

凝聚相分子振动量子拍的 20 fs 时间分辨光谱实时观测

王云鹏, 王专, 翁羽翔*

中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室和中国科学院软物质物理重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: yxweng@iphy.ac.cn

2012-04-09 收稿, 2012-06-24 接受

国家杰出青年科学基金(20925313)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-YW-W25)资助

摘要 冲击相干振动光谱是以脉冲宽度比分子振动周期短的飞秒激光作为激发光源的一种光谱学实验方法, 通常是以泵浦-探测实验装置为基础, 可以实时观测与电子基态或激发态相耦合的分子振动动力学过程. 中国科学院物理研究所小于 20 fs, 550~700 nm 光谱范围内可调谐的非共线光参量放大器为光源, 建立了一套冲击相干振动光谱学实验装置, 并以染料分子 Oxazine 720 的甲醇溶液为样品进行了实验测试. 实验中样品被泵浦光脉冲激发后在电子基态形成振动波包, 并观测到振动波包在电子势能曲面上运动所形成的振动量子拍信号. 经分析有两个分子振动模式被激发, 其振动频率分别为 592 与 678 cm^{-1} , 所对应的振动周期分别为 56.3 与 49.2 fs.

关键词

振动波包

量子拍

冲击相干振动光谱

波函数线性叠加是量子力学的基本原理之一. 态叠加原理的一个重要结论是波包概念的提出, 即如果对微观谐振子系统所有的量子本征态进行线性叠加, 就能得到具备经典粒子性质的波包. 然而波包的实验验证要等到飞秒激光出现之后, 因为要实现多个相干态的叠加, 要求激发光的频谱宽度必须覆盖数个相干态的能级. 由于激光频谱的宽度受不确定性原理的限制($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$), 只有超短脉冲激光才有可能实现相干态的激发.

国际上早在二十多年前就由加州理工大学 Zewail 教授领导的研究组^[1]在气相分子中实现了相干激发和波包的探测. 在液相中由于分子的热运动导致的退相干

效应, 电子激发态的相干效应测量难度要大的多. 目前国际上观测电子激发态的相干效应大致有两种方法, 一种是飞秒时间分辨二维可见光谱(基于光子回波技术)(1 fs = 1×10^{-15} s), 另外一种超短脉冲泵浦-探测. 前一种方法主要用于测量电子态的相干行为^[2-4]; 后者在激光脉冲宽度短于分子振动周期的情况下, 可用于测量电子态上分子振动的相干行为^[5-9]. 另外在二维电子光谱出现之前, 也有研究报道利用各向异性泵浦-探测实验方法观测到激子态之间的相干行为^[10]. 本文应用第二种方法在凝聚相分子中获得了清晰的振动量子拍信号, 依据笔者所识, 该结果在国内尚属首例.

在泵浦-探测技术测量实验中,

一束较强的泵浦光脉冲将样品分子激发至激发态, 当探测光脉冲经过样品时, 通过测量激发光诱导的分子光吸收或者受激辐射变化即可记录分子受激以后的动力学过程. 当泵浦脉冲的宽度小于分子振动周期即对应的光频谱宽度大于分子振动频率时, 泵浦光脉冲作用至样品上可以同时激发两个或更多的分子振动态, 这些振动态之间的相干叠加形成波包(wave packet), 波包在势能曲面(potential energy surface)内的运动将改变电子能级之间的跃迁谱(transition spectrum), 因此可以用一束弱的激光探测时间分辨的吸收率变化(absorbance difference)来反映波包动力学, 在单波长动力学曲线上表现为吸收率变化随

泵浦-探测延迟时间振荡, 这种振荡信号即为量子拍(quantum beat). 上述实验方法通常被称为冲击相干振动光谱学(impulsive coherent vibrational spectroscopy)^[11,12]. 一般来说, 分子激发态的量子拍通过光吸收过程产生, 对应共振激发(resonant excitation)模式, 而分子基态的量子拍通过受激拉曼过程产生, 共振激发或非共振激发(non-resonant excitation)模式均可实现. 量子拍的频率为相邻两个振动态之间的能量差, 即分子振动的频率. 通过将泵浦-探测之间的时间延迟控制至远小于分子振动周期, 即可实现分子振动与电子跃迁之间耦合的实时观测.

