

凝聚相材料分子解离动力学的飞秒瞬态光栅光谱研究

吴红琳 宋云飞 王阳 于国洋 杨延强

Photodissociation dynamics of organic molecules in condensed phase by femtosecond transient grating spectroscopy

Wu Hong-Lin Song Yun-Fei Wang Yang Yu Guo-Yang Yang Yan-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 033301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.033301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.033301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

丁酮 3s 里德堡态的超快光解动力学研究

Ultrafast photodissociation dynamics of butanone in 3s Rydberg state

物理学报.2017, 66(2): 023301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023301>

氟利昂 F114B2 分子在飞秒紫外辐射下的解离动力学

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 114B2 under UV radiation by femtosecond laser pulse

物理学报.2016, 65(19): 193301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.193301>

氟利昂 F1110 分子在飞秒激光脉冲作用下的多光子解离动力学

Multi-photon dissociation dynamics of Freon 1110 induced by femtosecond laser pulse

物理学报.2016, 65(11): 113301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113301>

氟利昂 F113 分子在飞秒激光作用下的多光子电离解离动力学

Multiphoton ionization and dissociation dynamics of Freon-113 induced by femtosecond laser pulse

物理学报.2016, 65(5): 053302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053302>

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

凝聚相材料分子解离动力学的飞秒瞬态光栅光谱研究*

吴红琳¹⁾ 宋云飞¹⁾ 王阳²⁾ 于国洋^{1)†} 杨延强^{1)‡}

1) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波与爆炸物理国防科技重点实验室, 成都 610200)

2) (山东省科学院激光研究所, 青岛先进光子技术研究中心, 青岛 266000)

(2016年11月9日收到; 2016年12月6日收到修改稿)

凝聚相条件下, 受分子间相互作用的影响, 分子的解离机理通常不同于孤立分子. 如何在凝聚相材料中有效地监测分子反应的进程和产物是目前急需解决的一个技术难题. 本文介绍了飞秒瞬态光栅光谱技术在凝聚相材料解离动力学研究中的应用. 作为相干光谱技术的一种, 瞬态光栅光谱的信号强度高、无背底, 因此能够有效地鉴别体系中的微量反应产物. 通过对碘甲烷、硝基甲烷等模型体系的研究, 验证了瞬态光栅技术不仅能够时域上给出电子态的弛豫信息, 还能够光谱上同时监测反应物和产物以及分子或基团的振动. 凝聚相条件下的解离动力学研究对于了解生化、爆炸等反应的机理有非常重要的意义, 因此飞秒瞬态光栅技术在这方面具有广阔的应用空间. 此外, 作为一种非接触的诊断技术, 瞬态光栅很容易和高温、高压等条件结合, 因此瞬态光栅技术在研究材料的相变动力学、高压合成等方面也具有潜在的应用价值.

关键词: 飞秒瞬态光栅, 分子反应动力学, 碘甲烷, 硝基甲烷

PACS: 33.80.Gj, 78.47.jj, 82.53.Uv

DOI: 10.7498/aps.66.033301

1 引言

分子的化学反应起源于分子内电子的运动以及电子运动导致的核的运动. 在过去的30年中, 得益于计算机和光电等技术的飞快进步, 人们已经能够通过量子化学理论对复杂分子的性质进行可靠的计算, 同时也能够在实验中对分子的反应动力学进行直接观测. 因此, 人们对化学反应发生的机理已经有了很深刻的认识^[1-8]. 然而需要注意的是: 在凝聚相环境下, 复杂的分子间相互作用会影响分子固有的动力学行为, 并使得化学反应发生的机理有别于孤立的分子^[9-11]. 因此对凝聚相中分子的超快反应动力学行为进行监测和分析具有重要的实际价值. 例如, 与生命息息相关的光合作用,

蛋白质合成, 电子、质子在DNA中的运输过程等一系列反应动力学过程都发生在液体环境中. 此外, 在国防军事中起重要作用的含能材料, 如火药、炸药、火箭推进剂等, 都是以固体或液体形式存在, 清晰的反应机理对含能材料的安全应用和新型含能材料的研制都非常重要.

在过去的几年中, 我们课题组一直致力于凝聚相材料分子反应机理的研究^[12-16]. 其中遇到的最大的困难在于如何有效地检测样品的反应路径和产物. 对分子激发态解离动力学进行研究, 最直接的方法是采用特定频率的激光将分子激发到激发态, 然后对激发态随时间演化的过程进行监测. 目前报道最多的对分子激发态分解进行直接研究的实验手段有激光诱导荧光、质谱以及共振增强多光

* 国家自然科学基金 (批准号: 21673211, 11404307, 11304058)、国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金 (批准号: U1330106) 和国防基础科研与核科学挑战计划 (批准号: JCKY2016212A501) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuguoyang@caep.cn

‡ 通信作者. E-mail: yqyang@caep.cn

子电离等^[17,18], 这些技术可以对分解产物进行直接监测, 但是它们多适用于孤立分子的情况. 在低压气体中, 反应产物存在的时间一般能够达到纳秒量级, 因此利用窄线宽的激光可以精确地分析产物的振转状态. 但是对凝聚态样品进行探测时, 这些技术往往存在一定的局限性, 甚至完全失效. 例如质谱技术, 只有当产物碎片可以从反应材料的表面飞溅出时, 才能被质谱仪有效地探测. 而且这些通过监测反应产物来间接获得反应路径的方法无法给出反应的初始过程和中间态物种信息, 因此很难给出可靠的反应路径.

