



实 验 教 学

超快时间分辨多元瞬态光栅光谱实验

蒋礼林

(贺州学院 理学院,广西 贺州 542899)

摘 要:简述了超快时间分辨多元瞬态光栅光谱的实验原理、装置和光路图,观测了多元瞬态光栅在 Rhodamine 6G (Rh6G⁺)/N,N-diethylaniline(DEA)体系中的超快光致电子转移的物理过程. 实验结果表明:使用超快时间分辨多元瞬态光栅光谱技术在 440 nm 处得到的 DEA⁺ 动力学很好地描述了从 DEA⁺ 到 Rh6G⁺ 的前向电子转移.

关键词:多元瞬态光栅;超快光致电子转移;前向电子转移

中图分类号:O433.4 文献标识码:A 文章编号:1005-4642(2015)04-0001-06

1 引 言

随着超快激光技术的日新发展,瞬态光栅(Transient grating, TG)光谱技术已被广泛应用于研究物理和化学过程,例如电子能量输运^[1]、液体的扩散动力学^[2]、光学克尔效应^[3]、激发态动力学^[4]、转动扩散动力学^[5]、光催化过程和光致电子转移^[6-9]. 在 TG 实验中,样品被 2 束空间交叉同时入射的激光脉冲激发,同时产生干涉图样. 光场与样品之间的相互作用将导致在光束交叉区域内样品的空间调制复折射率. 通过以布拉格角入射的第 3 束延时激光脉冲测量 TG 的振幅. 衍射光的强度取决于复折射率光栅的调制振幅,即取决于样品吸光度和折射率的变化. 因此, TG 光谱能被用于取代更为传统的瞬态吸收(Transient absorption, TA)光谱. 这归因于 TG 光谱信号无背底,且在技术上, TG 比 TA 灵敏,对泵浦光的强度要求较少. 然而,由于在 TG 实验中光栅探测由探测激光脉冲完成,衍射光光谱的范围取决于探测激光脉冲的光谱范围,因而 TG 的信号光谱范围很小(如用飞秒激光作为探测光时,衍射信号光谱范围约为 10~20 nm), TG 探测光谱范围小是 TG 相对于 TA 的最大缺点. 尽管 TG 已被成功地用于研究光致反应过程和热量弛豫过程动力学,但是为了获得样品在不同波长范围内的光谱信息,急需开发实现宽光谱范围探测的 TG 光

谱;即多元瞬态光栅(Multiplex transient grating, MTG)光谱^[6,10],它是在 TG 基础上用超连续白光(White light continuum, WLC)代替第 3 束光作为探测光,从而获得宽光谱范围的信号光谱. 最近, MTG 已被广泛应用于研究发生在反应和非反应体系势能面上的动力学^[8-9],即超快分子内或分子间的物理和化学过程;另外,它还能监测发生在激发态或基态势能面上分子振动模式的演化过程^[11]. 这为人们认识发生在超快时间尺度内的物质运动和变化过程提供了一种新的光谱手段^[12].

本文主要基于飞秒时间分辨多元瞬态光栅光谱实验,简述 MTG 实验的原理、装置和光路图,重点阐述它在研究光致电子转移过程中的应用.

2 MTG 光谱实验

2.1 原理简介

飞秒时间分辨多元瞬态光栅(MTG)光谱技术是常见的一种超快时间分辨测量手段,可以用来探测不同能态粒子布居数随时间的变化. Vauthey 研究组采用 MTG 光谱技术对电子给体/电子受体复合物体系进行了广泛深入的研究^[6,10,13-15],并且对 MTG 光谱的理论和实验技术特点进行了详细的讨论. 根据 Kogelnik 耦合波理论可知, MTG 强度(即衍射光强度)与光致光学参量变化之间的关系可表示为^[13]

收稿日期:2014-12-06;修改日期:2015-01-28

基金项目:广西自然科学基金(No. 2014GXNSFAA118019);广西教育厅科研重点基金(No. ZD2014127);贺州学院博士科研启动基金(No. HZUBS201401);2014 年广西教师教育研究专项课题(No. 2014JS015)

