

·研究论文·

双束分步激光光解方法的建立及应用

蔡喜臣 韩镇辉 姚思德 林念芸

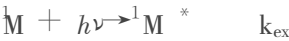
(中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室 上海 201800)

摘要 建立了双束激光激发分子的方法,即通过第一束激光把分子激发到激发三线态,以第二束共振激光再把三线态分子激发到更高的激发态,甚至使其电离的方法。利用这种研究方法对二苯甲酮分子进行了研究,结果发现,高激发三线态的二苯甲酮分子与异丙醇分子进行的抽氢反应要比低激发三线态分子快得多,这为研究处于高激发态分子的电子转移反应提供了新的途径。同时,也为进一步研究选择性激发生物分子以及 DNA 等生物大分子内的电子转移创造了有利条件。

关键词 双激光光解, 激发三线态, 二苯甲酮

中图分类号 O644

当一分子 M 被激发时最有可能产生激发单线态



k_{ex} 是与激发源强度成正比的激发率,被激发的分子能够与其它分子反应。同时,也可以通过光化学 k_{pc} , 系间交叉 k_{isc} , 内转换 k_{ic} 和发射荧光 k_f 的方式进行退激发到基态或三线态。三线态的激发分子也可以经过与单线态分子类似的退激发过程 k_{pc} 、 k_{isc} 和发射磷光 k_p 退激发到基态^[1,2],如图 1 所示。

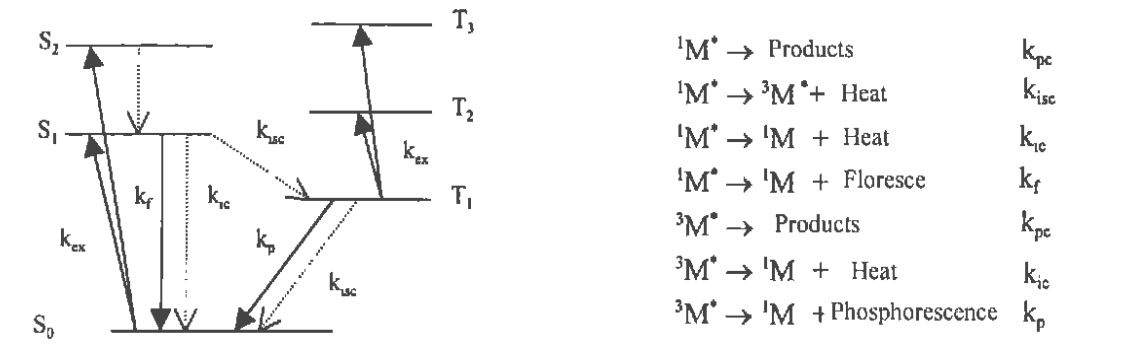
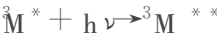


Fig.1 Excitation and de-excitation processes of material

三线态的激发分子也可以再吸收光子跃到更高的激发态,甚至被光电离



分子由激发单线态 S_1 和激发三线态 T_1 再吸收光子跃迁到更高激发态的概率是一样的^[2]。但由于系间交叉 k_{isc} 限制了激发三线态 T_1 的产生,使分子由激发三线态 T_1 再吸收光子跃迁到更高激发态受到了限制。如果系间交叉系数 k_{isc} 较大,产生的分子激发三线态 T_1 寿命也较长,那么是完全可以使分子通过三线态激发到更高的激发态。利用这一原理结合实验室条件,本工作采用两束分步激光,即以第 1 束 248nm 激光,将基态二苯甲酮分子激发至量子产

国家自然科学基金项目(20073059)资助
第一作者:蔡喜臣,男,1973 年出生,1994 年毕业于吉林大学,1999 年进入中国科学院上海原子核研究所博士后,从事辐射化学专业
收稿日期:2001-11-05
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

额较高,半衰期寿命较长的激发三线态,在延迟一定时间后,以另一束 308nm 共振波长激光,将其三线态激发至高激发态,在溶剂效应作用下可使其部分光电离。以时间分辨吸收对二苯甲酮的三线态、高激发态和阳离子自由基进行动力学研究,获得了一些新的研究结果。

1 材料和方法

1.1 试剂及设备

二苯甲酮,分析纯,重结晶后使用;异丙醇,分析纯;1,4 二甲基萘醌,分析纯,重结晶后使用;乙腈,分析纯;所有水溶液皆以 3 次重蒸水配制。

1.2 激发方式

XeCl 和 KrF 准分子激光器,波长分别为 308nm 和 248nm,脉冲宽度 20ns,最大单次脉冲能量为 50mJ 和 80mJ,两束激光延迟在 0—2ms 可调。使用 10mm 高纯石英样品池,两束激光与分析光垂直并在空间上很好地覆盖如图 2 所示。

