

超高速分子摄影术*

——飞秒泵浦—探测方法在分子超快动力学研究中的应用

王艳梅¹ 张正² 胡长进¹ 张嵩¹ 张冰^{1,†}

(1 中国科学院武汉物理与数学研究所 波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071)

(2 华中师范大学物理科学与技术学院 武汉 430079)

摘要 飞秒泵浦—探测技术是一种可以在原子运动时间尺度上实时观测化学反应的有力手段. 利用飞秒泵浦—探测技术, 可以实时观测化学反应过渡态, 在分子层次上了解基元化学反应的过程和机理, 从而深入地了解化学反应的本质和历程. 文章介绍了飞秒泵浦—探测技术的基本原理以及在分子超快动力学研究中的应用, 并结合作者所在研究小组的工作, 展示了基于该技术的几种典型的飞秒光谱方法在分子超快动力学研究领域的主要成果. 最后, 展望了该技术的发展前景和方向.

关键词 飞秒泵浦—探测, 分子超快动力学, 光电子影像, 瞬态吸收

Ultrahigh-speed molecular photography

——Molecular ultrafast dynamics study with femtosecond pump-probe technique

WANG Yan-Mei¹ ZHANG Zheng² HU Chang-Jin¹ ZHANG Song¹ ZHANG Bing^{1,†}

(1 *State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)
(2 *College of Physical Science and Technology, Huazhong Normal University, Wuhan 430079, China*)

Abstract Femtosecond pump-probe spectrometry is a powerful method that can be applied to study the dynamics of chemical bonds at the atomic level. With this technique, the ephemeral transition states of chemical reactions can be investigated in real time, and the detailed mechanism and multiple reaction paths of elementary reactions understood. A full introduction to the principle and applications of this technique in molecular ultrafast dynamics is presented. The most important research achievements based on several typical femtosecond pump-probe techniques are described. Finally, potential applications and future developments are briefly reviewed.

Keywords femtosecond pump-probe, molecular ultrafast dynamics, photoelectron imaging, transient absorption

1 引言

1872年, 美国前加州州长 Leland Stanford 下注 25000 美元, 打赌马匹在疾驰时, 4 只马蹄会在某时刻全部离开地面. 为此, 他聘请英国摄影大师 Eadweard Muybridg 设计了一种特殊的拍照装置,

该装置的相机快门达到 1s/60, 以便捕捉快马凌空的画面. 1878年6月19日, Muybridge来到位于加

* 国家自然科学基金(批准号: 20703061, 20703060, 10704083, 20673140)资助项目

2009-04-01 收到

† 通讯联系人. Email: bzhang@wipm.ac.cn

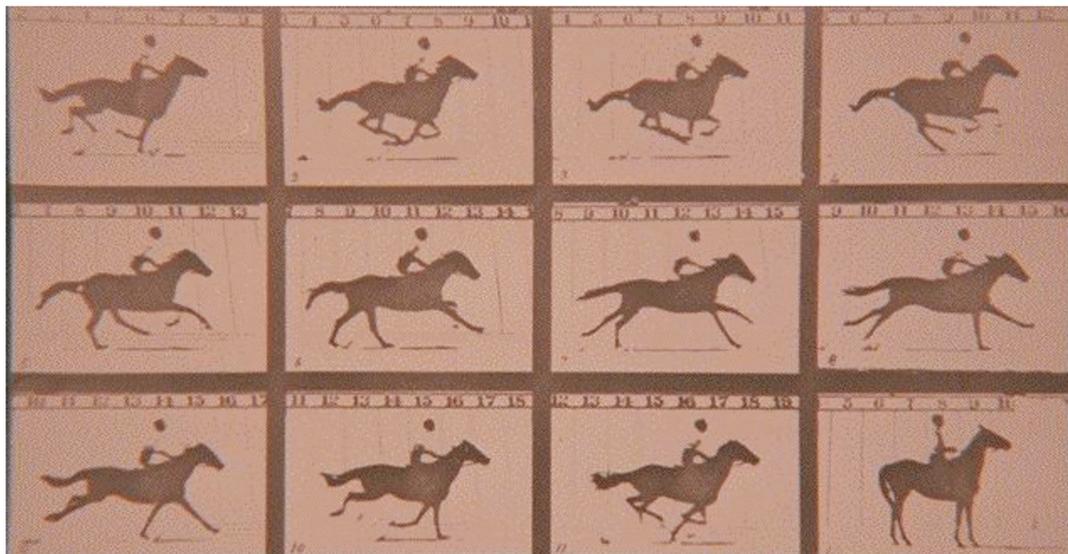


图1 马匹疾驰时不同时刻捕捉的画面

利福尼亚州帕洛阿图市的赛马道上,一连串地架设了24台连接到绊索上的照相机.当飞奔的马匹碰断金属丝时,每台照相机都会迅速地曝光一次.最终的图像是历史上第一次对运动状态的真实记录.图1是马匹疾驰时不同时刻捕捉到的画面,该画面向人们证明了马匹在飞奔的过程中,身体会在某一时刻完全离开地面.