本文所用的时间分辨光谱系统中的飞秒激光光源为一台自行研制的 20 fs 非共线光参量放大器(noncollinear optical parametric amplifier, NOPA), 其泵浦源为掺钛蓝宝石飞秒激光脉冲放大器(光谱物理, Hurricane, 800 nm, 150 fs, 1 kHz, 700 mW, 二分之一输出作为泵浦). NOPA 光路如图 1 所示, 800 nm 的飞秒脉冲经石英光楔分为两束, 其中透射一束(~95%)经过 BBO(β 相偏硼酸钡(β -BaB₂O₄), 1 mm 厚, 29.2°切割角)倍频产生 400 nm 中心波长的飞秒脉冲作为 NOPA 的泵浦光, 而反射一束(~5%)聚焦至 2 mm 厚的蓝宝石片产生超连续白光^[13], 作为参量放大过程信号光的种子光. 泵浦光与信号光以晶体外非共线角 6.4°入射至 BBO, 通过调整 BBO 的角度使信号光经参量过程被放大. 非共线参量放大的增益带宽很宽^[14~16]. 然而本实验装置中, 超连续白光脉宽比泵浦光要宽, 即超连续白光中仅有部分谱带可被

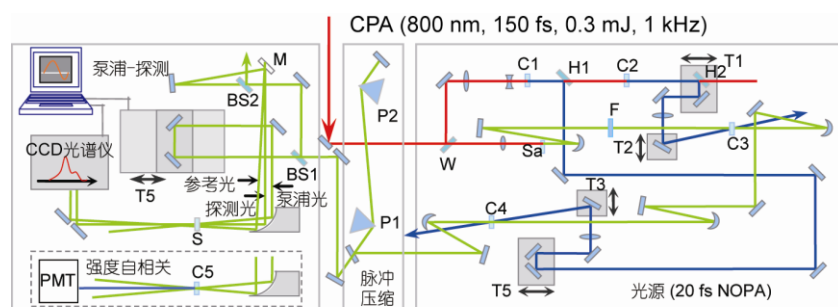


图 1 20 fs 时间分辨光谱装置图

由三部分组成: (1) 光源为 20 fs NOPA, (2) 脉冲压缩部分, (3) 泵浦-探测实验装置部分. C1, C2 为倍频 BBO; C3, C4 为参量放大 BBO; C5 为和频 BBO; H1, H2 为反射镜(反射 400 nm, 透射 800 nm); W 为石英光楔; Sa 为蓝宝石片; F 为滤光片; P1, P2 为石英棱镜; BS1, BS2 为分束镜(R:T=50:50, 450~850 nm, 0.5 mm 厚); T1, T2, T3, T4 为手动平移台, T5 为电控平移台; S 为实验样品; M 在强度自相关测量时为银镜, 在泵浦-探测实验时为石英光楔; 未标出的镜片分别为反射镜、凹面反射镜、透镜等

放大, 因此在不改变 BBO 角度的情况下, 仅改变泵浦光与信号种子光之间的时间延迟, 可实现 NOPA 在 550~700 nm 范围内调谐. 随后利用一对熔石英材料棱镜对信号光进行色散补偿, 可在调谐范围内获得小于 20 fs 的超短脉冲. 作为示例, 中心波长为 620 nm 的激光光谱与利用强度自相关方法测量脉宽的结果如图 2 所示. NOPA 采用两级参量放大过程, 两级泵浦光平均功率分别为 25 与 80 mW, 二级放大信号光平均功率随中心波长在 5~10 mW 范围内

变化.

泵浦-探测实验装置如图 1 所示, 通过一个宽带分束镜 BS1 将光分成两束, 其中一束利用最小步长为 0.67 fs 的电控平移台 T5 改变两束脉冲之间的时间延迟, 最后两束平行传播的光脉冲通过抛物面镜聚焦并空间完全重合至样品 S 或和频晶体 C5 上, 可分别实现泵浦-探测实验或者强度自相关法测量脉冲宽度. 泵浦-探测实验中 M(参考图 1)为顶角 2°的石英光楔, 其前表面反射脉冲为探测光脉冲, 后表面反射脉冲作为参考