相比于对产物进行监测的技术手段, 时间分辨光谱技术可以对超短时间内发生的激发态动力学进行实时监测, 在凝聚相材料的解离动力学研究方面有一定的优势, 目前常用的技术有瞬态吸收、时间分辨荧光和飞秒受激拉曼光谱等^[19,20]. 这些光谱技术都是基于抽运-探测原理, 利用抽运光将样品激发到激发态, 然后对激发态粒子数弛豫导致的某个物理量随时间的变化进行探测. 这些技术在对凝聚相材料的反应动力学进行研究时都有各自的优势, 同时也都有一定的局限性. 对于时间分辨荧光技术, 由于很多凝聚相材料, 比如大多数含能材料, 都是荧光淬灭的, 因此荧光光谱仅适用于能够发光的材料, 并不具有普适性. 瞬态吸收技术原则上可以应用于任何样品, 但它是一种有背底探测技术, 由于信号光与探测光共线, 信号是在一个强度很大的基底上变化, 探测时通常很难获得高信噪比的信号, 如果中间产物的量非常少或发射(吸收)系数很小, 则很难将中间产物的信号从背底中提取出来. 飞秒受激拉曼技术存在着与瞬态吸收相同的问题, 即信号光是叠加在探测光的背底之上的, 而且利用该技术研究材料的激发态动力学时, 需要探测分子在激发态上的受激拉曼信号, 技术难度相对较大. 开发可行有效的光谱技术对凝聚相中超快反应动力学过程进行探测, 用以研究凝聚态体系中的超快反应机理, 一直是本领域实验研究所追求的关键技术.

为了能够有效地探测凝聚相材料的解离动力学, 本文介绍一种全新的光谱技术手段, 即超连续白光 (white light continuum, WLC) 探测瞬态光栅光谱技术. 这是一种基于四波混频过程的光谱技术, 其信号光能够与激发光空间分离, 因此具有信号强且无背底的特点. 但是不同于典型的以单色光作为探测光的实验技术, 本文采用的实验技术中,

以宽谱带的 WLC 作为探测光, 因此可以同时对应物和产物的动力学过程进行监测. 本文以两种结构比较简单的液相材料 (碘甲烷和硝基甲烷) 为代表, 阐述 WLC 探测瞬态光栅光谱技术在研究凝聚相材料分子光解机理中的可行性及优势^[13,15]. 其中碘甲烷分子 (CH_3I) 中的原子数量较少, 同时具有解离产物相对简单、解离通道易于描述等特点, 已经成为一种研究光解动力学的模型分子材料. 对碘甲烷解离的实验技术及理论研究已经超过 20 年历史, 也使之成为一种研究分子光解动力学的“标准样品”. 而硝基甲烷 (CH_3NO_2) 是结构最简单的有机硝基化合物, 也经常作为典型的含能材料分子被用来检验理论模型和实验方法. 利用瞬态光栅技术, 能够明显地观测到 CH_3I 和 CH_3NO_2 的解离动力学和产物.

2 瞬态光栅光谱技术原理及实验

2.1 原理

在典型的瞬态光栅光谱实验中, 两束波长相同的激发光以一定的角度入射到样品中并在样品中实现空间重合, 在两束光的交叠区会因为干涉而形成明暗相间的干涉条纹, 如图 1 (a) 所示. 光强在空间的周期性变化会导致材料的折射率在空间上出现周期性调制, 从而形成光栅. 当第三束探测光照射到光栅上时就会发生衍射, 衍射信号的强度和材料折射率的变化幅度有关. 通过探测衍射光强度随延迟时间的变化, 即可获得光栅弛豫的动力学过程. 由于瞬态光栅光谱技术是一种非线性四波混频技术, 信号光将在满足相位匹配条件的方向出射, 可以实现与三束入射光的空间分离, 因此是一种无背底探测技术.

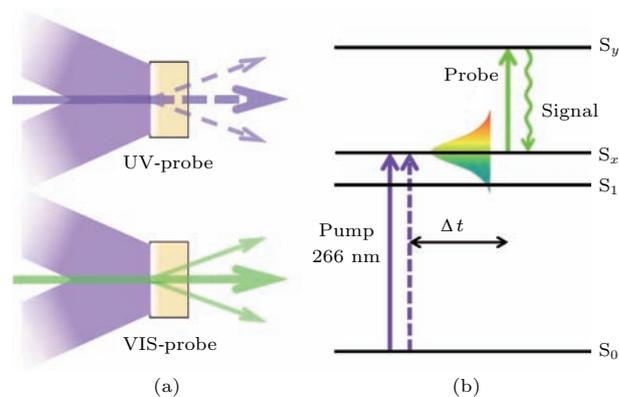


图1 紫外瞬态光栅实验的基本原理示意图

Fig. 1. The principle of ultraviolet transient grating.