作者简介:蒋礼林(1978-),男,广西桂林人,贺州学院理学院副研究员,博士,从事光致电子转移的超快相干光谱研究.

$$I_{\text{MTG}} = c_1 \Delta n^2 + c_2 \Delta A^2 = c_1 (\Delta n_r + \Delta n_{nr})^2 + c_2 \Delta A^2, \quad (1)$$

其中, C_1 和 C_2 都是常量, Δn 和 ΔA 分别表示光致折射率变化和光致吸光度变化. ΔA 正比于光致电子转移(Photoinduced electron transfer, PI-ET)过程中瞬态物种的浓度. PIET 有 3 种情形: 光致分子内电子转移(Photoinduced intramolecular electron transfer)、光致分子间电子转移(Photoinduced intermolecular electron transfer, PIIMET)和光致界面电子转移(Photoinduced interface electron transfer), 本文仅考虑 PIIMET 情况. Δn 包括 2 种贡献: 即 Δn_r 表示正比于瞬态物种粒子数变化的共振项, 通过 Kramers-Kronig 变换关系可与 ΔA 等同; Δn_{nr} 表示光学 Kerr 效应导致的非共振项, 光学 Kerr 效应主要源自溶剂的电子响应, 当且仅当泵浦脉冲与探测脉冲重叠时才能存在. 总之, MTG 强度正比于光致折射率变化和光致吸光度变化的平方, 即 MTG 光谱对应于瞬态吸收光谱和色散光谱的平方和. MTG 光谱技术的主要优势是对粒子数变化的高灵敏性(即平方关系); 由于满足相位匹配条件的衍射信号光与泵浦光和探测光不共线, 所以可实现信号的无背景探测, 降低了对超快激光系统稳定性、光信号

探测系统探测灵敏度等条件的要求^[8-9,11]. 因此, MTG 光谱技术相对于传统的 TA 光谱技术具有无可比拟的优越性, 它用较弱的激发强度就能实现探测低消光系数的瞬态物种.

2.2 MTG 实验光路图

图 1 所示为飞秒时间分辨 MTG 光谱光路示意图. BS_1 与 BS_2 为分束片, $M_1 \sim M_5$ 为反射镜, $L_1 \sim L_5$ 为透镜, $ODL_1 \sim ODL_3$ 为光学延迟线, BS 为光束转折器. 飞秒激光器输出单脉冲的脉宽 110 fs, 能量 680 μJ , 中心波长 800 nm, 脉冲重复频率 1 kHz. 激光脉冲出射后经过 BS_1 分束片(9:1)分成 2 束, 其中能量较小的一束脉冲经过透镜聚焦到 Al_2O_3 晶体上产生相干、超短、宽带连续白光 WLC, 它作为 MTG 光谱技术的探测光(k_p), 其波长范围在 420~750 nm(如图 2 所示). 另外一束光脉冲注入到光学参量放大器(Optical parameters amplifier, OPA)中, 输出波长可调的泵浦光脉冲. 输出的激光脉冲经分束片 BS_2 (1:1)分成 2 束光, 作为泵浦脉冲 k_{p1} 和 k_{p2} . 这 3 束光采用直角三角形的 BOX 构型方式排布并用 30 cm 焦距的透镜会聚到样品上, 光束夹角小于 5° . 这样非线性衍射信号的无背底探测技术就可通过前向 BOX 构型实现. 在相位匹配方向 $k_s =$

