

导读 二维红外光谱是目前超快时间分辨光谱中的一个重要前沿领域. 二维红外光谱的特点是, 在概念上深受二维核磁共振谱的启发, 由于二维核磁技术在解析复杂分子结构方面所取得的极大成功, 势必激起人们对二维红外光谱在解析结构方面的期望. 而这种期望必然是推动二维红外光谱发展的持续动力. 在原理和技术上, 二维红外光谱是不折不扣的超快时间分辨非线性光学, 将频域测量变为时域扫描的相干测量, 最后通过二维傅里叶变换获取二维红外频域光谱信息. 二维红外光谱不仅能够给出分子的振动光谱, 更重要的是能够给出各种振动模式间的耦合及布居数的弛豫. 对振动耦合常数的测量, 可望解析出分子的空间结构. 与核磁共振技术相比, 核磁共振信号的耦合是空间局域的, 由此可通过对分子局域结构的解析而获得大分子的空间结构信息. 然而分子振动模式间的耦合是离域的, 分子越大, 耦合程度越复杂, 导致二维红外光谱相对于二维核磁共振谱在解析分子结构方面的先天不足. 尽管如此, 前者的时间分辨率达飞秒量级, 后者仅为纳秒量级. 可以预测, 如果能够在二维红外光谱的应用中充分做到扬长避短, 定能在超快动力学研究中发挥巨大的潜力. 新的技术昭示着新的希望, 除时间分辨 X 射线衍射结构解析技术外, 国际上将二维红外光谱和超快时间分辨电子衍射技术作为重要的超快时间分辨结构解析手段在努力发展, 研究人员也在各自的阵线向学术顶峰发起冲击, 就看谁能够率先突破, 力拔头筹.

由于该领域技术上的难度及人才的匮乏, 国内只有个别研究小组开始这一领域的研究. 为了使国内同行能够快速、准确地领会二维红外光谱的精髓及关键技术, 郑俊荣教授接受本刊邀请, 结合自己的研究成果, 深入浅出地介绍了二维红外光谱的原理、方法、应用实例及该方法的局限性. 由于缺乏感性认识, 外语技术词汇往往是阻碍非母语读者快速进入新领域的绊脚石, 作为本文的读者和受益者, 我对郑俊荣教授的热忱之心深表敬意, 同时也希望更多的海外学者加入到这一行列中来.

(中国科学院物理研究所 翁羽翔)

二维红外光谱

郑俊荣[†]

(莱斯大学化学系 休斯敦 得克萨斯 美国 77005)

摘 要 文章对二维红外光谱的历史、实验设备、方法原理、具体应用进行了简要的介绍, 并对它的前景进行了展望. 二维红外光谱是一种通过多束超快(10^{-15} s(1fs) \rightarrow 10^{-12} s(1ps)、中红外($400-4000\text{cm}^{-1}$)激光对分子的化学键的振动模式进行顺序激发, 从而获得关于分子动态及静态结构信息的方法. 它的原理非常类似于二维核磁共振, 但要快上大约 6 个数量级. 现在它已经开始被应用于研究平衡态下快速的分子变化, 分子间相互作用(如氢键、偶极-偶极相互作用等)在常温液体里的动态变化, 水氢键网络的演变过程, 小分子、多肽和蛋白的静态或瞬间结构变化.

关键词 二维红外光谱, 超快, 动态变化, 氢键, 静态和瞬态结构

2D IR spectroscopy

ZHENG Jun Rong[†]

(Chemistry Department, Rice University Houston, TX, USA 77005)

Abstract The paper briefly introduces the history, principles, experimental setups, applications, and perspectives of two dimensional infrared spectroscopy (2D IR). The 2D IR technique obtains both static and dynamic molecular information through exciting molecular vibrations with ultrafast Mid-IR lasers. It is an IR analogue of two dimensional NMR, but six orders of magnitude faster. It has been widely applied to studies of molecular interactions, hydrogen bond dynamics, fast chemical exchanges, static and transient structures of peptides and proteins. More applications would be expected in the near future.

Key words 2D IR spectroscopy, ultrafast, dynamics, hydrogen bond, static and transient structure

2009 - 02 - 04 收到

[†] Email: jz8@rice.edu

1 引言

1.1 什么是二维红外光谱?

二维红外光谱有两个定义:一个是 Isao Noda 在 1989 年提出的对一系列相关的一维红外光谱图(普通的红外光谱图)进行分析,并希望从分析中得到分子内或分子间化学键振动模式之间的相互关系的数学方法^[1];另外一个是一维要讨论的,就是用直接的实验手段来探测化学键振动模式之间的相互关系^[2-17].

在现代的大多数化学实验室里,核磁共振和红外光谱大概是最常用的分子结构分析手段.核磁共振是通过检测原子核自旋的频率来获得分子结构信息,而红外光谱是通过化学键的振动频率来确定分子结构.这两者的一维谱图的 x 轴一般是频率, y 轴是信号强度.核磁共振还有二维的谱图,即 x 轴和 y 轴都是频率, z 轴是强度^[18].这二维(x, y)的频率直接提供了关于原子核与原子核之间的相互关系,并提供了很多一维的方法得不到的结构与动态的信息,从而为解析复杂分子结构(如蛋白质)打下了坚实的技术基础.同样道理,红外光谱也应该有类似的二维技术来阐明振动模式与振动模式之间的关系.这样的一种技术就是二维红外光谱.

一维红外光谱比一维核磁共振要早发展几十年,但是二维红外却比二维核磁共振晚了二三十年.主要原因是二维红外所需要的超快光源比二维核磁共振的射频源要晚发展.二维红外前身——两色红外泵浦实验在 20 世纪 90 年代就已经发展了^[19-22].真正意义上的第一次二维红外实验是在 2000 年发表的^[5].这个最早出现的二维红外实验提供的是频率分辨率很差的绝对值谱图.而能提供真正吸收谱图的二维红外技术是在 3 年后出现的^[6].此后,二维红外技术开始广泛用于研究化学问题^[3,4,13,23].下面我用一个简单的例子来帮助定性地理理解何为二维红外光谱.

自然界里大多数分子都是多原子分子,也就是说,大多数分子有多于两个的振动模式(简振模式数 $= 3n - 6$ 或 $3n - 5$ (线性分子), n 为原子数).事实上,红外谱图里的峰通常比这个式子给出的还多,因为分子振动不但能在基态与第一激发态之间跃迁,还能在第一到第二激发态之间,或者跨越不只一个能级跃迁.还有费米共振(偶然简并)也会产生更多的峰出来^[24,25].如果我们把每一个振动模式看成一根弹簧,那么,一个分子就是一串联在一起的不同大小的弹簧.如果我们想知道一个分子的结构,也就是说,如

果我们想知道这些弹簧的大小以及它们是如何被串起来的,从原理上讲,我们只需知道这些弹簧(或振动模式)的振动频率就可以了,因为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (1)$$

ν 是频率, k 是力学常数, m 是折合质量,而力学常数和折合质量是跟弹簧(或化学键)的大小和相对位置紧密相关.这就是一维红外光谱检测分子结构的原理.然而,振动频率跟结构(特别是化学键间的相对位置)之间的关系并不是很直截了当.这就造成了在事实上很难单凭一张一维红外谱图就能推出整个分子的结构.新的技术,尤其是那些能直接提供关于化学键之间(或振动模式之间)相互作用的信息的方法,显得很有必要.二维红外光谱就是这样的一种技术.那么,二维红外光谱是怎么样提供这些信息的呢?

1.2 二维红外光谱有什么用?

1.2.1 解析分子结构,基于分子振动模式间的耦合和能量传递

让我们回到那个弹簧模型去回答这个问题.想象一下,如果我们拉伸一串弹簧中的一根,然后松手,这根弹簧就将开始以一定的频率振动.接着,其他的一些弹簧也将开始以它们固有的频率振动起来,这是因为那根被拉伸的弹簧将它的振动能量传给了其他的弹簧.在整个过程中,我们会观测到两类振动频率:一类是那根被拉伸的弹簧的初始振动频率(ν_0 , 一个);另外一类是能量传递后的其他弹簧振动的频率(ν_m , 多个).如果我们把实验观测结果画成图:初始振动频率(ν_0)为 x 轴,最后测得的振动频率(ν_m)为 y 轴,每个振动的振幅为 z 轴,那么我们会得到一张典型的二维红外光谱图(当我们把一根弹簧看作是一个分子振动模式的时候).如果我们把每一根弹簧都拉伸一下,然后分别测量拉伸后的振动频率分布,那么我们会得到一张完全的二维谱图.其中 x 轴上的频率分布跟一维红外测得的频率是一模一样的,因为一维红外只测初始振动频率.如果我们再测一下随着能量传递时间而变化的频率分布,那么我们就能够得知振动能量是如何在这一串弹簧中传递的.以上所描述的过程在分子的世界里也同样发生,只不过对于分子,我们不用手,而是用红外光去“拉伸”使它振动起来.如上所述,二维红外光谱除了能提供一般一维红外能提供的分子振动频率的信息以外,还能提供关于分子振动能量是如何在分子内传递的信息.这样,我们多了另外一种信息(跟一维红外相比)去解析分子的结构.在这里,有一个问题必须回答.众所周知,核磁共振能解

析的分子结构精细度比红外高多了. 为什么我们还需要发展红外光谱? 有两个主要原因: 第一, 比较笼统地说, 它们的适应对象, 操作难易程度, 成本高低不太一样; 第二, 两者的时间分辨率不一样. 根据测不准原理, 能量分辨率高的, 时间分辨率就小. 红外光谱所用的能量是在红外范围, 而核磁共振用的是射频. 射频的能量比红外小了大约 6 个数量级. 也就是说, 核磁共振能确定的能量精度要比红外光谱高出 6 个数量级. 因此, 在时间方面, 红外光谱应该比核磁共振快 6 个数量级. 现在核磁共振所用的脉冲宽度大约是几个微秒, 而红外的脉冲能达到几十个飞秒. 在自然界里, 尤其是在生物体系里, 相当多的分子有不只一个构像, 这些构像在不停地交换着, 从而完成一些重要的生理过程. 很多交换的时间要远远快于一个微秒, 如乙烷碳-碳单键的旋转. 对于这些快速交换的构像, 核磁共振所测得的是一个平均值 (由其时间分辨率限制). 而红外光谱, 尤其是二维技术, 却具备了能够直接把这些构像区分开来的能力. 当然, 如果用线性分析方法加上一些假设, 核磁共振也能在一定误差范围内间接地解出快速交换的构像^[26].

1.2.2 测量快速分子动态变化, 基于振动频率的变化

以上所介绍的是二维红外测量分子结构的原理. 这个技术还有至少两个其他方面的应用. 一个是用于测快速分子动态变化, 另一个是用于测分子间相互作用. 下面分别简单介绍原理. 这里还是用弹簧模型来说明问题. 如果我们把一根弹簧泡在油里, 然后拉伸让它振动, 并现时观测记录振动频率. 当弹簧仍在振动时, 我们迅速把油吹干. 这时候振动频率将发生改变 (可能是变快了). 在这个事件中, 如果我们想知道什么时候油被吹干, 我们只需要知道什么时候振动频率发生了改变. 同样道理适用于分子体系. 当分子的环境 (如溶剂分子的运动) 或者结构发生变化, 它的某些振动频率将随着改变. 观测这些振动频率的改变就能得到分子动态变化的信息. 二维红外能直接测得初始频率及随反应时间而变化的最终频率. 这里有一个假设: 环境变化所诱导的频率的变化过程要远远快于环境变化本身. 这个假设在事实上是成立的. 一般情况下, 分子反应要慢于 1ps, 而振动频率的变化过程要快于 100fs^[27,28].

1.2.3 分子间相互作用, 基于分子间振动能量传递

当两根弹簧连在一起时, 振动能量能在这两者之间传递. 当它们不连在一起但靠得很近时, 振动能量也能在两者之间互相流动. 分子振动也一样, 分

子间能量的传递与分子间的距离、相对取向和作用力有直接关系. 二维红外能够直接测得分子间振动能量传递, 从而得到有关分子间相互作用的信息.

下面将从原理和设备上介绍如何在实验上实现二维红外的测量, 然后用实例介绍它在以上三个方面的应用.

2 原理

像一维红外一样, 二维红外也是测量随频率而变的光的强度. 一维红外测量的是一维频率上的光强 $I(\omega)$, 它对光源没有时间分辨的要求, 因此, 它可以用黑体辐射产生的连续光做光源. 二维红外测量的是在二维频率上随反应时间而变化的信号强度 $I(\omega_1, \omega_2, T_w)$. 这里要求时间分辨率要快于反应时间. 另外, 如上所述, 二维红外所提供的信息全部来自于振动的激发. 如果振动的激发衰减到零, 信号也就消失了. 这就决定了二维红外所能测得的动态变化过程 (如反应、能量传递) 的时间域必须与振动的寿命相当. 在室温凝聚态物质中, 绝大多数的化学键的振动寿命只有几个皮秒, 最长的也很少有超过 1ns. 因此, 实验上所用的光源必须是脉冲的, 而且必须比振动的寿命还要短. 另外, 我们需要知道二维频率 (激发/吸收 ω_1 和检测/发射 ω_2) 的信息. 这是无法通过一般线性光学 (如吸收谱) 的技术来得知的. 通常三阶的非线性光学技术, 如光子回声 (photon echo) 和泵/浦 (pump/probe), 可以提供二维频率的信息^[8,29]. 根据扰动理论 (perturbation theory), 三阶的非线性光学信号可以简单写成以下方程式^[30-32]:

$$S(\omega_1, \omega_2, T_w, t_3) = A \times B(\omega_1, \omega_2, T_w, t_3) \times e^{i\omega_1 t_3} \times e^{i\omega_2 t_3}, \quad (2)$$

A 和 B 是与频率无关的参数, ω_1 是激发频率, ω_2 是激发后的相干时间 (coherence time), ω_3 是发射频率, t_3 是发射相干时间, T_w 是反应时间 (population time). 相位的正负号 (\pm) 由相位匹配 (phase match, 入射光束的矢量和) 决定. 对时间域上的数据 $S(\omega_1, \omega_2, T_w, t_3)$ 做傅里叶变换:

$$S(\omega_1, \omega_2, T_w) = \int_0^\infty \int_0^\infty dt_3 \exp(i\omega_1 t_3 + i\omega_2 t_3) \times S(\omega_1, \omega_2, T_w, t_3), \quad (3)$$

我们便得到二维频率的信息.

那么,我们是如何得到亚皮秒的红外激光光源,如何得到时间域上的数据,如何对数据进行傅里叶分析的呢?