分析光经石英透镜汇聚于单色仪狭缝,分光后为 R955 光电倍增管检测,信号由 HP54510B 300MHz 数字示波器记录,并将信号转移至 PC-486 计算机,以自编数据处理软件处理详细描述可参见文献[3]。

所有的实验样品应该都在实验前用高纯氮或氧(99.99%)鼓泡 20min,使样品去氧或富氧,所有实验都在室温下进行。

2 结果和讨论

2.1 二苯甲酮激发三线态

$6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的二苯甲酮异丙醇:水(9:1)溶液以高纯氮气鼓泡 20min 以除氧,经 248nm 激光脉冲激发后在 320nm,530nm 处产生一大一小两瞬态吸收峰。实验证明,该瞬态吸收能被氧气或其他三线态猝灭剂有效地猝灭如图 3 所示,与文献报道的二苯甲酮三线态的特征瞬态吸收一致^[4-6]。

2.2 二苯甲酮的双激光分步激发

以 248nm 激光脉冲辐照 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的二苯甲酮异丙醇:水(9:1)溶液(高纯氮鼓气 20min),248nm 激光脉冲延迟 1.8 μ s 后,以 308nm 激光脉冲再激发样品,在检测波长为 330nm 处观察到如图 4 所示的瞬态吸收衰减谱。图 5 所示的是单激光与双激光与二苯甲

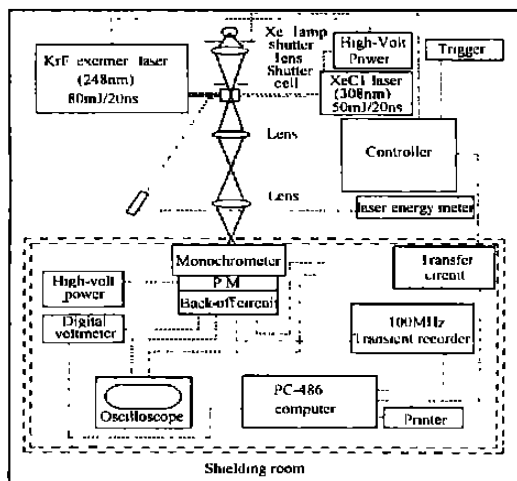


Fig.2 The scheme of two laser photolysis facility

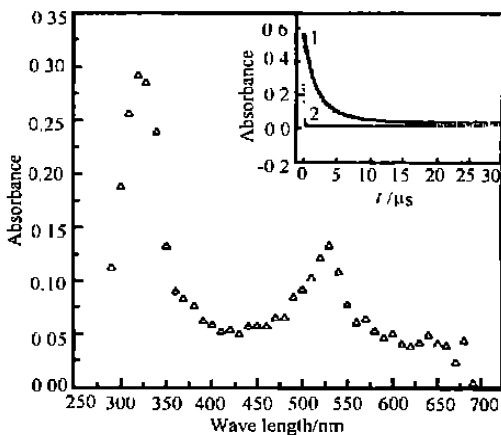


Fig.3 Triplet absorption spectrum of benzophenone in iso-propylalcohol:water (9:1) following 248nm laser excitation 2 μ s after the pulse. Inset show the decay of triplet state monitored at 530nm bubbled with nitrogen (1) and oxygen (2)

酮溶液作用 $30\mu\text{s}$ 后的瞬态吸收谱,与二苯甲酮经 248nm 激光光解后获得的瞬态吸收谱相比,在 330nm 和 550nm 处有一强一弱两吸收峰,在 390nm 处出现了一弱的肩峰。可见,经第2束激光激发后,体系中产生了新的瞬态产物。

