

飞秒时间分辨拉曼光谱用于研究 β -胡萝卜素 单重激发态内转换和振动弛豫过程*

赵晓辉^{1,2,3)} 马 菲^{1,3)} 吴义室^{1,3)} 艾希成³⁾ 张建平^{1,3)†}

1) (北京分子科学国家实验室, 中国科学院化学研究所分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100080)

2) (河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

3) (中国人民大学理学院化学系, 北京 100872)

(2007 年 5 月 8 日收到, 2007 年 5 月 24 日收到修改稿)

搭建了飞秒时间分辨受激拉曼光谱(FSRS)装置,并用于研究全反式 β -胡萝卜素单重电子激发态超快内转换和振动弛豫过程.基于三脉冲“抽运-探测”方案搭建的时间分辨受激拉曼光谱装置同时实现了 150 fs 的时间分辨率和 23.7 cm^{-1} 的光谱分辨率.光谱检测范围为 $300\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.对全反式 β -胡萝卜素电子激发态的飞秒时间分辨拉曼光谱研究表明, β -胡萝卜素被激发到 S_2 态后,经由寿命约为 0.3 ps 的中间态 S_X 态实现向 S_1 态的内转换($S_2 \rightarrow S_X \rightarrow S_1$), S_1 态继而发生分子内和环境冷却引起的振动弛豫过程.时间尺度分别为 0.3—0.6 ps 和 ~ 11 ps,其中“热” S_1 态的寿命和 $S_1 \rightarrow S_0$ 内转换的时间尺度相当(~ 11 ps), S_0 态的分子内振动弛豫和“热” S_0 态振动弛豫过程的时间尺度分别为 ~ 0.3 ps 和 ~ 15 ps.上述 β -胡萝卜素的电子激发态内转换和振动弛豫特性有助于理解它在光合作用体系中的辅助捕光功能.

关键词:飞秒时间分辨拉曼光谱, β -胡萝卜素, 激发态内转换, 振动弛豫

PACC: 4280W, 0765, 2110R

1. 引 言

拉曼光谱能够给出分子的结构信息,在化学、生物、材料等体系的分子结构分析中得到了广泛应用^[1-3].近几十年来,人们日益关注化学和生物体系反应过程中瞬态物种的动态结构,为此发展了多种时间分辨拉曼光谱技术,并且不断提高时间分辨率.如时间分辨共振拉曼散射光谱、时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射光谱(CARS)、飞秒相干拉曼光谱技术(FCS)等^[4].单纯依靠缩短拉曼激发光的脉冲宽度来提高时间分辨率遇到了困难:若直接采用飞秒光脉冲作为拉曼激发光会导致光谱分辨率大为降低.如对于中心波长为 800 nm 的变换限光脉冲而言,100 fs 的脉冲宽度意味着 150 cm^{-1} 的光谱分辨率,这将导致拉曼光谱精细结构的严重损失,难以获取瞬态物种的分子结构变化信息. Kobayashi 等人采用 ~ 5 fs 的双脉冲“抽运-探测”技术在时域上探测样品

的透过率变化动力学.经傅里叶变换转换到频域,获得了时间分辨率为数十飞秒的时间分辨拉曼光谱^[5].由于在进行傅里叶变换时需要一定宽度的时间窗口,这种技术从本质上限制了同时获得高光谱分辨率的能力.

Yoshizawa 等人于 1999 年报道了飞秒时间分辨受激拉曼光谱技术(FSRS),同时实现了 250 fs 的时间分辨率和 25 cm^{-1} 的光谱分辨率^[6].在随后的数年中,FSRS 技术被不断地加以完善^[7-10].最近,飞秒时间分辨受激拉曼光谱从理论上得到了系统地阐述^[11].FSRS 技术已被成功地用于类胡萝卜素的激发态内转换^[12-15]和振动弛豫^[16,17],以及(细菌)视紫红质中视黄醛分子的顺-反异构化^[18,19]等超快现象研究中.目前,FSRS 技术仍然处于发展和完善中,人们正在进一步提高 FSRS 的时间分辨率和光谱分辨率,并进一步拓展其应用体系. Mathies 研究组已实现了 < 100 fs 的时间分辨率和 $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 的光谱分辨率^[7].FSRS 的拉曼信号是受激发射光,具有很好的

* 国家自然科学基金(批准号 20273077 和 20673144)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jpzhang@iccas.ac.cn, jpzhang@chem.ruc.edu.cn

方向性,因而可以有效地避开样品的背景荧光干扰,这是该技术的另外一个突出优点.可以预期,FSRS 将成为一种有力的分子动态结构研究手段.

本工作在采用超连续白光作为探测脉冲的双脉冲‘抽运-探测’时间分辨吸收技术的基础上,引入第三束皮秒(1 ps)和窄线宽(1.5 nm)的脉冲激光作为拉曼抽运光(即拉曼激发光).由拉曼抽运光与超连续白光探测脉冲共同作用于样品,实现受激拉曼增益或受激拉曼损失,从而获得受激拉曼散射光谱.在此基础上,研究了有机溶剂中全反式 β -胡萝卜素电子激发态内转换和振动弛豫过程,并探讨了这些过程的超快动力学机理.

2. 装置与方法

2.1. FSRS 装置

激光光源是光谱物理公司(Spectra Physics)生产的飞秒激光放大系统(Tsunami-Spitfire).锁模掺钛蓝宝石激光器产生的超短脉冲(82 MHz,80 fs)作为种子光注入再生放大器,放大后产生脉宽 130 fs、中心波长 794 nm 的激光脉冲,单脉冲能量约为 0.6 mJ.如图 1 所示,该光束经分束片(BS_1)分为能量相等的两束,一束经 1 mm 厚的 BBO 晶体倍频后获得波长为 397 nm 飞秒脉冲,作为样品泵浦脉冲用以引发光化学反应,另一束用于产生 FSRS 所需的拉曼抽运脉冲和超连续白光脉冲.样品抽运光束经可变光学延时线 $VODL_1$ (LTS-200, Σ -Koki,步长 33 fs)后由透

镜 L 聚焦到样品池中.