19世纪以来,在我们生活的自然界中,从天体物理学到动物学,对肉眼所不及的快速运动有所了解,都需要运用高速摄影来解决.但是分子的高速运动,并不是一般传统的快门速度能够捕捉的.分子碎裂或新分子形成时,原子间化学键的断裂或生成只需 10^{-12} s!如果要捕捉分子内原子运动或者说化学键的断裂或形成,就必须有一种实验手段可以实时地观察和描绘化学反应,就像是给化学反应拍照,这种实验技术类似于一种可以提供更快的“快门”的摄影技术.如果能捕捉到分子的运动,就可以观察分子在化学反应中如何发生作用,反应的产物又是如何产生的.科学家希望能够像Muybridge一样设计一种超高速的快门,但是快门的速率必须是19世纪时代的100亿倍.由于这些反应过程实际发生的时间都往往是在皮秒(ps, $1\text{ps} = 1 \times 10^{-12}\text{s}$)和飞秒(fs, $1\text{fs} = 1 \times 10^{-15}\text{s}$)的量级,因此,如果要想实现对反应过程的检测,我们必须使用脉宽为飞秒的激光脉冲去研究反应.

科学的发展总是依赖于技术的进步.1960年第一台红宝石激光器出现之后的20年里,激光脉冲宽度从纳秒(ns, $1\text{ns} = 10^{-9}\text{s}$)逐渐缩短. Shank及其合作者在1981年发展出了脉冲碰撞锁模(CPM)染料激光器,产生了6fs的超短激光脉冲^[1].从那时起就

有许多科学家开始了利用飞秒激光研究各种超快过程的探索.20世纪90年代以来,更加稳定和容易使用的全固体的超快掺钛蓝宝石(Ti:Sapphire)飞秒激光逐渐取代了CPM染料激光^[2,3],飞秒化学、物理和生物学的研究工具更加前进了一步.目前Ti:Sapphire激光最短脉冲可达4fs^[4].超快激光技术的发展,开辟了一个激动人心的飞秒时代,使得物理化学家们可实时地见证化学反应的进行.由于超短脉冲的持续时间非常短,所以可以获得极高的瞬时分辨率.可以设想,用一个毫秒脉冲的闪光灯能拍摄到舞者或运动员瞬间的运动状态,同样道理,用一个飞秒脉冲可能探测到瞬态冻结的快速移动的分子或电子的运动.另一方面, Heller, Kinsey, Imre, Kosloff, Metiu, Manz等人从理论上研究了化学反应中分子的量子态在非常短的时间尺度上的变化过程,使得飞秒的理论计算变成可能^[5].在这种情况下,出现了化学和物理、生物学交叉的全新的领域,这就是飞秒化学.在飞秒化学中,人们可以进一步了解发生在气相、液相、固相、团簇和界面中分子的动力学行为,同时也希望从量子态-态相互作用的层次上对化学反应过程实现控制.此外,飞秒化学还可以帮助我们了解发生在生物体系中的种种变化.这一切,将对人类正确认识世界产生深远的影响.

1999年10月12日,瑞典皇家科学院宣布1999年诺贝尔化学奖授予53岁的具有双重国籍的埃及和美国科学家Zewail教授,以表彰他在飞秒化学领域的杰出贡献. Zewail教授及其小组结合分子束技术与超短激光脉冲技术,制造了一种飞秒量级的分子“照相机”,能以飞秒的时间尺度实时地观察分子运动并目睹分子

的诞生. Zewail 及其小组还利用激光的相干特性控制了化学反应的产率, 这些贡献极大地刺激了科学界其他许多领域的理论和实验方面的研究工作, 给化学和相邻学科带来了革命性的变化.

2 飞秒泵浦—探测技术

飞秒时间分辨是通过改变光程差实现的, 也就是由前后到达的两束飞秒激光完成的. 光的传播速度为每秒 30 万公里, 由此我们可以计算出, 如果我们把一束激光分成两束, 从一束光引发化学变化, 到第二束光探测为止, 如果要两束光到达的时间相差只有 1fs, 此时两束光的光程差别只有 $0.3\mu\text{m}$ ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$). 如果对光路进行非常精确的控制, 就可以产生可控制的飞秒量级的时间延迟. 我们称第一束激光为泵浦 (pump) 激光, 第二束激光为探测 (probe) 激光. 这样利用两束飞秒激光实现飞秒时间分辨的技术我们称之为飞秒泵浦—探测技术.

图 2 是泵浦—探测技术的示意图, 泵浦光将样品分子从初始状态激发到激发态, 该激发态随着时间 t 沿着反应坐标进行演化. 探测激光经过 τ 的时间延迟后作用于样品分子, 将分子再次激发到一个实验上可以直接观测的态. 利用这种方法来对激发态的相位和布居进行监测. 两束激光脉冲之间的延迟时间 τ 可以通过精密光学延迟平台 (Delay stage) 控制两束激光经过的光程差来实现, 该延迟平台配合步进电机使用, 精度可达到微米量级. 一般情况下, 利用分束片将一束激光分开, 分别作为泵浦激光和探测激光. 在实验中, 在整个延迟时间范围内, 必须保证两束激光脉冲在与样品的作用区域内空间上始终精确重合.