3 实验

3.1 光源

现阶段世界上大部分实验室所用的亚皮秒的红外激光光源都是以掺钛蓝宝石 (Ti/ sapphire) 激光为基础而组装起来的. 基本装置如图 1 所示. 它包括三大部分: (1) 振荡器 (Ti/ sapphire oscillator) 及其泵光源 (连续光, 532nm); (2) 再生放大器 (Ti/ sapphire regenerative amplifier) 及其泵光源 (脉冲 ~ 150 ns, 532nm); (3) 光学参数放大器 (optical parametric amplifier, OPA). 一般振荡器每 12ns (重复频率 ~ 76MHz) 产生一束以 800 nm 为中心、频宽为 10—100nm (可调) 的光束 (傅里叶变换极限为几个到 100 多个 fs). 每束光的能量大约是 6.6 nJ (以 0.5W 输出功率计算). 这样的光重复频率太快, 单束光能量太低. 我们必须用再生放大器把重复频率降下来 (通常降到 1000 Hz, 可调), 并提高单束光的能量 (通常能到 1 mJ). 现在商业化的再生放大器可以常规地以 1000 Hz 的频率产生大于 3.5W 小于 40fs 的 800 nm 的激光了. 虽然这样的光已经可以足够强和足够快地去做三阶非线性光学实验, 但是, 它的波长是在可见和近红外区, 而不是我们想要的中红外区. 因此, 我们必须用光学参数放大器把再生放大器的 800 nm 输出光的波长调到中红外区. 它一般是利用两种非线性光学晶体来达到目的: (1) BBO 晶体把 800 nm 光变成两束近红外光 (~ 1.2 nm 和 ~ 2 nm); (2) AgGaS₂ 晶体把这两束近红外光差频 (DFG) 得到中红外光. 这样的装置能产生几个到上百个 μJ 的 40—200 fs 的中红外光 (~ 3—13 μm).

3.2 二维红外光谱仪器

现在所有的二维红外技术都基于三阶非线性光学方法. 各种技术之间的不同点在于如何做傅里叶变换. 一般而言, 有两种办法可以做傅里叶变换从而得到频率: 一种是仪器傅里叶变换, 即用仪器 (如光栅或标准具 (etalon)) 来分光而得到频率; 另一种是数学傅里叶变换, 即是扫描时间得到相干图样, 然后用数学的方法对相干图样进行变换得到频率. 这两种方法都在二维红外技术中得到应用. 因为二维红外需要两次傅里叶变换来得到二维频率, 所以, 从理

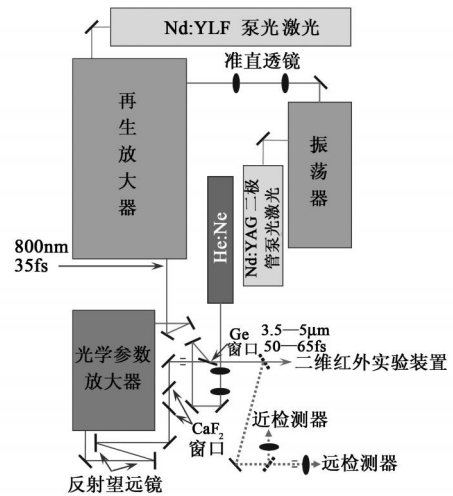


图 1 二维红外所需的超快红外光源装置图

论上讲, 应该有四种变换组合去得到一张二维红外观图. 由于仪器变换要比数学变换快很多, 目前只流行两种变换组合的方法: (1) 和 m 都由仪器变换得到; (2) 数学变换得到 ω , 仪器变换得到 m . 我们可以估算一下两者的快慢 (只考虑一次变换). 激光的重复频率是 1000 Hz. 一般一个数据点需要大概 100 个光脉冲 (具体数目由信噪比决定), 即需要 0.1s. 数学傅里叶变换要求点与点之间要小于半个光周期 (6.7 fs, 4 μm 的光). 一般实验室采取 3fs 的时间距离来采集相干图样. 一般振动模式的相干时间 (dephasing time) 约为 1ps. 因此, 一般相干图样扫描时间长度大约为 3ps. 一张完整的相干图样就需要 100s 的时间. 假设仪器变换的分辨率是 2 cm^{-1} , 一张谱图的频率范围是 200 cm^{-1} , 那么, 得到一张谱图的时间就是 10s. 它比数学变换快了 10 倍. 这里需要指出的是, 在二维红外里, 一般光源的频宽只有 200—300 cm^{-1} , 这就决定了一张相干图样只能包括这么宽的频率范围. 如果超快光源能够像一维红外那样覆盖 4000 cm^{-1} , 那么数学变换将更有优势. 既然在目前情况下, 仪器变换要比数学变换快上 10 倍以上, 为什么大多数组还是用数学变换的方法来得到 ω 呢? 这是因为仪器变换要受到测不准原理的限制: 如果我们想得到高的频率分辨率, 那么时间分辨率将会变差. 具体来说, 如果 ω 的分辨率是 10 cm^{-1} , 那么激发的时间分辨就只有 2 个 ps 左右. 数学变换就没有这个问题, 因为它是直接用宽频的超快光直接激发样品. 这里有个小悖论. 光源的频宽与脉冲时间确实由测不准原理决定, 但二维红外的频率与时间的分辨率并不一定是来自同一出处. 仪器变换是直接把光源频率变窄, 这自然让

光源的脉冲变慢,而数学变换没有改变光源的任何性质.因此它有光源本身的时间分辨率.数学变换的频率分辨率来自于后来的数学处理.这是它可以同时拥有好的频率与时间分辨率的原因.另外,一维频率 ω 是光与样品作用后的信号的频率,检测它已经不涉及时间分辨的问题,所以收集数据快速的仪器变换方法(光栅分光)被普遍采用.下面分别介绍目前最主要的两种二维红外的实验装置.

3.2.1 和 ω 都由仪器变换得到:窄泵宽浦的泵浦方法(narrow-pump/broad-probe)

这种方法是在两色红外泵浦实验发展起来的^[13,19,21,22,33-35].实验装置比较简单,操作起来也很方便.它所用的光源基本上跟上面介绍的一样.实验上,从光学参数放大器出来的光被分为两束(能量比为 $\sim 20:1$),能量小的一束作为探测光(probe),能量大的一束进入标准具.这个标准具的作用是在大的频率范围里任意挑出一小部分频率.它是由两片半透镜和压电片组成,并通过控制压电片的厚度(随电压而变)来控制通过光的波长并微调光的频宽.通过光的频宽一般先设计好.通过相干器件后,红外光就从宽频的超快光($\sim 150\text{ cm}^{-1}$, 100 fs)变成了窄频的皮秒光($\sim 15\text{ cm}^{-1}$, 1.5 ps).这个皮秒光 and 那束宽频的探测光先后跟样品作用.它们之间的时间延迟(也就是反应时间 T_w)是由机械延迟线控制它们之间的光程差来实现的.好的延迟线的精度能达到 10 nm ,即 0.03 fs .如果用光密物质做延迟,精度能更高.皮秒光作为泵光对样品进行激发.宽频的探测光随后探测分子振动被激发后的情况.经过样品后,探测光通过光栅分光,然后由红外检测器检测光强度.比较有泵光 and 没有泵光的通过样品的探测光的谱图,我们便得知分子振动的激发是如何演化的,从而得知有关分子结构和动态变化的信息.在这种二维红外实验里,是通过扫描皮秒光的频率(改变加在压电片上的电压)得到的,而 ω 是由光栅分光宽频探测光得到的.如果有条件的话,可以用 1 ps 的光学参数放大器代替标准具.这样泵光的频率范围就不会受到宽频光频率的限制,二维频率从而可以独立分开.这样的设备会有更广泛的应用.

3.2.2 数学变换得到 ω ,仪器变换得到 ω :相干方法(coherence)

这个方法能同时得到小于 2 cm^{-1} 的频率分辨率和快于 50 fs 的时间分辨率.这是上面介绍的泵浦技术无法达到的.当然,代价也是很昂贵的:费时,设置繁复,操作困难,数据处理复杂.具体的装置^[32,36]

如图2所示:从光学参数放大器(见图1)出来的红外光被分为5束.其中3束作为激发光与样品先后作用,一束作为指示光为确定信号的方向提供帮助,最后一束作为定域振荡器(local oscillator, LO)与信号相干(起到放大和确定光子回声信号相位的作用).LO和信号一起被送进光栅分光,分光后由MCT点阵红外检测器测光强.CH为斩波器.

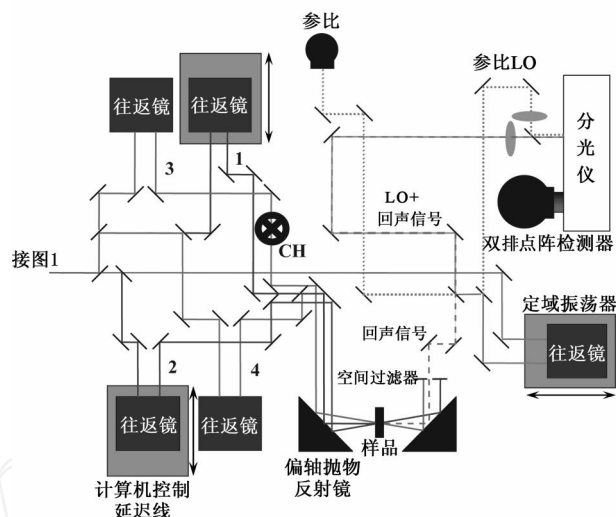


图2 相干方法二维红外光谱仪

实验的示意图如图3所示.三束激发光从不同方向与样品先后作用.经过这三次作用,一束信号“光子回声”,从特定的方向(三束激发光的矢量和: $k_{echo} = k_2 + k_3 - k_1$)产生出来.信号接着跟LO混合并进入光栅分光,最后被点阵检测器检测.在这个实验中,一共有3个时间延迟:第一束与第二束激发光之间的时间差 τ_1 ;第二束与第三束激发光之间的时间差 τ_2 ;信号与LO之间的时间差 τ_3 .扫描 τ_1 并做数学傅里叶变换,便会得到 ω ,扫描 τ_2 (反应时间),就会提供动态信息.在原理上讲,如果扫描信号与LO之间的时间差并做数学傅里叶变换,便会得到 ω .但是,在实验上,我们并不是这样做的.我们固定信号与LO之间的时间差(通常设为零),然后让光栅来对信号与LO同时进行傅里叶变换.也就是说,(3)式里的 t_3 实际上是光在光栅里的相干时间.

这里有几个问题必须指出来.第一,为什么我们需要LO?有两个主要原因:一个是放大作用.红外检测器的背景噪音比较大,而三阶的光学信号很小,直接把信号送进检测器有可能让信号淹没在噪音中.用比信号大100倍以上的LO来与信号相干叠加,能有效地减小噪音的影响.另一个原因是LO能帮助检测信号的相位,从而使数学傅里叶变换得到 ω 成为可能.MCT红

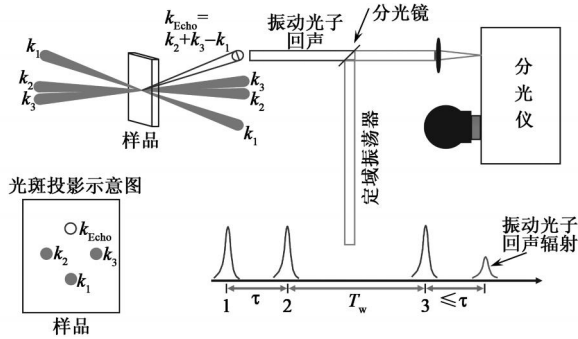


图3 实验示意图

外检测器只测光强,不测相位.如果我们直接把信号输入检测器,扫描第一束与第二束激发光之间的时间差,只会得到一根衰减曲线,而不是一个相干图样.如果我们把信号根LO叠加起来再送到检测器里,那么我们将测得两者叠加后的光强(I_s):

$$I_s = E_{LO} + S_{echo}^2 = E_{LO}^2 + 2\text{Re}[E_{LO}^* \cdot S_{echo}] + S_{echo}^2 = E_{LO}^2 + 2 E_{LO} \times S_{echo} \times \cos(\dots) \times \cos(m t) + S_{echo}^2. \quad (4)$$

其中 E_{LO}^2 是LO的光强,是个常数,由斩波器除掉. S_{echo}^2 是信号的强度.它比其他两项小很多.因此,实际上只有中间那一项是我们真正测得的有用的信息,它包括了所有我们想知道的东西:两个频率, m 和随反应时间(T_w)而变的信号 S_{echo} .接下来的工作就是傅里叶变换.

第二,一次傅里叶变换产生一个实部(吸收谱,图4中的实线)和一个虚部(扩散谱,图4中的虚线).实部是我们所需要的,二维红外需要两次傅里叶变换.对于从一个相位匹配方向(如光子回声, $k_{echo} = k_2 + k_3 - k_1$)出来的信号进行两次变换,我们是永远不可能得到纯吸收谱的,如下面方程所示.光子回声的信号能被表达为

$$S_{echo}(\dots, T_w, t_3) = A \times B(\dots, T_w, t_3) \times e^{i\dots} \times e^{-i m t_3}, \quad (5)$$

对(5)式做两次傅里叶变换,我们得到

$$S_{echo}(\dots, m, T_w) =$$

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty dt_3 \exp(i m t_3 - i \dots) \times S_{echo}(\dots, T_w, t_3) \\ &= [\text{Re}(\dots) - \text{I}(\dots)i] \times [\text{Re}(\dots) + \text{I}(\dots)i] \\ &= [\text{Re}(\dots)\text{Re}(\dots) + \text{I}(\dots)\text{I}(\dots)] \\ & \quad - i[\text{I}(\dots)\text{Re}(\dots) - \text{Re}(\dots)\text{I}(\dots)], \end{aligned} \quad (6)$$

其中R和I分别为实部和虚部.由(6)式可以看出,两次傅里叶变换的结果是:无论是虚部或者实部,都是一次变换的虚部和实部的叠加.这样叠加的图谱频率分辨率低,线性通常被扭曲.早期的图谱通常都

是这样的^[5].如果我们对另外一个相位匹配方向(如反光子回声, $k_n = -k_2 + k_3 + k_1$)出来的信号 $S_n(\dots, T_w, t_3)$ 进行两次变换,那么我们将得到方程(8)式.

$$S_n(\dots, T_w, t_3) = A \times B(\dots, T_w, t_3) \times e^{-i\dots} \times e^{-i m t_3} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} S_n(\dots, m, T_w) &= \int_0^\infty \int_0^\infty dt_3 \exp(i m t_3 + i \dots) \times S_{echo}(\dots, T_w, t_3) \\ &= [\text{Re}(\dots) + \text{I}(\dots)i] \times [\text{Re}(\dots) + \text{I}(\dots)i] \\ &= [\text{Re}(\dots)\text{Re}(\dots) - \text{I}(\dots)\text{I}(\dots)] \\ & \quad + i[\text{I}(\dots)\text{Re}(\dots) + \text{Re}(\dots)\text{I}(\dots)]. \end{aligned} \quad (8)$$

考察(6)式和(8)式的实部,我们发现它们只差一个符号.如果把这两个实部加起来,我们将得到

$$\text{Re}(S_n(\dots, m, T_w))$$

$$+ \text{Re}(S_{echo}(\dots, m, T_w)) = 2\text{Re}(\dots)\text{Re}(\dots). \quad (9)$$

(9)式告诉我们,二维红外纯吸收谱能够通过叠加两种信号而获得.这里有一个假设:光子回声与反光子回声的信号一样大.实际上,这两种信号并不一样大.回声的信号总比反回声大一点.因此,数据处理必须人为地加进一个幅度参数.以上双信号叠加去除扩散谱的方法可以用图4形象地表示.这种去除扩散谱的方法是从二维核磁共振、二维可见光谱到二维红外光谱一步步地发展起来的^[6,18,37].