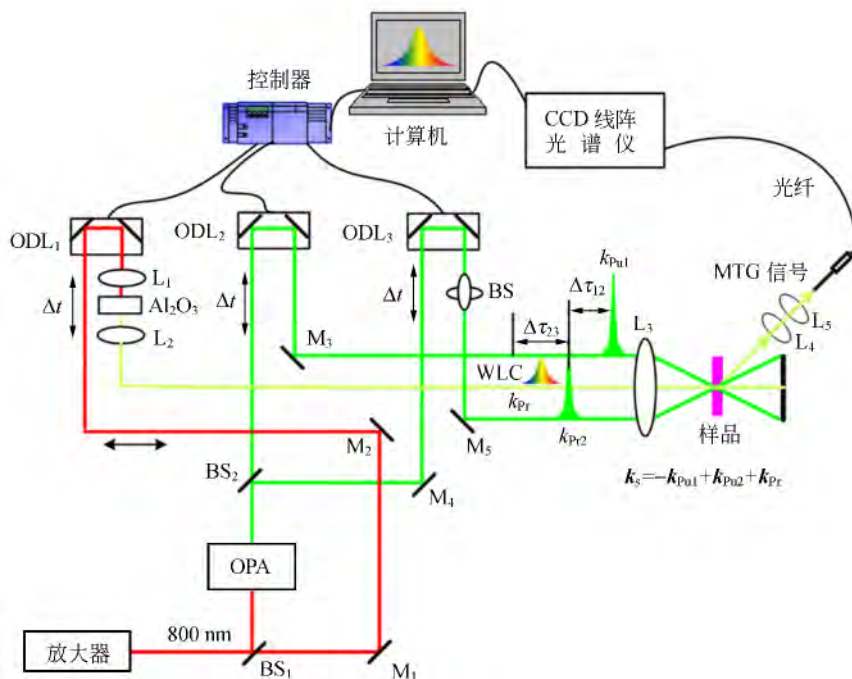


图 1 多元瞬态光栅光谱技术的光路图

$-k_{Pu1} + k_{Pu2} + k_{Pr}$ 就可获得 MTG 衍射信号, 它经过 L_4 和 L_5 的透镜组合进行收集, 再经石英光纤汇聚到光谱仪内再经过光栅色散, 分布在增强型的电荷耦合装置 (Andor) 上. 在 MTG 光谱实验中, 测量了电子给体 DEA 溶剂的 Kerr 效应, 以用于校准 MTG 光谱的时间零点^[16] (如图 3).

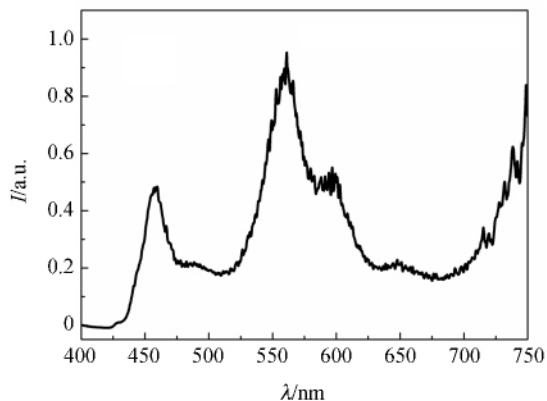


图 2 由 Al_2O_3 晶体产生的 UV-vis 区域的 WLC 光谱

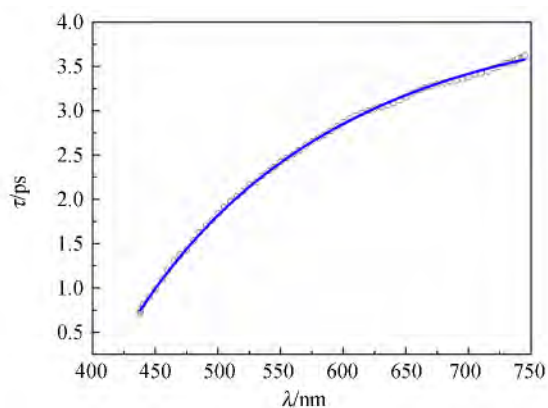


图 3 MTG 和 TA 时间分辨光谱实验中色散校准时所用 WLC 的色散曲线 (实线)

2.3 MTG 在测量光致电子转移过程中的应用

本文使用的 Rhodamine 6G ($Rh6G^+$) 和 (N, N-diethylaniline, DEA) 均从 Sigma-Aldrich 化学药品公司购买, 并以电子给体溶剂 DEA 和电子受体 $Rh6G^+$ 组成的 $Rh6G^+/DEA$ 体系为研究对象, 简述 MTG 实现观测该体系超快 PIIMET 反应动力学的实验方法和其固有的物理过程.