拉曼抽运脉冲和超连续白光脉冲分别是这样获得的:由分光比为 1:9 的 BS_2 将光束分为两部分,其中脉冲能量较大的光束经过一个中心波长 794.7 nm、带宽 1.5 nm 的窄带干涉滤光片(NBIF, F1.5-794.7, CVI)后转变为脉宽为 ~ 1 ps、谱线宽度为 ~ 1.5 nm 的皮秒脉冲,单脉冲能量为 $\sim 5 \mu\text{J}$.此光束经可变光学延时线 $VODL_2$ 后被聚焦到样品池中.另一束脉冲能量较小的光束被聚焦到 3 mm 厚的宝石片中产生超连续白光(820—1050 nm)作为拉曼探测脉冲,用于斯托克斯侧受激拉曼信号探测;或用 10 mm 厚的水代替宝石片产生的超连续白光(610—780 nm),用于反斯托克斯侧的受激拉曼信号探测.拉曼探测脉冲与前述样品抽运脉冲和拉曼抽运脉冲由同一透镜聚焦到样品池中.拉曼探测脉冲在入射样品池前被分束比为 1:1 的 BS_3 分出一束参考光,用以消除激光脉冲能量或脉宽涨落引入的噪声.调节光学延时线 $VODL_2$ 使拉曼探测脉冲和拉曼抽运脉冲同时到达样品,这两个光脉冲与样品抽运脉冲之间的延时由 $VODL_1$ 调节(Δt ,图 1 内插图).

拉曼探测光、拉曼抽运光和样品抽运光三者的偏振方向相互平行,在样品内的光斑直径分别约 100 μm 、300 μm 和 200 μm ,并且三者被调整到中心重合状态.参考光被聚焦在样品中的不同位置.通过样品后,拉曼探测光和参考光分别被聚焦在光谱仪(270M, SPEX)入射狭缝的不同位置上,二者的光谱图像分别由面阵 CCD 探测器(Spec-1, JY)的不同像素区域检测.

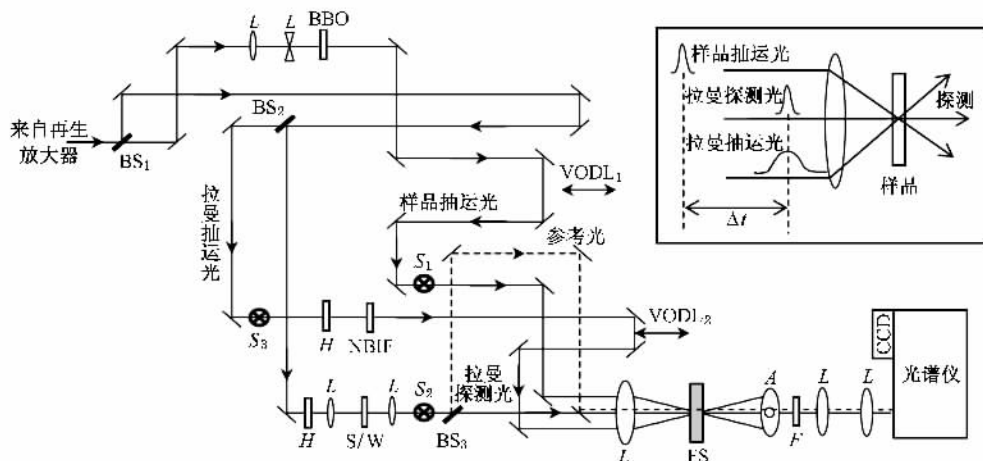


图 1 FSRS 装置示意图(内插图为三束光作用在样品上的光脉冲时序图. BS_1 、 BS_2 、 BS_3 为分束片; F 为滤光片; H 为半波片(800 nm); NBIF 为窄带干涉滤光片; S/W 为宝石片(3 mm)或水池(10 mm); A 为小孔光阑; $VODL_1$ 、 $VODL_2$ 为可变光学延时线; L 为透镜; FS 为流动样品池; S_1 、 S_2 、 S_3 为光学快门)

为了避免高重复率光脉冲连续辐照同一样品造成的样品损伤,我们采用流动样品池或振动样品池.流动样品池的光程为 1 mm,样品的流动由微循环泵

驱动,适用于量较大的液态样品.振动样品池采用光程为 1 mm 的石英比色皿,垂直振动位移量为 2—5 mm,适用于量较小的液态样品.

表 1 FRS 装置采用的光学快门开关方案以及相应信号意义

CCD 采集信号	快门工作状态			信号意义
	S_1 (样品抽运)	S_2 (拉曼探测)	S_3 (拉曼抽运)	
$I_{\text{dark}}(\lambda)$	通	断	断	样品荧光背景
$I_0(\lambda)$	通	通	断	样品荧光、激发态吸收、背景光
$I_{\text{em}}(\lambda)$	通	断	通	样品荧光、散射、基态拉曼、背景光
$I(\lambda)$	通	通	通	样品荧光、激发态吸收、激发态拉曼、背景光

在拉曼探测光、拉曼抽运光和样品抽运光的光路中分别设置了光学快门 $S_1—S_3$,用以控制光束的通断.不同的开关状态组合下获得的瞬态光谱信号所包含的信息不同.我们采用了如表 1 所示的方案.在某一延时(Δt)下测得 $I_{\text{dark}}(\lambda)$, $I_0(\lambda)$, $I_{\text{em}}(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$,由

$$I_{\text{FSRS}}(\lambda) = \left(\frac{I_0(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)}{I(\lambda) - I_{\text{em}}(\lambda)} \right)_{\text{probe}} - \left(\frac{I_0(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)}{I(\lambda) - I_{\text{em}}(\lambda)} \right)_{\text{reference}} \quad (1)$$

计算得出受激拉曼光谱信号 $I_{\text{FSRS}}(\lambda)$.