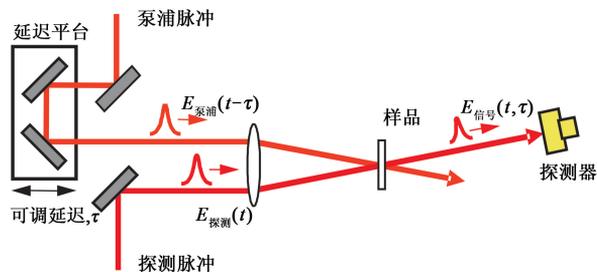


图 2 泵浦—探测技术的示意图

3 飞秒泵浦—探测技术在分子超快动力学研究中的应用

在飞秒泵浦—探测技术基础上发展起来的分子

超快动力学是当前分子反应动力学研究领域的热点和焦点之一. 一束飞秒激光诱导一个过程 (例如化学反应), 另一束探测瞬间的分子信息, 通过实现飞秒时间分辨, 可以研究化学反应中分子激发态的超快动力学过程, 观察寿命超短的反应过渡态, 见证化学反应的进行. 目前监测信号的方法主要包括:

3.1 荧光探测

探测光将泵浦光所制备的态共振激发到一个可以产生荧光的态, 利用产生的荧光来检测分子激发态布居数和对称性的变化.

1987 年, Zewail^[6] 首次利用飞秒激光泵浦—探测激光诱导荧光 (LIF) 技术, 观测了如下的光解离反应:



图 3 所示为 ICN 分子的势能曲线. ICN 分子首先被泵浦光激发到解离态上, 然后 I 和 CN 逐渐分开直到形成产物 I 原子和 CN 自由基. Pump 激光 (λ_1) 开始反应, probe 激光 (λ_2) 利用激光诱导荧光测量 CN 光谱的变化. 在 I—C 键断裂过程中, CN 光谱发生位移, 在 200fs 时观察到自由的 CN 光谱, 断裂完成. 另外, 从光谱的变化还观测到 CN 分子很接近碘原子时的过渡态. 这是人类第一次直接从实验上目睹了化学键的断裂和形成.

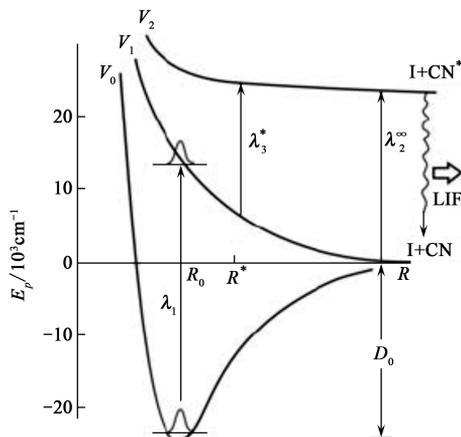


图 3 ICN 的势能曲线

激光诱导荧光的优点在于简单而且灵敏. 但是该技术也具有一定的局限性: 首先, LIF 不适用于激发态具有强烈解离或预解离特性的分子体系, 也不适用于荧光猝灭严重的情形, 因此, 产物分子必须具有较高的荧光量子产率和较长的荧光寿命; 其次, 由于荧光探测的收集效率比较低, 实验中需要尽可能地降低散射光的影响, 把荧光信号从激光的散射光中提取出来; 另外, 荧光作为一种探测方法必须在光谱数据已知的基础上去研究化学反应的新产物.

3.2 离子探测

一般来说,电离是研究自由的原子、分子和团簇时可选的方案之一,离子的探测可以具有质量分辨,很适合对不同大小的团簇进行研究。

质量分辨一般是利用飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometers, TOF-MS)来实现的.离子探测的效率非常高,例如,利用微通道板就可以达到对单个离子进行探测.它的另外一个优点是收集效率也比较高,用足够高的电场可以将任何角度产生的离子拉出.在泵浦-探测实验中,一般采用单个的泵浦和探测光光子来激发和电离,这就对激光的光源有一定的限制,通常需要改变激光的频率.同时,使用波长不同的泵浦和探测光可以更好地抑制背景信号.实验中,离子的信号强度作为泵浦和探测光之间延迟的函数被记录,表现为一个上升或者下降的曲线.我们小组利用飞秒泵浦-探测飞行时间质谱,研究了多种分子的激发态动力学,如碘甲烷 B 里德伯态的预解离动力学^[7](见图 4),对氟溴苯的单重态和三重态的系间交叉^[8]等.

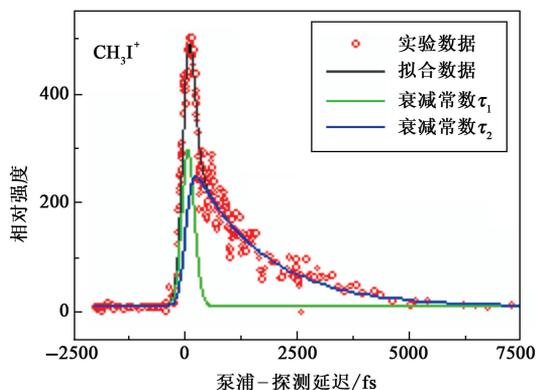


图 4 用 400nm 的泵浦光和 800nm 的探测光探测的 CH_3I 母体离子飞行时间质谱信号强度随泵浦-探测激光延迟时间的变化曲线及拟合结果

在运用飞行时间质谱对碘甲烷 B 里德伯态的预解离动力学研究中,从图 4 所示的 CH_3I^+ 随时间演化的曲线可以看出,当延迟时间从零点增加时,在开始的 400 fs 内,信号强度急剧减小.在这之后,信号开始缓慢降低.信号的这种衰减表示激发态电子布居随时间的演化,而激发态布居与许多动力学过程相关.碘甲烷母体离子随时间的演化曲线可以用两个指数衰减函数进行拟合,拟合得到的常数分别为 τ_1 和 τ_2 ,因此,对于衰减常数 τ_1 ,其衰减寿命小于 300 fs.我们认为,该快速的衰减过程来源于碘甲烷分子的电离解离过程.衰减常数 $\tau_2 = 1.57\text{ps}$,反映了 B 带带源的衰减寿命.碘甲烷分子吸收两个泵浦光

