

飞秒时间分辨质谱和光电子影像对分子激发态动力学的研究

王艳梅 唐颖 张嵩 龙金友 张冰

Excited state dynamics of molecules studied with femtosecond time-resolved mass spectrometry and photoelectron imaging

Wang Yan-Mei Tang Ying Zhang Song Long Jin-You Zhang Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 227802 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181334

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181334>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[超短脉冲激光场中间二氯苯的激发态动力学](#)

Excited-state dynamics of m-dichlorobezene in ultrashort laser pulses

物理学报.2017, 66(15): 157801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157801>

[反射式变掺杂负电子亲和势 GaN 光电阴极量子效率研究](#)

Quantum efficiency for reflection-mode varied doping negative-electron-affinity GaN photocathode

物理学报.2017, 66(6): 067903 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067903>

[C 掺杂 FePt 铁磁薄膜光诱导超快退磁动力学研究](#)

Demagnetization dynamics of C-doped FePt film

物理学报.2016, 65(12): 127802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127802>

[La, Nb 共掺杂 BiFeO₃ 薄膜中的光致应变效应及应力调控](#)

Transient photostriction and strain modulation in La, Nb-codoped BiFeO₃ thin films

物理学报.2014, 63(11): 117801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117801>

[锰酸钇薄膜中 Mn³⁺ 离子 d-d 跃迁的超快光谱学研究](#)

Ultrafast spectroscopy of the Mn³⁺ d-d transition in YMnO₃ film

物理学报.2012, 61(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177802>

专题: 单量子态探测及其相互作用

飞秒时间分辨质谱和光电子影像对分子 激发态动力学的研究*

王艳梅¹⁾²⁾ 唐颖¹⁾²⁾ 张嵩¹⁾²⁾ 龙金友¹⁾²⁾ 张冰^{1)2)†}

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) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2018年7月10日收到; 2018年8月23日收到修改稿)

分子量子态的研究, 特别是分子激发态演化过程的研究不仅可以了解分子量子态的基本特性和量子态之间的相互作用, 而且可以了解化学反应过程和反应通道间的相互作用. 飞秒时间分辨质谱和光电子影像是将飞秒抽运-探测分别与飞行时间质谱和光电子影像相结合的超快谱学方法, 为实现分子内部量子态探测, 研究分子量子态相互作用及超快动力学过程提供了强有力的工具, 可以在飞秒时间尺度下研究单分子反应过程中的光物理或光化学机理. 本文详细介绍了飞秒时间分辨质谱和光电子影像的技术原理, 并结合本课题组的工作, 展示了这两种方法在量子态探测及相互作用研究领域, 特别是激发态电子退相、波包演化、能量转移、分子光解动力学以及分子激发态结构动力学研究中的广泛应用. 最后, 对该技术的发展前景以及进一步的研究工作和方向进行了展望.

关键词: 飞秒时间分辨, 质谱, 光电子影像, 激发态动力学

PACS: 78.47.D-, 79.60.-i, 78.47.J-, 82.80.Rt

DOI: 10.7498/aps.67.20181334

1 引言

飞秒激光技术的发展, 开辟了一个全新的飞秒时代, 促进了众多研究领域的飞速发展. 基于超快激光技术的飞秒时间分辨方法学的建立, 更是极大地推动了分子反应动力学研究的发展. 1999年, Zewail 教授^[1]因为在飞秒化学研究领域做出的开创性工作及杰出贡献获得了诺贝尔化学奖. 飞秒时间分辨方法已经广泛应用于化学反应研究的各个领域, 从复杂的双原子分子断键到一些大的有机分子和生物分子的动力学研究, 使我们对基本的化学过程有了突破性的认识和理解. 多原子分子被光激发后, 往往表现出非常复杂的动力学过程, 这些过程涉及电荷和能量的再分配^[2-6]. 这些过程是许多多原子分子体系光化学反应的首要或初步行为^[7],

在很多光生物学过程(如视觉)和光合作用中非常重要^[8], 也成为分子电子学中许多概念的基础^[9].

科学家们希望实现对光化学反应中电子和核运动的直接的实验观测, 实时观察和跟踪化学反应, 这种需求推动着超快光谱技术的发展. 飞秒时间分辨方法基于抽运-探测技术, 在抽运-探测技术中, 一束超快的激发脉冲用于触发或引发化学反应, 更广泛地说, 产生一个非稳定态或波包, 利用另一束合适的探测脉冲对非稳定态/波包的含时演化进行监控和观察. 通过改变两束激光脉冲的光程差控制其时间延迟, 达到时间分辨的目的. 时间分辨或者波包方法对传统的光谱学方法进行了补充, 常常可以给出直观的物理图像. 利用激光产生抽运和探测脉冲的时间分辨实验研究中性分子由来已久, 能跟踪什么样的动力学过程主要取决于激光系统的时间分辨率. 纳秒或皮秒的时间分辨实验主要用

* 国家自然科学基金(批准号: 21573279, 11574351, 11674355, 21303255, 91121006, 21273274, 21773299) 和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB922200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bzhang@wipm.ac.cn

于探测电子激发态的寿命和无辐射弛豫通道. 在飞秒时间分辨率下, 时间分辨实验可以跟踪一些超快过程, 用于研究寿命非常短的电子态. 另外, 还可以跟踪很多振动动力学, 包括解离、振动弛豫以及相干波包运动等.

瞬态吸收^[10,11]和非线性波混频技术^[12]具有普适性, 可以进行凝聚相体系动力学的研究. 在气相分子的研究中, 最普遍的方法是激光诱导荧光^[13,14]和共振多光子电离^[15], 这些方法一般需要探测激光波长与要观察的体系中的电子跃迁共振. 然而, 当一个化学反应被抽运脉冲启动后朝着产物演化, 不出意外地, 分子体系的电子和振动结构都将发生改变. 因此, 这些探测方法无法对整个化学反应动力学过程的量子态的演化及相互作用进行跟踪和观察.

本综述主要着眼于气相时间分辨飞行时间质谱^[16,17]和时间分辨光电子影像方法^[18,19], 这些方法可以实时跟踪量子态的演化乃至整个化学反应过程. 在以上方法中, 探测激光通过光电离产生离子和自由电子. 在时间分辨飞行时间质谱技术中, 测量产生的离子信号强度随时间的变化, 获得粒子布居数随时间的演变, 反映的是激发态寿命等信息; 而在时间分辨光电子影像技术中, 通过影像的方法测量产生的光电子的动能和角度分布, 实时跟踪化学反应全过程. 飞秒时间分辨光电子影像(时间分辨光电子能谱的一种)和时间分辨质谱(质量选择的离子产率测量)可以看作是对同一动力学过程或事件从不同角度的描述. 例如, 在光解这个问题上, 测量离子产率的时间分辨质谱实验, 在指认瞬态粒子和监测产物的产生上非常有效^[20], 而时间分辨光电子能谱/时间分辨光电子影像则提供附加的包含这些粒子能量和电荷再分布等随时间演化的信息.

时间分辨光电子能谱特别适合研究量子态的超快无辐射过程, 因为光电子谱不仅对电子构型(分子轨道)敏感, 而且对振动动力学敏感. 在电离过程中, 独立的外层电子的发射不会引起核结构的变化^[21]. 这样就可以用连续区电子结构探测中性激发态上的电子构型的非绝热变化, Seel和Domcke^[22,23]于1991年最先从理论上提出了这种可能性. 时间分辨光电子影像是时间分辨光电子能谱的一种, 它将光电子影像和飞秒激光相结合, 具有足够的能量分辨率(光电子影像的分辨率为10—50 meV, 对100 fs的光脉冲抽运-探测实验的

能量分辨率约25 meV), 不仅可以同时给出光电子的能量分布和角度分布信息, 而且能够给出两者随时间演化的相关性. 尤其是光电子角度分布对电子对称性的敏感, 可以提供量子态无辐射跃迁动力学的有用信息.

依据波恩-奥本海默近似^[24], 化学反应主要靠电子驱动. 对化学变化中非稳定电子态或者电子轨道的实时观察对于阐明化学反应机理是非常必要的. 从这个角度而言, 时间分辨光电子能谱是非常有用的, 它是在飞秒时间分辨尺度下探测电子态. 另外, 只要电离波长足够短, 电离可以从任何电子态、任何结构下发生. 因此, 时间分辨光电子能谱是一种在整个反应坐标下探测动力学过程的通用的方法. 但是, 直到最近, 时间分辨光电子能谱才将含时光电子角度分布利用起来作为一个观察量. 1999年, Suzuki^[25,26]和Hayden^[27]研究组利用飞秒时间分辨光电子影像实现了含时光电离微分截面的研究. 从那时起, 时间分辨光电子影像被用于各种分子体系包括大分子聚合物^[28,29]的研究. 在抽运-探测实验中必须要考虑很重要的一点是探测过程是否选择性地观测光激发的分子. 从实践的角度这很重要, 因为抽运脉冲不能激发作用区内的所有分子, 实际上大多数分子是未被激发的, 如果探测过程是非选择性的, 观察到的信号将被淹没在未被激发的基态分子之中. 虽然可以通过采集有抽运光 and 没有抽运光作用下的信号进行相减去除背景得以提取感兴趣的信号, 但是并不是那么精确. 利用可见和紫外探测光的中性分子的时间分辨光电子影像(能谱)选择性地观察抽运脉冲激发的所有分子, 使得这种方法非常灵敏和直接.