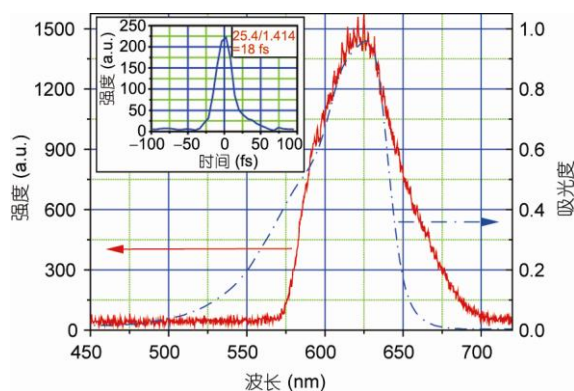


图 2 NOPA 激光脉冲光谱(红色, 实线)和 Oxazine 720 吸收谱(蓝色, 点划线)
插图为脉宽测量结果

光脉冲,强度自相关实验中 M 为镀银膜反射镜. 光路中另外一个分束镜 $BS2$ 的作用为平衡两路光脉冲的啁啾,即每一路均经过一次 45° 角入射的分束镜,引入同样的材料色散量,从而保证脉冲在聚焦至 S 或者 $C5$ 时具有相同的脉冲强度;而当 M 为石英光楔时,参考光虽为背面反射光,但仅作为参考光谱,脉冲宽度并不重要.

实验样品为激光染料分子 Oxazine 720(样品来源: Exciton, OXAZINE 720 PERCHLORATE),其分子结构式由图 3(b)给出. 将 Oxazine 720 溶于甲醇,浓度为 0.5×10^{-5} mol/mL;将 Oxazine 720 的甲醇溶液放入厚度为 1 mm 的石英比色皿中测得的吸收光谱由图 2(蓝线)给出. 图 2(红线)同时给出了激发脉冲的光谱,该光谱频宽足以在激发态势能面上制备振动波包. 时间分辨光谱实验中,所用激发光能量约为 50 nJ,由分束镜的分束比以及石英光楔表面反射率可推测泵浦与探测光之间的能量比约为 50:1. 图 3(a)给出的是泵

浦-探测实验获得的时间分辨瞬态吸收差谱 $\Delta OD(\tau, \lambda)$,是泵浦-探测延迟时间 τ 与探测波长 λ 的二维函数. 在 580~640 nm 波段内, $\Delta OD(\tau, \lambda)$ 表现为负值,为基态漂白信号. 为了清晰地反映瞬态吸收光谱随泵浦-探测时间的变化,图中仅给出了时间延迟 100~300 fs 内的实验结果,可以清晰地看出由振动波包在激发态势能曲面上运动引起的瞬态吸收光谱随泵浦-探测延迟时间变化情况. 将探测波长 616 nm 波长处的超快动力学曲线绘于图 3(c),在延迟时间 0~1700 fs 内均可看到清晰的量子拍信号. 将其做傅里叶变换,得到对应的频谱图(图 3(d)),表明量子拍由分子的两个振动模式组成,频率分别为 592 与 678 cm^{-1} ,对应分子的振动周期为 56.3 与 49.2 fs. 由于实验条件的限制,并没有直接获得 Oxazine 720 甲醇溶液的拉曼光谱. 根据文献[17,18]的拉曼实验与密度泛函理论计算结果,可将观测到的两个分子振动来源

分别作归属:(1) 首先这两个振动模式的振动量子拍出现在基态漂白信号上;其次这两个分子振动模式的频率与拉曼实验数据的频率在数值上的非常接近(差值小于 5 cm^{-1}),因此可以确定两个振动量子拍来源于电子基态;(2) Oxazine 720 分子中的 4 个环状结构用 A, B, C 和 D 标出(图 3(b)),其中振动频率为 592 cm^{-1} 的模式来源为 A, C 环的 6a 模式与 D 环上 NH_2 基团的面内摇摆模式;而振动频率为 678 cm^{-1} 的模式来源为 A, B, D 环上 C-H 键的面外摇摆振动与扭转振动. 关于分子振动模式归属与命名可参考文献[17~19].

综上所述,本文报道了基于 20 fs 非共线光参量放大器为脉冲激光光源的时间分辨光谱实时测量系统,并以 Oxazine 720 的甲醇溶液为例,进行泵浦-探测实验,在国内首次观测到凝聚相分子受激后分子振动波包运动动力学曲线,实现了凝聚相分子振动动力学的实时观测.

