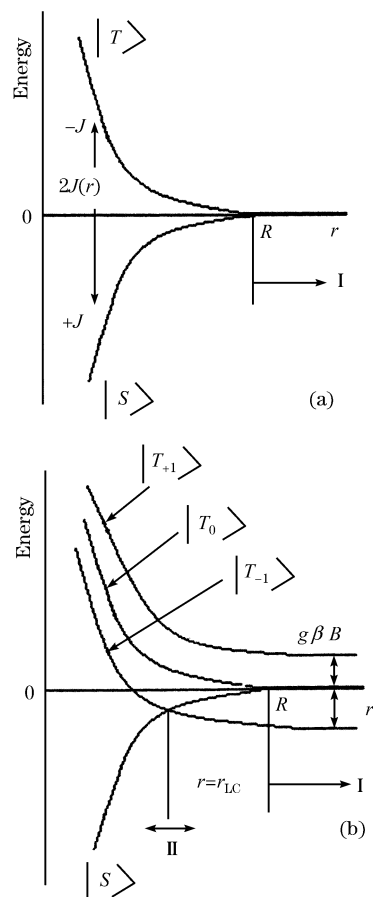


Fig. 3 Dependence of radical pair energy on the distance (r) between two component radicals

- (a), in the absence of an external magnetic field;
(b), in the presence of an external magnetic field

当 $S-T_n$ 电子自旋态能级差接近零时, 则会产生单、三态自旋转换。

4 单-三转换磁效应机理

单-三转换磁效应的机理有以下几种^[1], 见图 4 所示。

(1) Δg 机理(Δg Mechanism)。即自由基反应体系中, $J = 0$, $\Delta g \neq 0$, $A = 0$ 时的情况。

(2) HFC 机理(Hyperfine coupling mechanism)。即自由基反应体系中, $J = 0$, $\Delta g = 0$, $A \neq 0$ 时的情况。

(3) LC 机理(Level-Crossing mechanism)。即自由基反应体系中, $J \neq 0$ 时的情况。

其中: $\Delta g = (g_a - g_b)$ 。

此外, 从自由基逃逸产额与磁场的变化情况来看, 这几种机理表现的形式也不一样。对此, 我们将另外专门介绍。

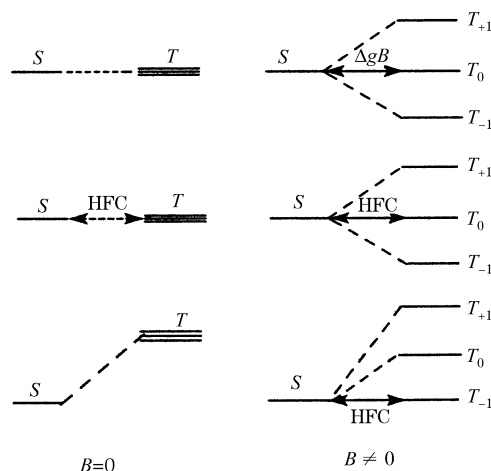


Fig. 4 Conversions between the singlet (S) and triplet (T) of radical pair in the presence ($B \neq 0$) and absence ($B = 0$) of an external magnetic field

目前, 在上述理论研究基础上, 还发展了一些新的有关磁效应的机理, 如: 日本 Hayashi 提出的 RM 机理(Relaxation mechanism); 德国 Steiner 提出的 d-type TM 机理(De-population-Type triplet mechanism)^[20-22]。

总之, 激光引发自由基反应的磁效应研究越来越引起人们的兴趣, 一方面超短、超快激光及瞬态检测技术的发展使磁效应理论研究不断推向深入, 另一方面, 磁效应研究带给我们更多有意义的挑战, 这也正是科学家们不断努力追求的。

近年来, 我国在超快激光器的建设方面有不少进展, 例如文献^[23]。

参 考 文 献

- [1] Nagakura S, Hayashi H, Azumi T. *Dynamic Spin Chemistry*. Kodansha-Wiley, 1998. 1.
- [2] Salikov K M, Molin Yu N, Sagdeev R Z, et al. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*. Elsevier, Amsterdam, 1984. 10.
- [3] Sagdeev R Z, Molin Yu N, Salikhov T V, et al. *Org. Mag. Res.*, 1973, 5: 603.
- [4] Brocklehurst B, Dixon R S, Gardy E M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 28: 361.
- [5] Tanimoto Y, Hayashi H, Nagakura S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1976, 41: 267.
- [6] Michel-Beyerle M E, Haberkorn R, Bube E, et al. *Z. Phys. Chem.*, 1976, 101: 371.
- [7] Buchachenko A L, Galimov E M, Ershow V, et al. *Acad. Navk SSSR*, 1976, 228: 379.
- [8] Harkins T T, Grissom C B. *Science*, 1994, 263: 958.
- [9] Steiner U E, Ulrich T. *Chem. Rev.*, 1989, 89 (1): 51.
- [10] a. Buchachenko A L. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 2507.
b. Bhattacharyya K, Chowdhury M. *Chem. Rev.*, 1993, 93: 507.
- [11] Grissom C B. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 3.
- [12] Gilch P, Michel-Beyerle M E, Steiner U E, et al. *Science*, 1998, 281: 982.
- [13] Muswawald C, Gilch P, Steiner U E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 8876.
- [14] Mori Y, Sakaguchi Y, Hayash H. *J. Phys. Chem.*, A, 2000, 104: 4896.
- [15] Morino I, Wakasa M, Hayash H. *Mol. Phys.*, 2002, 100: 1283.
- [16] Sakaguchi Y, Hayash I. *J. Phys. Chem.*, A, 1997, 101: 549.
- [17] Wakasa M, Nishizawa K, Hayash H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 9191.
- [18] Chen J F, Mori Y, Hayash H, et al. *Mol. Phys.*, 2002, 100: 1355.
- [19] Chen J F, Sakaguchi Y, Hayash H. *RIKEN Rev.*, 2002, 44: 47.
- [20] Hayashi H, Nagakura S. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1984, 57: 322.
- [21] Steiner U E, Haas, W. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 1880.
- [22] Ulrich T, Steiner U E, Föll R E. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87: 1873.
- [23] XU Xin-long, WANG Xiu-min, LI Fu-li, ZHANG Xi-cheng, WANG Li(徐新龙, 王秀敏, 李福利, 张希成, 汪力). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(10): 1153.

Spectroscopic Investigation of Magnetic Field Effects on Radical Reactions Induced by Laser Excitation

CHEN Jia-fu, GAO Yu-he

Structure Research Laboratory, the Physical and Chemical Science Centre, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Dynamic spin chemistry, including magnetic field effects (MFE), magnetic isotope effects (MIE), CIDEP and CIDNP, has become a research area. In the present paper, the authors briefly introduced the development history and the spectroscopic research state of magnetic field effects for the radical reactions induced by laser excitation. The possible reasons for magnetic field effects of the radical reactions, theories for the conversion of singlet and triplet states, and mechanisms of magnetic field effects were explained and the recent development state of magnetic field effects for the radical reactions was also introduced to domestic scientists.

Keywords Magnetic field effects (MFEs); Radical pairs; Triplet states; Laser photolysis

(Received Feb. 6, 2004; accepted Jun. 6, 2004)