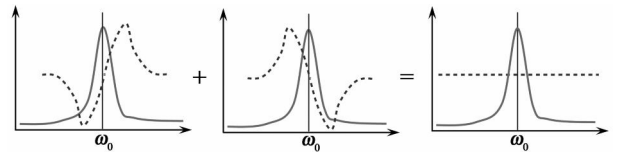


图4 双信号叠加去除扩散谱

第三,在实验上,由于多种不确定因素,我们无法100%精确地确定 \dots 和 t_3 .根据时间转移原理(time shift theorem)^[18],在傅里叶变换中,时间的不确定必然会导致相位的不确定:

$$FT\{S(\dots, t_3 - t_3')\} = e^{-i\dots - i m t_3'} S(\dots, T_w, m). \quad (10)$$

相位的不确定会把图谱完全扭曲.因此,我们必须人为地对傅里叶变换后的数据加以处理,结果如下:

$$S_{2DIR}(\dots, T_w, m) =$$

$$\begin{aligned} & \text{Re}(C \times S_n(\dots, T_w, m) \times e^{i\dots + i m \pi_3 + i \dots m 2n + \dots}) \\ & + \text{Re}(S_{echo}(\dots, T_w, m) \times e^{i\dots - i m \pi_3 + i \dots m 2e + \dots}), \end{aligned} \quad (11)$$

其中 $C, \dots, m_3, 2n, e, \pi_3, 2e \dots$ 是人为加进去的可调参数.在实验上, C 可以用两种信号绝对值之比来确定,并且我们可以让 $\dots = -e, m_3 = \pi_3, 2n = 2e$.具体做法是在实验上先固定三束激发光在空

间上 $-k_1 + k_2 + k_3$ 的相位匹配方向, 并以此命名这三束光(第一、二、三束, 如图 3), 并让第一束和第二束光在时间上重合, 第三束光延迟至任何设定值, 然后把第二束激发光移前至我们需要的最大的时间(由样品的相干时间决定, 一般为 $2-3\text{ps}$), 再往回扫描第二束激发光至时间零点(与第一束光在时间上重合). 然后, 再从时间零点开始扫描第一束光至最大的时间得到数据, 见图 5(b). 扫描第二束激发光所产生的时间零点不确定值 τ_n (一般为几个 fs) 就变成了扫描第一束光所产生的时间零点不确定值的负值 $-\tau_n$. 这样我们实际上只需要 3 个可调参数就可以把二维红外的吸收谱比较准确地处理出来. 有两个标准可以帮助找到这 3 个参数: 一个是正确的二维吸收峰的对称性应该跟相应的一维的峰的对称性相似, 通常不正确的参数会让线性变得不对称; 另一个是投影原理^[37], 即

$$S_{2\text{DIR}}(\omega, T_w, \tau_m) d\omega = S_{\text{pp}}(T_w, \tau_m), \quad (12)$$

其中 $S_{\text{pp}}(T_w, \tau_m)$ 是在相同实验条件下宽频的泵浦数据. 这个原理的根据是泵浦实验实际上是两种相位匹配 $(-k_1 + k_2 + k_3, k_1 - k_2 + k_3)$ 信号的叠加, 下面会有详细解释.

窄泵宽浦的二维红外技术也进行两次傅里叶变换, 提供的也是吸收谱, 但它没有上述相干二维红外技术这些相位差, 双扫描的问题. 在窄泵宽浦的技术里, 泵光可以被看作是相干方法中第一束与第二束光的叠加, 两束光之间严格没有时间差. 因为这两束光的方向相同, 所以无论是 $-k_1 + k_2 + k_3$ 或 $k_1 - k_2 + k_3$ 都得到相同的结果: 信号跟 k_3 (浦光) 同方向. 浦光可以被看作是同时包含了相干方法中的第三束光与 LO. 信号的产生是和第三束光跟样品作用同时发生的. 因此信号与 LO 之间也严格没有时间差. 也就是说, 在窄泵宽浦中, 信号已经自动包含了两个相位匹配方向 $(-k_1 + k_2 + k_3, k_1 - k_2 + k_3)$ 出来的信息. 又因为第一束光与第二束光(泵光), LO 与信号之间都没有时间差, 所以最后的二维图谱中没有由时间引起的相位差. 这是为什么泵浦方法也被叫作相位锁定的异相探测方法(phase-locked heterodyne detection). 这也是为什么可以用宽泵宽浦的方法来作相干二维红外方法相位差纠正的标准的原因.

从以上分析可以看到, 窄泵宽浦和相干方法这两种二维红外技术各有优缺点. 窄泵宽浦操作简单, 信号明确, 但频率和时间分辨率不太高. 它适用于比较慢的动态变化的研究(慢于一个皮秒). 相干方法

频率和时间分辨率高, 但操作困难, 信号有相位不确定性. 因此它适用于分析分子结构, 快速动态变化(快于一个皮秒, 如光谱扩散, 见下). 它因为有相位差, 从而不太适用于需要多次扫描平均的弱信号体系(相位的不确定性能让平均的结果趋于零).

有没有可能用一种新方法集中以上两种技术的优点而摒弃掉各自的缺点呢? 有两种新的尝试在不同程度上获得成功^[38-42]. 这两种尝试都采取泵浦的实验设计, 但是用相干的方法而不是简单的分光方法来得到. 因而从理论上讲, 这两种新方法的频率和时间分辨率跟传统的相干方法一样好, 而且避免了双扫描和降低相位不确定性的问题. 一种是采用红外光脉冲光声塑形器(optical-acoustic pulse shaper)^[40-42]对泵光进行塑形: 把光在时间上变成两束, 这两束光之间的延迟直接用计算机控制. 具体做法是: 把泵光送进一个光栅分光. 分光后的光被送进一个 MCT 做成的光声调制器. 不同频率段的红外光照射在不同的调制器的点阵点上. 通过调制声波的形状和大小, 便可调制不同点阵点的性质, 从而调制输出红外光在不同频率的强度. 调制后的红外光被送到另外一个光栅去合光. 合回来的光在时间域上便被分为两束, 而且它们之间的延迟可以直接通过控制声波而得到控制. 这里的关键点是在频率域里人为地把泵光做成两束光相干的形状(相干图样), 然后用光栅把频率域的光变回时间域里的光. 这种方法几乎没有相位差, 相对于传统的相干方法, 数据比较容易处理. 缺点是光声塑形器比较难制备, 且效率比较低, 只有 30% 左右. 目前只有一个组在从事这方面的工作. 另外一种方法是用半透镜把相干方法中的第一束和第二束光在空间上合起来. 两者的时间延迟通过控制不同的光程差(通过不同的光密物质的厚度)来控制并由相干图样来校准. 这种方法也能比较好地控制相位差. 缺点是必须损失 50% 以上的激发能量(因为使用了 50% 的分光镜), 而且光的脉冲可能被光密物质加宽, 特别是在需要长时间延迟的情形下这个缺点可以用另外一种物质来补偿脉冲加宽, 但需要复杂一点的设备.

3.3 二维红外光谱图

与一维红外图谱相比, 二维红外多了一维频率. 因此, 它的图谱是三维的: x 和 y 轴都是频率, z 轴是强度. 下面具体介绍.

图 5(a) 是氘代苯酚在四氯化碳稀溶液里的一维红外图. 在 2666cm^{-1} 的峰是由氘代羟基拉伸振动产生的. 如果我们对这个样品用相干的方法做二

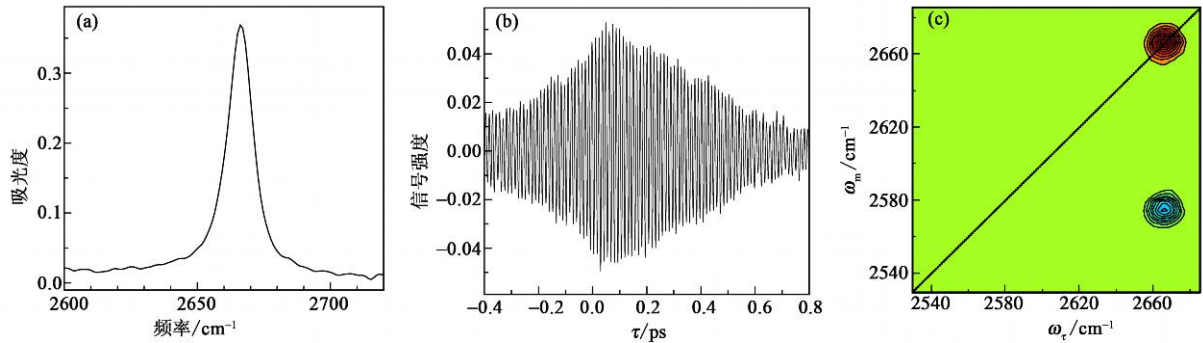


图5 氘代苯酚羟基拉伸振动的(a)红外吸收峰;(b)二维红外原始数据——相干图样;(c)二维红外图谱,峰强度以轮廓表示,每一个轮廓代表10%增加.信号的正负号由颜色来代表.红表示正,蓝为负

维红外的测量,那么扫描 将在每一个检测器的点阵点(对应于每个 ω_m 频率)产生一个像图5(b)一样的相干图样(负 部分的数据是从 $k_1 - k_2 + k_3$ 得到的,而正 部分的数据是从 $-k_1 + k_2 + k_3$ 得到的).对所有的相干图样做傅里叶变换和以上介绍的数学处理,并按照点阵点所代表的频率排列处理好的数据,我们就会得到像图5(c)一样的二维红外图.

跟一维红外图不同,对于一个振动模式,二维红外图通常给出两个等强度的峰:一个正峰(红)和一个负峰(蓝).正峰的两个频率 ω_1 和 ω_m 跟一维红外峰的频率是一样的,而负峰的 ω_1 与一维红外测得的频率一样,但 ω_m 却比 ω_1 要小,如图5(a)和(c).在一维红外中,吸收峰频率代表的是振动从基态到第一激发态之间(0→1)的跃迁频率 $\omega_{0 \rightarrow 1} = 2666 \text{ cm}^{-1}$.在二维红外中,正峰代表的也是从基态到第一激发态之间的跃迁,而负峰代表的是从第一激发态到第二激发态之间(1→2)的跃迁(频率 $\omega_{1 \rightarrow 2} = 2570 \text{ cm}^{-1}$).下面用泵浦二维红外的方法来解释这些峰是怎么来的(相干方法的解释和泵浦类似,但比较复杂).在室温下,绝大多数的分子羟基的振动模式是在基态下(遵循玻尔兹曼分布).如果我们用一束红外光去泵它,那么溶液中一部分分子的羟基的振动模式将吸收与它的0→1跃迁频率相同的光,并跃迁到第一激发态.这样,不论以后的命运如何,这些在第一激发态的振动模式的受激频率 总是从基态到第一激发态之间的跃迁频率 $\omega_{0 \rightarrow 1}$,即是一维红外测得的频率.对于在第一激发态的这些振动模式,它们有两个可能的前途:一是被浦光激励而受激辐射回到基态(stimulated emission),这时它的信号频率 ω_m 也还是0→1跃迁频率 $\omega_{0 \rightarrow 1}$;二是吸收浦光而跃迁到第二激发态(excited state adsorption),这时它的信号频率 ω_m 就是1→2跃迁频率 $\omega_{1 \rightarrow 2}$.因

此,我们就有两对频率对($2666 \text{ cm}^{-1}, 2666 \text{ cm}^{-1}$)和($2666 \text{ cm}^{-1}, 2570 \text{ cm}^{-1}$),分别对应于图5(c)中的两个峰.一般而言, $\omega_{1 \rightarrow 2}$ 要比 $\omega_{0 \rightarrow 1}$ 小,因为分子振动的非谐性,高阶的跃迁频率要比低阶的小.因此,在二维红外图中沿着 ω_m 轴,一般的1→2跃迁峰要比0→1峰低.它们之间的频率差直接给出这两个跃迁间非谐性的大小.对于苯酚的氘代羟基拉伸振动,它是 96 cm^{-1} .

根据量子力学原理,1→2的跃迁偶极矩是0→1的 $\sqrt{2}$ 倍,信号强度正比于跃迁偶极矩的平方.1→2峰应该比0→1峰强1倍而不是图5(c)所示的等强度.是不是哪里出问题了?让我们回到实验上去回答这个问题.泵光激发的结果是产生了一些激发的分子并自然地使基态上的分子数目减少(基态漂白, ground state bleaching).我们的实验是比较被泵的和没有被泵的浦光的吸收谱.因此,由泵光所造成的基态上分子数目的减少必然让更多的浦光通过样品,也就是能够吸收浦光中 $\omega_{0 \rightarrow 1}$ 频率的分子变少了,相对于没有泵光的情况而言.这一部分多透过的光跟受激辐射信号的频率一样都是 $\omega_{0 \rightarrow 1}$.因为被激发到第一激发态的分子的数目跟基态上分子减少的数目一样多,所以多透过的光跟受激辐射所产生的光一样强,也就是基态漂白和受激辐射产生同样强度的信号.这两个信号加在一起形成了0→1的正峰.因为每个信号只有激发态吸收的50%,两个信号加起来就恰好跟激发态吸收的1→2峰一样大.

还有一个问题,为什么0→1峰是正的而1→2峰是负的呢?像上面所说的,0→1跃迁的基态漂白和受激辐射都让更多的光透过样品,相对于没有被泵的情形而言.而1→2跃迁的激发态吸收让更少的光透过(因为吸收).为了表示这两种信号的不同,我们用正号来表示多光出来,而用负号表示少光出来.