在瞬态光栅实验中,当激发光的波长与分子的电子激发态共振时,在光场干涉区亮条纹处的分子会吸收光子能量从而被激发到激发态,而在暗条纹处,分子仍处在基态,由此形成了粒子数布居光栅.对入射到此光栅的第三束探测光而言,并不是所有波长的光都会对这个光栅有响应,只有那些与分子的电子跃迁共振的光才会被这个光栅所衍射.若要探测分子的激发态动力学,选择的探测光波长应该对应分子的激发态吸收或受激发射.典型的瞬态光栅实验采用单波长的脉冲激光作为探测光,受制于探测光脉冲的线宽,仅能在时域上记录动力学曲线.通过对时域上的动力学曲线进行傅里叶变换,能够进一步获取频域上的分子振动模式信息.在WLC探测瞬态光栅技术中,我们将采用紫外266 nm的飞秒激光作为抽运光,WLC作为探测光.所谓WLC是一种宽带的相干波包,其中的各个频率成分之间有确定的相位关联.WLC的产生是超短脉冲激光在透明介质中传播时发生的一种复杂非线性光学现象,其中涉及四波混频、自相位调制等众多物理过程,最终导致脉冲的光谱范围逐渐变宽.实验中用于产生WLC的介质为去离子水,WLC的光谱范围大致为430—1050 nm.对于很多在紫外波段有强吸收的凝聚相材料而言,采用紫外光探测,信号将被样品吸收而无法探测到,而采用波长范围在可见光范围内的WLC作为探测光,信号可以从样品出射(图1(a)).如果在WLC覆盖的光谱范围内有光子能量满足分子的激发态吸收(或发射),则可以对分子相应的激发态弛豫进行监测(图1(b)).另外,如果样品光解产物在可见光范围内有吸收(或发射),那么采用这种技术手段,不仅可以对处于激发态的产物进行监测,还可以对产物进行监测,给出中间态物种信息.而且,利用WLC探测瞬态光栅技术还可以对解离动力学过程中分子的振动模式进行实时监控,直接从光谱上给出分子的振动信息.这些是WLC探测瞬态光栅光谱技术在原理上的优势.

2.2 实验

在实验中,飞秒时间分辨瞬态光栅实验基于一套掺Ti蓝宝石主动锁模-再生放大飞秒激光系统(Spectra Physics, Spitfire).该套激光系统输出的飞秒激光脉冲中心波长为800 nm,脉宽约130 fs,

重复频率为1 kHz,最大单脉冲能量为1.3 mJ.基于这套飞秒激光系统,本实验中所搭建的紫外瞬态光栅(UV-TG)光路示意图见图2.由激光器输出的800 nm飞秒激光首先被一个9:1的分束片BS1分为两束,其中具有90%能量的这部分光进入飞秒三倍频器(Photop Technologies, TP-1A),产生266 nm、80 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 的三倍频光.266 nm光束进一步被1:1的分束片BS2分为全同的两束光,作为光栅的写光(\mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2).由于液相碘甲烷和硝基甲烷皆对266 nm光有很强的吸收,因此为保证实验过程中样品的稳定,单束写光能量被衰减至300 nJ/pulse.剩余10%的800 nm光通过焦距为75 mm的透镜聚焦到1 cm厚的水池中,产生WLC作为探测光 \mathbf{k}_3 .三束光分别经过各自的延迟线后,通过焦距为200 mm的透镜以空间折叠式BOXCARS的构型聚焦到样品上,样品处两束写光的光斑直径小于100 μm ,探测光的光斑直径比写光的略小.在BOXCARS构型中,两束写光的夹角约为 4.2° ,在这种情况下,样品上形成的光栅常数约为3.6 μm ,而266 nm激光在液相样品中的穿透深度也只有几微米,因此样品中形成的光栅可以被看作平面光栅,在探测光的两侧会有几乎对称的一级衍射信号产生,其出射方向需满足相位匹配条件($\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$)及($-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$).由于两个衍射信号携带的动力学信息相同,因此可以选择其中一个信号收集,如图2的插图所示.信号光通过光纤进入光谱仪(Bruker Optics 500 IS/SM),并被与它连接的电荷耦合器件(CCD, Andor DU440-BU2)转化为电信号,由计算机记录.为了获得随时间演化的瞬态光栅信号,实验中通过一维电控位移台来控制探测光与两束写光之间的相对延迟.实验中电控位移台设置的步长为3.75 μm ,每步相当于延迟时间25 fs.

实验样品为分析纯的碘甲烷和硝基甲烷液体,纯度大于99%,实验中没有再次处理提纯.样品被盛放在1 mm厚的紫外石英比色皿中.紫外瞬态光栅实验在室温常压下进行.此外,由于实验中采用的探测光是WLC,在介质中传播时会产生比较严重的色散.本文在和碘甲烷、硝基甲烷完全相同的实验条件下采集了丙酮的瞬态光栅信号来获得系统的时间色散曲线.

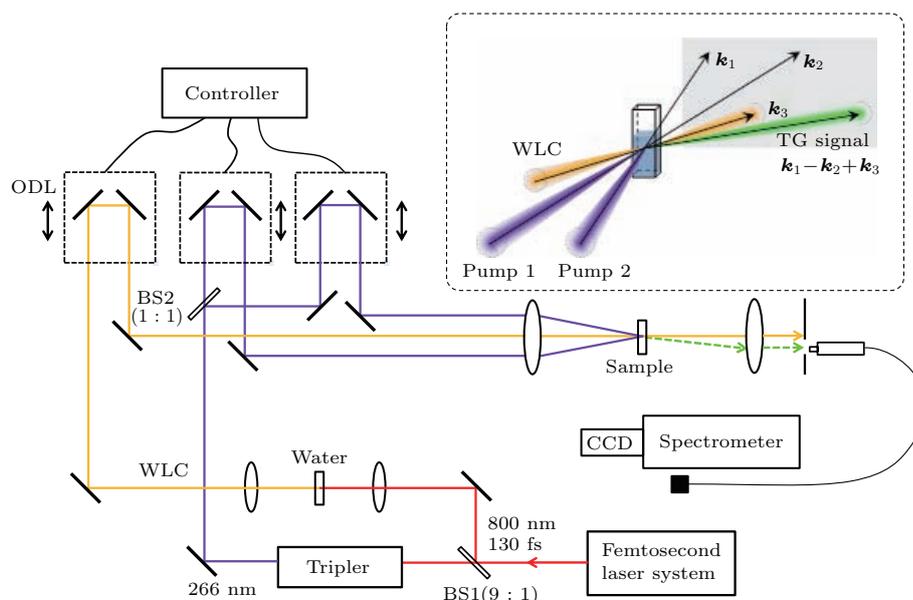


图2 紫外瞬态光栅实验装置示意图

Fig. 2. The setup of ultraviolet transient grating experiment.