时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像技术可以用于量子态演化及相互作用引起的分子动力学研究的各个领域, 世界上许多研究组先后开展了这方面的工作并取得了丰硕的研究成果^[18,19,28,30-42]. 本文首先详细介绍时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像的技术原理; 然后结合中国科学院武汉物理与数学研究所分子光谱和动力学研究组多年来在气相多原子分子激发态动力学研究中的主要研究工作, 充分展示其在分子量子态探测及相互作用研究中的应用, 包括电子退相、波包动力学、能量转移、电离动力学、非绝热光解动力学以及结构动力学等研究领域所取得的成果; 最后对以上技术和方法的发展前景以及进一步的研究工作和方向进行了展望.

2 质谱和光电子影像

2.1 飞秒抽运-探测技术

自20世纪70年代以来,超短激光脉冲技术的迅速发展,使得人们可以在飞秒时间尺度内实时观测、跟踪与控制分子中化学键的生成和断裂过程.飞秒超短激光脉冲技术与抽运-探测技术结合起来,可以实现飞秒量级的时间分辨,使人们可以实时观测化学键的生成与断裂、能量或电荷在分子体系内部的转移等超快过程.

飞秒抽运-探测技术的主要思想是通过改变光脉冲之间的光程来获得光脉冲在时间上的延迟.飞秒抽运-探测技术主要运用两束超短飞秒激光脉冲,其中一束作为抽运光将分子从电子基态激发到电子激发态.处于该激发态的分子是不稳定的,可能会发生电子态内的振动弛豫或不同电子态之间的内转换、系间交叉等,从而诱导解离、异构化等多种非绝热过程.通常,这些非绝热过程都是发生在飞秒或皮秒的时间尺度内.为了能实时跟踪观测这些非绝热过程,使用另一束经过一定时间延迟 Δt 的飞秒激光作为探测光将处于电子激发态的分子电离.飞秒或皮秒量级的延迟时间可以通过精密调节抽运激光脉冲与探测激光脉冲的光程差来实现,如图1所示.随着精密位移平台技术的发展,目前可以非常容易地实现微米量级的位移扫描精度($1\ \mu\text{m}$ 的光程差相当于延迟时间 $3.3\ \text{fs}$).通常在位移平台上安装一个回射器,获得延迟时间为 $\Delta t = 2\Delta x/c$,其中 c 为光速, $2\Delta x$ 为光程差.扫描延迟时间 Δt ,实现对分子电子激发态的布居数和相位进行实时监测.

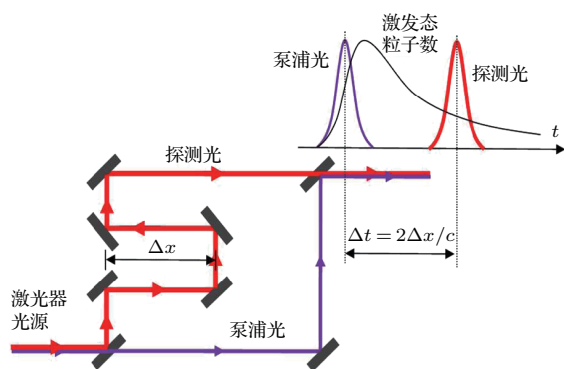


图1 抽运-探测技术示意图

Fig. 1. Scheme of pump-probe technique.

2.2 飞行时间质谱

飞行时间质谱(time of flight mass spectra, TOF-MS)的工作原理比较简单,主要用来探测和分辨样品分子在不同条件下所产生的不同离子.激光与分子相互作用产生的各种离子在外电场作用下被加速,由于离子荷质比 q/m 不同导致其在电场作用下获得的速度不同,经无场自由飞行后,速度不同的各种离子到达离子探测器的时间也不同.通常情况下,离子电荷数 $q = 1$,因此从飞行时间上可分辨出不同质量的离子.

飞行时间质谱仪的电离区存在一套电极板,在极板上加正电压在极板间形成一定的电场强度 E .各种离子在该电场中被加速并获得一定动能,

$$E = \frac{1}{2}mv^2. \quad (1)$$

当离子离开电离区后,以一定速度 v 进入无场飞行区,

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}. \quad (2)$$

那么,这些离子经过无场区自由飞行距离 L 所需的时间为

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2E}}. \quad (3)$$

离子到达的时间与 m 成正比,即质量小的离子先到达探测器.飞行时间质谱仪就是基于此原理,利用处于电场作用下的不同质量的离子通过飞行区到达探测器的时间的差异而对不同离子实现区分和探测,由此获得的离子信号强度随飞行时间的分布就是质谱.

与飞秒抽运-探测技术相结合形成的飞秒时间分辨质谱技术,可以测量不同延迟时间下的飞行时间质谱,反映分子激发态的时间演化特性,在分子电子激发态非绝热动力学研究中发挥着重要的作用.其应用主要表现在以下几个方面:测量分子电子激发态寿命,实时跟踪探测非绝热耦合过程,对解离过程及产物进行实时检测等.

2.3 光电子影像技术

20世纪80年代后期发展起来的影像技术^[43],是将三维的光散射过程投影到二维平面进行成像,再通过数学变换方法,重构其三维空间强度分布,实现用二维影像反映三维空间的分子反应动力学信息.线偏振激光与分子束作用将分子电离后形

成光离子与光电子,产生的离子/电子牛顿球沿激光偏振方向呈三维分布.离子/电子牛顿球在电场作用下被加速,之后经过一段无场自由飞行区投影到二维位置敏感探测器上,随后用CCD相机进行拍照,获得离子/电子的二维影像.由于离子/电子牛顿球的三维空间分布沿激光偏振方向是柱对称的,所以可以通过数学处理方法,重构其三维空间的强度分布.在重构的三维分布中,对每一速率进行角度积分,可得到速率分布 $P(v)$;对每一个角度进行速率积分,可得到角度分布 $P(\theta)$,因此,影像技术不仅可以获得动能分布的信息,同时还可得到反映角度分布的各向异性参数.根据探测粒子的不同,影像技术分为光电子影像技术与光离子影像技术.

早期的离子影像系统中主要是采用两片平行的电极板,其中一块为栅网,由于离子源有一定的空间分布,导致具有相同速度的离子在平行电场的作用下在探测器上形成一定面积的速度分布,造成离子图像的模糊.因此,早期的离子影像的速度分辨率较低.1997年,Eppink和Parker^[44]对传统的离子加速电极板做出重大改进,用Wiley-McLaren的离子透镜系统代替了传统的二级电极,用中间开圆孔的极板代替了栅网.通过设计合适的离子透镜系统,可以使离子源空间分布中处在不同位置而具有相同速度的离子聚焦在探测器表面的同一点上,不仅大大提高了影像的分辨率,而且还提高了离子通过率.这种改进后的影像技术被称为速度影像(velocity-map imaging)技术,如图2所示,目前被广泛地应用于分子反应动力学的研究.离子透镜不但可以聚焦离子,同样可以聚焦电子.用离子速度影像方法来测量光电子的三维空间分布的技术被称为光电子影像技术.如果将光电子影像技术与

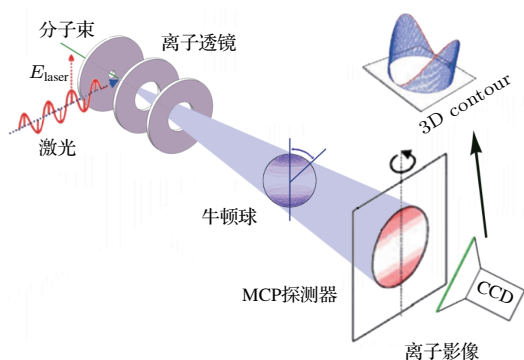


图2 离子速度影像原理示意图

Fig. 2. Principle of ion velocity imaging.

光离子影像结合起来,就形成所谓的光电子-光离子符合影像技术(photoelectron photoion coincidence imaging).随着各种先进的电子仪器设备与实验技术的发展,2001年出现了最新形式的影像技术,即切片影像技术(slice imaging).切片影像技术可以直接得到离子牛顿球的三维分布信息,而不需要进行数学变换.这种方法已经普遍采用,不存在技术上的问题,但价格昂贵,并且由于电子速度太快,切片影像技术只能局限于应用到离子的速度影像,对于电子速度影像尚无法实现.目前,常用的光电子影像装置大多都类似于Eppink和Parker改进后的装置.