比较严格地说,基态漂白和受激辐射产生的信号跟激发态吸收产生的信号相位差 180 度^[31]。当它们跟 LO 叠加时,一种信号跟 LO 同相位,另一种必然反相位。当 LO 跟信号没有时间差时,基态漂白和受激辐射产生的信号跟 LO 同相位,因而让叠加总和变大;而激发态吸收产生的信号跟 LO 异相位,因而让叠加总和变小。

由于历史上的原因,在画二维红外图谱时,有一部分研究组(大部分跟斯坦福大学有关或曾经有关)把 (ν_1) 作为 x 轴,而另一部分研究组(大部分跟宾夕法尼亚大学有关或曾经有关)把 ν_3 当 x 轴。把 ν_3 当 x 轴是沿用二维核磁共振的做法,而把 (ν_1) 作为 x 轴是遵循先后顺序:我们总是先说 x 再说 y ,实验里总是先激发 (ν_1) 后有信号 (ν_3) 。这两者没有对错之分。

4 应用

4.1 快速动态变化

4.1.1 化学交换

(1) 氢键的形成和解离

自然界里充满了各种各样的化学反应。有生命的地方必有化学反应,而没有生命的地方大多数也有化学反应。没有化学反应,这个世界将不复存在。化学反应有快有慢,快的能到几十个飞秒,慢的可能是几千年。如何测得它们的速度,理解其中的奥妙,一直是物理化学研究者追求的基本目标之一。如果我们相信绝大多数反应都符合活化能理论^[43-45],那么我们能用以下公式来粗略估计各种反应的速度:

$$k = A \exp(-E_a/RT), \quad (13)$$

其中 k 为反应常数, A 为常数, E_a 为活化能, R 为气体常数, T 为反应温度。如果 $A = 2 \times 10^{12} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ ^[23,46], T 为室温 (298 K), 那么我们可以给室温液体反应做一个比较粗略的时间阶的估算。必须指出,这里的反应时间的定义是 50 % 的反应物完成反应所需要的时间(反应物数目在统计上足够大)。一个碳碳单键的解离焓大约是 80 kcal/mol (以它为活化能来估算)。在室温下的惰性溶液里,碳碳单键的解离大概需要 10^{40} 年。乙烷分子碳碳单键的旋转活化能大约是 2.9 kcal/mol^[47-49]。它旋转一周的时间估计是几十个皮秒。化学变化的时间跨度是如此之大,以至于不太可能有一种普适技术能够测量所有的反应。一般来说,对于慢于 1 ns 的反应(活化能大于 5 kcal/mol),我们可以用那些传统的工具来测量,如核磁共振、变温弛豫等。

对于快于 1 ns 的变化,通常我们用“飞秒化学”的方法来测量^[50,51]:用紫外或可见光来激发成键电子到反键轨道上,然后观测化学键是如何变化的。这种方法测的是远离平衡态的电子激发态弛豫到基态的变化过程。但在自然界中,有相当多的快速变化是自发地在热平衡电子基态下进行的。“飞秒化学”的方法对这些现象是无能为力的。我相信每个人每天都会接触到这类“反应”。一个简单的例子就是水分子在溶液中的运动。在溶液中,一些水分子包围在溶质分子或离子周边,而一些水分子却跟溶质没有直接接触。在微观上,由于热运动,这两类水分子在不停地快速交换位置。在宏观上,由于这两种水分子处于平衡状态,它们的快速交换并没有造成任何浓度上的变化,因而非常难于测量。这一类没有造成宏观上浓度变化的动态交换现象(包括以上介绍的碳碳单键的旋转)统称为化学交换。化学交换现象在一切液体溶液中普遍存在。

为什么要研究这些现象呢?首先,从科学研究的本质而言,是出于对自然的好奇。自然界中普遍存在这种现象必有它存在的道理。没有理由对它熟视无睹。举个例子,几乎世界上的每一本有机化学教科书都会以乙烷的碳碳单键的旋转作为例子来告诉学生什么是分子的快速构像变化,但没有一本书告诉学生这种变化究竟有多快。这是因为我们没有技术可以研究它呢还是根本就不关心它呢?其次,从实际应用上讲,有太多的现象现在的实验技术是力所不能及的,特别是生命现象,需要用计算模拟来探索。大多数的生命现象发生在溶液里,计算首先要涉及的就是溶剂与溶质之间的相互作用。

那么,如何用二维红外来研究快速交换反应呢?像本文开头介绍的一样,它是通过跟踪某个振动模式的振动频率来跟踪反应变化的。下面用一个实例来具体介绍^[3]。如果我们把氘代苯酚溶在四氯化碳中,羟基的拉伸振动频率为 2666 cm^{-1} (图 6(a))。如果我们把氘代苯酚溶在苯里,苯酚将与苯形成弱氢键。这个氢键的生成焓是 -1.7 kcal/mol (以苯酚与四氯化碳的作用能为零点)。由于形成氢键,羟基的振动频率红移至 2634 cm^{-1} (图 6(a))。如果我们把苯酚溶在苯和四氯化碳的混合溶液中,那么一部分苯酚将跟四氯化碳在一起,而另一部分跟苯在一起。如果两种溶剂分子的比例合适(由平衡常数决定),那么两种苯酚分子(自由的,跟四氯化碳在一起;复合的,跟苯在一起)将在混合溶液中以接近的浓度存在,从而两个羟基峰将同时以相近的强度出现(图 6(a))。在室温下,由于热能,溶液中所有分子都在不

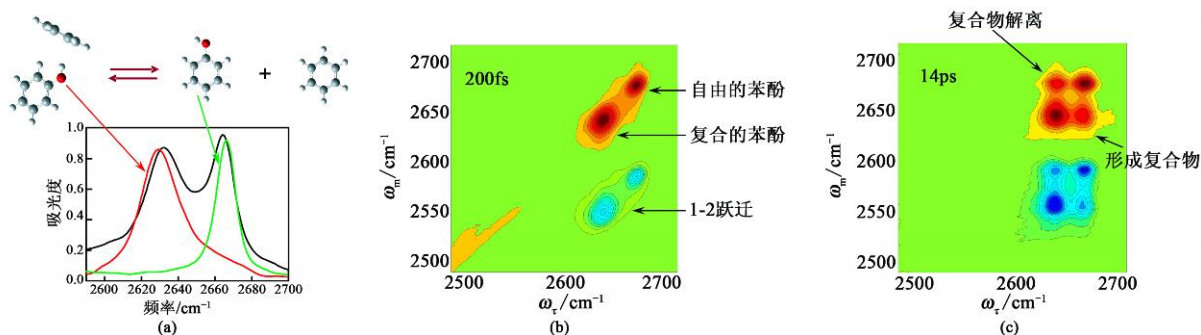


图6 氘代苯酚在四氯化碳/苯混合溶液中的一维和二维红外光谱图:(a)一维红外图显示氘代羟基在苯和四氯化碳中拉伸振动频率的不同;(b)短反应时间(200fs)的二维红外图,红蓝各只有两峰,说明苯酚尚未在两种溶剂分子间交换;(c)长反应时间(14ps)的二维红外图,红蓝各有四峰,说明苯酚已经在两种溶剂分子间进行了交换

停地运动着.对于任意一个苯酚分子而言,它在某一段时间内可能跟四氯化碳分子在一起,过一会儿可能跳走,去跟苯分子在一起.所有的苯酚分子都在这样永无止境地运动着.而这样的运动是不会造成溶液中两种苯酚分子的浓度变化.一维红外可以清楚地告诉我们在混合溶液中有两种苯酚分子的存在,但它告诉不了两种苯酚之间的交换速度.二维红外不但能告诉我们这两种分子的存在,而且能够现时地观测到它们之间的交换活动.当反应时间很短时,例如200fs,几乎没有苯酚分子来得及进行交换活动,我们在二维红外图上得到两个正峰和两个负峰,分别对应于自由的或复合的苯酚分子(图6(b)).当反应时间很长时,如14ps,相当大的一部分苯酚分子已经完成了至少一次交换.交换的结果是在谱图上多出了两个正峰和两个负峰(图6(b)).

下面我们用泵浦的方法来解释新的峰是如何由交换反应产生的(同样,这种解释可应用于相干方法,但复杂点).如果我们对混合溶液中的自由苯酚进行激发($\omega = 2666\text{cm}^{-1}$),然后等很短的一段时间(200fs),对这些被激发的分子进行探测.200fs实在太短,被激发的自由苯酚分子基本上没有来得及跳过四氯化碳去跟苯分子形成氢键.因此,我们探测到的振动频率(ω_m)仍然是自由苯酚的频率($\omega_m = 2666\text{cm}^{-1}, 0 \rightarrow 1$; $\omega_m = 2570\text{cm}^{-1}, 1 \rightarrow 2$).同样的道理,如果我们对复合的苯酚分子进行同样的实验,我们也会得到一个 $0 \rightarrow 1$ 跃迁($2634\text{cm}^{-1}, 2634\text{cm}^{-1}$) 和一个 $1 \rightarrow 2$ ($2634\text{cm}^{-1}, 2534\text{cm}^{-1}$) 的二维红外峰.如果我们再做一次实验,激发自由苯酚分子,但这时我们等很长一段时间(如14ps)再来探测.可以想象一下,当被激发的自由苯酚分子有时间可以活动时,随着时间的增长,肯定有越来越多的分子跳去跟苯结合.由于整个体系是一个动态平衡,跳去跟苯结合

的苯酚有可能又跳回去跟四氯化碳在一起.如果时间足够长,被激发的自由苯酚分子最终将有一部分变成与苯结合的复合分子,而这两种苯酚分子之间的比例由平衡常数决定.14ps没有长到让被激发的分子按平衡常数那样在两个结构上分布,但它已经长到足够让相当一部分的被激发的自由分子变成复合分子.这时我们将同时探测到这两种结构的存在($\omega_m = 2666\text{cm}^{-1}, \omega_m = 2634\text{cm}^{-1}, 0 \rightarrow 1$).激发频率都是自由分子的频率($\omega = 2666\text{cm}^{-1}$).因此,我们就会得到两个正峰($2666\text{cm}^{-1}, 2666\text{cm}^{-1}$) (在对角线上)和($2666\text{cm}^{-1}, 2634\text{cm}^{-1}$) (在非对角线上)以及相应的两个负峰.正峰($2666\text{cm}^{-1}, 2666\text{cm}^{-1}$)来自于没有进行变动的自由苯酚分子或者变动了偶数次的自由苯酚分子,而正峰($2666\text{cm}^{-1}, 2634\text{cm}^{-1}$)来自于从被激发的自由分子变来的复合苯酚分子(自由分子变动了奇数次).同理应用于相应的负峰.基于同样的原因,被激发的复合苯酚分子的解离也会多产生一个正峰和负峰.图7显示了交换反应(苯酚解离和复合)所造成的正峰是如何随反应时间而变化的(三维显示,每个反应时间的数据都以强度最大的峰为基准归一).我们可以清楚地看到,随着反应时间的增长,两个非对角线上的峰一步步地变大.这两个峰的增长显示着交换反应在不断地进行着.

如果粗略地从图7上看,我们估计交换的半周期大概是十来个皮秒.但是,如何定量地去把交换速度从实验数据中提取出来呢?我们实验测到的是二维红外的信号,它不但跟分子的浓度有关,而且跟羟基振动激发衰减、分子的转动弛豫(分子从被激发光定向的方向转到别的方向)有关.交换反应使产生对角线上的峰的分子浓度降低,而让产生非对角线上的峰的分子浓度变大.羟基振动激发衰减和分子的转动弛豫都使信号变弱.基于这三个耦合在一起

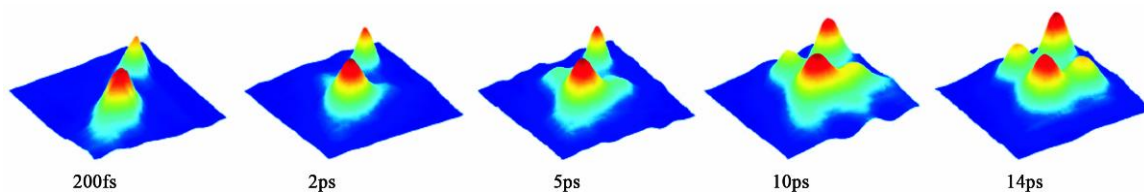


图7 氘代苯酚在四氯化碳/苯混合溶液里随着反应时间而变的二维红外光谱图(羟基拉伸振动,只显示正峰).两个峰的增长显示着交换反应在不断地进行着

的动态过程,可由一个简单的模型来分析交换反应的速率:

$$\frac{F_i, T_i^f}{\text{衰减}} \xrightleftharpoons[k_d]{k_f} C \xrightleftharpoons[k_d]{k_f} \frac{C_i, T_i^f}{\text{衰减}}$$

其中 C 和 F 分别是复合和解离的产生信号的苯酚分子的浓度, T_i 是振动激发寿命, i 是转动弛豫时间常数, k_d 是解离速率常数, k_f 是复合速率常数, $k_f/k_d = K$ 是平衡常数. 实验上, 振动激发寿命和转动弛豫时间常数用泵浦实验测得, 随反应时间而变的产生信号的苯酚分子的浓度用二维红外测得, 平衡常数用一维红外测得. 因此, 在整个数据处理过程中, 我们只需要一个可变参数 k_d 去拟合实验数据即可. 拟合的结果如图8所示, 其中(a)为4个正峰, (b)为4个负峰. 正峰和负峰得出的结论都相同, 即是苯和苯酚的复合分子的解离时间 $1/k_d$ 为 9 ± 2 ps.

从上面的介绍我们知道, 二维红外测量动态变化依赖于振动的激发. 这至少引起三个疑问: 第一, 振动的激发会不会影响反应的速度? 第二, 振动的激发会不会影响化学平衡? 第三, 振动激发衰减而产生的热会不会改变反应速度? 这些关系到二维红外测量动态变化是否可靠的问题, 我们必须有清楚的答案. 第一, 振动的激发不会影响反应的速度(在已测体系中), 这可以用实验直接证明. 我们知道, 正峰的信号50%来自于振动第一激发态的受激辐射, 这一部分的信号测得的是第一激发态的信息. 另外50%来自于基态漂白, 这一部分信号测得的是振动基态的信息. 负峰的信号全部来自于第一激发态的吸收, 它测得的全是第一激发态的信息. 也就是说, 正峰测得的动态变化的数值同时来自于振动的基态和第一激发态, 而负峰测得的数值则全是来自于第一激发态. 如果反应速度受到振动激发的影响, 那么负峰给出的数据跟正峰给出的应该不一样. 而事实上实验给出了相同的数值(图8). 因此, 我们可以至少下这么一个结论: 在苯酚/四氯化碳和苯的体系中, 羟基振动的激发没有对苯酚/苯复合分子的解离速度造成影响(在 $\sim 20\%$ 实验误差内). 在所有我测

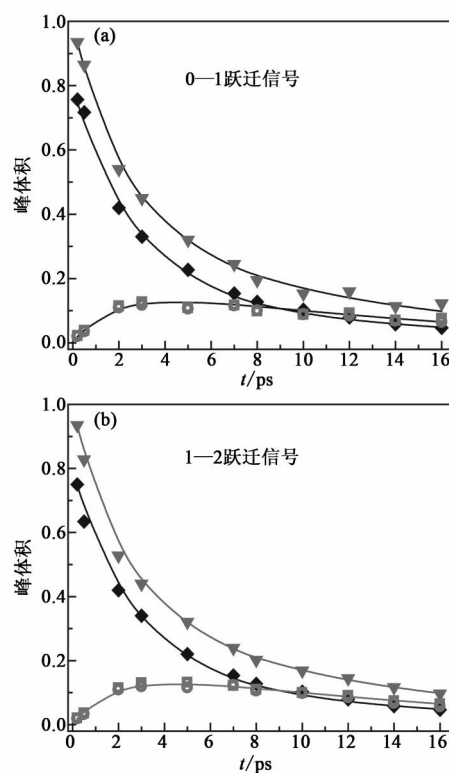


图8 室温下氘代苯酚在四氯化碳/苯混合溶液中随着反应时间而变的二维红外实验数据分析和拟合. 点为归一化后的峰浓度体积, 线是拟合的结果. 正峰和负峰给出相同的结论: 苯和苯酚的复合分子的解离时间 $1/k_d$ 为 9 ± 2 ps