光子后仅能到达 B 带的带源.这个态是一个束缚态,与 A 带之间存在着强烈的耦合作用,很容易发生预解离,从而使 B 带布居迅速衰减.我们利用飞秒泵浦-探测技术对碘甲烷 B 带预解离进行研究,从而提供了更多的关于里德伯态的相关信息.

离子速度影像是进行离子探测的非常有利的手段,它可以同时获得产物离子的速度和角度分布,给出丰富的动力学信息.离子影像技术是 20 世纪 80 年代后期产生的一种新的测量方法^[9].该方法利用一个二维探测器将光解或反应产生的光离子的空间分布进行成像,由此获得产物的速度和角度分布.速度影像技术设备简单,操作方便,结果可靠,在近 20 年获得飞速发展.特别是在 1997 年, Eppink 和 Parker 利用精心设计的离子透镜,极大地改善了影像的分辨率^[10].时间分辨的光离子影像被广泛应用于气相分子和团簇的光电离和光解离动力学的研究,例如碘甲烷的 A 带光解动力学^[11], NO_2 的解离性多光子电离^[12], NO 二聚体的紫外光解动力学^[13], I_2 的库仑爆炸^[14]等等. R. de Nalda^[11]及其工作组利用该技术研究了碘甲烷的 A 带多通道光解动力学(见图 5),通过检测基态的甲基(CH_3)碎片,获得了碘甲烷通过 A 带断裂 C-I 键时几种不同解离通道的反应时间,获得了产生基态 $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ 原子和激发态 $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$ 原子以及振动激发的 CH_3 碎片的非绝热动力学信息.不同通道的反应时间与多维解离反应的非绝热本质直接相关.

3.3 光电子谱和光电子影像

时间分辨的光电子谱和光电子影像都是通过探测产生的光电子实现的.实验中,探测光通过光电离或光致分离产生自由电子,然后测量电子的动能和角度分布.时间分辨的光电子谱^[15]是 20 世纪初发展起来的,最早用于半导体表面的电子动力学研究.光电子谱的测量借助于光电子分析仪,最常用的分析仪是磁瓶式飞行时间能谱仪^[16, 17].它是运用一个强非均匀磁场(1T)快速地使电子运动轨迹平行于一个飞行管并运用一个均匀磁场(10G)将电子引导进入探测器.通过精细的设计,在保证能量分辨的情况下,磁瓶式能谱仪的收集效率可以超过 50%.磁瓶式能谱仪结构简单,探测效率高,读取数据快,而且可以直接实现光电子-光离子的符合测量,但是它只能用于测定电子动能分布,复杂的电子运动轨迹使它无法从中提取出光电子的角度分布.磁瓶式能谱仪的这种局限性可以通过使用二维(2D)的光电子影像技术得以克服,和离子速度影像

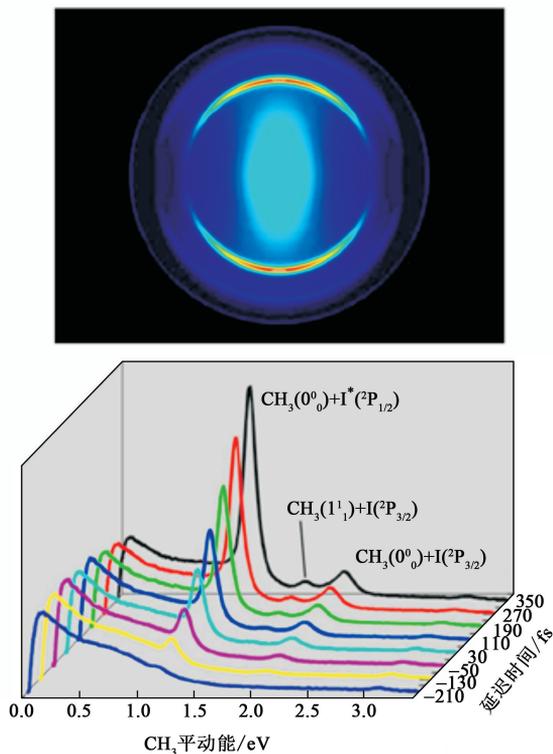


图5 CH_3^+ 在泵浦—探测延迟为 1ps 下的反 Abel 变换影像和 CH_3 碎片在不同泵浦—探测延迟下的动能分布曲线^[11]

技术类似,该技术利用一个二维位置敏感探测器同时测量光电子的能量和角度分布.由于时间分辨的光电子影像技术可以同时获得光电子的能量和角度随时间变化的信息,该技术已成为研究化学变化实时动力学的一种强有力的实验手段.其中包含的信息,特别是光电子角度分布随电子对称性的灵敏变化,可以转化为包括激发态内转化和系间交叉等非辐射跃迁的动力学信息^[18-25].