根据 $Rh6G^+/DEA$ 体系的吸收光谱 [使用 UV-vis 分光光度计 (720PC, 上海) 测量], 在本文的 MTG 光谱实验中选择 550 nm 为激发光, 探测光为 WLC, 该实验光路如图 1 所示. MTG 衍射

信号出现在满足相位匹配条件 $k_s = -k_{Pu1} + k_{Pu2} + k_{Pr}$ 的方向上, 如图 4~5 所示.

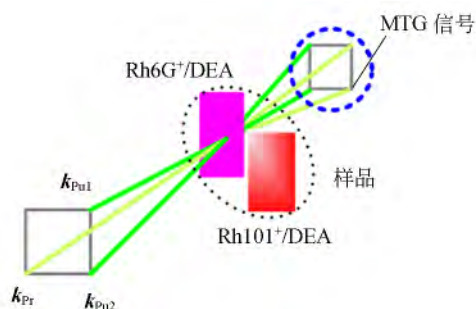


图 4 MTG 光谱实验的脉冲构型

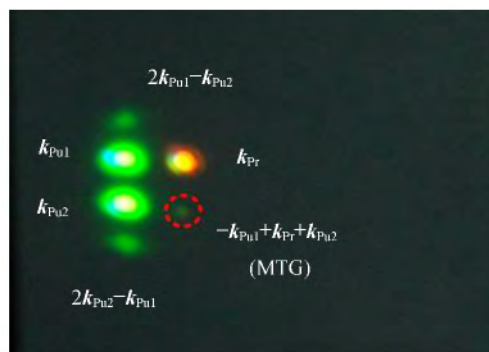


图 5 MTG 衍射信号的真实照片

为了对 MTG 光谱实验中动力学过程的相关数据进行处理与分析, 阐明体系激发态弛豫的物理机制, 采用多 e 指数函数拟合动力学过程:

$$I(t) = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i} * G(t), \quad (2)$$

其中 $G(t)$, $*$, τ_i 和 A_i 分别代表系统响应函数、卷积积分算符、第 i 个弛豫成分以及第 i 个弛豫成分所占的百分比. 另外,

$$G(t) = G_0 + B \frac{e^{-4 \ln(2)(t-t_0)^2/\Delta^2}}{\Delta \sqrt{\pi/(4 \ln 2)}}$$

其中, Δ , τ_0 和 B 分别表示为激光脉冲的半高全宽、时间零点和振幅.

根据 Kogelnik 耦合波理论可知, MTG 强度 (即衍射光强度) 与光致光学变化之间的关系可表示为^[6, 13, 15]:

$$I_{MTG} \propto \Delta A^2 + \Delta n^2 = \Delta A^2 + (\Delta n_r + \Delta n_{nr})^2, \quad (3)$$

其中, Δn 和 ΔA 分别表示光致折射率变化和光致吸光度变化. ΔA 正比于 PIIMET 过程中瞬态物种的浓度. 而 Δn 包括 2 种贡献: 即 Δn_r 表示正比于瞬态物种粒子数变化的共振项, 它通过 Kramers-Kronig 变换关系可与 ΔA 等同; 非共振项 Δn_{nr} 表示溶剂的光学 Kerr 效应^[17].