3 激发态超快内转换和系间交叉过程

光与分子的相互作用是一种典型的基元反应,分子吸收光能量被激发到激发态后,由于激发态不稳定,会发生一系列激发态失活的动力学过程,包括辐射和无辐射过程^[45,46].辐射过程包括发射荧光和磷光.电子态势能面之间的耦合会通过锥形交叉而发生无辐射衰减的过程,主要包括内转换(IC)和系间交叉(ISC)等^[47,48].内转换是相同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁,时间尺度约为 10^{-14} — 10^{-12} s.系间交叉是不同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁,跃迁过程中一个电子的自旋发生反转,此过程相对较慢,时间尺度约为 10^{-12} — 10^{-6} s.非绝热效应在两个势能面的锥形交叉处表现得十分显著,在锥形交叉区,两个电子态的能量相差极小,使得非绝热耦合大大增强.尽管传统的技术如荧光寿命、量子产率测量提供了关于非绝热过程的许多有用的信息,但是非稳态的实时观测对于理解其中的复杂动力学过程有着更重要的意义.

在过去的几十年里,苯和苯的衍生物受到了科学家们的广泛关注和研究.相对于苯分子,多甲基取代的苯分子衍生物的对称性会降低,导致了振动态密度增加和对称禁戒相互作用变弱^[49],因而具有更高的非绝热耦合效率.我们利用飞秒时间分辨的光电子影像技术和飞行时间质谱技术研究1,2,4-三甲苯的电子激发态 S_2 态的动力学过程.如图3,测量母体离子信号随抽运-探测延迟时间的变化,拟合得到两个指数衰减组分,分别为72 fs和16.4 ps^[50].较快的衰减组分归属为初始布居的 S_2 态到 S_1 态的超快内转换过程,而慢的组分归属为

间接布居的S₁态的寿命, 这个衰减时间对应的是S₁态内转换到基态或者系间交叉到三重态的动力学过程. 与苯、甲苯、二甲苯的结果相比^[51,52], 发现甲基的取代使S₂态的衰减寿命稍稍变长了, 这是由于甲基取代使1, 2, 4-三甲苯的惯性变大, 使得核的运动变得更缓慢导致的. 利用时间分辨的质谱技术我们实时观察到了S₂到S₁的超快内转换过程, 且获得了多甲基取代对无辐射跃迁所带来的影响.

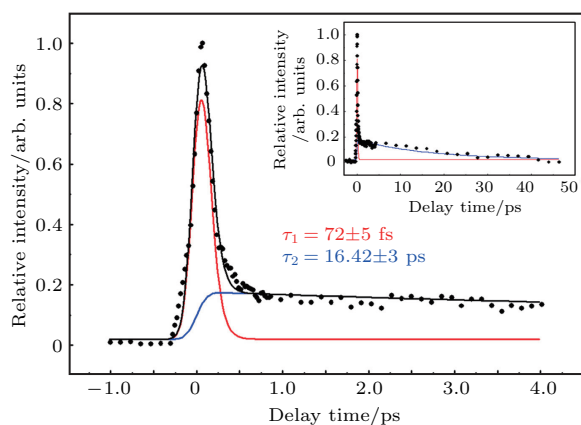


图3 1, 2, 4-三甲苯分子的母体离子信号随抽运-探测时间的变化曲线^[50]

Fig. 3. Time-dependent total ion signals for 1, 2, 4-trimethylbenzene excited with 400 nm and ionized with 800 nm. The filled black circles represent the experimental data, and the solid lines are the fitting results^[50].

事实上, 对于甲基取代的苯系衍生物, 分子如果被布居至高于其电子激发态带源3000 cm⁻¹以上, 激发态寿命表现出快速的衰减. 苯分子第一电子激发态的低振动能级寿命测量为60—120 ns^[53-55]. 而当振动能量高于3000 cm⁻¹时, 失活速度增长三个数量级^[56-58]. 有趣的是, 邻二甲苯S₁态低振动态与高振动态的寿命差别也会达到三个数量级^[59]. 测得由S₂态内转换到S₁态的高振动能级布居的寿命~9.85 ps, 测得S₁态低振动能级布居的寿命~12.7 ns. 邻二甲苯被激发到振动能高达1.58 eV的S₁态的高振动能级, 能量高于S₁和S₀态势能面锥形交叉点, 从而使得其S₁态寿命从纳秒量级降至皮秒量级, 如图4. 相同电子激发态的不同振动能级寿命的差别, 是由于它们具有不同的无辐射光物理过程. S₁态高振动能级向S₀态转移是个快速无辐射跃迁过程, 该过程是由于这两个电子态势能面锥形交叉引起的快速内转换过程. 而S₁态的低振动能级寿命达到纳秒量级, 反映了S₁

态向T态的较慢无辐射跃迁过程, 该过程是旋轨耦合引起的系间交叉过程.

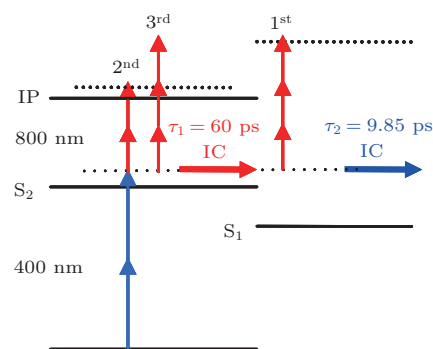


图4 邻二甲苯电子基态、电子激发态、离子态能级电离跃迁图示 1st, 2nd和3rd分别对应于第一、第二和第三电子带^[59]

Fig. 4. Energy excitation scheme of the ground, excited and ionic states of *o*-xylene. Here, 1st, 2nd and 3rd are corresponding to the first, second and third bands^[59].

卤代苯, C₆H_nX_{6-n} (X = F, Cl, Br, I), 是研究分子超快无辐射跃迁过程的合适的模型体系. 近年来, 卤代苯的光解动力学利用平动能谱^[60-65]、飞秒时间分辨质谱^[66-68], 和*ab initio*量化计算等^[69-74]得到了广泛研究. 我们利用飞秒时间分辨光电电子影像技术探测了邻溴氟苯激发态动力学过程^[75]. 通过测量, 确定了邻溴氟苯分子在267 nm光子的激发下发生光解. 图5是不同抽运-探测延迟时间下的光电电子影像. 影像中存在五个能量环, 内外环分别对应低能和高能光电子. 光电子动能环对应的衰变时间表明光电子能量环源于两个不同的电子态. 理论计算表明T₂ ← S₁跃迁允许, 而T₂ ← S₀单光子跃迁是禁阻的. T₂态可以通过系间交叉被间接布居. 光电电子影像结果表明较低能量环具有类似的寿命, 是经T₂态电离, 最终产生的

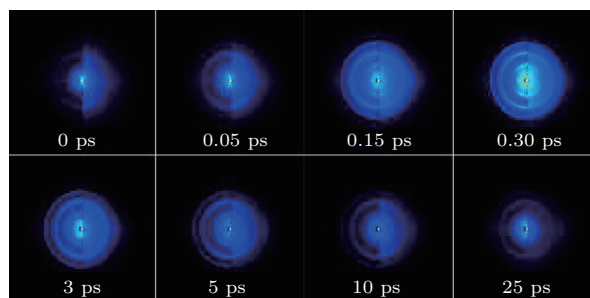


图5 不同抽运-探测延迟时间的邻溴氟苯光电电子影像^[75]

Fig. 5. Time-resolved photoelectron images of *o*-bromofluorobenzene^[75].

低动能光电子. 低动能环的平均寿命为 27 ps, 归属为 T_2 态的寿命. 同时势能曲线表明 T_2 态具有小势垒, 核波包会隧穿通过小势垒引起解离. 高动能环来源于 S_1 态的电离, 测得平均寿命为 38 ps. 通过飞秒光电子影像可知, 光激发后邻溴氟苯分子经历的慢速衰减通道对应于 S_1 态经由排斥性 T_1 态的预解离, 而快速衰减通道对应于从三重态 T_2 的隧穿解离.

转动波包相干也是分子中非常有趣的现象. 相干激发一系列转动态, 形成转动波包, 在与分子的转动周期有关的时间点呈现增强减弱的相干现象 [76–80]. Suzuki 等 [80,81] 在吡嗪和 NO 分子中观察到了的转动波包相干现象. 我们用 267 nm 激光激发对溴氟苯分子, 利用光电子影像观察其激发态波包随时间演化的动力学信息 [82]. 与邻溴氟苯类似, T_1 态通过系间交叉被间接布居. 光电子影像优势在于光电子角分布变化的探测. 如图 6 所示, 不同能量峰的各向异性参数区别较大, 表明四个峰来自不同的里德伯态. 多光子电离会受到这些里德伯态共振增强的影响, 产生了尖锐分立的光电子

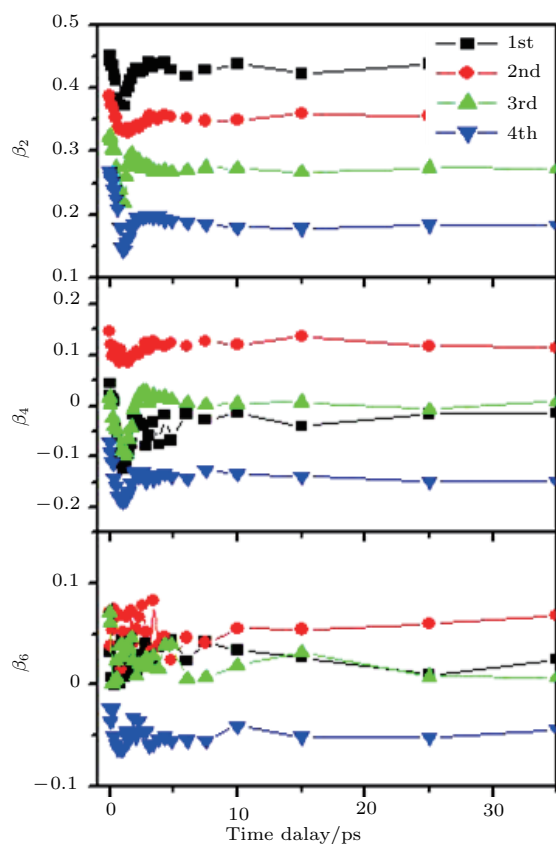


图 6 光电子影像四个环的各向异性参数随抽运-探测延迟时间的变化 [82]

Fig. 6. Anisotropy parameters of the four rings as a function of pump-probe time delay [82].