我们利用该技术研究了对氟溴苯分子在 266nm 泵浦/400nm 探测时的系间交叉过程^[8].从实验测得的时间分辨的光电子影像(见图 6),我们对其能量分布、单环的衰减寿命以及角度分布进行了分析.光电子影像显示出 4 个光电子环,从内到外依次标记为一、二、三、四环,对应的光电子能量分别为 0.39, 0.86, 1.13 和 1.61eV.内环比外环各向异性更加明显.从单个电子环的信号衰减曲线(图 7)可以得到每个电子环的寿命信息.从内到外 4 个环的寿命分别为 33.4 ± 0.2 , 33.2 ± 0.2 , 39.6 ± 0.3 和 40.6 ± 0.3 ps.内外环不同的衰减时间反映了两种不同的电子退相机理,一种是 $T_1(B_2)$ 态与 $S_1(B_2)$ 态的系间交叉,另一种为 $S_1(B_2)$ 经 $T_1(B_1)$ 态的预解离,二者都使 $S_1(B_2)$ 态的布居数衰减.通过对势能面和单个电子环寿命信息的分析,我们判断一、二环

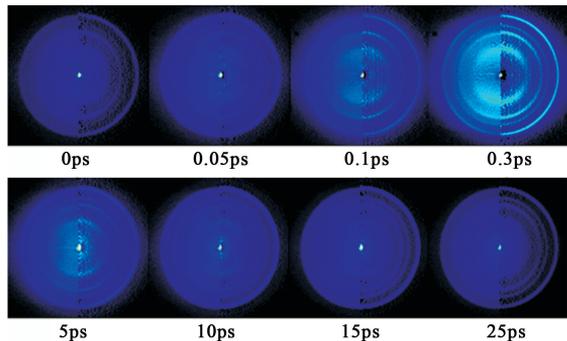


图6 对氟溴苯在 266nm 泵浦/400nm 探测下的时间分辨光电子影像.图像左边部分是原始的影像图,右边部分是经过反 Abel 变换的影像图

来源于 $T_1(B_2)$ 与 $S_1(B_2)$ 之间的系间交叉,三、四环来源于 $S_1(B_2)$ 通过 $T_1(B_1)$ 的预解离.另外,我们对光电子影像实验中获得的另一重要参数——光电子角度分布进行了分析,测量了不同电子环的各向异性参数随泵浦—探测延迟变化的曲线,观察到分子在 $S_1(B_2)$ 态的转动波包相干即分子被准直的特点.实验室坐标系下观察到的光电子角分布变化,反映分子主轴和探测激光偏振方向之间夹角的变化.如图 8 所示,虽然在前 5ps,时间分辨的各向异性参数 β_2 的变化量只有 0.1,所反映的分子取向特征已经非常明显.对溴氟苯属于 C_{2v} 点群,将 z 轴定义为通过溴原子和氟原子的坐标轴,则垂直于分子平面的 x 轴为分子主轴.对溴氟苯基态的转动常数 A, B 和 C 用 B3LYP/6-311+ G^* 方法算得为 5.664, 0.614 和 0.554GHz.用 CIS/6-311+ G^* 方法算出的 $S_1(B_2)$ 态的转动常数 A', B' 和 C' 的数值分别为 5.453, 0.633 和 0.567 GHz.由此,基态 $S_0(A_1)$ 和第一激发态 $S_1(B_2)$ 的非对称参数 $\kappa = (2B - A - C) / (A - C)$ 分别确定为 -0.977 和 -0.973 ,表明对溴氟苯近似为长对称陀螺分子. $S_1(B_2) \leftarrow S_0(A_1)$ 的跃迁偶极矩垂直于分子主轴,分子会以 $t = n / 2B'$ 为周期取向恢复.遗憾的是分子转动常数较小,转动恢复时间长于 80ps;而在 80ps 之后光电子信号已经非常弱,难以观察到转动恢复特征.另外,在目前的实验条件下,泵浦脉冲在 $S_1(B_2)$ 态形成转动相干波包,相干波包通过系间交叉转移到 $T_1(B_2)$ 态.之后,探测脉冲将相干波包转移到里德伯态的转动能级.因为 Rydberg- $S_1(B_2)/T_1(B_2)$ 和 cation-Rydberg 跃迁形成于 1fs 脉冲时间之内,所以在里德伯态没有转动波包的时间演化.光电子角分布仅仅反映转动相干波包在 $S_1(B_2)$ 和 $T_1(B_2)$ 态的变化.

另外,我们研究了苯及其衍生物(甲苯、邻二甲苯、邻氟溴苯^[26]等)、氯丙烯分子激发态(S_1 或 S_2)动力学及系间交叉和内转换过程.我们还与德国基

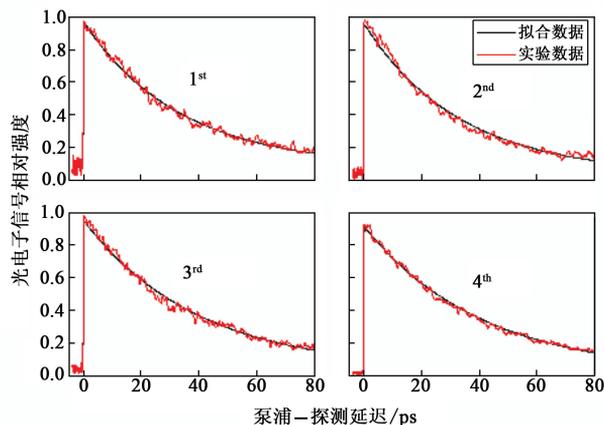


图7 对溴氟苯(1+2')多光子电离信号的衰减曲线(从内到外,第一、二、三、四环的拟合时间常数分别为 33.4 ± 0.2 , 33.2 ± 0.2 , 39.6 ± 0.3 和 40.6 ± 0.3 ps)