脉冲激光的重复率为 5 Hz,我们采集每一个拉曼探测脉冲对应的光谱信号,并将某一延时下的光谱信号作 100 次累积后取平均.在数据采集过程中甄别和剔除强度涨落过大的激光脉冲,以消除光脉冲的能量或脉宽涨落引入的噪声.该装置的典型信噪比为 1000:1,若继续增加测量的累积次数,信噪比会得到进一步提高,但是测量时间也相对延长.

2.2. 数据预处理

一般地,FSRS 信号的原始光谱数据是受激拉曼信号与瞬态物种的激发态吸收信号的叠加,对其做适当的数据预处理才能获得真实的受激拉曼光谱.例如,图 2 中曲线 a 为实验测得的全反式 β -胡萝卜素苯溶液的原始 FSRS 光谱.数据处理的步骤如下:首先,选取几个零信号位置作为拟合点,用内插法拟合得到一条较为平滑的背景曲线 b .拟合点选取的原则是尽量选取较窄的峰值信号的底部,以保证背景曲线的平滑.然后,从 a 中扣除 b 获得曲线 c . c 曲线为拉曼光谱,它包含有溶剂的拉曼信号、样品的基态和激发态拉曼信号.曲线 d 是负延时(基态)拉曼光谱.将 d 按照一定的比例系数 k 从 c 中扣除,得到

的结果 $e = c - k \cdot d$ 为 β -胡萝卜素的激发态拉曼光谱.在进一步数据分析之前,每个延时下的原始拉曼光谱都要按以上方法做数据预处理.

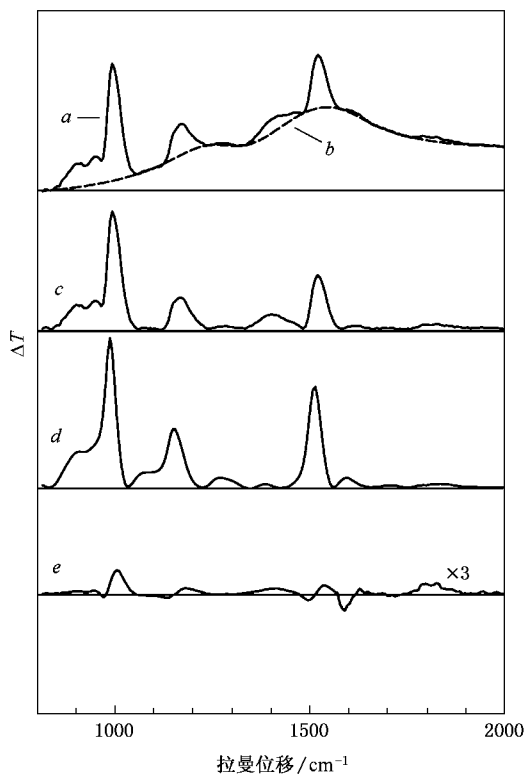


图 2 数据预处理过程示意图(飞秒时间分辨受激拉曼光谱的原始数据 a 扣除激发态吸收背景 b 后得到包含有样品基态拉曼信号和激发态拉曼信号的光谱 c ; d 为样品基态拉曼信号,将其乘以合适系数后从光谱 c 中扣除获得激发态的受激拉曼光谱 ($e = c - 0.62d$))

2.3. 样品制备和实验条件

全反式 β -胡萝卜素从 Sigma 公司购得,在苯溶液中进行两次重结晶纯化.实验时将其溶于正己烷 (1×10^{-4} mol/L).样品激发的单脉冲能量为 ~ 2

μJ 、波长为 397 nm, 对应于全反式 β -胡萝卜素的 $S_2 \leftarrow S_0$ 吸收谱中的 $2 \leftarrow 0$ 振动带. 实验中采用 1 mm 光程的流动样品池, 用以循环的样品量为 5 mL. 实验前后样品的紫外—可见稳态吸收谱没有变化, 表明样品受到的损伤程度可以忽略. 实验在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. FSRs 装置的时间分辨率和光谱分辨率

本装置的时间分辨率测定是用抽运-探测方法测量介质的非共振光学克尔信号实现的^[20]. 用波长为 400 nm 的飞秒光脉冲诱发克尔效应, 用飞秒超连续白光为探测脉冲, 测量样品池中正己烷的非共振光学克尔信号. 图 3 是探测波长为 500 nm 的时间相关函数, 据此得出 FSRs 装置的时间分辨率为 ~ 150 fs. 依据 FSRs 理论^[6,11], 时间分辨率是由样品抽运脉冲和拉曼探测脉冲的脉宽决定的, 因此, 采用更短的激光脉冲原则上可以获得更高的时间分辨率. FSRs 装置实际达到的时间分辨率还受到光学元器件、空气介质色散引入的脉冲展宽以及光学延时线精度的影响.

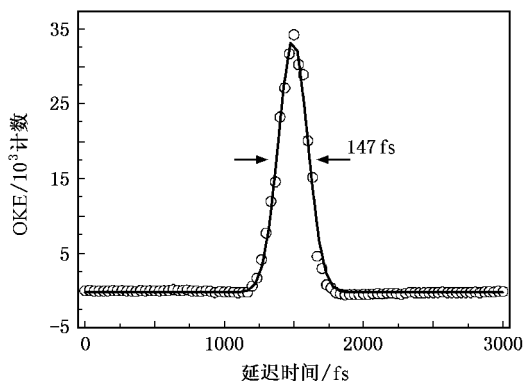


图 3 采用非共振光学克尔效应(OKE)测量的样品激发光和超连续白光之间的时间相关函数(圆圈为数据点, 实线是高斯函数拟合曲线. 光学克尔介质为正己烷, 探测波长为 500 nm)

图 4 是利用 FSRs 装置测得的苯的拉曼光谱. 苯在 992 cm^{-1} 处有尖锐的特征拉曼谱线, 可以用于光谱分辨率的测定. 我们观测到的该谱线的半高宽为 23.7 cm^{-1} . 这一光谱分辨率可以满足测定短寿命激发态物种拉曼谱的需要. FSRs 光谱分辨率由拉曼抽运脉冲的线宽和光谱仪的分辨本领决定, 改进拉曼抽运脉冲的产生方法获得更窄的线宽是提高光谱分辨率的重要途径. 本工作搭建的 FSRs 装置可以实

现 $300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼光谱测量.