能量分布和差异较大的角度分布. 分子会以 $t = n/2B'$ 为周期取向恢复 [62], 对溴氟苯为长对称陀螺分子, 转动恢复时间要大于 80 ps. 抽运脉冲在 S_1 态形成转动相干波包, 相干波包通过系间交叉转移到 T_1 态. 之后, 探测脉冲将相干波包转移到里德伯态的转动能级. 通过飞秒光电子影像获得的角分布能够清晰地反映转动相干波包在电子激发态 S_1 和 T_1 上的变化. 在目前的实验条件下, 因为里德伯态与 S_1/T_1 之间以及里德伯态与离子态之间的跃迁形成于一个飞秒脉冲时间之内, 所以在里德伯态没有转动波包的时间演化.

4 多原子分子的激发态波包动力学

飞秒激光脉冲具有较宽的线宽, 可以制备一组量子叠加态, 即波包. 根据量子叠加态的类型, 多原子分子中的波包大致可以分为电子态波包、振动波包、转动波包等. 波包的演化决定了分子激发态的光物理和光化学过程, 反映了分子激发态的非绝热动力学. 因此, 利用飞秒激光脉冲的超短时间分辨率可以实现对所制备的波包进行跟踪、探测和控制, 这些都一直是分子反应动力学的研究热点 [18,83]. 尽管人们已经从理论上预测 [78,84–87] 或从实验上观测到了波包的一些基本性质与现象 [78,80,88–99], 但是要将这些原理与方法应用到多原子分子的研究尚有一定的困难. 基于此, 我们结合飞秒激光和光电子探测系统, 在多原子分子激发态波包动力学方面开展了大量研究工作, 下面举例阐述我们在这方面的研究进展.

二硫化碳分子存在两组能量上非常接近的 4d 与 6s 里德伯态, 这两组里德伯态又包含各自的自旋分裂态, 即 CS_2 4d[3/2] 与 CS_2 4d[1/2], CS_2 6s[3/2] 与 CS_2 6s[1/2]. 其中 CS_2 4d[3/2] 与 CS_2 6s[1/2] 的能量间隔最大, 为 440 cm^{-1} . 实验中利用双光子 267 nm (线宽约为 490 cm^{-1}) 同时激发二硫化碳 4d 与 6s 这两组包含自旋分裂的里德伯态, 制备里德伯电子波包, 该波包由 CS_2 4d[3/2], CS_2 4d[1/2], CS_2 6s[3/2] 与 CS_2 6s[1/2] 四组分构成. 每个自旋分裂态在单光子 800 nm 电离时关联其对应自旋分裂态的基态母体离子 $CS_2^+ X$, 即存在四个电离通道: CS_2 4d[1/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [1/2], CS_2 4d[3/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [3/2], CS_2 6s[1/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [1/2] 与 CS_2 6s[3/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [3/2]. 由于各个电离通道会产生特定动能大小的光电子, 因此在光电子能谱上根据这些光电子动能特征峰的位置即可区分不同的电

离通道. 不同光电子动能特征峰之间的相对强度的变化反映了各个自旋分裂态之间的布居数转移过程, 进一步反映了里德伯波包组分的相互演化过程. 该波包的寿命为 830 fs^[100]. 如图 7(a) 所示, 通过光电子能谱中的低能光电子峰中四个特征动能组分的位置 (竖直白色点化线所示) 和强度的含时

变化, 观测到了构成里德伯波包的四个自旋分裂态组分的相互演化过程. 此外, 如图 7(b) 所示, 通过低能光电子峰对应的光电子角分布的含时演化特征, 进一步确认参与电离的分子轨道类型, 说明里德伯波包的初始组分主要为 4d 态, 随着延迟时间的增大, 6s 态组分特征逐渐体现出来.

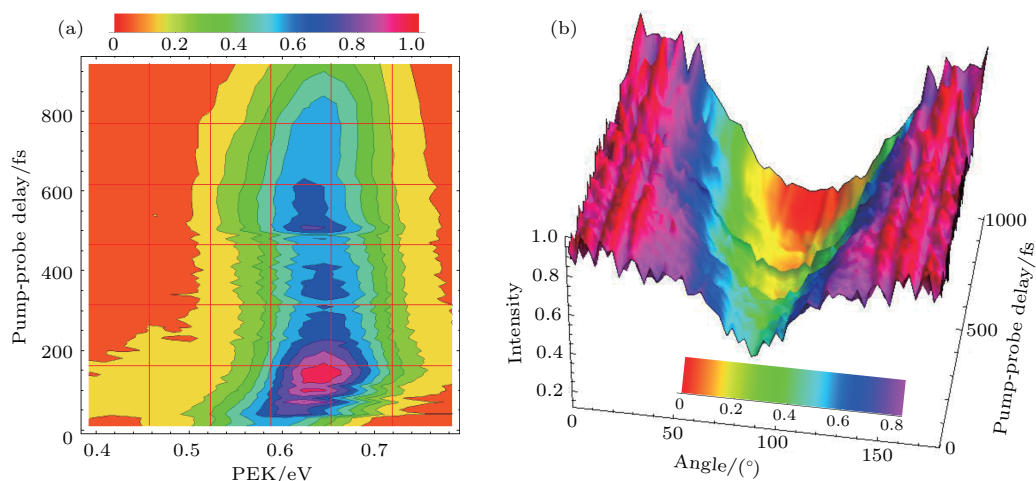


图 7 二硫化碳分子的时间分辨的 (a) 光电子能谱和 (b) 光电子角度分布^[100]

Fig. 7. Time-resolved (a) photoelectron kinetic energy distributions and (b) photoelectron angular distributions of carbon disulfide^[100].

通常, 多原子分子的振动能级间隔约在数十至数百个波数范围, 因此当飞秒抽运激光的线宽可以包含多个跃迁频率并且可以覆盖到分子振动能级间隔时, 分子将被激发到由这些振动态组成的相干叠加态, 称为分子的振动波包, 它会随时间发生演化. 对其探测可以得到强度随时间呈指数衰减并伴有阻尼振荡的信号. 这种现象被称为量子拍频, 该拍频频率与相干叠加的振荡态能级间隔相关, 可以反映分子振动态的演化过程和动力学信息. 以嘧啶分子为例^[101], 利用带宽 205 cm^{-1} 、中心波长 315.3 nm 的激光激发嘧啶分子, 该激光可以有效覆盖 $6a^1/6b^2$ 费米共振对, 由此制备了第一电子激发态上的振动相干叠加态, 产生一个振动波包. 通过 398.5 nm 的探测光电离该振动波包, 利用飞秒时间分辨质谱可以观测到量子拍频, 如图 8(a) 和图 8(b) 所示, 通过对拍频信号进行傅里叶变换可以获得 $6a^1$ 与 $6b^2$ 振动态的能量间隔为 56 cm^{-1} . 进一步利用时间分辨光电子影像, 获得时间分辨光电子能谱, 如图 8(c) 所示, 呈现出明显且规则的振荡特征. 分析四个光电子峰强度随时间的变化 (图 8(d)) 并对其进行傅里叶变换得到相应的频谱

(图 8(e)), 可以看到, 都有 56 cm^{-1} 这一频率峰, 它对应着 S_1 态费米共振对 $6a^1/6b^2$ 的能级分裂值, 与时间分辨质谱符合得很好. 另外, 虽然这四个光电子峰随时间的振荡频率十分符合, 但第一/第二和第三/第四峰的相位相差了 180° . 几个光电子峰此起彼伏地振荡, 说明振动波包在初始布居的明态和暗态之间来回运动.