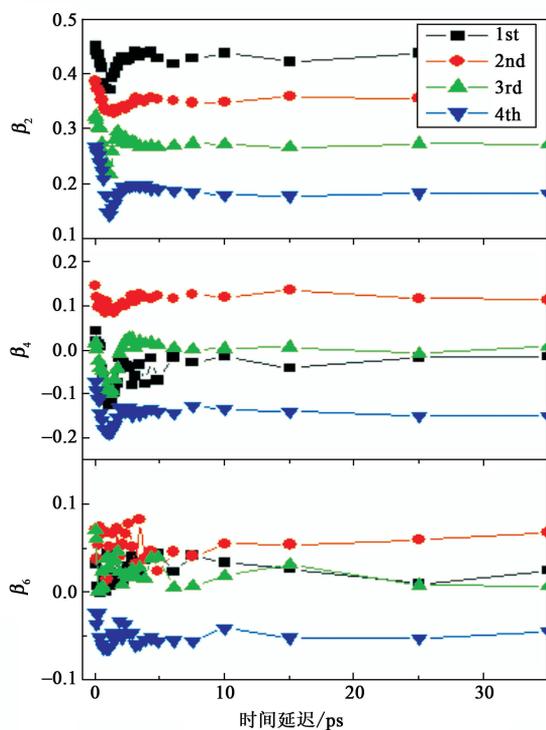


图8 光电子影像4个环的各向异性参数随泵浦—探测延迟时间而变的函数关系

尔大学合作,进行了几种氟代苯分子(C_6F_6 ^[27]、 C_6HF_5 和 1,2,4,5- $C_6H_2F_4$)的飞秒泵浦—探测飞行时间质谱和光电子影像的研究,获得了这些分子电离过程中存在的势能面耦合信息和光学“明态”与“暗态”之间的相互转化过程中的动力学信息。

3.4 凝聚相体系的研究——瞬态吸收光谱法和荧光上转换法

飞秒泵浦—探测技术的引入不仅给传统的气相分子反应动力学领域带来革命性的变化,而且随着研究的深入,它在界面科学、材料科学、凝聚相体系等方面也得到了科学家们的青睐,从而使得它的研

究体系从传统气相小分子领域扩展到大分子以及生物分子领域,而研究性质也从光化学扩展到光物理、光生物等.其中飞秒光谱技术在生物体系的相关研究上的应用,更是直接促使了飞秒生物学这一全新的交叉学科的诞生^[28].

我们知道,生物分子在光的辐射下,吸收光子信息(如波长、方向、光密度等)会产生许多有利于生物体的反应,如与生命相关的光合作用基元过程^[29],与视觉产生密切相关的视紫质分子的顺反异构化^[30, 31],有关组成核酸(DNA 和 RNA)基本单元的核苷和碱基对的无辐射消活化^[32]等等.通常我们看到的仅仅是最终现象或产物,而实际上这其中的许多动力学过程都发生在皮秒或飞秒时间尺度上,即所谓的超快动力学过程.毫无疑问,对这些生物分子的光诱导超快过程研究是我们真正了解生物分子实现其生理学功能的基本前提和基础,但是迄今为止,这个领域还是有待破译的黑匣子。

研究生物分子的超快动力学过程,一个基本前提就是不能破坏生物分子的活性,同时由于大多数生物分子必须在凝聚相体系中才能保持活性,因此飞行时间质谱和时间分辨光电子影像技术对于这些体系的研究就显得无能为力,因为这两种方法都是在气相分子束中解离或电离目标分子.自20世纪末以来,基于飞秒泵浦—探测技术已经发展了很多研究凝聚相体系超快动力学的新方法,飞秒瞬态吸收光谱法和荧光上转换法就是其中具有代表性的两个。

3.4.1 飞秒瞬态吸收光谱法

飞秒瞬态吸收光谱法是飞秒泵浦—探测技术和吸收光谱技术的有机结合^[33, 34].它在保持静态吸收光谱技术的普适性(遵循 Lambert—Beer 吸收定律)的同时,又具有飞秒量级上的时间分辨。

图9是有关该方法的原理轮廓图.首先,激光器产生的飞秒激光被分成两束,一束用来产生泵浦光,它一方面用来激发样品分子,同时还作为光诱导反应的时间零点.它通常由基频光通过倍频或非共线光参量放大技术产生合适的紫外光(或可见光),才能被样品分子吸收;而另一束通过聚焦到非线性晶体(如蓝宝石、氟化钙晶体等)而产生宽带的白光(波长通常在400—700nm),作为探测光.而探测光被样品分子吸收就会产生吸收光谱.通过调节探测光和泵浦光之间的延迟,探测在不同的延迟时间下的吸收光谱就得到飞秒瞬态吸收光谱.相比于传统的静态吸收光谱仅仅反映了分子在吸收光子后,从基态(S_0)到激发态(S_1)的偶极跃迁和相应的振子强

度,瞬态吸收光谱不仅反映了激发态(S_1 ,由泵浦光制备)的宽带吸收($S_1 \rightarrow S_n$),而且还反映了这种宽带吸收光谱随时间的变化特性.我们知道,分子的吸收光谱就是它的分子“指纹”,因此吸收光谱随延迟时间的变化就反映了样品分子的超快光诱导激发态动力学信息.