3 凝聚相材料解离实验研究

3.1 碘甲烷

由瞬态光栅实验得到的数据在经过扣除背底、色散校正、计算衍射效率(信号光光谱除以WLC光谱)和适当平滑等一系列处理过程后可以得到随波长和时间变化的二维信号光谱. 碘甲烷的信号出现在以560 nm为中心的一个很宽的光谱范围内, 如图3(a)所示, 其中520 nm至576 nm波长处的光谱成分源于激发态碘甲烷分子的受激发射. 在266 nm抽运光脉冲的激发下, 大部分光子吸收归于碘甲烷分子电子基态向 3Q_0 态的跃迁. 考虑到光子的吸收和发射过程符合同样的跃迁选择定则, 因此, 碘甲烷的发射光谱同样归于 3Q_0 态向电子基态的跃迁. 碘甲烷的受激发射之所以出现在560 nm附近, 是因为在266 nm脉冲光激发下产生的波包会沿 3Q_0 势能面运动, 由于溶剂笼的阻碍作用, 3Q_0 势能面上的波包会被限制在势能面的局域最低处, 在此处和探测光相应的频率共振产生受激发射信号.

在以560 nm为中心的宽带受激发射谱上还有一些精细结构, 扣除受激发射光谱包络后得到的曲线如图3(b)所示. 为了凸显这些结构, 碘甲烷的二维信号光谱被扣除了受激发射光谱的包络线, 得到如图3(c)所示的二维谱. 这些峰的能量间

隔约为 365 cm^{-1} , 通过与分子的振动能级相比对, 大部分峰可以指认为由激发态势能面向基态势能面上的C—I伸缩振动能级($\nu 1_n$)的跃迁, 以及由激发态势能面向基态势能面上的C—I伸缩振动能级和I—CH₃伞状振动能级的混合能级($\nu 1_n + \nu 3$)的跃迁.

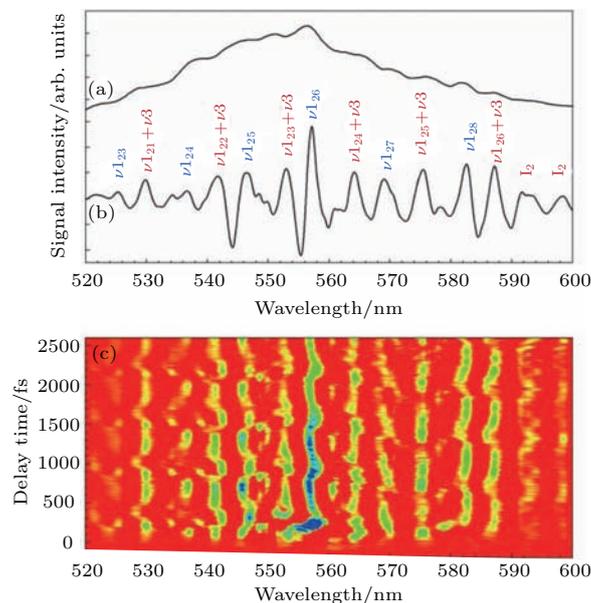


图3 液态碘甲烷的瞬态光栅光谱及光谱中的结构
Fig. 3. The transient grating spectrum of liquid CH₃I and the structures in the spectrum.

通过对随时间变化的动力学曲线进行分析, 可以获得激发态碘甲烷分子的解离动力学过程. 如图4所示, 对信号光谱中520 nm至576 nm波长范

围内的动力学进行e指数拟合,可以得到碘甲烷的激发态寿命为2—7 ps. 此外,在这些衰减的动力学曲线中,可以观测到显著的周期性振荡结构,振荡周期约为660 fs,对应图5所示的傅里叶变换强度谱中约 50 cm^{-1} 的主峰. 可以认为,溶剂笼提供的

势垒促使碘甲烷分子的 3Q_0 势能面由排斥形态向束缚态转变. 在这种束缚的势能面上,波包并不是完全呈现解离的运动状态,而是可以在激发态势能面 3Q_0 上往复振荡,导致C—I键在激发态势能面上伸缩振动,频率约为 50 cm^{-1} .