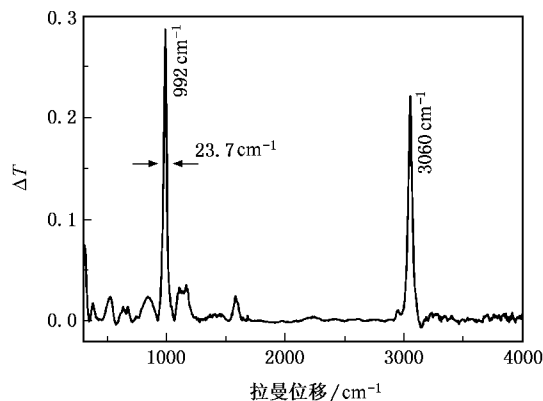


图 4 利用 FSRs 装置测得的苯的受激拉曼光谱(斯托克斯侧)(992 cm^{-1} 处拉曼谱线的半高宽(FWHM)为 23.7 cm^{-1})

3.2. 全反式 β -胡萝卜素单重激发态内转换和振动弛豫的超快动力学机理

类胡萝卜素分子结构的共同特征是具有共轭多烯骨架(C_{2h} 对称点群), 区别在于 $C=C$ 共轭双键的数目和末端的取代基不同. 光合作用体系中的类胡萝卜素共轭双键的数目大多在 9—13 之间(β -胡萝卜素的共轭双键数目为 11). 类胡萝卜素分子的最低和第二单重激发态分别为 $S_1(2A_g^-)$ 和 $S_2(1B_u^+)$, 基态为 $S_0(1A_g^-)$. $S_2 \leftarrow S_0$ 跃迁是光学允许的, 对应于类胡萝卜素在蓝绿光谱区的强吸收谱带; 由于宇称选择定则的限制, $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁是偶极禁戒的. Tavan 和 Schulten 对共轭多烯类分子的计算结果表明线型聚烯分子的 S_2 和 S_1 之间还存在对称性为 $1B_u^-$ 和 $3A_g^-$ 的电子激发态^[21]. Sashima 和 Fujii 等人通过光谱学研究发现类胡萝卜素在 S_2 和 S_1 之间存在着 $1B_u^-$ 态和 $3A_g^-$ 态^[22,23]. 研究表明, 在 S_2 和 S_1 之间, 还可能存在着其他电子态, 如 S^* 和 S^\ddagger 态^[24-26]. 目前, 对类胡萝卜素电子激发态结构还未达成统一认识.

图 5(a) 给出了全反式 β -胡萝卜素被波长 397 nm 的飞秒光脉冲激发后在斯托克斯侧的时间分辨拉曼光谱($800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$). 顶部为 β -胡萝卜素溶液的基态拉曼光谱, 主要包括源于正己烷在 886 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} 和 1454 cm^{-1} 的拉曼信号(星号标注), 以及 S_0 态 β -胡萝卜素在 1154 cm^{-1} ($C-C$ 全对称伸缩振动模式) 和 1520 cm^{-1} ($C=C$ 全对称伸缩振动模式) 的拉曼信号^[15]. 由于 1520 cm^{-1} 处的拉曼信号强度与基

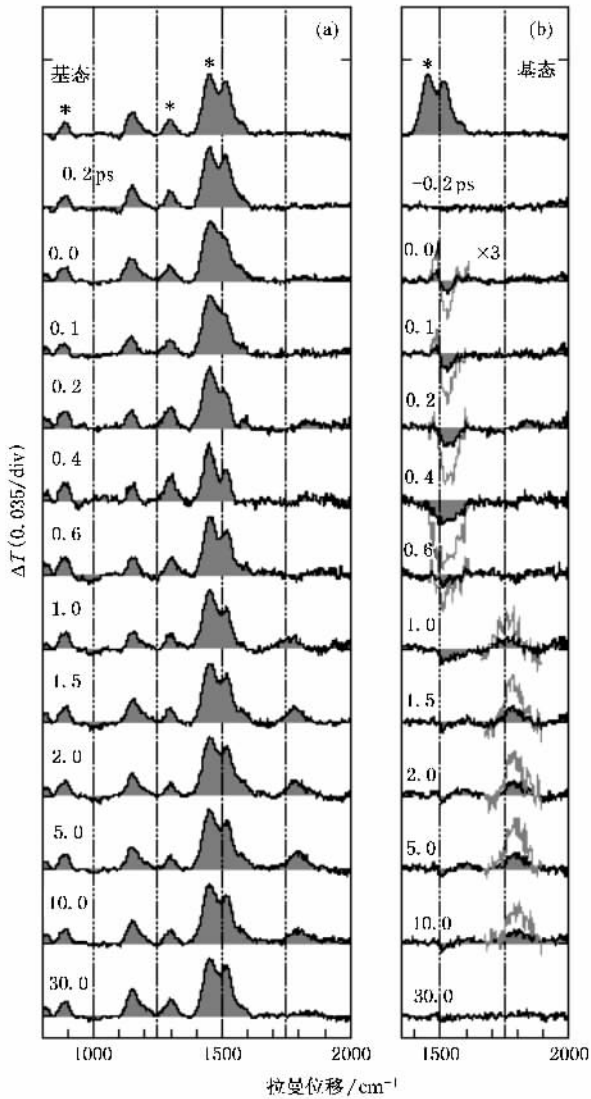


图 5 典型延时下全反式 β -胡萝卜素正己烷溶液的瞬态拉曼光谱(图中标注了延时),顶部给出了溶液的基态拉曼光谱,星号标记正己烷溶剂的拉曼信号。(a)扣除背景后的瞬态拉曼光谱,以基态拉曼谱中正己烷在 1454 cm^{-1} 处的信号强度为准进行了强度归一化。(b)减去 β -胡萝卜素溶液的基态拉曼谱后的时间分辨拉曼光谱,由于 S_2 和 S_1 激发态的关键拉曼信号在 $1350\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现,只给出该范围的瞬态拉曼光谱,灰色细实线是放大三倍的信号