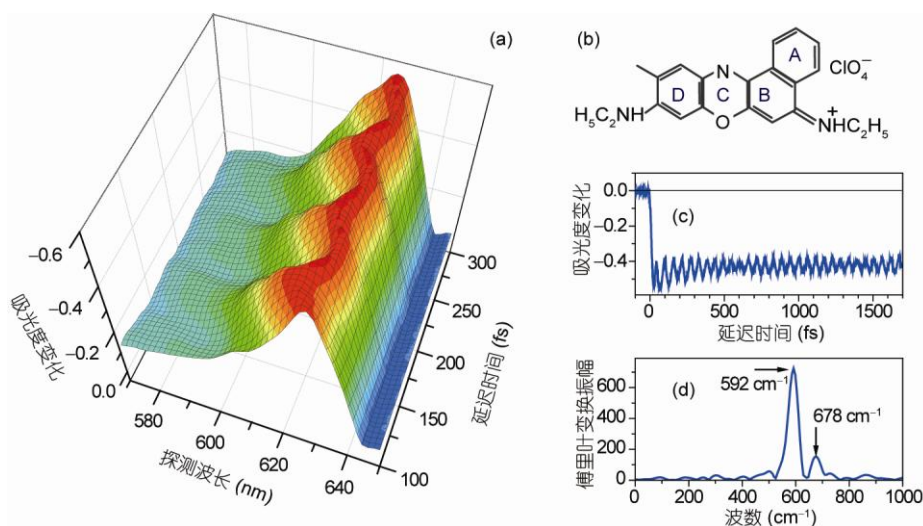


图3 (a) 吸光度变化二维图; (b) 染料 Oxazine 720 分子结构式; (c) 探测波长 616 nm 处的超快动力学曲线; (d) (c)图中超快动力学对应的傅里叶变换曲线

参考文献

- 1 Zewail A H. J Phys Chem A, 2000, 104: 5660–5694
 - 2 Brixner T, Mancal T, Stiopkin I V, et al. J Chem Phys, 2004, 121: 4221–4236
 - 3 Engel G S, Calhoun T R, Read E L, et al. Nature, 2007, 446: 782–786
 - 4 Collini E, Wong C Y, Wilk K E, et al. Nature, 2010, 463: 644–669
 - 5 Kobayashi T, Saito T, Ohtani H. Nature, 2001, 414: 531–534
 - 6 Dexheimer S L, Wang Q, Peteanu L A, et al. Chem Phys Lett, 1992, 188: 61–66
 - 7 Cerullo G, Lanzani G, Muccini M, et al. Phys Rev Lett, 1999, 83: 231–234
 - 8 Adachi S, Kobryanskii V M, Kobayashi T. Phys Rev Lett, 2001, 89: 027401
 - 9 Lanzani G, Cerullo G, Brabec C, et al. Phys Rev Lett, 2003, 90: 047402
 - 10 Savinkhin S, Buck R D, Strue S W. Chem Phys, 1997, 223: 303–312
 - 11 Dhar L, Rogers J A, Nelson K A. Chem Rev, 1994, 94: 157–193
 - 12 Cerullo G, Lanzani G, Pallaro L, et al. J Mol Struct, 2000, 521: 261–270
 - 13 Alfano R R, Shapiro S L. Phys Rev Lett, 1970, 24: 584–587
 - 14 Reed M K, Steiner-Shepard M K, Armas M S, et al. J Opt Soc Am B-Opt Phys, 1995, 12: 2229–2236
 - 15 Shirakawa A, Kobayashi T. Appl Phys Lett, 1998, 72: 147–149
 - 16 Shirakawa A, Sakane I, Takasaka M, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74: 2268–2270
 - 17 Vogel E, Gbureck A, Kiefer W. J Mol Struct, 2000, 550: 177–190
 - 18 Brolo A G, Sanderson A C. Can J Chem, 2004, 82: 1474–1480
 - 19 Wilson E B Jr. Phys Rev, 1934, 45: 706–714
-

Real-time observation of vibrational quantum beat in condensed phase by 20 fs time-resolved spectroscopy

WANG YunPeng, WANG Zhuan & WENG YuXiang

Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and CAS Key Laboratory of Soft Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Impulsive coherent vibrational spectroscopy is a kind of time-resolved spectroscopy methodology with a pulse duration of the femtosecond laser shorter than the molecular vibrational period. Usually, it is based on pump-probe technique and is utilized to real-time observation of the molecular vibrational dynamics coupled to the electronic ground or excited state. We have built an impulsive coherent vibrational spectroscopy setup based on a sub-20 fs, 550 to 700 nm tunable non-collinear optical parametric amplifier and performed pump-probe experiment with an Oxazine 720 methanol solution as the sample. Two vibrational quantum beats with frequency of 592 and 678 cm^{-1} were observed and the corresponding vibrational periods are 56.3 and 49.2 fs respectively.

vibrational wave packet, quantum beat, impulsive coherent vibrational spectroscopy

doi: 10.1360/972012-587