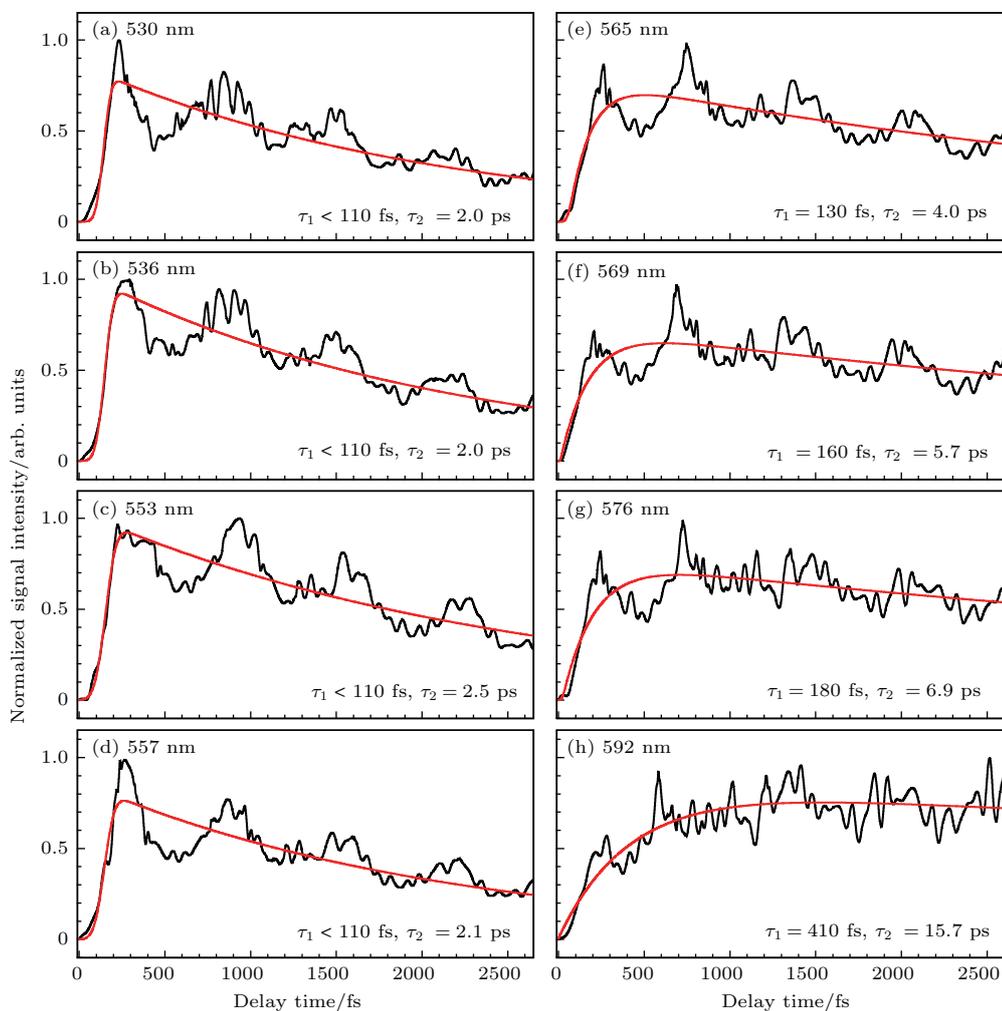


图4 碘甲烷瞬态光栅光谱中不同波长处的动力学曲线及对应的拟合结果

Fig. 4. The dynamic curves and corresponding fitting results of the transient grating spectrum of CH_3I at different wavelengths.

除了反应物碘甲烷的光谱及动力学信息外,在二维信号光谱中,592 nm及598 nm的峰位与碘分子 I_2 的荧光谱峰相符合. 如图4(h)所示的动力学曲线中,波长为592 nm的动力学呈现出缓慢上升和长寿命的衰减过程. 对动力学曲线进行e指数拟合表明,592 nm动力学的指数上升时间约为410 fs,而动力学的指数衰减寿命超过15 ps. 相对于图4中其他动力学曲线,592 nm的动力学表现出更长的寿命,其动力学寿命超出了碘甲烷分子的2—7 ps的衰减寿命. 对592 nm的动力学进行傅里

叶变换的结果如图5(h)所示,592 nm的动力学和其傅里叶变换结果中并没有显示出较强的振动谱峰. 上述结果表明激发态碘甲烷分子动力学曲线存在较大差异. 在本文中将592 nm和598 nm谱峰指认为碘分子 I_2 的发射光谱.

在液相环境中,分子的解离碎片会受到周围溶剂笼势垒的约束. 考虑到液体中的分子排列具有一定随机性,不同溶剂笼内的解离分子会有高度并不完全相同的势垒限制. 当解离碎片的运动路线上遇到较大的阻碍时,例如沿解离方向运动的笼

内碎片在正前方直接遇到其他分子的阻碍, 在这种情况下, 溶剂笼完全阻止了其内部碎片沿解离方向运动, 相干运动的碎片被溶剂笼分子反弹, 即运动的波包被溶剂笼势垒反弹形成准束缚态的情形. 在某些情况下, 运动的解离碎片可能遭受较少的阻碍, 例如解离碎片的运动路径正好经过溶剂笼的分子间隙. 这种情况下, 溶剂笼提供的势垒相对薄弱, 对笼内碎片的约束力较小. 因此, 解离碎片有可能穿越溶剂笼的分子间隙, 导致笼内分子

彻底解离.

相对于气态碘甲烷, 液体中的碘甲烷分子拥有更大的数密度. 因此, 相对于气体分子解离, 在碘甲烷液体环境中, 解离分子的周围环境中存在更大浓度的碘甲烷分子. 这样, 穿越溶剂笼势垒产生的解离的碎片更容易与周围液体环境中的碘甲烷分子发生碰撞, 被周围的分子所俘获. 解离后生成的碘原子碎片通过双分子碰撞机理与周围的碘甲烷分子反应, 最终可以生成碘分子.