态分子数密度成正比,比较此处激发前后的强度变化可知,约有 40% 的 S_0 态 β -胡萝卜素分子被激发。

我们将图 5 所示的光谱动力学分如下四个时间段加以描述。

1) 延时范围 $0.0\text{--}0.2\text{ ps}$ 。如图 5(a) 所示, β -胡萝卜素分子被激发至 S_2 态的瞬间 ($\Delta t = 0.0\text{--}0.2\text{ ps}$), 瞬态拉曼光谱 1454 和 1520 cm^{-1} 的双峰结构变得模糊。图 5(b) 中相应延时下的拉曼信号在 1500 cm^{-1} 附

近呈微分形状,正信号反映 S_2 态 β -胡萝卜素的拉曼信号(见下文),负信号对应于 S_0 态 β -胡萝卜素分子数减少造成的基态拉曼信号强度的减弱(基态漂白)。基态漂白和 S_2 态瞬态拉曼信号之间有光谱重叠。

2) 延时范围 $0.2\text{--}0.6\text{ ps}$ 。图 5(a) 中相应的双峰结构随着延时的增加逐渐恢复。图 5(b) 中, S_2 态的拉曼(正)信号逐渐消失,表明 β -胡萝卜素分子由 S_2 态向低能级的内转换,相反地,基态漂白(负)信号逐渐增强,变得更加显著,表明 S_2 态内转换过程的下能级并非 S_0 , 即 S_2 态不能直接内转换到基态 S_0 。在 0.6 ps 延时下漂白信号已衰减到很小的强度。由图 5(b) 可知此时间段内没有其他的新拉曼信号出现。

3) 延时范围 $0.6\text{--}1.5\text{ ps}$ 。如图 5(b) 所示,从 0.6 ps 开始在高波数区域 1750 cm^{-1} 附近出现了新的拉曼信号,这是 S_1 态的特征拉曼谱线(C=C 全对称伸缩振动模式)^[27],表明 β -胡萝卜素开始由 S_2 态内转换到 S_1 态。随着延时增加,该拉曼信号峰位逐渐由 1750 cm^{-1} 向高波数移动,并且峰宽增加;延时增加到 1.5 ps 时移动到 1785 cm^{-1} ,此后中心频率保持不变,但强度逐渐减弱。

4) 延时范围 $1.5\text{--}30.0\text{ ps}$ 。图 5(b) 中 1785 cm^{-1} 附近的 S_1 态拉曼信号逐渐衰减,同时图 5(a) 中 1154 cm^{-1} 和 1520 cm^{-1} 处的拉曼峰也恢复到与基态拉曼谱一样的形状,表明 S_1 态 β -胡萝卜素分子回复到了 S_0 态。

图 6 给出从图 5(a) 中的时间分辨拉曼光谱得到的动力学曲线,对它们做了多指数拟合,所得时间常数列在表 2 中。为了降低 1520 cm^{-1} 附近正负信号交叠带来的影响(见图 5(b)),我们考察了 1475 cm^{-1} 和 1535 cm^{-1} 两个峰肩位置处的动力学: 1) 1475 cm^{-1} 动力学突出表现了图 5(b) 中的正信号,由于该信号形成于飞秒光脉冲激发瞬间 ($\Delta t = 0.0\text{ ps}$), 并且衰减时间常数 ($\tau_{\text{fit}} = 0.11\text{ ps}$) 与文献报道的 S_2 态寿命 ($120\text{--}177\text{ fs}$) 相符合^[28], 我们将其归属为 S_2 态 β -胡萝卜素的特征拉曼信号(C=C 全对称伸缩振动模式)。图 6(a) 中 1475 cm^{-1} 处的动力学伴随着一个负信号,这是来自如图 5(b) 所示的负拉曼信号的影响(正、负信号交叠)。2) 1535 cm^{-1} 动力学突出表现了图 5(b) 所示的负信号,该动力学过程反映了电子和/或振动激发态 β -胡萝卜素向初始状态(基态,零振动能级)的回复。动力学分析表明, S_2 态衰减与基态漂

白回复的时间常数差别很大(0.11 ps 对 0.29 ps),意味着 S_2 态不能直接向 S_0 态内转换.

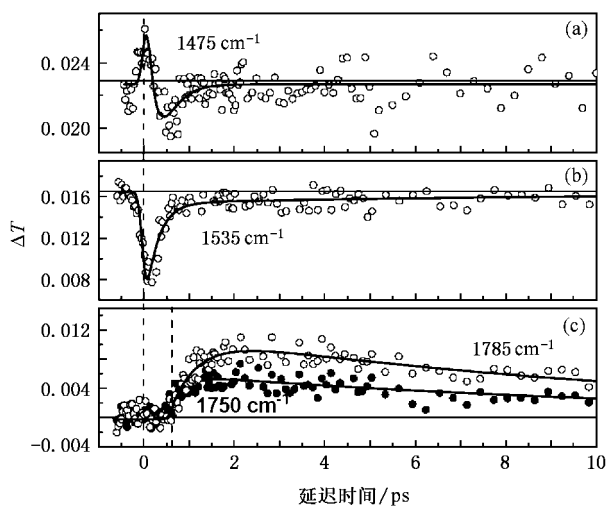


图 6 由图 5(a) 所示 β -胡萝卜素溶液的时间分辨拉曼光谱获得的时间演化动力学曲线. 实线是多指数拟合曲线. (a) 1475 cm^{-1} 处 S_2 态拉曼信号, 基线位置 0.0227 (b) 1535 cm^{-1} 处 S_0 态拉曼信号, 基线位置 0.0165 (c) 1750 cm^{-1} 处 S_1 态较高振动能级拉曼信号和 1785 cm^{-1} 处 S_1 态最低振动能级拉曼信号

由图 5(b) 可见, S_1 态 C=C 伸缩振动的拉曼峰在 0.6—1.5 ps 内逐渐由 1750 cm^{-1} 移动到 1785 cm^{-1} 移动. 图 7 给出这一动态光谱移动过程的时间演化曲线. 该动态光谱移动反映了由 $S_1(v \geq 1)$ 向 $S_1(v = 0)$ 的振动弛豫和/或分子内振动能量再分配, 即激发态能量在分子振动能级和/或振动模式之间重新分配并达到热平衡的过程. 时间常数为 $\sim 0.31\text{ ps}$.

