

# 用激光频域技术测量卟啉化合物 激发态的弛豫过程\*

费浩生 陈肖慧<sup>1)</sup> 韩 力 赵家龙<sup>2)</sup>

吉林大学物理系, 长春, 130023

1990年4月9日收到

用激光频域技术, 测量了氯仿溶液中  $\text{FeTTP}$  激发态的弛豫时间, 讨论了实验曲线的数值拟合, 得到第一激发态的弛豫时间为  $0.82\text{ps}$ .

PACC: 4280W; 4265; 4280F; 4270

## 一、引 言

卟啉化合物是一类典型的有机生物分子。此类化合物中金属离子, 例如铁, 在光合作用等生命过程中有特别重要的作用, 因此对它在光激发下的许多超快速过程, 已有许多学者进行了大量的研究<sup>[1]</sup>。他们通常均采用时域方法进行, 即需要利用超短激光脉冲对所需研究物质进行激发, 再利用与前者在时间上延迟的探测光进行检测, 从检测信号与延时的时间关系可以得到激发态的弛豫时间。这种方法需要昂贵的超短脉冲激光系统, 且其精度受激发激光脉冲宽度所限制。

最近, 我们开展了测量超快速过程的频域技术的研究。它的最大特点是实验所需的激光器不需要昂贵的超短脉冲激光系统, 仅需通常诸如  $Q$  开关 YAG 激光谐波泵浦的染料可调谐激光系统, 即可研究原子、分子中的飞秒 ( $10^{-15}\text{s}$ ) 数量级的超快速弛豫过程<sup>[2]</sup>。在文献[3]和[4]中, 我们利用激光频域技术成功地测量了苯中喇曼模横向弛豫时间和掺半导体玻璃非线性响应等超快速过程。本文将这种技术应用于卟啉中激发态弛豫时间的测量, 获得激发态粒子向基态和电荷转移态的弛豫时间。所得结果与时域方法测量的结果相近。

## 二、一般的理论考虑

当光强为  $I_1$  和  $I_2$ , 频率为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  的两束激光以某一交角激发被研究介质时, 则在

\* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 现工作单位: 沈阳建工学院。

2) 现工作单位: 中国科学院长春物理研究所。

介质中将形成一调制光强

$$I = \frac{1}{2Z} (I_1 + I_2 + \Delta I \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Delta\omega t)] + \text{c.c.}). \quad (1)$$

式中  $Z$  为介质的波阻抗,  $\Delta I$  为两光强振幅之积, 而

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \\ \Delta\omega &= \omega_1 - \omega_2, \end{aligned} \quad (2)$$

$\mathbf{k}_1$  和  $\mathbf{k}_2$  为两光束的波矢.

(1) 式中等号右端第三项是由于两束光干涉而形成的调制光强, 它是一行波, 行波速度为

$$|\mathbf{v}| = \frac{\Delta\omega}{|\mathbf{q}|}. \quad (3)$$

这个调制光强将使介质在空间和时间上受到调制, 例如可以使其折射率调制而形成折射率光栅, 或使介质激发态粒子布居受到调制而形成布居光栅, 而这种光栅显然也是一个行波光栅或称运动光栅. 这种运动光栅的特征将与介质中原子、分子的激发态相对应, 当光栅的运动速度与介质激发态的弛豫相匹配时, 则将使介质受到最大的调制.

设介质对调制光强  $\Delta I(t)$  的时间响应函数为  $h(t)$ , 则实验系统的时间响应  $Q(t)$  应为  $h(t)$  和  $\Delta I(t)$  的卷积

$$Q(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \Delta I(t - t') dt', \quad (4)$$

$$\Delta I \propto \exp(i\Delta\omega t). \quad (5)$$

由(4)和(5)式可得

$$Q(t) \propto \exp(i\Delta\omega t) F(\Delta\omega), \quad (6)$$

$$F(\Delta\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t') \exp(-i\Delta\omega t') dt'. \quad (7)$$

$F(\Delta\omega)$  为介质对运动光栅的频率响应函数, 显然调制光栅的衍射效率

$$\eta \propto F(\Delta\omega). \quad (8)$$

为了要测量和分析介质激发态弛豫, 如何找到在调制光强激发下介质的时间和频率的响应函数是十分重要的.