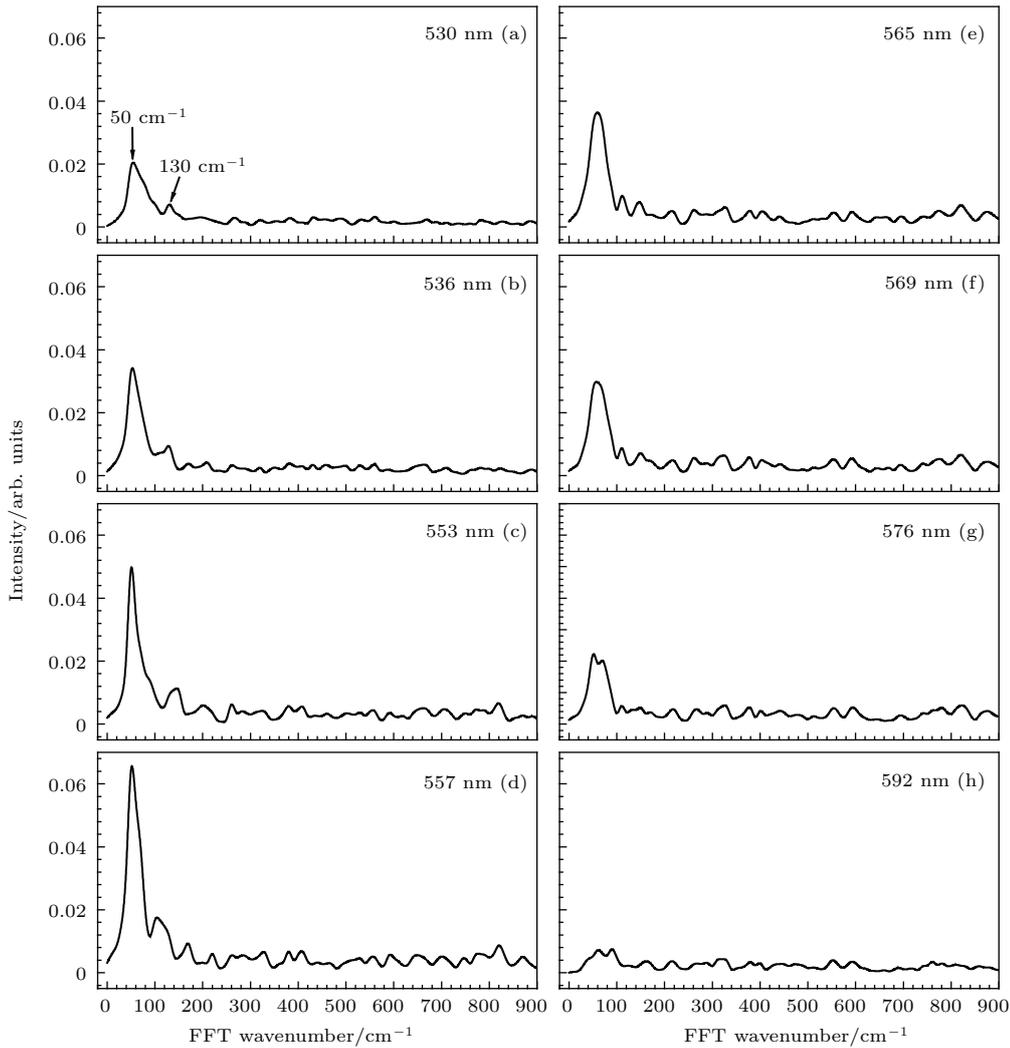


图5 碘甲烷光谱中不同波长处的动力学曲线对应的频谱

Fig. 5. The corresponding fast Fourier transformation (FFT) spectra of the transient grating spectrum of CH_3I at different wavelengths.

3.2 硝基甲烷

用与碘甲烷的信号同样的处理方法得到硝基甲烷 UV-TG 信号的二维光谱, 如图 6(a) 所示. 为了凸显光谱的完整特征, 在对数坐标下显示其强度.

在该二维光谱中, 一个明显的特征是在以 520 nm 为中心的很宽的一个光谱范围内, 信号呈现出单调衰减的趋势. 这个波长范围对应着硝基甲烷分子的 $S_2 \rightarrow S_3$ 激发态吸收, 因此该信号的衰减反映了 S_2 态上粒子数布居的弛豫过程. 取 520 nm 处的动力

学曲线作为代表,如图6(b)所示,可以明显地看出其中存在两个e指数衰减过程,最后稳定在一个很小的值.

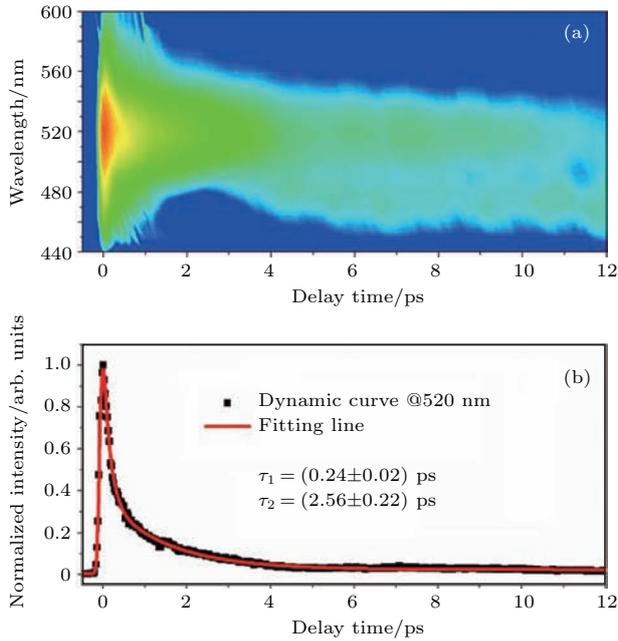


图6 液态硝基甲烷的瞬态光栅光谱

Fig. 6. The transient grating spectrum of liquid nitromethane.