图 6(c) 给出 1750 cm^{-1} 和 1785 cm^{-1} 的动力学曲线, 分别归属于 S_1 态 C=C 全对称振动模式的较高

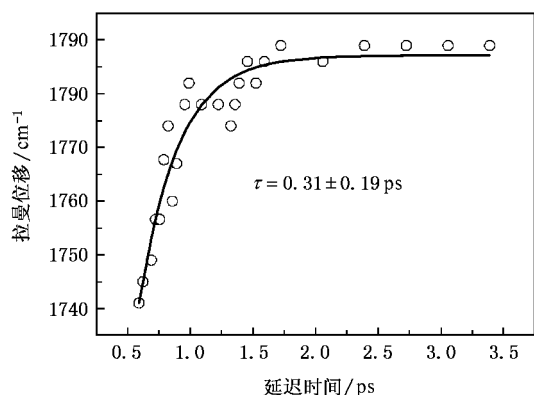


图 7 从图 5(b) 得出的 S_1 态 C=C 全对称伸缩振动的拉曼信号光谱位移的时间演化曲线. 圆圈为数据点, 实线为单指数拟合曲线, τ 为单指数拟合所得时间常数

振动能级 $S_1(v \geq 1)$ 和最低振动能级 $S_1(v = 0)$ 的受激拉曼信号. 它们的衰减时间常数在误差范围内一致 ($\sim 11.52\text{ ps}$ 和 $\sim 11.98\text{ ps}$), 表明内转换过程 $S_1(v \geq 1) \rightarrow S_0$ 和 $S_1(v = 0) \rightarrow S_0$ 具有相同的时间尺度 ($\sim 11\text{ ps}$), 即“热” S_1 态(定义为 $S_1(v \geq 1)$ 态)与 S_1 电子激发态的寿命相当. 1750 cm^{-1} 和 1785 cm^{-1} 处动力学曲线的形成时间常数分别为 $\sim 0.32\text{ ps}$ 和 $\sim 0.59\text{ ps}$. 这两个形成过程分别解释为 S_1 态中 $v \geq 1$ 和 $v = 0$ 振动能级的布居过程. 其中, 向 $v \geq 1$ 振动能级的布居主要源于较高电子激发态内转换, 而向 $v = 0$ 振动能级的布居主要源于较高振动能级的振动弛豫.

表 2 图 6 所示 FSRS 拉曼光谱信号动力学的指数拟合结果. τ_r 为形成时间常数, τ_{off} 和 τ_{on} 为衰减时间常数

拉曼频移	时间常数		
	τ_r / ps	$\tau_{\text{off}} / \text{ps}$	$\tau_{\text{on}} / \text{ps}$
$1475\text{ cm}^{-1} (S_2)$		0.11 ± 0.12	0.29 ± 0.10
$1535\text{ cm}^{-1} (S_0)$		0.29 ± 0.10	15.39
$1750\text{ cm}^{-1} (S_1(v \geq 1))$	0.32 ± 0.28	11.52 ± 2.55	
$1785\text{ cm}^{-1} (S_1(v = 0))$	0.59 ± 0.28	11.98 ± 2.89	

前文述及, 1535 cm^{-1} 基态拉曼信号的快速回复过程(0.29 ps)不可能源于由 S_2 态向 S_0 态的直接内转换. 另外, 该时间常数与 $S_1 \rightarrow S_0$ 内转换过程时间 ($\sim 11\text{ ps}$) 相去更甚. 我们将 S_0 态 0.29 ps 的快速回复过程作以下归属: 波长为 397 nm 的样品激发脉冲诱发冲击受激拉曼散射过程 (impulsive stimulated Raman scattering) 造成 β -胡萝卜素分子向 S_0 态高振动能级布居, 并通过分子内振动弛豫和/或振动能量再分配, 以 0.29 ps 的时间常数达到不同振动能级和不同振动模式间的热平衡, 形成“热” S_0 态(定义为 $S_0(v \geq 1)$). 1535 cm^{-1} 基态拉曼信号的慢回复过程 (15.39 ps) 反映了由于“热” S_0 态被环境冷却而造成的振动弛豫^[29,30].

需要特别注意的是, S_2 态的衰减 (0.11 ps) 远快于 $S_1(v \geq 1)$ 态的形成 (0.32 ps), 并且从 S_2 态信号消失到 S_1 态信号出现有 0.6 ps 左右的间隔 (图 5(b), 图 6(c)), 表明 S_2 态的衰减与 S_1 态的形成没有直接的动力学关联. 这样, 要解释从 S_2 态到 S_1 态的内转换过程, 就必须假定在 S_2 和 S_1 态之间存在一个中间激发态 S_X . S_2 态在转换到 S_1 态之前首先内转换到该未知激发态. 从“热” S_1 态的形成时间 (0.32 ps) 来看, S_X 态的寿命应为 $\sim 0.3\text{ ps}$. 但是, 在 0.0—0.6

ps 时间段内没有观测到 S_X 态相应的拉曼信号,这可能是由于 S_X 态的拉曼信号不在光谱探测区域内,或是本 FSRS 装置的光谱分辨率和信噪比还不足以分辨其瞬态拉曼信号,有待于进一步澄清.