激光准直是指利用中等强度的激光脉冲使中性分子沿着激光的偏振方向排布. 当激光的脉冲宽度远大于分子转动周期时, 称为分子的绝热准直. 当激光的脉冲宽度小于分子的转动周期时, 称为分子的非绝热准直. 在过去几十年, 激光准直在超快光学^[102]、X 射线吸收和衍射^[103,104]、超快影像^[105,106]、高次谐波产生^[107,108]、分子动力学^[109,110] 以及溶液化学等^[111] 领域得到广泛应用. 以往大多数研究主要是集中在利用线偏振激光作用于线性的刚性分子, 近些年人们开始把激光准直推广到非对称陀螺分子^[112,113]、溶剂分子^[114]、表面吸附分子^[115]、复杂体系 (例如小的蛋白质分子和分子组装) 等^[116] 领域. 然而, 分子激发态的非绝热准直的研究相对较少, 尤其是低对称性的非对称

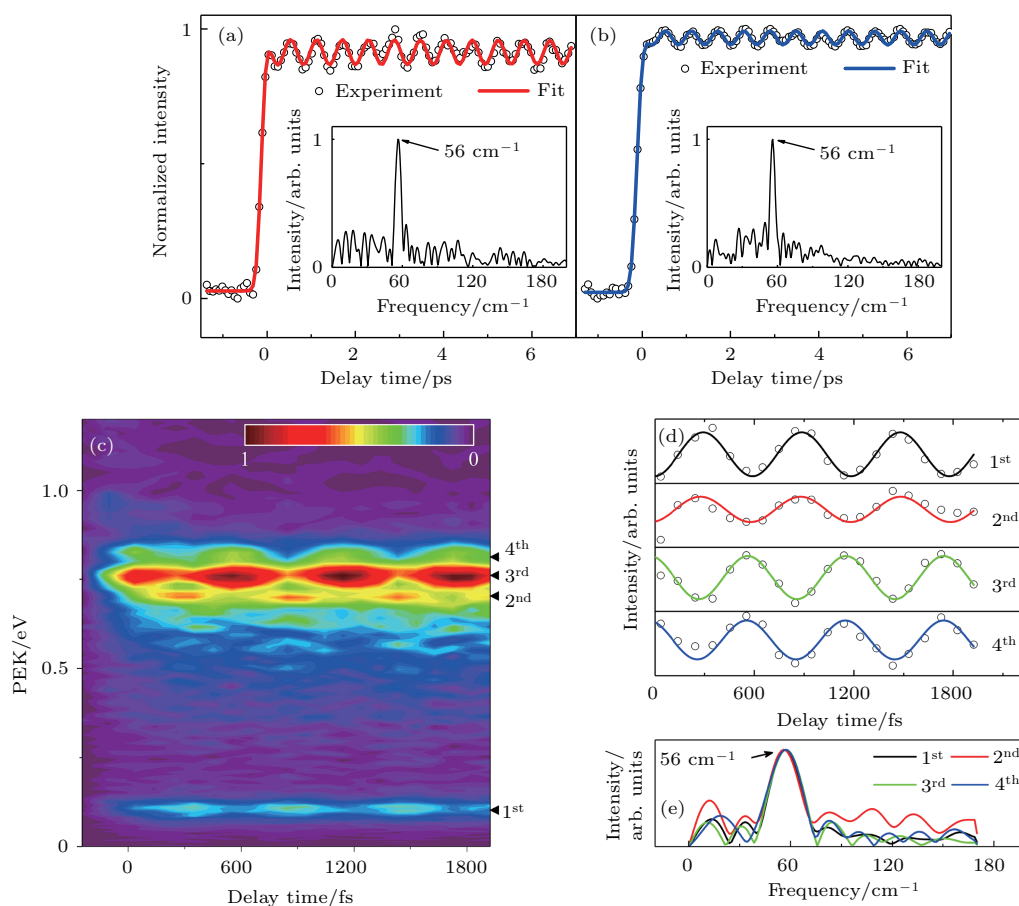


图8 嘧啶分子在315.3 nm抽运、398.5 nm探测下观察到的量子拍频信号^[101] (a) 时间分辨的母体离子信号; (b) 时间分辨的总光电子信号; (c) 时间分辨光电子能谱; (d) 四个光电子峰信号强度随时间延迟的变化; (e) 傅里叶变换得到的频率谱
 Fig. 8. The quantum beats signals for pyrimidine following excitation at 315.3 nm and ionization with 398.5 nm^[101]. Time-resolved signal of parent ion (a) the total photoelectron signal (b), time-resolved photoelectron kinetic energy distribution (c), time-dependent photoelectron intensities of four peaks as a function of the delay time (d) and the corresponding fast Fourier transform for the transients (e).

陀螺分子. 邻二氯苯是一个典型的非对称陀螺分子, 利用267 nm的飞秒激光将邻二氯苯抽运到 S_1 态, 然后用800 nm的飞秒激光通过电离处于 S_1 态的邻二氯苯分子从而获得 S_1 态的动力学信息. 图9(a)所示为抽运光(267 nm)和探测光(800 nm)重合获得的光电子影像^[117], 三个可分辨的圆环分别对应的光电子动能为0.15, 0.65, 0.96 eV. 可以从不同延迟时间下的光电子影像得到每个光电子能带的光电子角度分布, 可以利用光电子角度分布对分子空间排布非常敏感的特性来探测转动波包的演化. 图9(b)为在邻二氯苯第一激发态 S_1 的转动波包恢复296 ps附近光电子角度分布随时间的改变, 可以清晰地看到在296 ps处, 光电子角度分布在 $\theta = 90^\circ$ 有明显的增强, 即转动波包在296 ps时发生了恢复, 反映了 S_1 激发态的分子轴可以被准直, 且随时间演化会发生转动波包的恢复^[117].

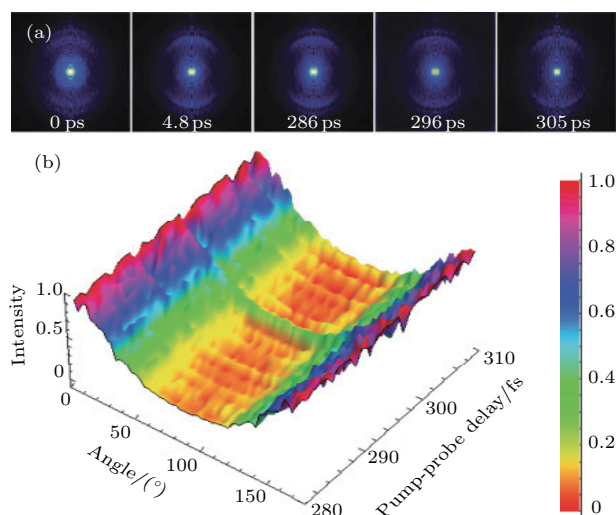


图9 邻二氯苯分子的时间分辨的光电子影像(a)和光电子角度分布(b)^[117]
 Fig. 9. Time-resolved (a) photoelectron images and (b) photoelectron angular distributions of *o*-dichlorobenzene^[117].

5 多原子分子内的能量转移过程研究

分子内振动能的重新分配 (IVR), 也通常称为振动弛豫, 可以分为两种类型, 一种是限制型 (restricted), 另一种是耗散型 (dissipative). 限制型振动弛豫是发生在两个振动零级态上, 能量传递是可逆的, 呈现量子拍频特征. 耗散型振动弛豫是一种不可逆的能量流动过程, 从初始能态向多个具有相同能量能态间的传递过程. 费米共振, 作为一种最简单的能量传递模型, 通常发生在同一个电子态内属于不同的两个振动模的两个振动能级之间. 费米共振只涉及两个振动能级 (即明态与暗态) 之

的能量传递过程, 而分子 IVR 涉及一个明态与多个暗态之间的能量分配过程. 因此, 费米共振是一种最简单的 IVR 过程. 在光化学反应中, 深入研究与理解费米共振是进一步研究更为复杂的多原子分子中振动能的重新分配的基础, 有助于理解与设计特殊的光化学过程. 以对二氟苯分子为例 [118], 利用单光子 266.7 nm 同时激发对二氟苯 S_1 态的费米共振态 $5^1 \cdots 6^2$ 与 6^1 态, 在一定的抽运-探测延迟时间下, 利用 800 nm 进行多光子电离探测, 测量到费米共振态 $5^1 \cdots 6^2$ 与 6^1 态的平均寿命为 1365 ps. 如图 10 (a) 所示, 通过光电子能谱上 5^1 与 6^2 费米共振态的光电子峰的强度的含时变化, 观测到了振动能在两个费米共振态 5^1 与 6^2 之间发生周期性转移