动力学曲线中存在两个e指数过程,说明 S_2 态至少存在两个独立的弛豫通道.结合硝基甲烷的能级结构进行分析,并考虑到过渡态两侧分子以及其他可能对瞬态光栅信号有贡献的过程,衍射信号强度可以用下面的公式来描述:

$$I(t_D) = A_1^2 \exp\left(-\frac{2t_D}{\tau_1}\right) + A_2^2 \exp\left(-\frac{2t_D}{\tau_2}\right) + I_0,$$

式中前两项分别表示 S_2 态的两个弛豫通道,即通过势能面交叉弛豫到 S_1 的内转换过程以及越过过渡态势垒分解的过程;而最后一项 I_0 则代表分子在通过无辐射跃迁回到基态的过程中向周围释放能量所形成的热光栅的贡献,由于热光栅的弛豫时间非常长,在本文探测的时间尺度可以视为常数.利用该公式,对520 nm处的动力学曲线进行了拟合,拟合结果如图6(b)红线所示.通过拟合得到了两个e指数衰减的常数分别为 (0.24 ± 0.02) ps和 (2.56 ± 0.22) ps,其中快寿命成分所占的权重为0.73,慢寿命成分的权重为0.27.通常,能级间内转换的时间常数都在百飞秒的量级,因此可以确认240 fs的快寿命成分应来源于 S_2 态向 S_1 态的内转换过程,而2.56 ps的慢成分则对应于分子逐渐解离的过程.根据拟合结果给出的两个寿命成分的权

重比例,可以确定约有73%的激发态分子通过无辐射跃迁向低能态弛豫,而发生分解反应的分子比例约为27%.

硝基甲烷瞬态光栅光谱的另外一个特征是在延迟时间2 ps附近出现了一个新的光谱成分,可以看出该光谱成分的峰位在随时间发生蓝移,最后稳定在480 nm附近.通过对硝基甲烷所有可能的分解终产物和中间产物进行考察和理论计算,只有 NO_2 在这个光谱范围内存在吸收.为此,我们对 NO_2 从处于激发态硝基甲烷过渡态时硝基的结构向自由 NO_2 分子结构演化过程中基团能量随键长键角的变化进行了理论计算,结果如图7所示.由计算结果可知,在 NO_2 的结构演化过程中从基态向最低激发态跃迁所需的能量是单调递增的,而体现在吸收光谱中就是峰位的蓝移.这和实验光谱中出现的特征是一致的,由此可以确定,在硝基甲烷瞬态光栅实验中出现的这个蓝移的光谱成分来源于产物 NO_2 .

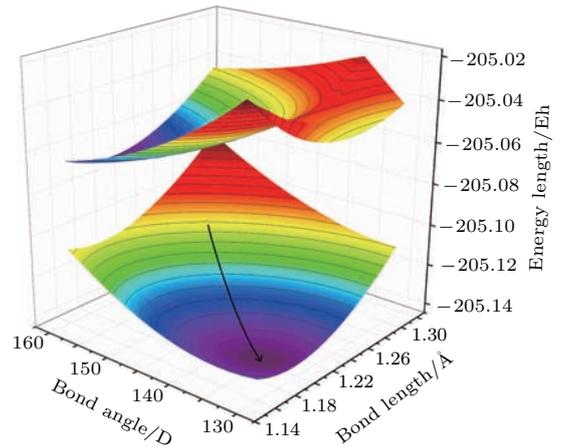


图7 NO_2 基团从硝基向自由分子转化过程中势能随键长和键角的变化

Fig. 7. The potential energy change versus bond angle and bond length when NO_2 evolves from NO_2 group to free NO_2 molecule.

根据以上分析,可以将液相硝基甲烷在266 nm激发下的弛豫动力学总结为图8所示的模型.分子吸收266 nm光子后被激发至 S_2 激发态.由于此时的分子具有较高的能量,约27%的分子会向过渡态方向演化并直接跨越势垒进入分解的排斥面,这部分分子将分解为 CH_3 和基态的 NO_2 ,分解的时间常数大约为2.56 ps.其余73%分子会经历快速的分子内振动能量重分布过程,高振动激发态的能量在极短的时间内弛豫到各个较低的振动态上.能量与 S_2 面上势能最低点十分接近的

S_2/S_1 交叉点 CI2 成为分子向低电子态弛豫的主要出口, 大量分子经由 CI2 弛豫到 S_1 面上, 这一过程的时间常数约为 240 fs. S_1 态上的分子进而可以通过 S_1/S_0 交叉点 CI1 回到基态.

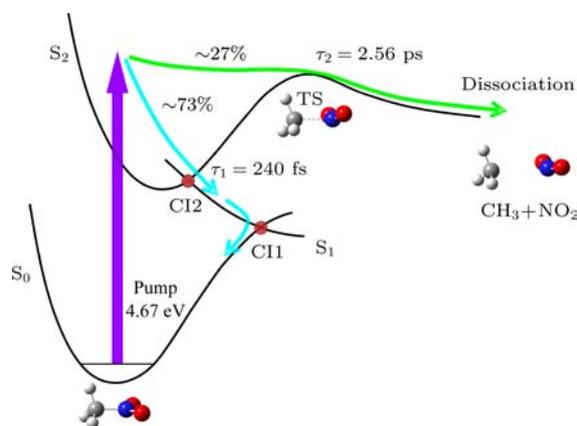


图8 液相硝基甲烷的解离动力学模型

Fig. 8. The dissociation model of liquid nitromethane.