过的体系中, 类似的结论一直成立. 也有报告观测到振动激发影响反应速度的^[52], 然而, 报告中的数据的质量和采用的方法(没有考虑振动、转动、跃迁偶极矩、费米共振(乙氧在 2200cm^{-1} 有个共振峰)对信号的影响)很难支持这个结论. 费米共振对二维红外信号的具体影响可以参阅文献[4, 32]或者下文对耦合转动模式的分析. 这种不同实验组得出不同结论的情况时有发生, 特别在一个新生的领域里. 在二维红外领域里, 有相当多的东西我们还弄不明白, 错误难免出现, 还有竞争和科研经费的压力也造成了很多浮躁的文章的出现. 在目前情况下, 如果我们不能直接从文章提供的原始二维红外图谱看出什么东西的话, 通常最好对文章的结论要有必要的戒备心理,

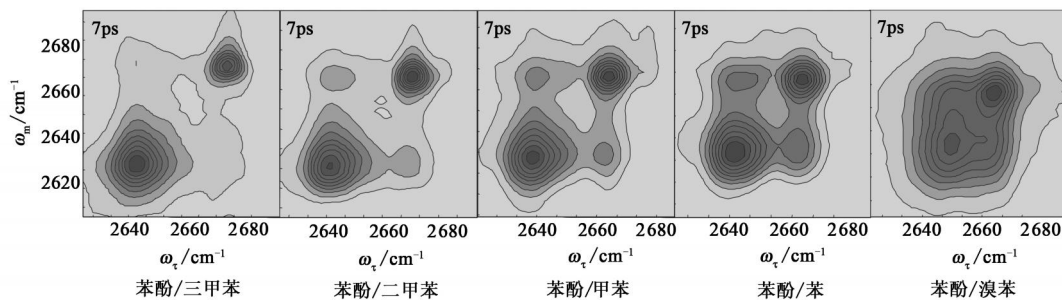


图9 在相同反应时间内不同强弱的氢键的二维红外图. 最强的氢键(左, 苯酚/三甲苯)的非对角线峰只有1个轮廓, 而最弱的氢键(右, 苯酚/溴苯)的有6个轮廓. 每个轮廓代表10%最强峰强度. 越大的非对角线峰表明氢键解离得越多

不管文章宣称实验跟理论有多符合. 第二, 振动的激发不会影响化学平衡(在已测体系里). 从上面介绍我们知道, 交换反应所产生的两个正峰, 有一个是来自于复合分子的解离, 有一个是来自于分子的复合. 如果平衡被打破, 这两个峰的增长速度肯定不一样快. 但事实上, 它们一直是以同样的速度增长的(图7). 这说明羟基振动的激发没有影响到苯酚/苯解离复合的化学平衡. 在所有我测过的体系里, 类似的结论一直成立. 第三, 由振动激发衰减而产生的热基本不会改变反应速度. 这要分两方面来回答. 微观上, 当一个振动激发衰减掉时, 它便不能产生信号. 所有的测得的信号是由没有衰减掉的振动激发产生的. 另外, 由于溶质分子之间距离比较远(稀溶液), 一个溶质振动激发衰减变成的热不能在短时间(皮秒, 所测的时间范围)内传到另外一个溶质分子, 因此, 不存在热影响反应的问题. 宏观上, 由振动激发衰减而产生的热让整体温度变高, 让速度变快. 问题是温度能升多高, 让我们估算一下. 实验上, 我们每毫秒用大约 $2\mu\text{J}$ 的激光去激发分子, 大约有3%的能量被面积为 $\times 0.01^2\text{cm}^2$ 的溶液吸收而产生热. 如果传热系数为 $500\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 的话, 那么温度将升高 5K . 这时, 我们测得的反应是在室温加 5K 的温度下的. 如果反应活化能在 $3\text{kcal}/\text{mol}$ 以下(可能适应于大部分二维红外可测的反应), 那么室温下, 在实验误差范围内, 温度升高 5K 将使反应变快小于9%.

在解决了可靠性问题之后, 我们便可以对氢键的热力学和动力学之间的关系进行深入的研究^[23, 47]. 一般而言, 氢键越强解离得越慢. 的确如此, 这可以很直观地从图9中看出来. 在相同的时间内(7ps), 越弱的氢键解离得越多, 从而产生更强的非对角线峰(峰的强度可以很直观地从轮廓数得知. 1个轮廓代表10%强度的增加). 最强的氢键(苯酚/三甲苯, 生成焓为 $-2.5\text{kcal}/\text{mol}$)只产生了1个轮

廓的非对角线峰, 而最弱的氢键(苯酚/溴苯, 生成焓为 $-1.2\text{kcal}/\text{mol}$)产生了6个轮廓的非对角线峰. 通过对14个氢键(生成焓从 $-0.6\text{kcal}/\text{mol}$ 到 $-3.3\text{kcal}/\text{mol}$, $1/k_d = 3 \sim 140\text{ps}$)的定量研究, 我们发现它们的生成焓 H^0 与解离时间 $1/k_d$ 有如下关系:

$$1/k_d = B + A^{-1} \exp(-H^0/RT), \quad (14)$$

其中 $B = 2.3\text{ps}$, $A^{-1} = 0.5\text{ps}$, 如图10所示. 这个结果跟阿累尼斯公式相比多了个截距. 对于这个多出的截距有两个可能的解释: (1) 即使两个分子间的排斥力无穷大, 在液体里这两个分子的分离仍然需要一定的时间; (2) 测量系统误差造成的. 在实验上, 我们是在测量基以温度范围内 ($T < 50\text{K}$) 生成焓和熵不变的假设得到生成焓的, 而这两个值实际上是随温度而变的.

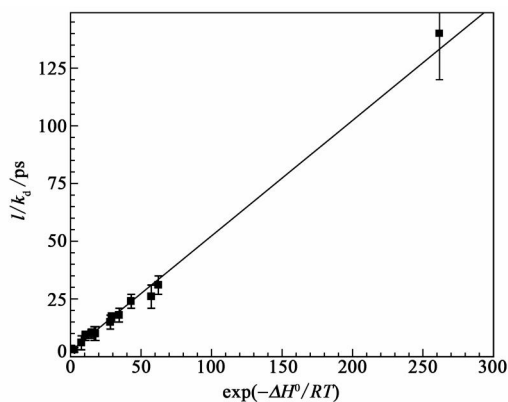


图10 氢键的生成焓和解离时间常数的关系

(2) 异构化

另一类快速的化学交换反应是分子构像的异构化现象. 最经典的例子就是乙烷分子的叉式和重叠式构像的相互转换. 几乎所有含有碳碳单键的分子都存在着构像转换的现象. 从理论上讲, 只要构像转换能造成分子至少一个振动频率的改变, 那么它就

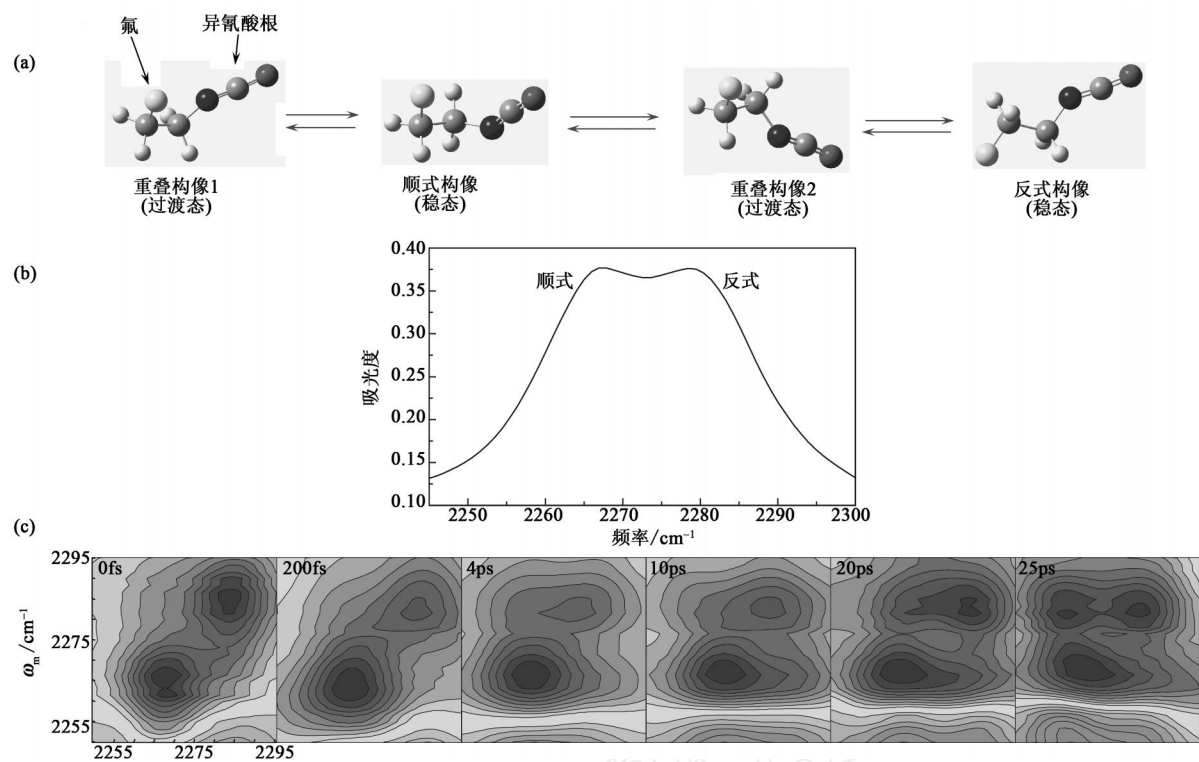


图 11 1 - 氟 - 2 - 异氰酸 - 乙烷的 (a) 构像; (b) 异氰酸基反对称拉伸振动的频率; (c) 异氰酸基反对称拉伸振动的随异构化时间而变的二维红外图

能被二维红外所测量. 下面举 3 个二维红外应用于这方面的例子^[4,16,53]. 第一是乙烷衍生物的反式和顺式的构像转换. 通常 1,2 - 取代的乙烷分子都有反式和顺式两种能互相转换的稳定构像, 如图 11 (a) 中的 1 - 氟 - 2 - 异氰酸 - 乙烷. 这个分子有两个浓度接近的构像 (在室温四氯化碳里)^[4]. 这两个构像的异氰酸振动频率大约有 20 cm^{-1} 的不同, 如图 11 (b) 所示. 就像上面的苯酚/苯体系一样, 这两个构像的振动频率的不同可以用来研究它们之间转换的快慢, 因为在二维红外测量中, 构像转换必然会产生非对角线峰, 如图 11 (c) 所示. 分析表明, 这两个构像在室温下四氯化碳里的转换时间常数是 43ps. 如果用大得多的溴去取代氟, 那么构像间的转换时间常数要慢于 100ps. 利用计算的活化能 (1 - 氟 - 2 - 异氰酸 - 乙烷 $E_{a1} = 3.3\text{ kcal/mol}$; 乙烷 $E_{a2} = 2.5\text{ kcal/mol}$; 两者用相同的方法得出) 和阿累尼斯公式 (假设指前因子相同) 来估算乙烷在相同条件下异构化的速度, 我们得到时间常数 $1/k_1 = 12\text{ ps}$. 这跟直接从以下气相公式得出的 22ps 很接近:

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \tag{15}$$

其中 $E_a = 2.9\text{ kcal/mol}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

这种类似的异构化现象在蛋白中也存在. 例如

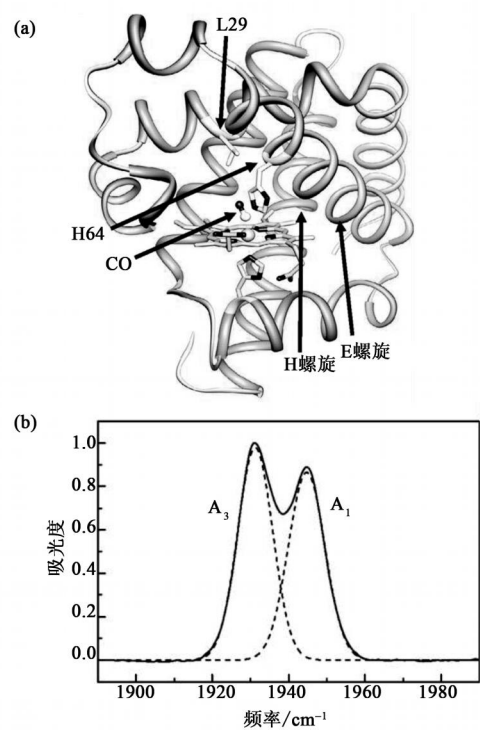


图 12 变异的肌血球素的结构和 CO 拉伸振动频率

在变异的肌血球素 (myoglobin) 的 CO 配合的铁中心里^[53,54], 由于氨基酸残基 His^[55] 的转动而存在两种构像 A_1 和 A_3 , 见图 12. 这两种构像的 CO 拉伸

转动频率不一样,因而可以用来测量这两个态的转换速度,测量程序跟上面介绍的一样. 得到的结论是 A_1 和 A_3 之间的转换时间常数大约是 47ps.

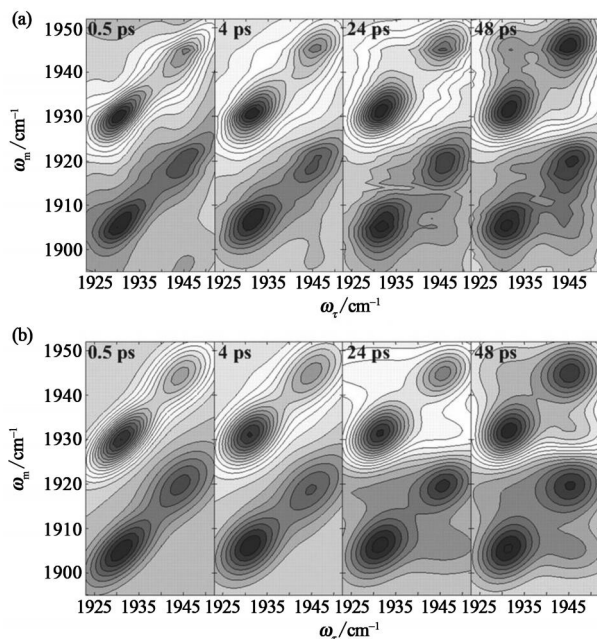


图 13 变异的肌血球素的 CO 拉伸振动二维红外图 (a) 实验; (b) 模拟图

另一个例子是 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的假翻转(fluxionality), 即是纵向和横向的 CO 配体互相交换^[16]. 这个分子有两个耦合的振动模式, 因而有两个 CO 振动频率, 如图 14 所示. 这两个耦合的振动模式能相互之间产生振动能量的传递. 能量的传递会产生类似交换反应一样的非对角线峰(图 15), 下文有详细介绍. 通过研究随温度而变的能量传递的速度, 作者宣称这能量传递是由假翻转造成的. 这里必须指出, 这个结论是有问题的. 首先, 凝聚态中的分子内振动能量的传递机理是非常复杂的, 目前还没有足够的实验告诉大家究竟是怎么回事, 一下子把其他机理排除掉显得非常不客观. 其次, 早在 2004 年和 2005 年, 我做过 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ (RDC) 在不同溶剂中和温度下的二维红外实验, 观测到类似的结果, 然而 RDC 的两个 CO 振动模式之间的能量传递可没有假翻转的过程. 多做一些参比实验, 这个争议是可以被澄清的.