图 6~7 所示为 $\text{Rh6G}^+/\text{DEA}$ 体系的 MTG 光谱及其强度平方根的时间演化. 所选择的探测波长分别为: 440 nm, 545 nm 和 600 nm; 且它们分别位于: DEA^+ 阳离子吸收区、 Rh6G^+ 活性阳离子基态漂白 (Ground state recovery, GSR) 和受激发射 (Stimulated emission, SE). 在这些波长处测得的动力学能够提供有关 $\text{Rh6G}^+/\text{DEA}$ 体系前向电子转移 (Forward electron transfer, FET)、逆向电子转移 (Back electron transfer, BET) 和分子内振动弛豫 (Intermolecular vibrational relaxation, IVR) 过程的重要信息. 该体系激发态粒子数动力学的显著特征为超快的非 e 指数衰减, 不同波长处动力学过程的最佳拟合参量如表 1 所示, 最终, 粒子数衰减到零. 这表明 $\text{Rh6G}^+/\text{DEA}^+$ 成双粒子对 (由 DEA 导致 Rh6G^{+*} 的 PIIMET 淬灭时形成的) 的失活经历了 BET 过程^[13,18], 而不是经历分离成自由离子过程, 这是因为在 10^{-9} ns 时间尺度内由于各向同性复合, 自由离子衰减为非零常量^[6,13]. 440 nm 处的动力学位于 DEA^+ 阳离子的吸收区^[19], 因此该动力学演化可用于监测 DEA^+ 活性阳离子的形成, 从而获得 FET 动力学的相关信息^[20-22]. 从 440 nm 处的动力学曲线能得到 3 个主要成分, 即时间常量 $\tau_1 = 320$ fs (上升成分)、 $\tau_2 = 1.1$ ps (33.6%) 和 $\tau_3 = 22.8$ ps (66.4%) (衰减成分). 超快寿命 (上升成分) τ_1 归因于从 DEA 到 Rh6G^{+*} 的超快 PIIMET, 并导致了 Rh6G^{+*} 激发态粒子数的淬灭. 这一过程也可以由 Rh6G^{+*} 的 SE 动力学过程证明 (即处于 550~630 nm 区域内的时间分辨 MTG 光谱); 600 nm 处 SE 的衰减动力学也有 3 个成分, 即 $\tau_1 = 230$ fs (48.7%)、 $\tau_2 = 2.6$ ps (24.2%) 和 $\tau_3 = 25.6$ ps (27.1%). 超快衰减成分 τ_1 归因于 DEA 到 Rh6G^{+*} 的 FET, 它与先前提到的 DEA^+ 粒子数的增长时间常量 (320 fs) 相符合.

表 1 对 $\text{Rh6G}^+/\text{DEA}$ 体系 MTG 强度的平方根的时间演化分析所得的最佳拟合时间常量 (τ) 及其振幅

λ/nm	τ_1/fs	τ_2/ps	τ_3/ps
440	320 (-Amp)	1.1 (33.6%)	22.8 (66.4%)
545	350 (42.9%)	6.9 (41.4%)	29.8 (15.7%)
600	230 (48.7%)	2.6 (24.2%)	25.6 (27.1%)