由于类胡萝卜素在光合作用体系中高效捕光和传能功能,近年来该类色素分子的电子激发态结构引起了人们广泛的研究兴趣. Sashima 等人借助于共振拉曼激发谱观测到能级位于 S_2 和 S_1 之间的 $1B_u^-$ 态^[22], Cerullo 等人利用脉宽为 15 fs 左右的飞秒激光脉冲进行瞬态吸收谱研究,发现在 S_2 态内转换到 S_1 态之前先转换到一个未知激发态(S_X),并且认为该态很可能是 $1B_u^-$ 态(寿命为 150 fs)^[31]. Gradinaru 等人用飞秒时间分辨吸收光谱手段发现了寿命约为 6 ps 的 S^* 态的存在^[24], S^* 态后来被归属为“热” S_0 , 并被认为是由 S_1 向 S_0 内转换布居形成的^[32]. Larsen 等人采用多脉冲“抽运-探测”技术研究 β -胡萝卜素激发态动力学,发现一个衰减过程遵从双指数行为的激发态 S^* (10 ps 和 65 ps), 并且认为该态源于 S_2 态的高振动能级^[25]. 可见,类胡萝卜素的低电子激发态结构还存在不少争议. 在这些研究中,人们没有注意到电子激发态与溶剂间的相互作用,而事实上激发态溶质分子与溶剂分子间存在的相互作用,如溶剂化效应以及氢键,也可能在超快时间尺度上使电子激发态能量降低,形成有别于原“弗兰克-康登”态的电子激发态^[33]. 基于上述文献报道的研究结果,以及本工作获得的对于未知激发态 S_X 的能级(介于 S_2 和 S_1 之间)和寿命(~ 0.3 ps)等属性的认识,我们认为该未知激发态 S_X 可能是 $1B_u^-$ 态.

综合上述分析,我们将 β -胡萝卜素的电子激发态内转换以及振动弛豫过程加以归纳,并用图 8 所示的四能级模型来描述. 当 β -胡萝卜素被激发到 S_2 态后迅速内转换到 S_X 态(~ 0.11 ps),并在 0.32 ps 的时间尺度上从 S_X 内转换到 $S_1(v \geq 1)$ 形成“热” S_1 态. 随后, S_1 态发生 $S_1(v \geq 1) \rightarrow S_1(v = 0)$ 分子内振动弛豫过程(~ 0.31 ps, 表现为拉曼信号从 1750 cm^{-1} 到 1785 cm^{-1} 的峰位移动); $S_1(v = 0)$ 的布居是 $S_X \rightarrow S_1$ 内转换和振动弛豫共同作用的结果,时间尺度为 0.59 ps; “热” S_1 态因环境冷却导致的振动弛豫时间尺度与 S_1 态的寿命相当(~ 11 ps). S_1 态不同振动激发态都可向 S_0 态内转换,从而产生“热” S_0 态($S_0(v \geq 1)$). $S_0(v \geq 1)$ 态通过环境冷却回复到 $S_0(v = 0)$ 态的时间常数为 ~ 15 ps. 在样品激发瞬间,部分

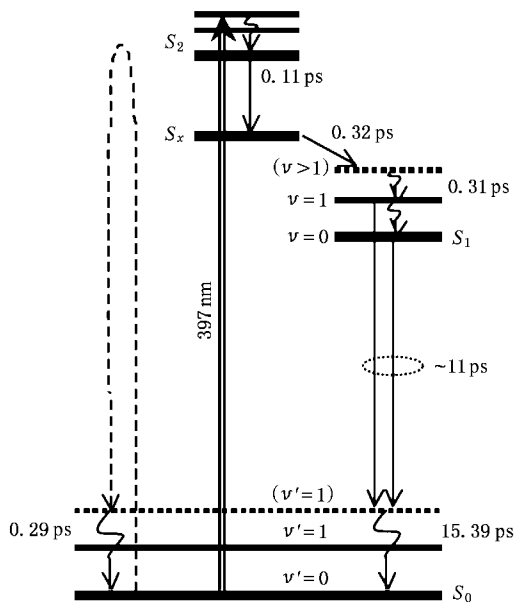


图 8 全反式 β -胡萝卜素的单重激发态内转换和振动弛豫过程示意图(双实线箭头表示光激发过程,细实线箭头表示内转换过程,波浪线箭头表示振动弛豫过程,虚线箭头表示冲击受激拉曼过程向 S_0 高振动能态的布居)

β -胡萝卜素分子被样品抽运脉冲诱导的冲击受激拉曼过程布居到 S_0 的高振动能级形成“热” S_0 态,并通过分子内振动弛豫在 S_0 态内达到热平衡,该过程的时间尺度为 ~ 0.29 ps.

4. 结 论

近年发展起来的 FSRS 技术是在超快时间尺度上研究分子动态结构的有力手段,能够给出关于分子电子激发态性质、特别是振动激发态动力学等的丰富信息. 我们建立了具有 150 fs 时间分辨率和 23.7 cm^{-1} 光谱分辨率的 FSRS 装置,并采用这一手段研究了全反式 β -胡萝卜素,揭示了其单重电子激发态内转换以及振动弛豫的超快动力学机理. 结果表明,全反式 β -胡萝卜素单重激发态间的内转换过程可用四能级模型 $S_2 \rightarrow S_X \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 来描述,其中激发态 S_X 与 $1B_u^-$ 态的性质相近. S_1 态分子内振动弛豫过程的时间尺度为 ~ 0.3 ps; “热” S_1 态($S_1(v \geq 1)$)被环境冷却的时间尺度与该电子激发态的寿命相当(~ 11 ps). S_0 态的分子内振动弛豫过程的时间尺度为 ~ 0.3 ps; “热” S_0 态($S_0(v \geq 1)$)被环境冷却的时间尺度为 ~ 15 ps. 在光合作用体系中类胡萝卜素捕获光能并向叶绿素传递激发态能量(辅助捕光功能),

能量传递效率与类胡萝卜素的能级结构、激发态内转换和振动弛豫特性密切相关.因此,上述结果对于

深入认识类胡萝卜素在光合作用体系中的捕光和传能机理有一定的参考价值.