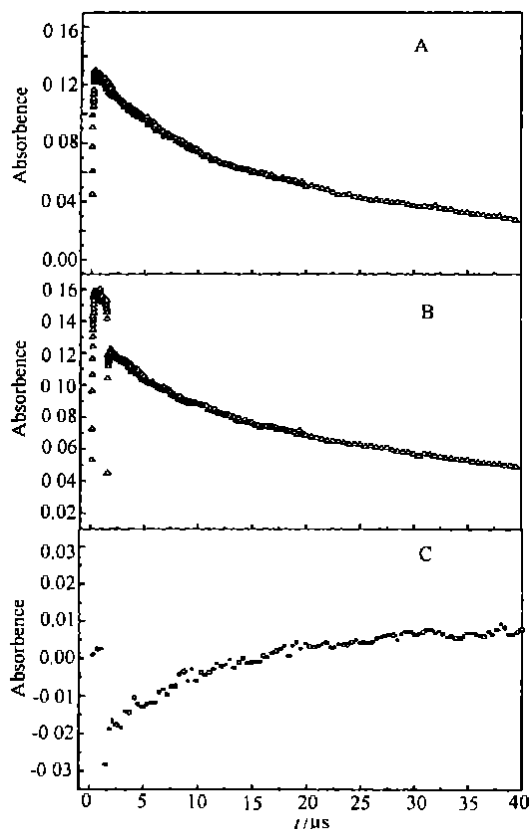


Fig. 4 Decay of triplet Benzophenone in Iso-Propylalcohol:water (9:1) solution monitored at 330nm , the concentrate of benzophenone was $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, under the condition of one-laser
A. And two-laser, B. Excitation,
C. The trace line obtained by subtract A from B

图4衰减曲线A为在 330nm 处记录到的单束 248nm 激光光解获得的二苯甲酮三线态的瞬态吸收随时间的变化,曲线B为相同条件下双束分步激光光解获得的瞬态吸收随时间的变化。可以看出,当第2束 308nm 激光与溶液体系作用时,三线态的瞬态吸收在 308nm 激光脉冲出现时产生了骤然减少现象,说明有一定量的二苯甲酮三线态被消耗掉了,随后瞬态产物的总体衰减较三线态明显减慢,说明体系内有新的长寿命瞬态物质产生。

如果第2束激光没有被第1束激光光解产生的瞬态产物如三线态、自由基或离子自由基等共振吸收,而只是对基态溶质进行激发,那么第1束激光光解产生的瞬态产物的瞬态吸收就不会出现骤然减少的现象,在双束分步激光光解中可能产生两个分开的激发衰减曲线。如图6所示:1,4-二甲基萘醌在乙腈溶液,浓度为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,经 248nm 与 308nm 双束分步激光光解,在两束激光脉冲(延迟 $0.5\mu\text{s}$)结束时出现两个三线态的瞬态吸收,并没有在第2束激光脉冲后出现吸收的骤然减少。

在二苯甲酮的双束分步激光光解中,溶液的浓度很低 ($6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),并且在 308nm 处的摩尔消光系数不高,所以第2束 308nm 激光对激发三线态生成的贡献不明显,在我们实验条件下几乎看不到 308nm 激光激发产生的二苯甲酮三线态。因此,可以断定

248nm 和 308nm 双束分步激光与二苯甲酮作用时产生了共振效应。

二苯甲酮低激发三线态和高激发三线态都可以与异丙醇发生抽氢反应,生成中性自由基,但反应速度却明显不同,高激发三线态比低激发三线态具有更高的能量,因此,高激发三线态与异丙醇发生抽氢反应的速度要比低激发三线态反应速度快,这一点由实验结果得到证实,图4所示曲线C,由曲线B减曲线A获得,是一生长曲线。如低激发三线态和高激发三线态与异丙醇发生抽氢反应的速度相同,只会获得一平的直线,不会有生长。如高激发三线态与异丙醇发生抽氢反应的速度要比低激发三线态反应速度慢,图4所示实验结果将不会出现,即不会观察到吸收骤减现象。另外,由于溶剂效应会生成二苯甲酮阳离子,它的最大吸收峰在 850nm ^[6],本实验使用的单色仪观察不到该波长的瞬态吸收。但二苯甲酮阳离子自由基与水

反应产生的羟基加成自由基在 390nm 处有吸收, 图 5 中观察到的 390nm 处弱肩峰很可能来自该羟基加成自由基的贡献。反应机理简单归纳如下

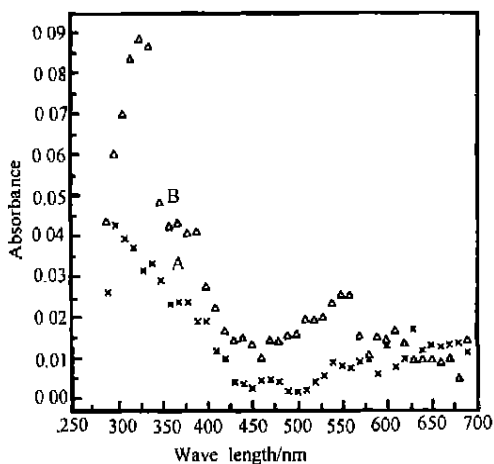
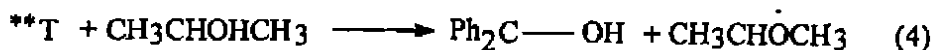
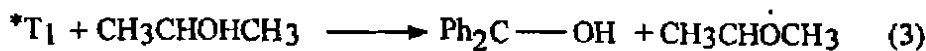
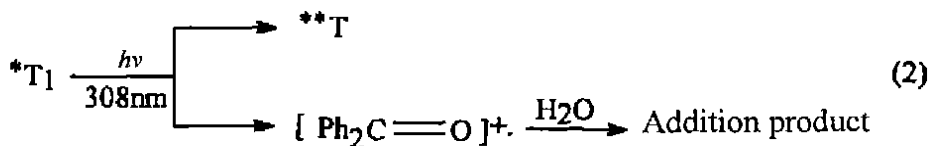
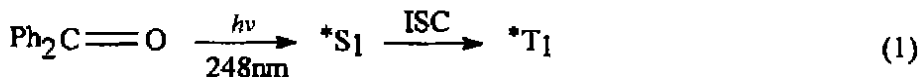