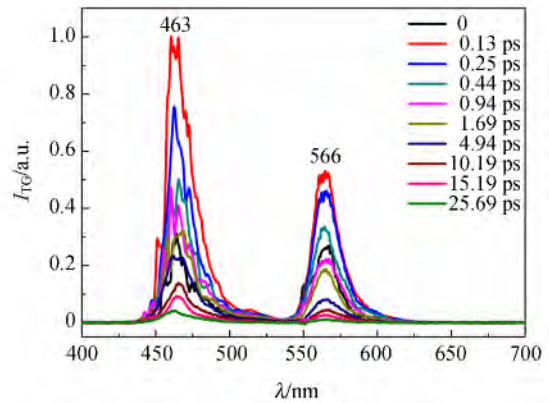


图 6 在不同延时处 $\text{Rh6G}^+/\text{DEA}$ 体系的 MTG 光谱

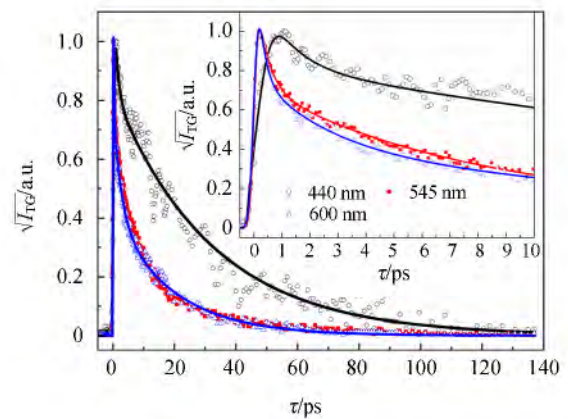


图 7 在不同波长处 MTG 强度的平方根随延时的演化

总之, 超快光致 FET, BET 和 IVR 发生的时间尺度分别为 $\tau_{\text{FET}} = 230 \sim 320$ fs, $\tau_{\text{BET}} = 29.8$ ps 和 $\tau_{\text{IVR}} = 1.1 \sim 6.9$ ps. 这 3 个时间常量符合先前报道的时间常量^[20]. 虽然 DEA^+ 的光致吸光度非常小而且很难用 TA 光谱技术探测, 但是通过 MTG 光谱技术在 440 nm 处测得的 DEA^+ 动力学已很好地描述了从 DEA^+ 到 Rh6G^{+*} 的 FET.

3 结束语

介绍了飞秒时间分辨 MTG 光谱技术的实验原理、装置和光路图, 并用该光谱技术研究了 Rh6G^+ 在反应溶剂 DEA 中的 PIIMET 反应动力学过程, 论证了它是人们认识发生在超快时间尺度内的物理和化学过程的一种光谱手段. 因此, 通过对飞秒时间分辨 MTG 光谱技术的认识和应用, 为从事光谱研究的工作人员提供参考.

参考文献:

- [1] Salcedo J R, Siegman A E, Dlott D D, et al. Dynamics of energy transport in molecular crystals: The picosecond transient-grating method [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1978,41(2):131-134.
- [2] Terazima M. Measurement of translational diffusion of a photochemically stable molecular by the transient grating method. Hematoporphyrin in acetone [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 218(5/6):574-578.
- [3] Deeg F W, Stankus J J, Greenfield S R, et al. Anisotropic reorientational relaxation of biphenyl: Transient grating optical Kerr effect measurements [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989,90(12):6893-6902.
- [4] Vauthey E. Isomerisation dynamics of a thiacyanine dye in different electronic states and in different classes of solvents [J]. *Chem. Phys.*, 1995, 196(3):569-582.
- [5] Moog R S, Ediger M D, Boxer S G, et al. Viscosity dependence of the rotational reorientation of rhodamine B in mono- and polyalcohols. Picosecond transient grating experiments [J]. *J. Phys. Chem.*, 1982,86(24):4694-4700.
- [6] Högemann C, Pauchard M, Vauthey E. Picosecond transient grating spectroscopy: The nature of the diffracted spectrum [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, 67(10):3449-3453.
- [7] Vauthey E, Henseler A. Energetics of exciplex formation using picosecond transient thermal phase grating spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(1):170-175.
- [8] Jiang L L, Liu W L, Song Y F, et al. Photoinduced intermolecular electron transfer and non-resonance Raman characteristics of Rhodamine 101/N, N-diethylaniline [J]. *Chem. Phys.*, 2014,429:12-19.
- [9] Jiang L L, Liu W L, Song Y F, et al. Photoinduced electron transfer of Rhodamine 6G/N, N-diethylaniline revealed by multiplex transient grating and transient absorption spectroscopies [J]. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics*, 2014, 116(2):271-277.
- [10] Pagès S, Lang B, Vauthey E. Ultrafast spectroscopic investigation of the charge recombination dynamics of ion pairs formed upon highly exergonic bimolecular electron-transfer quenching: Looking for the normal region [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004,108(4):549-555.
- [11] Wang Y H, Peng Y J, Mo Y Q, et al. Analysis on the mechanism of photoluminescence quenching in-conjugated polymers in photo-oxidation process with broadband transient grating [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008,93(23):231902.
- [12] 翁羽翔, 陈海龙, 等. 超快激光光谱原理与技术基础[M]. 北京:化学工业出版社,2013:94-95.
- [13] Vauthey E. Direct measurements of the charge-recombination dynamics of geminate ion pairs formed upon electron-transfer quenching at high donor concentration [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2001,105(2):340-348.
- [14] Nicolet O, Banerji N, Pagès S, et al. Effect of the excitation wavelength on the ultrafast charge recombination dynamics of donor-acceptor complexes in polar solvents [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109(37):8236-8245.
- [15] Morandeira A, Fürstenberg A, Vauthey E. Fluorescence quenching in electron-donating solvents. 2. Solvent dependence and product dynamics [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004,108(40):8190-8200.
- [16] Liu W L, Zheng Z R, Zhang J P, et al. White-light continuum probed femtosecond time-resolved absorption spectroscopic measurement of b-carotene under high pressure [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2012,532:47-51.
- [17] Fourkas J T, Trebino R, Fayer M D. The grating decomposition method: A new approach for understanding polarization-selective transient grating experiments. I. Theory [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992,97(1):69-77.
- [18] Mohammed O F, Adamczyk K, Banerji N, et al. Direct femtosecond observation of tight and loose ion pairs upon photoinduced bimolecular electron transfer [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008,47(47):9044-9048.
- [19] Devadoss C, Fasenden R W. Picosecond and nanosecond studies of the photoreduction of benzophenone by N, N-diethylaniline and triethylamine [J]. *J. Phys. Chem.*, 1991,95:7253-7260.
- [20] Xu Q H, Scholes G D, Yang M, et al. Probing solvation and reaction coordinates of ultrafast photoinduced electron-transfer reactions using nonlinear spectroscopies: Rhodamine 6G in electron-donating solvents [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103(49):10348-10358.