- [1] Spiro T G 1987 *Biological Applications of Raman spectrometry* (New York : Wiley) p1
- [2] Zhu L , Kim J , Mathies R A 1999 *J. Raman. Spectrosc.* **30** 777
- [3] Song L , El-Sayed M A 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 8889
- [4] Schoonover J R , Strouse G. F 1998 *Chem. Rev.* **98** 1335
- [5] Kobayashi T , Saito T , Ohtani H 2001 *Nature* **414** 531
- [6] Yoshizawa M , Kurosawa M 1999 *Phys. Rev. A* **61** 013808-1
- [7] McCamant D W , Kukura P , Yoon S , Mathies R A 2004 *Rev. Sci. Instru.* **75** 4971
- [8] Yoon S , McCamant D W , Kukura P , Mathies R A , Zhang D H , Lee S Y 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 24505
- [9] Shim S , Mathies R A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 121124
- [10] Laingruber S , Schachenmayr H , Schmidt B , Zinth W , Gilch P 2006 *Appl. Phys. B* **85** 557
- [11] Lee S Y , Zhang D H , McCamant D W , Kukura P , Mathies R A 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3632
- [12] Yoshizawa M , Aoki H , Hashimoto H 2002 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** 949
- [13] Rondonuwu F S , Watanabe Y , Zhang J P , Furuichi K , Koyama Y 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 376
- [14] Rondonuwu F S , Kakitani Y , Tamura H , Koyama Y 2006 *Chem. Phys. Lett.* **429** 234
- [15] McCamant D W , Kukura P , Mathies R A 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 8208
- [16] Kukura P , McCamant D W , Davis P H , Mathies R A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 81
- [17] Kukura P , McCamant D W , Mathies R A 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 5921
- [18] Kukura P , McCamant D W , Yoon S , Wandschneider D B , Mathies R A 2005 *Science* **310** 1006
- [19] McCamant D W , Kukura P , Mathies R A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 10449
- [20] Yamaguchi S , Hamaguchi H 1995 *Appl. Spectrosc.* **49** 1513
- [21] Tavan P , Schulten K 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4337
- [22] Sashima T , Koyama Y , Yamada T , Hashimoto H 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 5011
- [23] Fujii R , Ishikawa T , Koyama Y , Taguchi M , Isobe Y , Nagae H , Watanabe Y 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 5348
- [24] Gradinaru C C , Kennis J T M , Papagiannakis E , van Stokkum I H M , Cogdell R J , Fleming G R , Niederman R A , van Grondelle R 2001 *PNAS* **98** 2364
- [25] Larsen D S , Papagiannakis E , van Stokkum I H M , Vengris M , Kennis J T M , van Grondelle R 2003 *Chem. Phys. Lett.* **381** 733
- [26] Wohlleben W , Backup T , Herek J L , Cogdell R J , Motzkus M 2003 *Biophys. J.* **85** 442
- [27] Hashimoto H , Koyama Y 1989 *Chem. Phys. Lett.* **154** 321
- [28] Mscpherson A N , Gillbro T 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 5049
- [29] Hayashi H , Brack T L , Noguchi T , Tasumi M , Atkinson G H 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 6797
- [30] Zhang J P , Chen C H , Koyama Y , Nagae Hiroyoshi 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 1632
- [31] Cerullo G , Polli D , Lanzani G , Silvestri S D , Hashimoto H , Cogdell R J 2002 *Science* **298** 2395
- [32] Wohlleben W , Backup T , Hashimoto H , Cogdell R J , Herek J L , Motzkus M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 3320
- [33] Zhao G J , Han K L 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 2469

Ultrafast internal conversion and vibrational relaxation in singlet excited-state all-*trans*- β -carotene as revealed by femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy^{*}

Zhao Xiao-Hui^{1,2,3)} Ma Fei^{1,3)} Wu Yi-Shi^{1,3)} Ai Xi-Cheng³⁾ Zhang Jian-Ping^{1,3)†}

1) (Beijing National Laboratory for Molecular Science (BNLMS), State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

2) (College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

3) (Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

(Received 8 May 2007; revised manuscript received 24 May 2007)

Abstract

A femtosecond time-resolved stimulated Raman scattering (FSRS) apparatus was built, and was used to study the ultrafast internal conversion and vibrational relaxation processes between the singlet excited states of all-*trans*- β -carotene in solution. The FSRS apparatus, constructed on the basis of a three-pulse pump-probe scheme, achieved a time resolution of 150 fs, a spectral resolution of 23.7 cm^{-1} , and a detection spectral window of $300\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. The FSRS results are interpreted in terms of a serial internal-conversion scheme between the low-lying singlet excited states, i. e. $S_2 \rightarrow S_X \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$. Spectral dynamics analysis and kinetics analysis proved that the intra-molecular vibrational relaxation in the S_1 state proceeds on a time scale of $0.3\text{--}0.6 \text{ ps}$, while the 'hot' S_1 state decays with a time constant similar to the lifetime of this state ($\sim 11 \text{ ps}$). Furthermore, the time scale of intra-molecular vibrational relaxation and vibrational cooling processes in the S_0 state are shown to be ~ 0.3 and $\sim 15 \text{ ps}$, respectively. These results are useful for a deeper insight into the light-harvesting function of carotenoids in photosynthetic organisms.

Keywords : femtosecond time-resolved Raman spectroscopy, all-*trans*- β -carotene, excited-state internal conversion, vibrational relaxation

PACC : 4280W, 0765, 2110R

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20273077 & 20673144).

[†] Corresponding author. E-mail : jpzhang@iccas.ac.cn, jpzhang@chem.ruc.edu.cn