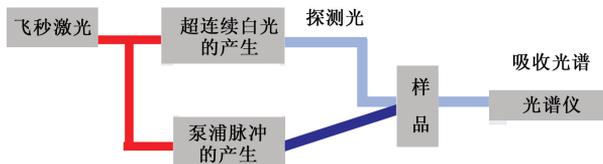


图9 瞬态吸收光谱示意图

3.4.2 飞秒荧光上转换光谱法

荧光上转换又叫荧光和频产生,它涉及到非相干荧光(由被泵浦光激发后的样品分子产生)与探测光在非线性晶体上的和频过程.荧光上转换方法是在1977年首次应用到化学研究领域^[35],但是它的飞速发展是在20世纪末期和飞秒泵浦-探测技术结合产生了飞秒时间分辨的荧光上转换光谱法后才得以实现的^[36, 37].

如图10所示,样品分子收到泵浦激光的激发后发射荧光.经过一定延迟时间后,产生的荧光和另一束探测激光以一定的角度聚焦到一个非线性晶体上,就会产生一个和频信号,通过对和频信号的直接探测从而间接得到荧光的动力学信息^[37].由于这个和频信号只有当探测光存在的时候才能产生,因此这个和频的产生起着光闸的作用,即在探测荧光时能提供与探测光的脉冲宽度相应量级的时间分辨.荧光的时间演化信息就是通过改变聚焦在非线性晶体上的探测光相对于泵浦光的延迟时间而得到的.而和频信号有效产生的必要条件之一就是产生的荧光和探测光在非线性晶体上的相位匹配.由于对于同一个探测光,不同波长的荧光就对应不同的相位匹配角,因此在一定的延迟时间下的光谱的探测是通过改变晶体的角度来完成的.传统的飞秒荧光上转换光谱装置大都是采用单点式的,即一次只能在某一个特定波长和一个特定的延迟时间下的数据点采集,这样要完成二维上转换荧光光谱的采集需要很长的时间^[38].最近瑞士的Chergui研究小组采用了多色采集技术,即在每一个延迟时间下,它的和频晶体能在所有的荧光光谱都能满足的匹配角范围内转动,这样单次的时间扫描就能得到完全的二维(频谱和时间)荧光光谱的演化信息,大大地提高了效率^[39, 40].

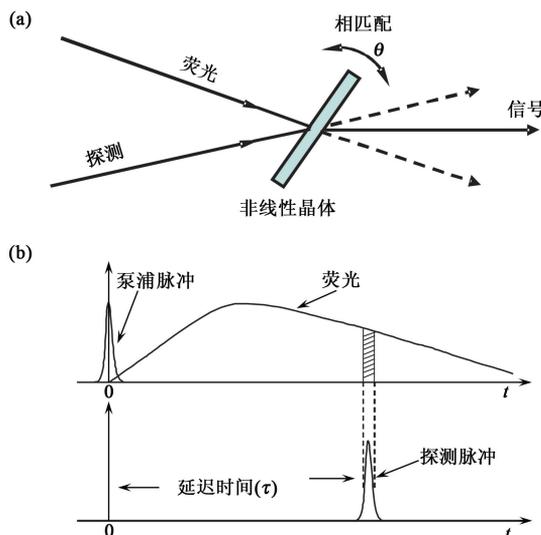


图10 飞秒荧光上转换的示意图 (a)通过非线性晶体产生和频辐射;(b)和频信号产生的时序图

4 结论与展望

目前,世界上的化学家正在利用飞秒技术研究各种反应,包括发生在表面、溶液、高分子和生命科学中的过程.了解反应机理也为进一步实现控制反应创造了条件.从飞秒化学角度来看,我们能对化学反应的方式有另一层不同的理解.科学家们从过去模糊的过渡态理论中迈出了重要的一步.飞秒化学的应用,不仅止于简单的化学反应,例如眼睛见到光线时,眼睛内色素的化学反应等与我们切身相关的复杂反应,均可利用飞秒化学加以分析.当我们能更清楚地知道光子与视紫色素(rhodopsin,一种可与光产生反应的蛋白质)的反应细节,将对人工视网膜的研究发展提供相当大的帮助.总之,飞秒化学所开拓的新天地是辽阔的和令人感到震惊的.

在1996年,美国物理化学杂志创刊100周年纪念特刊中,处于当代物理化学前缘的科学家们对近期物理化学学科的前沿进行了回顾和展望,Zewail教授关于飞秒化学的文章在40多篇文章中拔得头筹,列在第一篇.他在文章中指出,从本世纪末和下世纪初,是化学动力学发展的辉煌时期.这一时期内,科学家们将通过使用现代的实验技术(如激光、分子束、各种大型的仪器)和数学物理的知识,利用高速度计算机,从分子层次上去了解化学反应的本质,进而试图去控制化学反应.