- [21] Saik V O, Goun A A, Fayer M D. Photoinduced electron transfer and geminate recombination for photoexcited acceptors in a pure donor solvent [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004,12(20):9601-9611.
- [22] Huber R, Moser J E, Grätzel M, et al. Real-time observation of photoinduced adiabatic electron transfer in strongly coupled dye/semiconductor colloidal systems with a 6 fs time constant [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002,106(25):6494-6499.

Ultrafast time-resolved multiplex transient grating spectroscopy experiment

JIANG Li-lin

(School of Science, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

Abstract: The experimental theory, device and optical setup of ultrafast time-resolved multiplex transient grating (MTG) spectroscopy were introduced. The physical process of photoinduced intermolecular electron transfer in the rhodamine 6G (Rh6G⁺)/N, N-diethylaniline (DEA) system was observed. The result indicated that the DEA⁺ dynamics obtained from MTG in 440 nm described the forward electron transfer from DEA⁺ to Rh6G⁺.

Key words: multiplex transient grating; photoinduced intermolecular electron transfer; forward electron transfer

[责任编辑:任德香]

欢迎订阅 欢迎投稿

《物理实验》创刊于1980年,是教育部主管、东北师范大学主办的学术期刊,是教育部高等学校物理学类专业教学指导委员会的会刊。

《物理实验》主要刊载物理实验成果,交流物理实验教学改革的 new 思想、新方法、新动态。开设的栏目有:实验教学,实验与应用,数据处理与误差分析,仪器设计与使用,实验教学研究,基础教育研究,实验技术与技巧,集锦,问题讨论,国外实验教学介绍,学生园地等。适合于物理实验工作者,大、中学校的物理教师,理工科的本科生、研究生及教学仪器研制人员阅读。

《物理实验》愿为广大作者提供交流信息的窗口,展示成果的园地,为广大读者提供丰富的精神食粮,为广大仪器生产厂家提供展示成果的舞台。

《物理实验》杂志为月刊,全国各地邮局均可订阅,邮发代号为12-44。若错过邮局订阅时间,可直接与编辑部联系。

《物理实验》编辑部