4 总结与展望

碘甲烷和硝基甲烷激发态解离的瞬态光栅研究表明, 利用瞬态光栅技术不仅可以观测到由反应物电子跃迁引起的受激发射或激发态吸收谱带, 而且还可以在频域上观测到一系列由电子基态上振动能级引起的光谱结构. 通过在频域上对这些光谱结构进行识别和指证, 可以获得分子解离的中间态信息. 同时, 在时域能够获取光谱的动力学曲线, 对其进行傅里叶变换, 能够反映出处于电子激发态势能面上的分子的振动状态及波包的运动过程. 此外, 除了反应物的信息, 光谱中还体现出了反应生成的产物的信息. 这些示范性的工作验证了利用宽谱带 WLC 作为探测的瞬态光栅技术可以有效地对凝聚相材料中的解离动力学进行研究, 不仅可以对反应物的激发态进行实时监测, 还可以得到微量的终产物或中间产物的信息.

此外, 利用瞬态光栅技术不仅可以在常态下对凝聚相材料进行研究, 由于这项技术是一种非接触的探测手段, 因此很容易将该技术扩展到高温高压

的实验条件下进行. 例如, 将瞬态光栅技术和金刚石对顶砧技术结合, 可以用于研究材料的相变动力学及高压合成的机理. 高温、高压及超快等极端条件往往被视为物质存在的新维度, 它们之间的结合有望将物质科学的研究推向更深入的层次.

参考文献

- [1] Dantus M, Rosker M J, Zewail A H 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2395
- [2] Zewail A H 1980 *Phys. Today* **11** 27
- [3] Materny A, Chen T, Schmitt M, Siebert T, Vierheilg A, Engel V, Kiefer W 2000 *Appl. Phys. B* **71** 299
- [4] Torralva B R, Allen R E 2002 *J. Mod. Opt.* **49** 593
- [5] Gruebele M, Wolynes P G 2004 *Acc. Chem. Res.* **37** 261
- [6] Xu S C, Lin M C 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 8367
- [7] Hause M L, Herath N, Zhu R S, Lin M C, Suits A G 2011 *Nat. Chem.* **3** 932
- [8] Schweighofer F, Dworak L, Braun M, Zastrow M, Wahl J, Burghardt I, Braun K R, Wachtveitl J 2015 *Sci. Rep.* **5** 9368
- [9] Elles C G, Grim F F 2006 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 273
- [10] Crim F F 2011 *Nat. Chem.* **3** 344
- [11] Greaves S J, Rose R A, Oliver T A A, Glowacki D R, Ashfold M N R, Harvey J N, Clark I P, Greetham G M, Parker A W, Towrie M, Orr-Ewing A J 2011 *Science* **331** 1423
- [12] Jiang L L, Liu W L, Song Y F, He X, Wang Y, Wang C, Wu H L, Yang F, Yang Y Q 2014 *Chem. Phys.* **429** 12
- [13] Wang Y, Song Y F, Liu W L, Liu Y Q, Duo L P, Jiang L L, Yang Y Q 2015 *Chem. Phys. Lett.* **633** 126
- [14] Wang Y, Liu W L, Song Y F, Liu Y Q, Duo L P, Jiang L L, Yu G Y, Yang Y Q 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 051101
- [15] Wu H L, Song Y F, Yu G Y, Wang Y, Wang C, Yang Y Q 2016 *Chem. Phys. Lett.* **652** 152
- [16] Zeng Y Y, Song Y F, Yu G Y, Zheng X X, Guo W C, Zhao J, Yang Y Q 2016 *J. Mol. Struct.* **1119** 240
- [17] Guo Y Q, Bhattacharya A, Bernstein E R 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 85
- [18] Lin M F, Lee Y T, Ni C K, Xu S C, Lin M C 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 064310
- [19] Robel I, Subramanian V, Kuno M, Kamat P V 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2385
- [20] McCamant D W, Kukura P, Yoon S, Mathies R A 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 4971

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Photodissociation dynamics of organic molecules in condensed phase by femtosecond transient grating spectroscopy*

Wu Hong-Lin¹⁾ Song Yun-Fei¹⁾ Wang Yang²⁾ Yu Guo-Yang^{1)†} Yang Yan-Qiang^{1)‡}

1) (*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610200, China*)

2) (*Qingdao Research Center for Advanced Photonic Technologies, Laser Institute of Shandong Academy of Sciences, Qingdao 266000, China*)

(Received 9 November 2016; revised manuscript received 6 December 2016)

Abstract

In condensed phase, the dissociation mechanism of molecule is different from that of isolated molecule due to the effect of interaction between molecules. How to effectively trace the reaction process and products in condensed phase is a technical problem which needs to be solved urgently. In this paper, femtosecond transient grating spectroscopy is used to investigate dissociation dynamics in condensed phase. Transient grating spectroscopy, as a coherent spectral technique, has some advantages such as high signal-noise ratio and free background, thus it can identify trace numbers of reaction products in dissociation. The investigation about model molecules such as iodomethane and nitromethane demonstrates that the transient grating technique can observe relaxation in electronic excited state and also has ability to track reactants, products, and vibration of molecule or persad. The dissociation dynamics in condensed phase material is significant for understanding the reaction mechanism in the fields of biochemistry and detonation. Thus the femtosecond transient grating has a wide application prospect in these fields. In addition, the transient grating technique, as a non-contact diagnostic approach, can be easily adapted to high temperature and high pressure conditions, etc. Thus, the transient grating technique also has a potential value in the fields of phase transform dynamics and high pressure synthesis, etc.

Keywords: femtosecond transient grating, molecular reaction dynamics, iodomethane, nitromethane

PACS: 33.80.Gj, 78.47.jj, 82.53.Uv

DOI: 10.7498/aps.66.033301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21673211, 11404307, 11304058), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1330106), and the National Defense Basic Scientific Research and Nuclear Science Challenging Program of China (Grant No. JCKY2016212A501).

† Corresponding author. E-mail: yuguoyang@caep.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yqyang@caep.cn