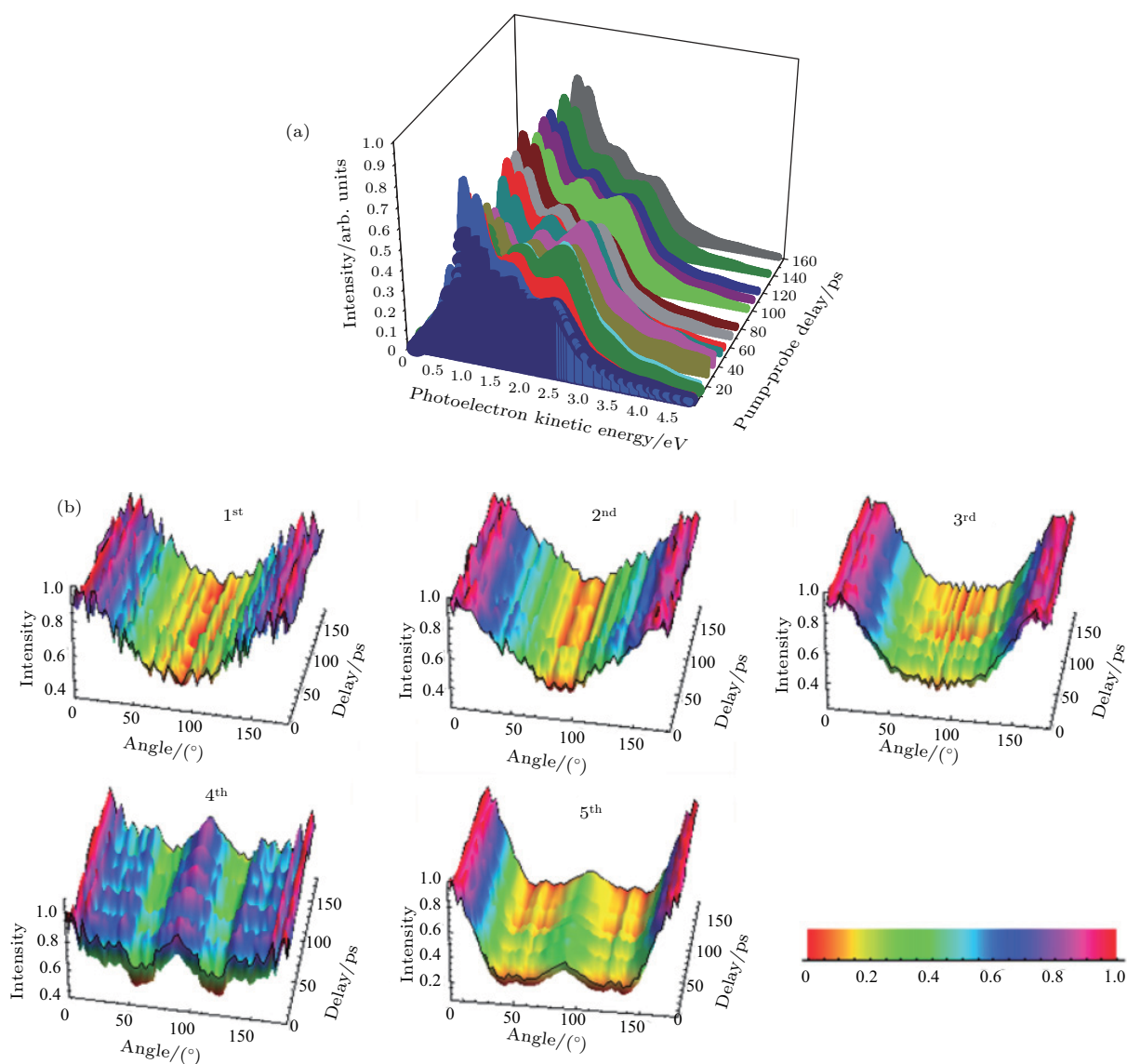


图 10 对二氟苯分子的时间分辨的 (a) 光电子能谱和 (b) 光电子角度分布 [118]

Fig. 10. Time-resolved (a) photoelectron kinetic energy distributions and (b) photoelectron angular distributions of *p*-difluorobenzene [118].

的过程, 并且估测到该振动能转移的周期小于 20 ps, 这与根据两个费米共振态能级间隔所计算的 13.3 ps 的周期很接近. 此外, 如图 10(b) 所示, 费米共振态 5^1 与 6^2 的光电子角分布随着延迟时间出现周期性的增强与减弱的变化, 进一步反映了费米共振态 5^1 与 6^2 之间的能量转移过程.

分子振动能不仅可以在分子内不同振动模之间进行分配, 而且也可以在不同电子态之间进行转移. 以环戊酮分子为例^[119], 利用单光子 267 nm 可以激发环戊酮分子第一电子激发态 (S_1), 使得 S_1 态获得 0.9 eV 的高振动能, 该振动能可以使环戊酮分子打开多个反应通道来进行能量转移. 其中, 最主要的两个通道是通过 S_1 态向 S_0 态的内转换和 S_1

态向 T_1 态的系间交叉过程. 通过 800 nm 飞秒激光进行多光子电离探测, 测量到 S_1 态发生内转换和系间交叉的时间分别为 80 fs 和 3.14 ps. 如图 11 所示, 时间分辨的光电子能谱直观地给出了环戊酮分子 S_1 态向 S_0 态的内转换和 S_1 态向 T_1 态的系间交叉过程. 其中能量为 1.00, 1.34, 2.83 eV 的光电子组分峰来自 S_1 态向 S_0 态的内转换过程, 而 0.66 eV 的光电子组分峰来自于 S_1 态向 T_1 态的系间交叉过程. 结合量化计算, 进一步发现环戊酮分子在 S_1 态、基态和离子基态的 C=O 基团具有不同的分子构型, 表明环戊酮分子在 S_1 态能量转移过程中伴随有分子结构的改变.

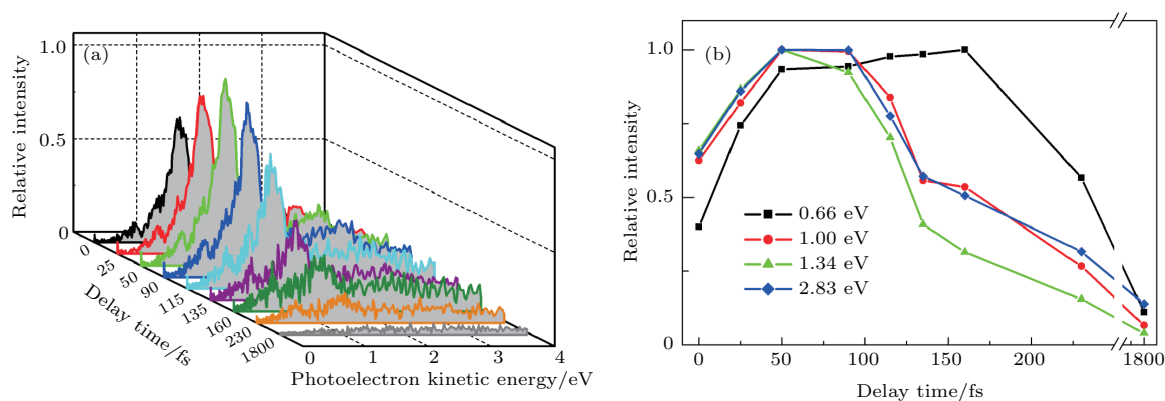


图 11 环戊酮分子的时间分辨的光电子能谱 (a) 和光电子能谱组分峰强度的衰减曲线 (b)^[119]

Fig. 11. Time-resolved (a) photoelectron kinetic energy distributions and (b) the relative photoelectron intensity traces as a function of time of cyclopentanone^[119].

6 超快光解动力学

光解反应是指分子吸收光子后发生的解离反应, 是最重要、最基本的光化学过程之一. 根据分子在光解过程中所涉及的势能面的形状和相互作用关系, 光解反应可分为直接解离和间接解离. 直接解离是指分子只在一个排斥态上发生解离的过程, 时间尺度在飞秒量级. 而预解离是指分子从一个电子态非绝热耦合到另一个排斥态上再发生解离的过程, 由于涉及到 IC, ISC, IVR 等过程, 时间尺度在皮秒和纳秒量级^[120]. 1987年, Zewail 首次利用飞秒激光抽运-探测激光诱导荧光技术观测了 ICN 的光解离反应. 他们观察到 C—N 键的断裂在 200 fs^[13,121]. 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.

卤代烷烃由于在臭氧损耗中的重要角色, 受到大气化学领域的普遍关注. 碘乙烷的紫外吸收谱与

其他的碘代烷烃很相似, 在 260 nm 附近有一个相对较弱的 A 吸收带. A 带对应于电子从 n 轨道跃迁至 C—I 键的反键轨道 σ^* . 该跃迁生成的电子态是沿着 C—I 键的解离态. 碘乙烷另外一个较强的具有结构的 B 吸收带, 中心波长大约在 200 nm 附近. 该吸收带是由于碘原子从 5p 轨道跃迁到更高的 6s 轨道形成的. 绝大多数的气相研究都将重心放在直接解离的 A 带上, 至于 B 带和更高的里德伯态的研究则很少涉及. 我们用 267 nm 的光子后将分子激发到 A 带^[122]. 从母体离子信号随抽运-探测时间延迟信号的变化, 可以得到其对应的时间常数为 57 fs. 这一时间尺度反映了被激发到 A 带的激发态分子的弛豫时间. 同时我们还利用 400 nm 将分子双光子激发至 B 带. 观察到母体离子 $C_2H_5I^+$ 和碎片离子 $C_2H_5^+$, 分别测量两种离子的时间衰变信号, 获得双指数衰减, 它们都包含一个相对快的弛豫组分和一个相对慢的弛豫组分. 如图 12,

通过不同时刻下的光电子能谱可以获得母体离子 $C_2H_5I^+$ 具有 50 fs 和 1.42 ps 的衰减组分, 相对慢速的组分反映的是 B 带激发的弛豫过程. 这一时间常数与 CH_3I 很相似^[123], 对应 B 带预解离的时间尺度. 而衰减相对较快的组分反映的是三光子激发到 7de 等更高里德伯态的弛豫过程. 碎片离子 $C_2H_5^+$ 对应的两个时间常数为 50 fs 和 1.03 ps. $C_2H_5^+$ 碎片离子信号随抽运-探测时间延迟的变化与母体离子有着相同的趋势, 来自于母体离子 $C_2H_5I^+$ 的解离, 相应的生成机制是 $C_2H_5I \rightarrow C_2H_5I^+ + e^-$ 和 $C_2H_5I^+ \rightarrow C_2H_5^+ + I$. 母体离子和碎片离子寿命存在着细微的差别, 这可能是因为 $C_2H_5^+$ 离子的生成只和某些特定的振动模式相关, 而 $C_2H_5I^+$ 来自于多个振动模式的贡献. 这些现象表明碘乙烷分子被激发到更高的里德伯态以后, 迅速经历能量转移到 B 带, 时间常数大约为 50 fs.