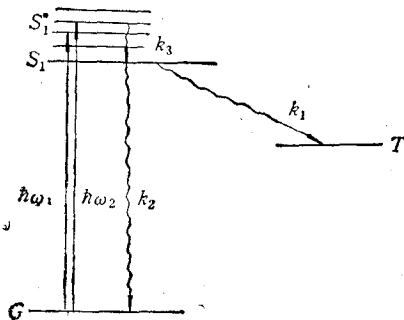


图1 FeTTP 激发态能级图  
G为基态;  $S_1$  和  $S_1^*$  为第一激发态;  
T为电荷转移态;  $k_1, k_2, k_3$  为弛豫速率

根据 Greene 建议, FeTTP 第一激发态的能级及能量弛豫过程如图1所示<sup>[5]</sup>. 图中  $k_1$  为  $S_1$  至 T 态的弛豫几率,  $k_2$  为  $S_1$  至 G 态的弛豫几率,  $k_3$  为  $S_1^*$  至  $S_1$  的弛豫几率, 而且  $k_3 \gg (k_1 + k_2)$ , 因而在下面的讨论中仅需考虑  $k_1$  和  $k_2$  的弛豫即可. 当频率为  $\omega_1$  和  $\omega_2$ , 光强为  $I_1$  和  $I_2$  相作用于被研究的介质, 根据(1)和(3)式, 介质在调制光强作用下, 将引起  $S_1$  态布居的调制, 从而形成一运动速度为  $|\mathbf{v}|$  的粒子数光栅. 根据图1的能级结构, 解在光强作用下粒子数布居的速率方程, 可以得到激发态  $S_1$  的粒子数的布居

$$N = \frac{N_0 \sigma}{\hbar \omega_1} \left[ I_1 + I_2 + \Delta I \frac{\tau' (1 + i \Delta \omega \tau'') \exp(i(\Delta \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}))}{(1 + i \Delta \omega \tau_1)(1 + i \Delta \omega \tau_2)} \right] \quad (9)$$

式中  $N_0$  为总的粒子数,  $\sigma$  为吸收截面,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别为  $S_1$  至  $T$  和  $S_1$  至  $G$  的弛豫时间.

$$\begin{aligned} \tau' &= \tau_1 + \left(1 - \frac{N_0 \sigma}{\hbar \omega_1}\right) \tau_2, \\ \tau'' &= \tau_1 \tau_2 / \tau'. \end{aligned} \quad (10)$$

由(9)式可以看到介质的频率响应函数为

$$\begin{aligned} F(\Delta \omega) &= \frac{A \tau_1 + (1 - A) \tau_2 + i \Delta \omega \tau_1 \tau_2}{(1 + i \Delta \omega \tau_1)(1 + i \Delta \omega \tau_2)} \\ &= \frac{A \tau_1}{1 + i \Delta \omega \tau_1} + \frac{(1 - A) \tau_2}{1 + i \Delta \omega \tau_2}. \end{aligned} \quad (11)$$

由(11)式可以看出  $S_1$  态粒子数的弛豫为一双指数<sup>[1]</sup>

$$N(t) = A \exp(-t/\tau_1) + (1 - A) \exp(-t/\tau_2) \quad (12)$$

而  $A$  为  $S_1$  态至  $T$  和  $G$  态的跃迁比.