(3) 小结

从上面的介绍, 我们知道几个能够被二维红外测量的快速动态变化的必要条件: 第一, 动态变化必须诱导至少一个振动模式频率的改变, 而且这个频率的变化必须是大到实验可测的; 第二, 动态变化的

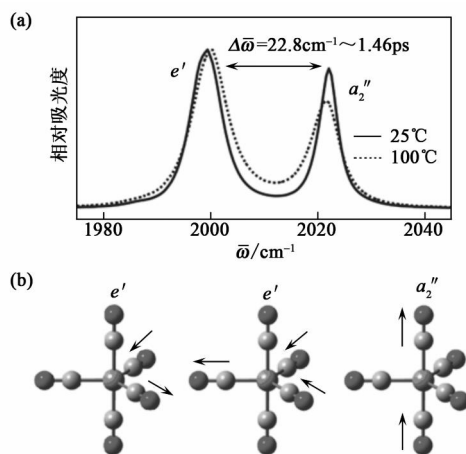


图 14 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的 CO 振动频率和振动模式

时间阶必须与振动寿命相匹配. 在室温液体里, 一般振动寿命从几百个飞秒到几个纳秒不等. 因此, 从理论上讲, 二维红外可以测量几十个飞秒到几个纳秒的动态变化; 第三, 实验所用的振动模式必须能提供足够强的信号. 这个是相对的, 随着检测技术的发展, 实验能够测得的信号将会越来越小. 这个应用最大的问题在于室温液体中绝大多数有机分子的振动模式的寿命都小于 100ps, 这决定了二维红外只能测比较快的变化(快于几百个皮秒).

4. 1. 2 光谱扩散(Spectral Diffusion)

在液体中, 每一个分子周围的环境都是不一样的, 不一样的周围环境导致了每个分子的同一个光谱跃迁(如振动的频率)都是不一样的. 从而导致在溶液中每个跃迁的频率都有一个比自然频率分布还宽的频宽(inhomogeneous broadening, 非均相变宽). 因为一般有机溶剂分子间的室温相互作用能的绝对值小于 0.6 kcal/mol, 所以每一个分子的周围环境都在不停地快速变化交换着. 这种交换在实验上表现为每一个分子的光谱频率都在频宽允许的范围内不停地变化着. 这就是所谓的光谱扩散. 事实上, 我们可以把光谱扩散看作是很多频率连续分布的分子间的化学交换. 从上面对化学交换的描述, 我们应该可以猜到光谱扩散的二维红外图谱是怎样随时间变化的. 当只有两个峰在交换时, 刚开始只有两个对角线的峰. 随着时间的变长, 两个非对角线峰慢慢地长起来(图 6). 当两个对角线峰很靠近时, 我们看到非对角线峰的增长使谱图变成了一个方形(图 11(c)). 想像一下, 如果我们有很多峰, 它们的频率是连续高斯分布的, 那么, 刚开始, 在对角线上我们应该看到一长条, 随着时间的变长, 这些峰逐渐地交换, 这时候, 交换的结果不再是一个方形, 而是

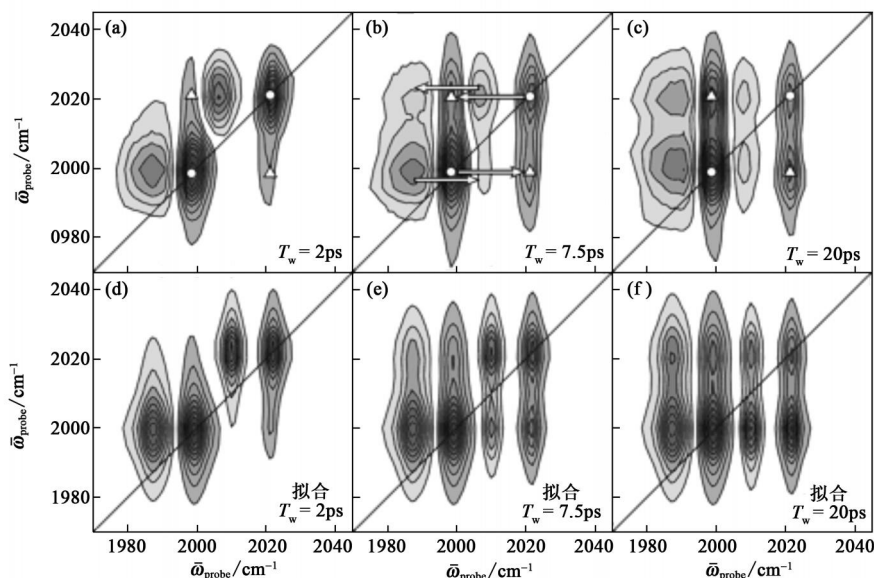


图 15 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的 CO 振动二维红外图. 这里的 x 和 y 轴跟上面的图相反. 颜色也相反

一个圆形,因为交换频率必须满足最可几分布. 这样形状的变化在图 6 和 7 中的每一个对角线峰的峰形变化可以明显地看出来. 因为溶剂分子间作用力(四氯化碳,苯)绝对值小于 0.6 kcal/mol ,根据图 10,我们猜每一个对角线峰的光谱扩散将在 $2-3 \text{ ps}$ 内完成. 这一点在图 7 中显得很清楚:在 2 ps ,两个对角线峰就基本上是圆的了.

利用二维红外研究光谱扩散可以提供信息,帮助理解分子(实际上是振动模式)的周围环境,如蛋白活性中心的电场强弱,溶剂化作用的大小,从而帮助理解化学或生物过程是怎样进行的. 一般做法是在二维红外数据中提取一个频率-频率相关方程(或与它有关的实验参数),同时也用计算模拟实验体系得到一些频率-频率相关方程. 比较实验和模拟所得,我们便可得知哪个计算模型更符合实验结果^[56-61]. 下面举个例子说明^[56].

图 16 是氘代羟基在水中随反应时间而变的二维红外图. 在水里,水分子间存在很多种氢键的构形,这导致了水的羟基红外吸收峰比一般羟基要宽得多. 在很短的反应时间内(100 fs),每个水分子还没有来得及改变构形,峰形就沿对角线呈拉长形. 随着时间的增长,每个水分子逐渐地改变它与周边分子作用的构形(其实是所有水分子在相互交换可能的构形),于是二维红外峰就慢慢地变圆了. 我们可以看到,到 1.6 ps 的时候,峰就基本上变圆了. 这意味着水中的每一个分子在 1.6 ps 内就基本上已经经历了所有可能的氢键构形. 这种光谱扩散的现象

看起来非常直观,但是,如何从这峰形的变化中进一步提取出有关分子的信息呢? 像上面介绍的化学交换产生的非对角线的峰一样,光谱扩散所导致的沿的峰宽变宽(事实上是很多交换的非对角线峰的总和),是分子进行动态变化的必然结果. 因此,随反应时间而变的沿的峰宽能用来代表分子的动态变化. 这里要说明一下,因为光谱扩散是很多交换的总和,所以它不能像一个交换那样能用一个清晰的动力学模型来直接解出时间常数. 一方面,从实验里我们得到一组随时间而变的沿的峰宽,另一方面,采用不同的水的计算模型,我们可以从 MD 模拟中得到不同的频率-频率相关方程,把这些方程用扰动理论加以处理,我们便可得到模拟的二维红外光谱从而得到计算的随时间而变的沿的峰宽. 比较计算和实验的数据,我们便可以知道哪种水的模型能更符合实验,从而能比较定量地理解水分子是如何相互作用的.

以上介绍的这种实验数据跟计算模拟加扰动理论处理的方法在二维红外光谱实验中得到广泛应用^[10,15,55,62,63]. 这种处理方法好的一面是,如果计算模拟比较谨慎的话,则能对二维红外数据进一步了解;坏的一面是计算模拟中太多的假设往往使模拟的结果失去意义,同时培养了实验惰性:不愿多做参比实验去证明一个观点,而是采用计算机模拟的捷径.

4.2 分子结构

采用二维红外去分析分子结构的基本原理是,

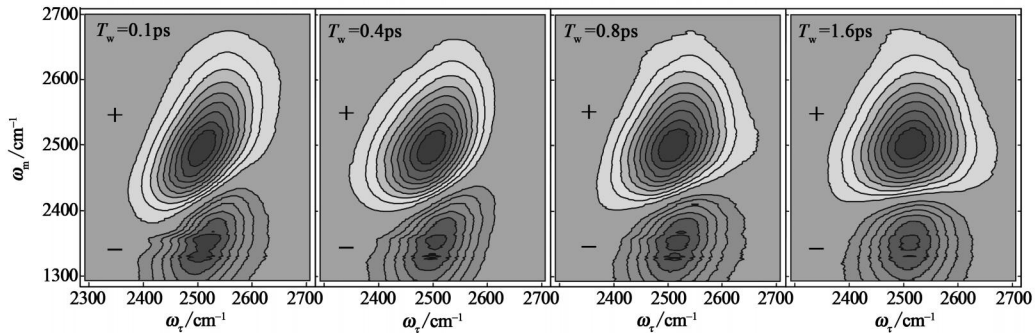


图 16 氘代羟基在水中的二维红外图

振动模式间的耦合产生的非对角线峰跟振动模式间的相互作用有紧密联系. 下面用 4 个例子来说明^[9, 32, 64, 65].

4.2.1 Rh(CO)₂C₅H₇O₂ (RDC)

RDC 的分子结构如图 17 所示^[9]. 这是一个经典的非线性红外实验的模型化合物^[66]. 它有两个耦合的强度很大和寿命比较长(几十个皮秒)的羰基振动峰(非对称 ~ 2015 cm⁻¹ 和对称拉伸 ~ 2085 cm⁻¹). 它的羰基振动的各种跃迁可能和频率已经被透彻地研究过, 具体如图 17 所示.

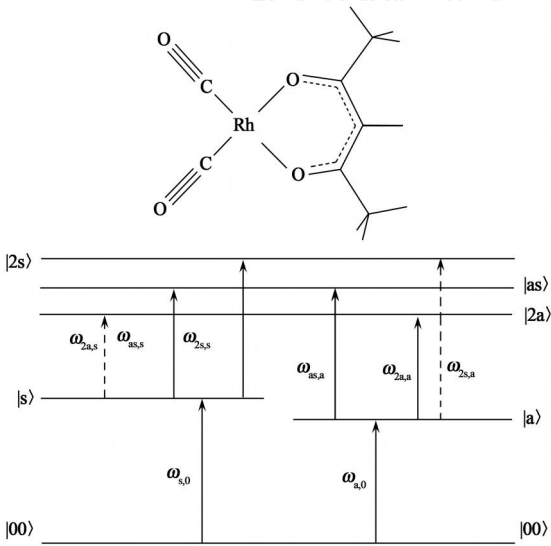


图 17 RDC 的化学结构和羰基振动的各种跃迁可能和频率

在这个分子里, 两个羰基振动模式是耦合的, 又因为在相干二维红外方法中, 激光的频宽覆盖了图 17 所示的所有跃迁, 这些跃迁在二维红外图中都有特征峰, 如图 18(c) 所示. 峰 1 ($\omega_{(m)}$) 频率为 $\omega_{s,0}$ (对应于图 17), 峰 1' 为 $\omega_{a,0}$, 峰 2 为 $\omega_{s,s}$, 峰 2' 为 $\omega_{a,s}$, 峰 3 为 $\omega_{2s,s}$, 峰 3' 为 $\omega_{2a,a}$, 峰 4 为 $\omega_{as,s}$, 峰 4' 为 $\omega_{as,a}$, 峰 5 为 $\omega_{sa,a}$, 峰 5' 为 $\omega_{sa,s}$. 每个峰的来源都可以通过扰动理论, 用费曼图直观地表示出来^[30, 31]. 对

角线上的峰 (1 和 1') 及其 1—2 跃迁峰 (3 和 3') 的来源跟实验部分苯酚的介绍一样. 非对角线上的峰的来源跟化学交换的类似, 但不尽相同. 下面以峰 4 为例来说明这些峰是怎么来的. 根据上面实验部分的介绍, 我们知道二维红外的信号是由三束光跟样品相互作用而得到的. 峰 4 的一个来源 (相位匹配方向 $k_c = -k_1 + k_2 + k_3$) 如下所述: 第一束光使对称拉伸振动产生基态 $|00\rangle$ 和第一激发态 $|s\rangle$ 之间的相干 (coherence), 因而峰 4 的 $\omega_{(m)} = \omega_{s,0}$. 第二束光让基态和第一激发态之间的相干 (密度矩阵里的非对角线值) 变成对称拉伸振动在第一激发态的浓度 (population, 密度矩阵里的对角线值), 即让对称拉伸振动直接跃迁到它的第一激发态. 第三束光让前两束光所产生的对称拉伸振动的第一激发态 $|s\rangle$ 与对称非对称复合激发态 $|as\rangle$ 相干. 相干的结果是沿着相位匹配方向辐射频率为相干跃迁频率 ($\omega_{as} - \omega_s = \omega_{as,s}$) 的信号, 因而 $\omega_{(m)} = \omega_{as,s}$. 对角线上的峰只跟一个振动模式有关, 而非对角线上的峰 (1—2 跃迁除外) 跟两个振动模式都有关系. 因此, 对角线与非对角线峰强度之比跟两个振动模式的矢量夹角有关系. 这种关系能直接用数学公式表达出来. 通过改变激发光的偏振方向, 我们是能够在实验上确定两个振动模式的矢量夹角, 进而确定化学键之间的夹角. 具体到 RDC 这个化合物, 羰基的对称和非对称振动之间的夹角被确定为 90° , 这说明两个羰基的夹角也应该是 90° (假设这两个模式跟其他模式耦合很弱). 这个二维红外实验的结果跟其他实验结果 (如 X 射线衍射) 是一致的. 另外, 羰基的各种跃迁频率在二维红外谱图上一目了然. 这些频率数据为了解分子的其他结构性质提供了非常有用的信息.