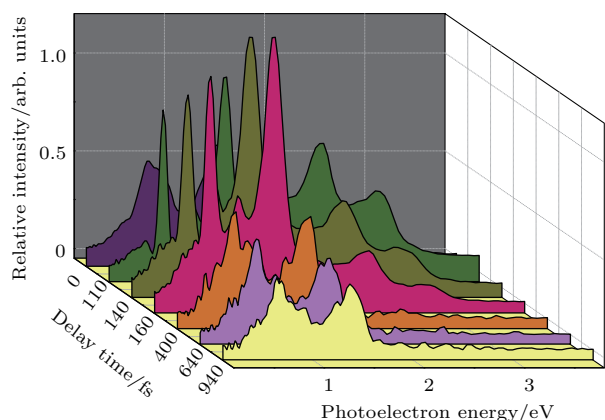


图 12 碘乙烷在 400 nm 抽运光和 800 nm 探测光作用下不同时间延迟下的光电子能谱分布^[122]

Fig. 12. The photoelectron energy distributions at different pump-probe delays with 400 nm pump and 800 nm probe of ethyl iodide^[122].

和碘代非环烷烃相比, 对碘代环烷烃的研究要少得多. 碘代环烷烃有两种构象异构体——轴向式和赤道式. 赤道式结构相对稳定. 我们用 266 nm 激光激发碘代环己烷赤道式异构体分子到 A 带, A 带的光解是个快速直接解离的过程, 需要经过 $4A'$ 和 $4A''$ 之间的锥形交叉^[124]. 从 $4A''$ 演化到基态碘原子解离到对应的解离渐进区的时间约为 180 fs. 而利用 200 nm 激光激发到 C 态, C 态的解离为预解离, 时间为 600 fs, 来自于多重振动模式的贡献. 卤代烷烃或卤代芳香烃由于势能面是多维的, 所涉及的激发态之间的超快内转换和系间交叉过程也

非常复杂, 这些内部过程对分子的光解过程会产生影响, 我们需要更多的实验和理论来进一步研究.

7 分子激发态结构动力学

为了深入探索分子运动, 理解和表征分子中的结构动力学是非常重要的. 光电子动能分布对核结构的敏感性为表征分子激发态结构提供了便利和优势, 通过探测不同构型间的相干核运动, 可以获得分子激发态结构动力学信息.

以 2, 4-二氟苯酚分子为例^[125], 利用单光子 280.6 nm (线宽约为 250 cm^{-1}) 激发 2, 4-二氟苯酚分子第一电子激发态的带源 $\nu = 0$ 与面外弯曲振动 X^1 态, 制备包含 $\nu = 0$ 与 X_0^1 振动态的振动波包, 利用分子 S_1 态和 D_0 态的最低能量构型具有明显差异这一优势, 通过选择 288.8 nm 的探测波长, 使得只有处于平面构型附近的分子才能被电离, 因此在母体离子的时间衰减曲线中观察到明显的量子拍频信号. 如图 13(a) 所示, 通过对拍频信号进行傅里叶变换可以获得 $\nu = 0$ 与 X_0^1 振动态的能量间隔为 70 cm^{-1} . 改变抽运波长至 279.9 nm (线宽约为 250 cm^{-1}), 同样可以制备包含 2, 4-二氟苯酚分子第一电子激发态的带源 $\nu = 0$ 、面外弯曲振动 X_0^1 与 $10b_0^2$ 振动态的振动波包, 如图 13(b) 所示, 可以获得 $\nu = 0$ 与 X_0^1 、 X_0^1 与 $10b_0^2$ 振动态的能量间隔分别为 70 cm^{-1} 和 89 cm^{-1} . 然而, 当探测光为 400 nm 时, 两个探测光子能量足以使处于平面和非平面构型的分子都被电离, 母体离子的时间衰减曲线中观察不到明显的拍频信号. 此时, 利用时间分辨的光电子影像技术提取出的时间分辨光电子谱如图 14 所示. 在 0.54, 1.05, 1.43, 1.58 和 1.68 eV 处观察到五个尖锐的峰, 分别标为第一, 第二, 第三, 第四和第五峰. 通过提取出这五个光电子峰各自的信号强度随时间延迟的变化曲线并进行相应的傅里叶变换, 可以观察到明显的振荡特征, 振荡包含 70 cm^{-1} 和 90 cm^{-1} 两个频率组分. 其中第一和第二峰对应分子平面构型的电离信号, 第三、第四和第五峰则对应非平面构型的电离信号. 从平面构型和非平面构型电离得到的光电子峰表现出类似的振荡特征, 频率相同, 但是相位相差 180° , 直观地描绘出由于相干核运动引起的能量在分子平面构型和非平面构型之间来回流动的物理图像.

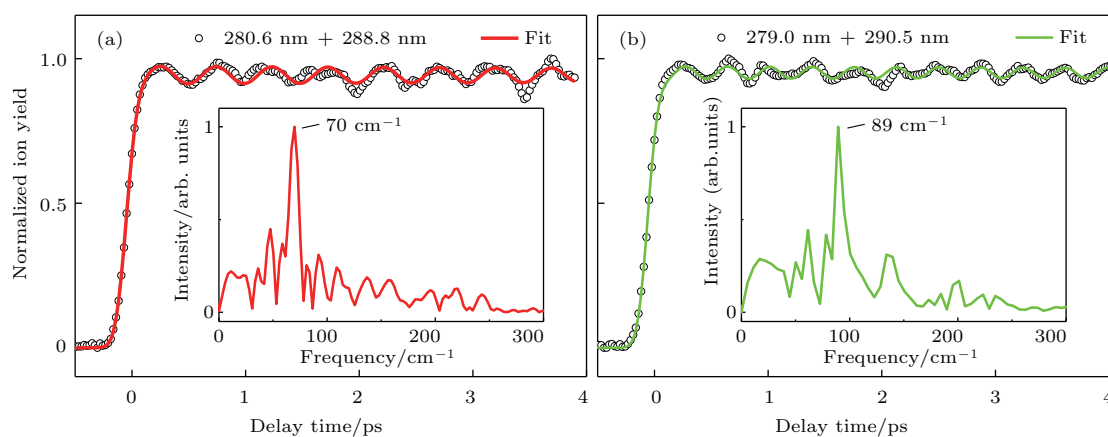


图 13 2, 4-二氟苯酚分子在 280.6 nm (a) 和 279.9 nm (b) 飞秒抽运波长下的量子拍频信号 [125]

Fig. 13. The quantum beats signals for 2, 4-difluorophenol at the selected pump wavelengths (a) 280.6 nm and (b) 279.9 nm [125].

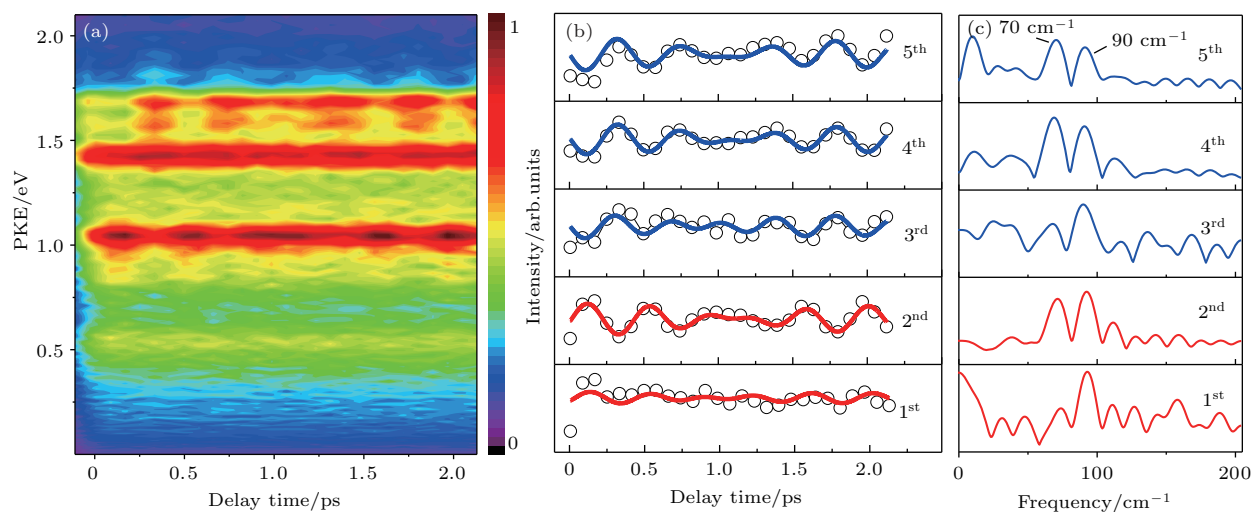


图 14 2, 4-二氟苯酚分子在 279.9 nm 抽运、400 nm 探测下的时间分辨光电子谱 (a) 和不同光电子峰信号强度随时间延迟的变化 (b) 及相应的傅里叶变换频谱 (c) [125]

Fig. 14. The time-resolved photoelectron spectra (a) and time-dependent photoelectron intensities of five peaks as a function of the delay time (b) and the corresponding fast Fourier transform for the time-dependent photoelectron intensities of the five peaks (c) [125].