### 三、实验装置

图 2 为我们所采用的实验装置. 它类似于四波混频布置, 一光电  $Q$  开关 YAG 激光器经 KTP 倍频后由分束器  $BS_1$  分成两束激光, 分别泵浦两台染料激光器. 染料激光器 I 的激光又被分束器  $BS_2$  分成相向传布的两束激光, 频率为  $\omega_1 = \omega_3$ . 染料激光器 II 的频率为  $\omega_2$ , 光束  $\omega_1$  和  $\omega_2$  为两强度相等的泵浦光, 在我们的实验中约为 3 毫焦, 光束夹角约为  $2^\circ$ . 光束  $\omega_3$  为探测光, 衍射光由分束器  $BS_3$  取出. 信号由光电倍增管接收, 送至 Boxcar 积分器处理.

实验所用的激光系统为自制的, 脉冲宽度为 10ns, 重复率为 1 次/s, 染料激光调谐由一线性调谐机构完成, 在  $4000 \text{ \AA}$  至  $7000 \text{ \AA}$  间可以线性调谐, 激光的线宽为  $0.1 \text{ \AA}$ , 实验用激光的中心波长为  $5670 \text{ \AA}$ . 实验时首先使三束光调至中心波长, 然后调谐  $\omega_2$  可以得到如图 3 的实验曲线.

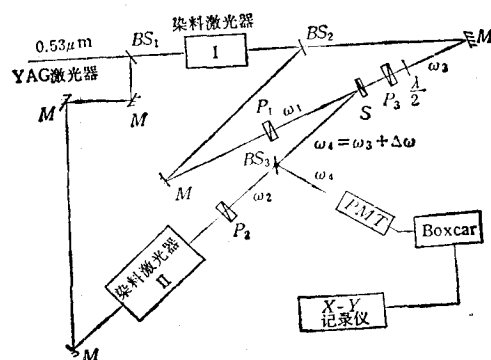


图 2 实验装置和光路

$BS_i$  为分束器;  $P_i$  为偏振器;  $M$  为反射镜;  $S$  为样品;  $PMT$  为光电倍增管.

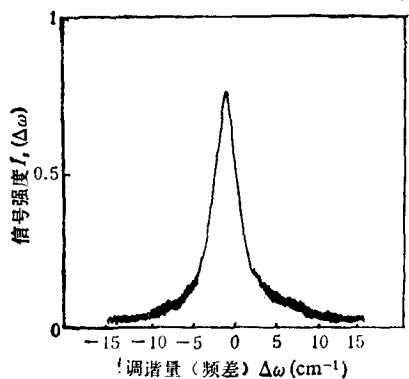


图 3 对 FeTTP 溶液测量的频率响应曲线

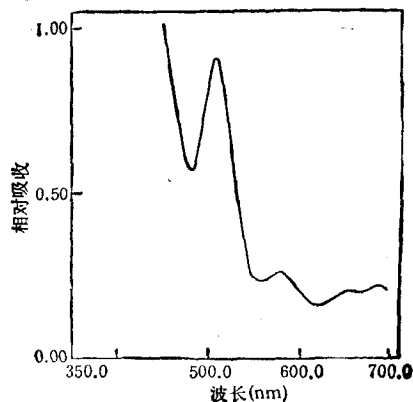


图 4 FeTTP 溶液吸收曲线

实验中采用样品为 FeTTP 的氯仿 ( $\text{CHCl}_3$ ) 溶液, 样品厚为 5 mm, 溶液浓度为  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ , 溶液吸收曲线如图 4 所示.

#### 四、实验曲线的拟合与讨论

根据实验所得结果对频率响应函数  $F(\Delta\omega)$  进行参量拟合, 可以求出(11)式中的待定参量  $\tau_1$  和  $\tau_2$ .