Fig.5 Absorption spectra of benzophenone following one-laser A. and two-laser B. excitation 30μs after the pulses

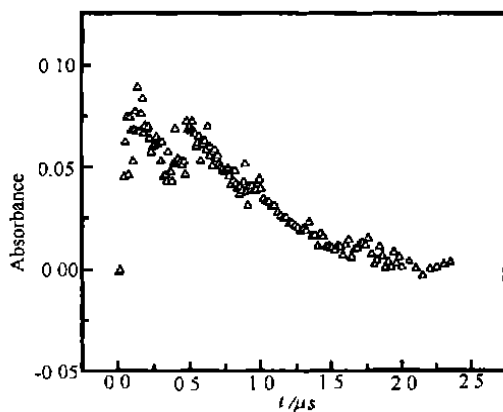


Fig.6 Decay of triplet 1,4-dimethylanthraquinone in acetonitrile solution monitored at 390nm under condition of two-laser excitation

二苯甲酮被 248nm 激光激发后, 主要产生激发单线态, 激发单线态的分子会很快经系间交叉(ISC)退激到寿命较长的三线态(1)。一部分三线态分子在 308nm 激光激发下会发生共振效应产生高的激发三线态, 在溶剂效应下一部分会电离, 产生二苯甲酮阳离子自由基, 但主要是被激发到了高的激发三线态(2)。处于低激发三线态和处于高激发三线态的二苯甲酮分子都可以与异丙醇发生抽氢反应(3)(4), 但由于高激发三线态的分子能量较高, 所以高激发三线态更容易与异丙醇发生抽氢反应, 反应(4)应占主导地位, 这已被实验结果(图 4 所示)所证实。

3 结论

建立了一套新的双激光激发方法。对异丙醇、水混合溶液中的二苯甲酮进行了研究。从

实验结果可以看出,二苯甲酮高激发态具有与低激发态不同的一些特性,高激发态的二苯甲酮分子比低激发态的二苯甲酮分子更能有效地与异丙醇发生抽氢反应。这种双束分步激光激发的方法为研究激发态分子间的电子转移提供了又一新的途径。

致谢 感谢陈雨玲,屠铁城,张文龙和钱素平等老师在实验技术和设备上的支持。

参 考 文 献

- 1 Carmichael I Hug G L. J Phys Chem Ref Data, 1986, **15**(1):1—20
- 2 Nikogosyan D N. J Radiat Biol, 1990, **57**(2):233—299
- 3 LI W Y, ZHENG R L, SU B N *et al.* Int J Radiat Biol, 1996, **69**(4):481—486
- 4 Baumann H, Merckel C, Timpe H J. Chem Phys Lett, 1983, **103**(6): 497—502
- 5 Barral Tosh S, Chattopadhyay S K, Das P K. J Phys Chem, 1984, **88**(7):1404—1408
- 6 Elisei F, Favaro G. J Photochem Photobiol A Chem, 1991, **59**:243—253

THE ESTABLISHMENT AND APPLICATION OF THE TWO-STEP TWO-LASER PHOTOLYSIS METHOD

CAI Xichen HAN Zhenhui YAO Side LIN Nianyun

(Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research,
the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT We established a two-step two-laser photolysis method, in which the first laser excited molecules to a lower triplet state and another sequential laser excited it resonantly to higher triplet states or make it ionization. The two-step two-laser method provides a novel way to study the electron transfer of excited molecules. The higher excited benzophenone and its radical cation were observed under the time-resolved absorption method when it was excited to lower triplet state by one laser and another one excited it to higher triplet states resonantly. The higher excited benzophenone molecules undergoing intermolecular hydrogen abstraction with iso-propylalcohol molecules was faster than the lower one. This two-step two-laser excitation method provides a new way to study selective excited biomolecules especially for DNA molecules.

KEYWORDS Two-laser photolysis, Excited triplet states, Benzophenone

CLC O644