RDC 的羰基的对称与非对称拉伸振动之间的振动能量传递也能用二维红外直接测得^[67]. 像化学

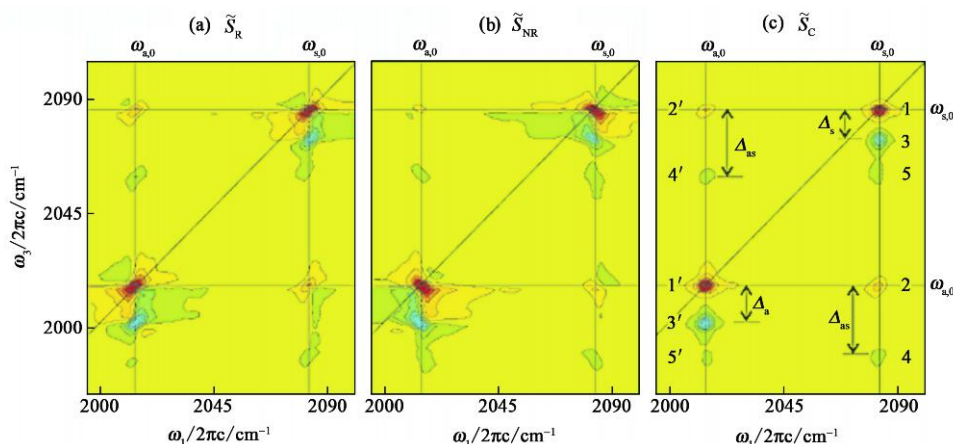


图 18 RDC 在己烷的二维红外光谱图: (a) 信号从相位匹配方向 $k_e = -k_1 + k_2 + k_3$ 得到; (b) 信号从相位匹配方向 $k_{ne} = k_1 - k_2 + k_3$ 得到; (c) 从 (a) + (b) 得到, 大部分分散谱线被消掉 (具体的分析见实验部分)

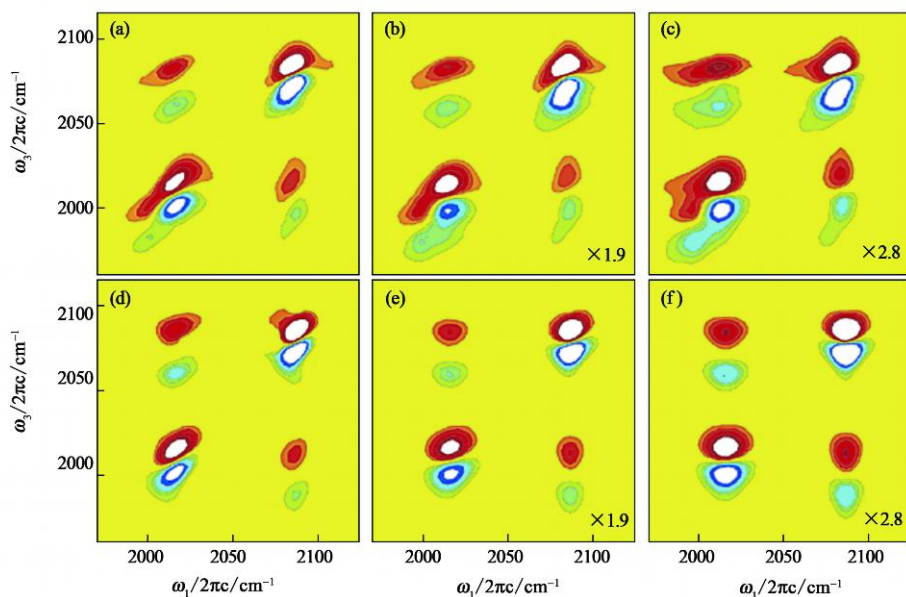


图 19 RDC 在氯仿里的实验 (上) 和模拟二维红外图 (下)

交换一样, 振动能量传递也产生非对角线峰, 而且非对角线峰的增长就直接代表能量的传递, 如图 19. 这里有一点需要指出, 振动能量传递的正峰跟峰 2 和 2' 重叠. 而峰 2 和 2' 能随着反应时间的变化而出现量子拍的现象: 即峰 2 和 2' 的强度随 T_w 而振荡, 振荡的频率是对称与非对称两个振动模式频率之间的差值. 这是因为在实验中, 这两个峰的一个来源是前两束光作用于分子, 导致这两个振动模式间产生相干. 数据分析必须把量子拍和能量传递分开. 如果用窄泵宽浦的方法就不会有这个问题 (图 15). 不论如何, 振动能量的传递提供了有关分子结构的信息.

4.2.2 多肽

通常多肽或蛋白的结构由 XRD 或 NMR 测定.

但由于时间分辨率的限制, 很多快速交换的结构 (快于 1 ns) 在这两种技术的测量结果中表现为一个平均值. 二维红外具有超高时间分辨率, 因而具有潜力可以解决这个问题. 二维红外测定多肽或蛋白的结构原理跟上面测定 RDC 的结构一样, 都是利用振动模式间的耦合. 下面用一个例子来说明^[64].

一个 de novo 环五肽有 4 个明显的羰基红外吸收峰, 分别对应于 4 个不同的酰胺基团, 如图 20 所示. 二维红外图显示出 Abu2 峰跟 Mamb1 峰有很强的耦合, 从而出现非对角线峰. 这非对角线峰的强度跟光的偏振方向有直接关系 (图 20 (b) 和 (c)). 这个多肽的结构比 RDC 要复杂很多, 直接用数学解析方程来处理数据有很大困难. 因而, 量子计算加 MD

模拟加二维红外图谱模拟被借用来帮助处理数据. 从这些大量的计算中, 我们可以半定量地得知这个多肽的结构分布、振动模式的矢量夹角和耦合情况. 虽然这种分析手段现在看起来有点幼稚可笑 (有太多的假设), 但随着技术的发展和数据的积累, 相信这种结构分析会越来越准确. 现在有一些组在致力于这方面的研究^[10, 55, 68, 69].

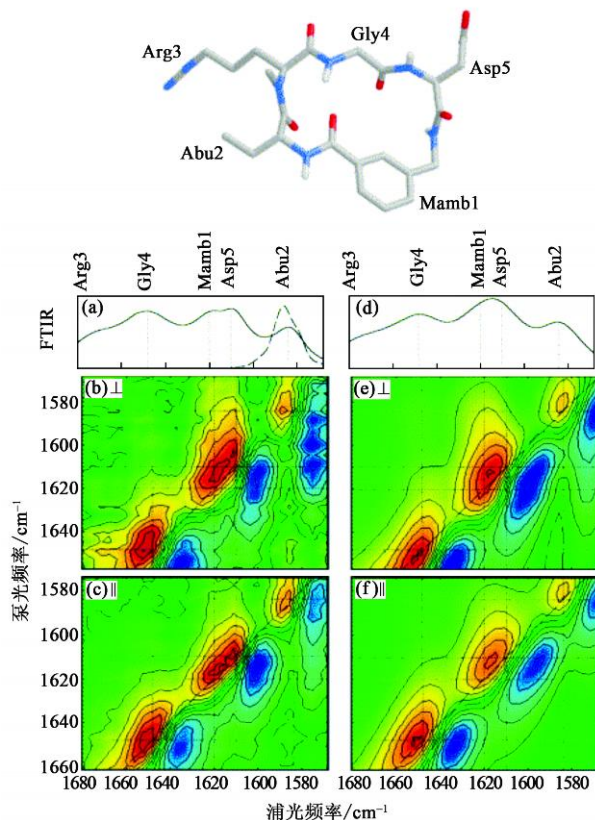


图 20 de novo 环五肽结构和 (a) 它的一维红外光谱图; (b) 泵浦光偏振垂直时它的二维红外光谱图; (c) 泵浦光偏振平行时它的二维红外光谱图; (d), (e), (f) 为相应的理论拟合

4.2.3 全氘代甲酰胺 - d_3

全氘代甲酰胺 - d_3 ($DC = OND_2$) 的 $C-D$ 键跟 $C=O$ 键直接连在一起, 如图 21 所示^[65]. 测量这两个键耦合所产生的非对角线峰能提供有关分子结构的信息. 这个分子结构简单, 各种结构数据齐全, 且容易计算, 是一个非常好的模型分子. 图 22 显示的是激发 $C-D$ 键后探测 $C=O$ 键的振动所产生的非对角线峰 (正峰, $\omega = 2160\text{cm}^{-1}$; $\omega_m = 1690\text{cm}^{-1}$).

这个分子的 $C-D$ 键和 $C=O$ 键的跃迁频率、耦合强度、跃迁强度、跃迁矢量夹角、非谐振性的大小都可以用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算出来. 而这些参数都可以从二维

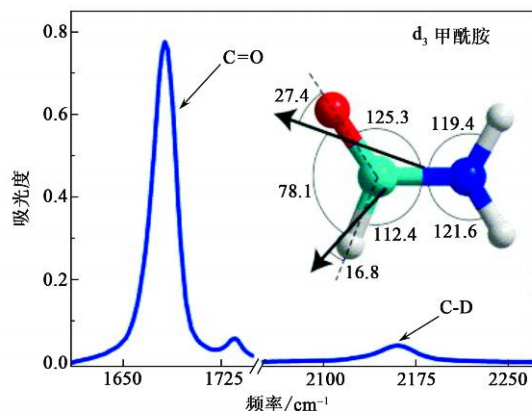


图 21 全氘代甲酰胺 - d_3 的分子结构和一维红外图

红外测量得知 (如图 22). 两相比较, DFT 对二维红外的实验结果提供微观解释, 而二维红外提供数据供 DFT 进一步提高精确度.

4.2.4 乙基异氰酸 (C_2H_5NCO)

在上面举的三个例子里, 耦合的振动模式都有确定的归属, 与化学键的关系十分明晰, 因而二维红外的测量提供的数据能直接用于结构的分析. 但是, 红外光谱不同于核磁共振, 并不是每一个峰都有确定的归属. 在红外谱图中, 相当多的峰是来自于费米共振, 即是跃迁强度很弱的一些多阶跃迁或复合振动跃迁因为与某些高强度的跃迁 (通常的简正模式的一阶跃迁) 耦合而使得跃迁强度得到大幅度提高. 这些费米共振峰的来源很多时候是很难推测出来的. 在二维红外光谱中, 费米共振也会产生像上面所介绍的非对角线峰, 乙基异氰酸 (C_2H_5NCO) 正是一个例子, 如图 23 所示^[32]. 在 $\sim 2280\text{cm}^{-1}$ 的峰是 NCO 的拉伸振动峰, 而在 $\sim 2220\text{cm}^{-1}$ 的峰是一个典型的费米共振峰. 它的来源可能是一个多模式的复合振动跃迁. 由二维红外图谱可以看到, 这个小小的峰由于与 NCO 的拉伸振动峰耦合而产生多少非对角线峰! 由此可见, 用二维红外来解析分子结构还有相当长的路要走.

小结一下, 在原理上, 二维红外具备了以超短时间分辨率分析分子结构的能力, 在实验上也展示了这种可能性. 但由于振动光谱的复杂性以及振动模式与化学键之间的复杂关系, 用二维红外来检测分子结构目前只停留在展示原理的阶段. 真正实用还需要实验技术和理论计算的长足进步.

4.3 分子间相互作用

不同分子上的振动模式也能够耦合在一起, 并且产生类似于分子内耦合的非对角线峰. 跟分子内

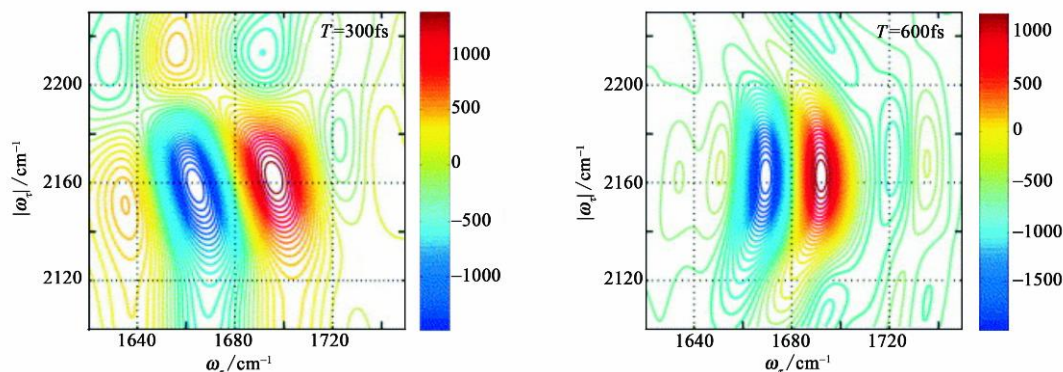


图 22 全氘代甲酰胺 - d₃ 激发 C—D 键后探测 C=O 键的振动所产生的非对角线峰 (x, y 轴跟交换反应的图相反)

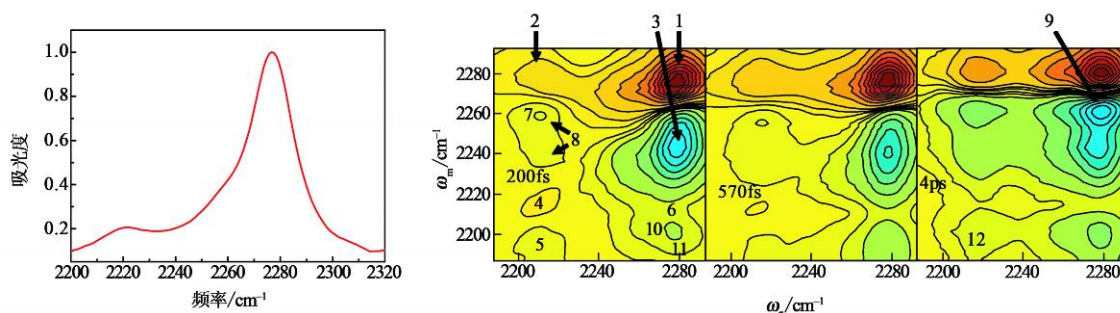


图 23 乙基异氰酸的一维和二维红外图

耦合一样,分子间的耦合所产生的非对角线峰能用于分析分子间的相互作用.下面用两个例子说明.

4.3.1 N,N-二甲基乙酰胺($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$)/吡咯的 C=O ... H—N

N,N-二甲基乙酰胺的 C=O 能跟吡咯的 H—N 形成氢键^[70].氢键使 C=O 的拉伸振动跟 N—H 的拉伸振动耦合起来.这种耦合使得振动激发能在两者间传递.

N,N-二甲基乙酰胺 ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$)/吡咯的 C=O ... H—N 氢键基本上是一根直线. DFT 计算同时还表明, N—H 的拉伸振动的矢量方向基本跟键的方向相同,而 C=O 的拉伸振动的矢量跟它的键有大约 20° 的差别(因为红外测定的是离域后的简正模式).这两个振动的夹角可以通过改变激发和探测光的偏振去探测像图 24(b) 那样的非对角线峰的强度来确定.实验测得两者间的夹角大约是 30° .

4.3.2 苯氰/乙腈基团振动能量的传递

振动的激发能在分子内传递,同时也能在分子间传递,例如在苯氰/乙腈的混合溶液中,两种氰基间的振动能够相互传递,传递的结果是产生非对角线峰,如图 25 所示^[71].

图 25 中的非对角线峰的增长体现了振动能量在两种分子间的传递.注意,这些非对角线峰并不是氰基之间能量的传递造成的,而是由于其他频率的振动之间能量的传递在氰基的振动上表现出来.这种传递跟分子间的距离,相互作用力,偶极矩的夹角,溶液里的声子的频率分布和密度都有关系.与 FRET 最大的不同是,分子内和分子间的振动能量传递通常耦合在一起.这给用振动能量传递来测量分子间距离带来很大的不便.但是,从另一方面看,如果我们能把振动能量传递的机理搞清楚,那么它将是一个非常有用的工具——它不需要像 FRET 那样要一个大的可见光生色团标记,它的生色团是自带的.

4.4 应用小结

在运用上面介绍的几个基本应用原理,加上一些技术修饰,如紫外可见激发、快速变温、和频实验,二维红外现在开始被用于研究一些实际的体系,如反应机理^[13-45,72]、蛋白折叠^[73-75]、单分子层^[76,77].