令

$$F(\Delta\omega) = R(\Delta\omega) + iI(\Delta\omega), \quad (13)$$

则

$$|F(\Delta\omega)|^2 = R^2(\Delta\omega) + I^2(\Delta\omega). \quad (14)$$

式中  $R(\Delta\omega)$  和  $I(\Delta\omega)$  为  $F(\Delta\omega)$  的实数和虚数部分, 考虑到实验中其他因素对实验结果带来的影响, 我们将对下列函数

$$S(\Delta\omega) = \{[R(\Delta\omega) + C_1]^2 + [I(\Delta\omega) + C_2]^2\}(1 + \beta\Delta\omega) \quad (15)$$

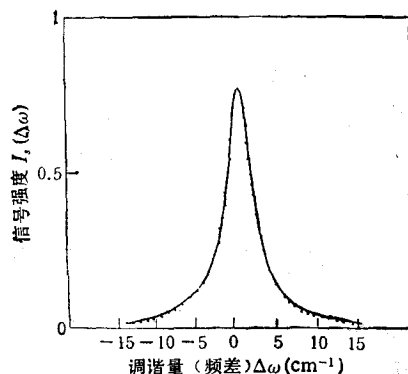


图 5 数值拟合曲线

$$\tau_1 = 0.98 \text{ps}; \tau_2 = 5.2 \text{ps}; A = 0.83; \beta = 0.0007; C_1 = 0.052; C_2 = 0.026$$

进行拟合。式中  $C_1$  和  $C_2$  为由非共振三阶极化率对实验结果的贡献,  $\beta$  为由于激光波长改变而引起吸收截面改变对实验结果的影响。利用(11)式采用非线性参量拟合方法<sup>[6]</sup>对图 3 的实验曲线进行数值拟合, 拟合结果如图 5 所示。图 5 中曲线为理论拟合曲线, 实心圆点为实验值, 表明实验结果与理论值符合得很好。由实验曲线的数值拟合得到  $S_1$  态至基态的弛豫时间为 5.2ps, 而由  $S_1$  至电荷转移态的弛豫时间为 0.98ps,  $S_1$  态点的弛豫时间

$$\tau = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2} \quad (16)$$

为 0.82ps, 这结果与文献[5]中用时域方法测量的结果相近。在我们的实验中可以分别求出激发态的各弛豫过程的衰减时间, 这用时域方法是很难得到的。拟合曲线中的  $A$  值表征两种弛豫过程所占比例。Greene 已指出  $T$  态是金属离子引入而形成的电荷转移态, 由  $S_1$  至  $T$  态的弛豫对光化学过程是十分重要的。曲线拟合中引进的  $\beta$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  参数值都较小, 表明在我们实验中由于其他非线性光学作用引入背景较小。我们对 CoTTP 也作了类似的测量, 相应的弛豫时间为 1.02ps 和 6.1ps。

工作中与李铁津教授进行了有益的讨论, 魏振乾副教授给予了实验帮助, 作者深表谢意。

- [ 1 ] S. L. Shapiro, *Ultrashort Light Pulses*. Berlin, Springer-Verlag, (1977).
- [ 2 ] 费浩生, *物理*, **19**(1990), 100.
- [ 3 ] 费浩生、张云、韩力、赵峰、魏振乾, *物理学报*, **38**(1989), 2055.
- [ 4 ] Zhao Feng, Han Lin, Zhang Yun, Fei Haosheng, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **150** (1989), 663.
- [ 5 ] B. I. Greene, *Chem. Phys. Lett.*, **117**(1985), 191.
- [ 6 ] Y. Bard, *Nonlinear Parameter Estimation*, New York, Academic, (1974).

# RELAXATION PROCESS MEASUREMENTS OF EXCITED STATE IN TETRAPHENYL PERPHYRINS BY LASER FREQUENCY DOMAIN TECHNIQUE

FEI HAO-SHENG CHEN XIAO-HUI HAN LI ZHAO JIA-LONG

*Department of Physics, Jilin University, Changchun, 130023*

(Received 9 April 1990)

## ABSTRACT

The relaxation time of excited state of FeTTP in  $\text{CHCl}_3$  has been measured by laser frequency domain technique. The relaxation time of the first excited state is obtained to be 0.82 ps by the numerical fitting for the experimental curve.

**PACC:** 4280W; 4265; 4280F; 4270

---