回首这一领域几十年来的重大发展,我们认识到两个重大趋势:一是现代的技术发展对科学研究产生的巨大影响.大规模并行计算机、激光技术、电子技术、

低温技术、各种精密探测仪器的出现,使得人类对世界的认识前进了一大步;二是现代的数学物理知识和化学结合起来,如量子力学、统计理论、电磁理论和光学探测走入化学,不仅仅出现了许多新的领域,甚至改变了人类对化学本身乃至整个科学的理解. 生物技术、材料科学、环境科学的发展也说明了这一点. 当前物质科学的一个中心问题正是围绕着物质在原子、分子、超分子等不同层次上的结构、反应机理和动态过程的研究. 随着新技术的出现和不同学科的交叉渗透,物质科学将会有更大的发展.

参考文献

- [1] Fork P L, Greene B I, Shank C V. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, 38: 671
- [2] Reid G D, Wynne K. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Ed. Myers R A. New York: Wiley, 2000. 13644—13670
- [3] Morgner U, Kartner F X, Cho S H *et al.* *Opt. Lett.*, 1999, 24: 411
- [4] Nisoli M, de Silvestri S, Svelto O *et al.* *Opt. Lett.*, 1997, 22: 522
- [5] Zewail A H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 2586
- [6] Zewail A H. *Science*, 1988, 242: 1645
- [7] Wei Z, Zhang F, Wang Y *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.*, 2007, 20: 419
- [8] Cao Z, Wei Z, Hua L *et al.* *J. Chem. Phys.*, in press
- [9] Chandler D W, Parker D. H. *Adv. Photochem.*, 1999, 25: 56
- [10] Eppink A T J B, Parker D H. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, 68: 3477
- [11] de Nalda R, Izquierdo J G, Durá J *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2007, 126: 021101
- [12] Eppink A T J B. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 7776
- [13] Tsubouchi M, de Lange C A, Suzuki T. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119: 11728
- [14] Larsen J J, MØrkbak N J, Olesen J *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1998, 109: 8857
- [15] Haight R, Bokor J, Stark J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 54: 1302
- [16] Kruit P, Read F H. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, 16: 313
- [17] Cheshnovsky O, Yang S H, Pettiette C L *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 1987, 58: 2131
- [18] Stolow A, Bragg A E, Neumark D M. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 1719
- [19] Suzuki T, Whitaker J B. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2001, 20: 313
- [20] Neumark D M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2001, 52: 255
- [21] Seideman T. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2002, 53: 41
- [22] Reid K L. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, 54: 397
- [23] Suzuki T, Wang L, Kohguchi H. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111: 4859
- [24] Tsubouchi M, Whitaker B J, Wang L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86: 4500
- [25] Tsubouchi M, Suzuki T. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107: 10897
- [26] Cao Z, Wei Z, Hua L *et al.* *Chem. Phys. Chem* (accepted)
- [27] Studzinski H, Zhang S, Wang Y *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2008, 128: 164314
- [28] Sundström V. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2008, 59: 53
- [29] Douhal A, Santamaria J. *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Ultrafast Molecular Science*, Singapore: World Scientific, 2002
- [30] Schoenlein R W, Peteanu L A, Wang Q *et al.* *Science*, 1991, 254: 412
- [31] Gai F, Hasson K C, Anfinrud P A. *Springer Series in Chemical Physics (Ultrafast Phenomena X)*, 1996, 62: 353
- [32] Crespo-Hernandez C E, Cohen B, Hare P M *et al.* *Chem. Rev.*, 2004, 104: 1977
- [33] Schmitt M, Dietzek B, Hermann G *et al.* *Laser & Photon. Rev.*, 2007, 1: 57
- [34] Lorenc M, Ziolk M, Naskrecki R *et al.* *Appl. Phys. B*, 2002, 74: 19
- [35] Halliday L A, Topp M R. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 71: 440
- [36] Kahlow M A, Jarzeba W, DuBruil T P *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, 59: 1098
- [37] Shah J. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, 24: 276
- [38] Schwab N K, Temps F. *Science*, 2008, 322: 243
- [39] Cannizzo A, Bräm O, Zgrablic G *et al.* *Opt. Lett.*, 2007, 32: 3555
- [40] Cannizzo A, Blanco-Rodriguez A M, El Nahhas A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 8967

• 物理新闻和动态 •

相对论性重离子对撞创实验室高温记录

美国BNL(Brookhaven National Laboratory,缩写为BNL)国家实验室的相对论性重离子对撞机(RHIC)上的PHENIX合作组对每核子200 GeV的Au与Au对撞产生的反应产物进行了新的温度测量,结合RHIC上4个合作组(BRAHMS,PHENIX,PHOBOS和STAR)9年的观测结果,表明在Au—Au对撞中产生了由夸克和胶子组成的自由流动的液体.这种物质通常称为“夸克—胶子等离子体”(QGP),在大约 13.7×10^9 年之前宇宙大爆炸后的几微秒时,QGP充满了宇宙.根据PHENIX合作组的测量,所产生的QGP的温度达到摄氏4万亿度,比太阳中心的温度高250,000倍,这是在实验室中首次达到如此高的温度.这样的温度足以使质子和中子熔化,形成夸克—胶子等离子体.

科学家们是通过观测所产生的物质发出的光子的能谱来测量其温度的.光子与物质很少发生作用,因而携带着产生光子时物质温度的精确信息.详细情况将发表在近期的Physical Review Letters上.

(树华 编译自 Brookhaven National Laboratory News, 15 February 2010)