5 展望

经过将近 10 年的研究,二维红外已经展示了一些重要的应用.要达到它的终极目标——成为常规

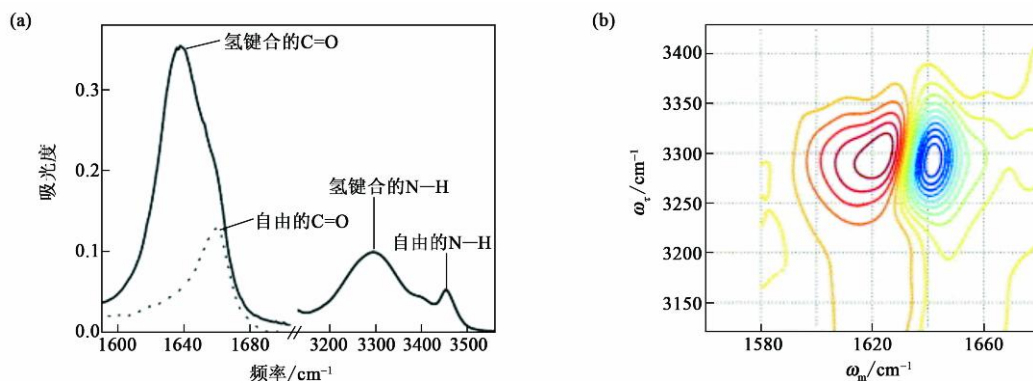


图 24 (a) 是 N,N' -二 $(CH_3CON(CH_3)_2)$ /吡咯的 $C=O$ 和 $H-N$ 键的一维和二维红外图。(b) 是激发 $N-H$ 键后的振动激发转移到 $C=O$ 而得到的非对角线峰

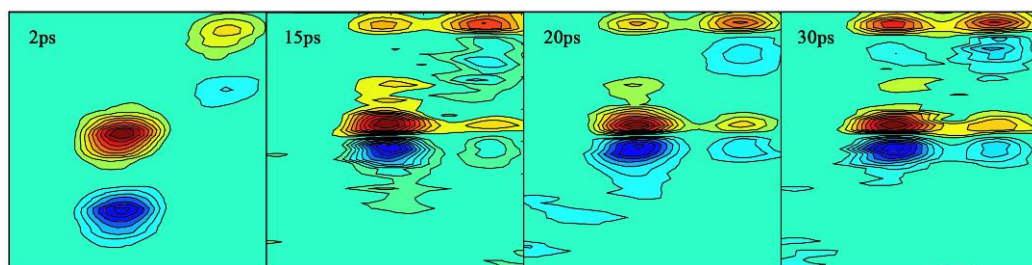


图 25 苯基(低频峰)和乙基(高频峰)间羰基振动能量的传递产生了非对角线峰

的分析快速变化的分子结构与分子相互作用的工具,二维红外的进一步发展还有赖于技术和理论的革新.这里简略介绍一下技术和理论上存在的一些主要问题.技术上的问题有:第一,二维红外所用的点阵检测器的信噪比较低(至少大约需要 1 万到 10 万个光子),升频到可见光用 CCD 检测是一个选择,但升频是非线性过程,会浪费掉大量光子;第二,通常的中红外超快激光频宽只有 $200-300\text{ cm}^{-1}$,这与中红外区域频宽 $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 还有相当的距离.要得到全频的二维红外,我们必须扫频,而这要花大量的时间.理论上的问题有:第一,如何准确地把振动矢量和化学键的关系找出来;第二,如何把分子间和分子内的振动能量传递区分开;第三,如何把分子的结构跟分子的振动能量传递联系起来;第四,如何在数学上行之有效地把二维红外图的相位纠正好.随着研究的深入,相信这些问题会被逐渐解决.

6 结束语

本文简单介绍了二维红外技术的历史、原理、实验设备、应用和存在的问题.这种新技术已经展示了它在测量快速化学变化、分子结构、分子间互相作用的巨大潜力.如何把这种潜力变成实际的应用还需要

很漫长的投入和整个学界的支持.这里要特意说明一点,通常新技术的出现是做技术的人为了实现技术上的可能性而做出来的,而不是为了特意解决一个大问题而发明的.NMR 和 XRD 的发展就是很好的例子.二维红外也是这样的.对新技术的发展一定要有耐心,而不要像 40 多年前激光刚被发明时那样:一些著名的科学家嘲笑它是“一个答案在寻找问题”.

致谢 作者感谢 Rice University 的启动经费的支持和 The Welch Foundation 的 Norman Hackerman - Welch Young Investigator Award.

参考文献

- [1] Noda I. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 8116
- [2] Zheng J. Kwak K. Fayer M D. Acc. of Chem. Res., 2007, 40: 75
- [3] Zheng J. Kwak K. Asbury J B. *et al.* D. Science, 2005, 309: 1338
- [4] Zheng J, Kwac K, Xie J *et al.* Science, 2006, 313: 1951
- [5] Asplund M C, Zanni M T, Hochstrasser R M. Proc. Natl. Acad. Sci., 2000, 97: 8219
- [6] Khalil M, Demirdoven N, Tokmakoff A. Phys. Rev. Lett., 2003, 90: 047401(4)

- [7] Mukherjee P, Kass I, Arkin I *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103: 3528
- [8] Cervetto V, Helbing J, Bredenbeck J *et al.* J. Chem. Phys., 2004, 121: 5935
- [9] Khalil M, Demirdoven N, Tokmakoff A. J. Phys. Chem. A, 2003, 107: 5258
- [10] Maekawa H, Formaggio F, Toniolo C *et al.* Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 6556
- [11] Wang J P. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112: 4790
- [12] Naraharisetty S R G, Kurochkin D V, Rubtsov I V. Chemical Physics Letters, 2007, 437: 262
- [13] Bredenbeck J, Helbing J, Hamm P. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 990
- [14] Baiz C R, Nee M J, McCanne R *et al.* Optics Letters, 2008, 33: 2533
- [15] Kolano C, Helbing J, Kozinski M *et al.* Nature, 2006, 444: 469
- [16] Cahoon J F, Sawyer K R, Schlegel J P *et al.* Science, 2008, 319: 1820
- [17] Barbour L W, Hegadorn M, Asbury J B. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 15884
- [18] Ernst R R, Bodenhausen G, Wokaun A. Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford: Oxford University Press, 1987
- [19] Dougherty T P, Heilweil E J. J. Chem. Phys., 1994, 100: 4006
- [20] Dougherty T P, Grubbs W T, Heilweil E J. J. Phys. Chem., 1994, 98: 9396
- [21] Beckerle J D, Casassa M P, Cavanagh R R *et al.* Chem. Phys., 1992, 160: 487
- [22] Dougherty T P, Heilweil E J. Chem. Phys. Lett., 1994, 227: 19
- [23] Zheng J R, Fayer M D. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 4328
- [24] Guillory W A. Introduction to Molecular Structure and Spectroscopy. Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1977
- [25] Zheng J, Kwak K, Steinel T *et al.* Journal of Chemical Physics, 2005, 123: 164301
- [26] Bouvignies G, Markwick P, Brückweiler R *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 15100
- [27] Nibbering E T J, Fidler H, Pines E. Annu. Rev. Phys. Chem., 2005, 56: 337
- [28] Nibbering E T J, Elsaesser T. Chem. Rev., 2004, 104: 1887
- [29] Jonas D M, Annu. Rev. Phys. Chem., 2003, 54: 425
- [30] Shen Y R, The Principles of Nonlinear Optics. New York: John Wiley and Sons, 1984
- [31] Mukamel S Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1995
- [32] Zheng J. Ultrafast Chemical Exchange Spectroscopy. VDM Verlag, 2008
- [33] Heilweil E J, Cavanagh R R, Stephenson J C. Chem. Phys. Lett., 1987, 134: 181
- [34] Hamm P, Lim M, Degradó W F *et al.* J. Chem. Phys., 2000, 112: 1907
- [35] Hamm P, Helbing J, Bredenbeck J. Annu. Rev. Phys. Chem., 2008, 59: 291
- [36] Asbury J B, Steinel T, Fayer M D. J. Luminescence, 2004, 107: 271
- [37] Hybl J D, Ferro A A, Jonas D M J. Chem. Phys., 2001, 115: 6606
- [38] DeFlores L P, Nicodemus R A, Tokmakoff A. Optics Letters, 2007, 32: 2966
- [39] Xiong W, Zanni M T. Optics Letters, 2008, 33: 1371
- [40] Shim S H, Strassfeld D B, Ling Y L *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104: 14197
- [41] Shim S H, Strassfeld D B, Zanni M T. Optics Express, 2006, 14: 13120
- [42] Shim S H, Strassfeld D B, Fulmer E C *et al.* Optics Letters, 2006, 31: 838
- [43] Levine I N. Physical Chemistry. New York: McGraw-Hill Book Company, 1978
- [44] Atkins P W. Physical Chemistry. 5th ed. New York: W. H. Freeman, 1994
- [45] Brooks C L, Karplus M, Pettitt B M. Advances in Physical Chemistry. Vol. LXXI. New York: Wiley & Sons, 1988
- [46] Zheng J, Fayer M D J. Phys. Chem. B, 2008, 112: 10221
- [47] Pitzer R M. Acc. Chem. Res., 1983, 16: 207
- [48] Kistiakowsky G B, Lacher J R, Stitt F. J. Chem. Phys., 1938, 6: 407
- [49] Pophristic V, Goodman L. Nature, 2001, 411: 565
- [50] Knee J L, Khundkar L R, Zewail A H. J. Chem. Phys., 1987, 87: 115
- [51] Lienau C, Williamson J C, Zewail A H. Chem. Phys. Lett., 1993, 213: 289
- [52] Kim Y S, Hochstrasser R M. Proc. Natl. Acad. Sci., 2005, 102: 11185
- [53] Ishikawa H, Kwak K, Chung J K *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105: 8619
- [54] Li T S, Quillin M L, Phillips G N *et al.* Biochemistry, 1994, 33: 1433
- [55] Mukherjee P, Kass I, Arkin I T *et al.* Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 24740
- [56] Asbury J B, Steinel T, Stromberg C *et al.* J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 1107
- [57] Corcelli S, Lawrence C P, Asbury J B *et al.* J. Chem. Phys., 2004, 121: 8897
- [58] Loparo J J, Roberts S T, Tokmakoff A. Journal of Chemical Physics, 2006, 125: 13
- [59] Loparo J J, Roberts S T, Tokmakoff A. Journal of Chemical Physics, 2006, 125: 12

- [60] Roberts S T, Loparo J J, Tokmakoff A. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 125: 8
- [61] Finkelstein I J, Ishikawa H, Kim S *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104: 2637.
- [62] Wang J P, Chen J X, Hochstrasser R M. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 7545
- [63] Woutersen S, Mu Y, Stock G *et al.* *Chemical Physics*, 2001, 266: 137
- [64] Zanni M T, Hochstrasser R M. *Current Opinion in Structural Biology*, 2001, 11: 516
- [65] Kumar K, Sinks L E, Wang J P *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2006, 432: 122
- [66] Beckerle J D, Casassa M P, Cavanagh R R *et al.* *Chemical Physics*, 1992, 160: 487
- [67] Khalil M, Demirdoven N, Tokmakoff A. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 362
- [68] Bodis P, Timmer R, Yeremenko S *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 6798
- [69] Fang C, Bauman J D, Das K *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105: 1472
- [70] Rubtsov I V, Kumar K, Hochstrasser R M. *Chemical Physics Letters*, 2005, 402: 439
- [71] Bian H T, Zhao W, Zheng J R. *J. Chem. Phys.*, 2009, 131: 124501
- [72] Cervetto V, Hamm P, Helbing J. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 8398
- [73] Chung H S, Ganim Z, Jones K C *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104: 14237
- [74] Chung H S, Khalil M, Smith A W *et al.* *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78: 10
- [75] Chung H S, Ganim Z, Smith A W *et al.* *Transient 2D IR spectroscopy of ubiquitin unfolding dynamics*. 2007
- [76] Bredenbeck J, Ghosh A, Smits M *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 2152
- [77] Ghosh A, Smits M, Bredenbeck J *et al.* *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79: 9

·物理新闻和动态·

物理学家们关注疫苗的接种

在全球各种疾病发生传染的时期,如果无限制地使用疫苗,当然可以使一种疾病得到根治.但当疫苗的生产成本昂贵、疫苗不易贮存和保存寿命很短时,就会造成疫苗短缺而使疾病发生传播,有时还可以造成疾病快速地变异.在这种有限疫苗的情况下,人们是不可能全面地处理疾病的,只可能有一小部分人能得到预防保护,而其他人们将会受到伤害.因此美国 Michigan 州立大学的 M. Khasin 和 M. Dykmen 教授以及以色列 Hebrew 大学的 B. Meerson 博士对“在有限疫苗情况下,如何能最大限度地控制疾病传播”这个课题进行了研究.他们的主导思想是如何能加快疾病的自然衰减,即疾病可以自发地消亡.这种想法虽然不太有把握,但并非不可能.这种过程可以发生在特定的环境下,例如在一个学校内,部分患有传染疾病的学生恰好坐在教室的某一角落,而那里的通风条件非常好,这时疾病就不会传染给健康的学生.

在疾病的传染期,通常的情况是得病的人数与康复的人数在进行竞争,这两种人数之比在达到动态平衡之前会发生振荡. M. Dykmen 教授的研究组发现,如果选择合适的时间进行疫苗接种,将会使消灭疾病的概率大大增加,甚至于只要用少量的疫苗即可.这里的关键是要选择得病者人数与康复者人数非常接近的时机进行疫苗接种,这时会使健康人被传染的机率达到最小.当被传染者的人数远大于康复者人数时,没有接种疫苗的健康人被疾病传染的机率最大.这个研究表明,对有限的疫苗进行接种需要进行科学的管理.研究表明,当得病者与康复者这个系统达到动态平衡时,即达到系统的共振区域时加上疫苗接种这个脉冲会达到显著的效果.

这个计算的数学模型是将所有的人都看成是一群处于势阱中的粒子,热涨落是一个很重要的参量,它可以为粒子提供从势阱中逸出的能量.总粒子数中接种疫苗者的数量是很小的,但他们的存在实际上是降低了势阱的高度.从量子力学的角度来看,这个势阱高度的降低虽然很小,但却增加了粒子逃逸的概率,其中很重要的一点是要使势阱高度的升降频率与粒子的振荡频率发生共振.将选定疫苗接种时间应用在实际问题中进行模拟后发现,只要在总人群中对少量个体进行疫苗接种就能在 3—5 个月内控制疾病的传染.若对疫苗接种的时机选得不合适,则可能使疾病的治疗带来困难.有些传染疾病是随着季节发生变化的,例如感冒,这时疫苗接种的管理是与疾病发生的频率和相位间有着很大的关系.反之,对于没有季节特性的传染疾病,它的发病相位与疫苗接种时间之间的相关性就很小.

M. Dykmen 教授认为,他们关于疫苗接种时机的研究只是一个初步的工作,还需要在频率共振这个概念上继续进行一系列的统计工作,以便发现在学校和军营这种人群集中的地方传染病的演化和疫苗接种间的相关性和共振特点.

(云中客 摘自 Physicsworld.com, 12 January 2010)