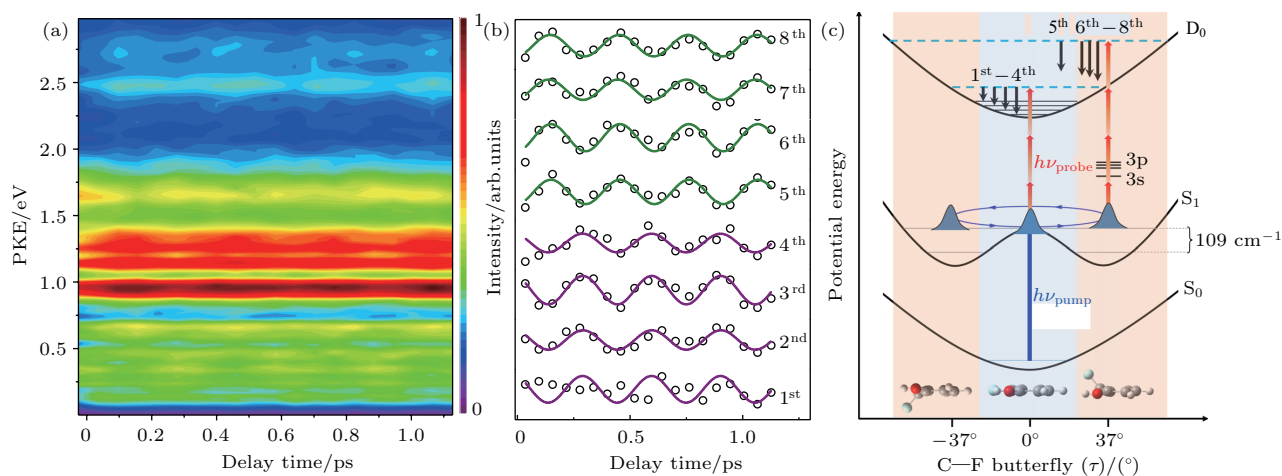


图 15 邻氟苯酚分子在 271.3 nm 抽运、802 nm 探测条件下的时间分辨光电子谱 (a) 和不同光电子峰信号强度随时间延迟的变化 (b) 及 C—F 蝴蝶振动过程中的电离机理 (c) [126]

Fig. 15. The time-resolved photoelectron spectra (a) and time-dependent photoelectron intensities of five peaks as a function of the delay time (b) and ionization mechanism involving C—F butterfly (c) [126].

另外,我们还利用飞秒时间分辨质谱和光电子影像技术直接观察到了邻氟苯酚被激发到 S_1 态后所发生的蝴蝶振动过程^[126]. 抽运光同时激发了 S_1 态带源和平面外的蝴蝶振动模 τ ,导致制备的相干振动波包在平面构型与非平面构型之间来回运动. 利用波包在不同构型下电离效率的差异,可以通过时间分辨光电子谱峰信号强度变化实时追踪波包的演化过程,表现为量子拍频调制信号,如图15(a)和图15(b)所示. 此外,从平面与非平面构型电离得到的光电子峰都表现出明显的拍频特征,相位相差 180° ,描绘出一幅清晰的激发态分子蝴蝶振动的动态物理图像. 分子的电离机理及结构动力学如图15(c)所示,平面外蝴蝶运动的相干激发使得分子构型发生周期性变化. 处于平面构型的分子直接电离,但是在非平面构型分子的电离过程中会与 $3s$, $3p$ 里德伯态发生偶然共振,使得其电离效率显著地增强.

8 结论与展望

本文对时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像方法在分子量子态探测、量子态相互作用以及反应动力学研究中的应用进行了全面的综述与回顾. 以上方法对量子态演化和相互作用的研究非常有效,可以对分子间或分子内动力学进行更为细致的时间分辨描述,实现对非稳定态(波包)演化的直接探测. 通过光电离波长的适当选择,研究电子或核运动动力学以及电子与核的耦合,包括“暗态”动力学,分辨涉及的所有量子态和不同时间尺度的超快过程. 时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像技术目前已广泛应用于各种光物理和光化学问题的研究.

随着探测技术、飞秒/阿秒激光、非线性光学技术、同步辐射以及自由电子激光加速物理的不断发展,时间分辨技术的研究领域将进一步拓展到分子坐标下的测量、光碎片-光电子标量和矢量相关、极端时间尺度以及内壳层动力学. 例如,将脉冲整形的强激光场与2D和3D时间分辨影像结合,可以探测分子坐标下的动力学行为. 光电子-光碎片符合影像方法的发展,可以进一步进行细致的静态或动态的光致电荷或能量流动研究,这对生物分子气相光物理的基础和应用研究都是很有意义的. 高功率飞秒VUV/XUV光源以及阿秒科学的发展也使得实时探测高激发态、核动力学以及电子相关成为可能. 同时,有关多原子分子无辐射过程分子动力学

的理论研究和新的计算方法的发展将扮演越来越重要的角色. 以上这些研究领域的发展需求对实验技术以及理论研究提出了新的挑战.

参考文献

- [1] Zewail A H 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 5660
- [2] Bixon M, Jortner J 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 715
- [3] Jortner J, Rice S A, Hochstrasser R M 1969 *Adv. Photochem.* **7** 149
- [4] Henry S R, Siebrand W 1973 *Organic Molecular Photo-physics* (Vol. 1) (London: Wiley) p152
- [5] Freed K F 1976 *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases* (Berlin: Springer-Verlag) p23
- [6] Stock G, Domche W 1997 *Adv. Phys. Chem.* **100** 1
- [7] Michl J, Bonacic-Koutecky V 1990 *Electronic Aspects of Organic Photochemistry* (New York: Wiley) p284
- [8] Schoenlein R W, Peteanu L A, Mathies R A, Shank C V 1991 *Science* **254** 412
- [9] Jortner J, Ratner M A 1997 *Molecular Electronics* (Oxford: Blackwell) p5
- [10] Berera R, van Grondelle R, Kennis J T M 2009 *Photosynth. Res.* **101** 105
- [11] Ruckebusch C, Sliwa M, Pernot P, de Juan A, Tauler R 2012 *J. Photoch. Photobiol. C* **13** 1
- [12] Murti Y, Vijayan C 2014 *Essentials of Nonlinear Optics* (Chapter 5) (Chichester: Wiley & Sons) p77
- [13] Zewail A H 1988 *Science* **242** 1645
- [14] Willberg D M, Breen J J, Gutmann M, Zewail A H 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7136
- [15] Ashfold M N R, Howe J D 1994 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 57
- [16] Urban P L, Chen Y C, Wang Y S 2016 *Time-Resolved Mass Spectrometry: From Concept to Applications* (Chichester: Wiley) p5
- [17] Chen Y C, Urban P L 2013 *TrAC Trends Anal. Chem.* **44** 106
- [18] Suzuki T 2006 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 555
- [19] Suzuki T 2012 *Int. Rev. Phys. Chem.* **31** 265
- [20] Pedersen S, Herek J L, Zewail A H 1994 *Science* **266** 1359
- [21] Eland J H D 1984 *Photoelectron Spectroscopy* (London: Butterworth) p134
- [22] Seel M, Domcke W 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7806
- [23] Seel M, Domcke W 1991 *Chem. Phys.* **151** 59
- [24] Born M, Oppenheimer R 1927 *Ann. Phys.* **389** 457
- [25] Suzuki T, Wang L, Kohguchi H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4859
- [26] Wang L, Kohguchi H, Suzuki T 1999 *Faraday Discuss.* **113** 37
- [27] Davies J A, LeClaire J E, Continetti R E, Hayden C C 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1
- [28] Bragg A E, Verlet J R R, Kamrath A, Cheshnovsky O, Neumark D M 2004 *Science* **306** 669
- [29] Verlet J R R, Bragg A E, Kamrath A, Cheshnovsky O, Neumark D M 2005 *Science* **307** 93

- [30] Dantus M, Janssen M H M, Zewail A H 1991 *Chem. Phys. Lett.* **181** 281
- [31] Bragg A E, Verlet J R R, Kammrath A, Cheshnovsky O, Neumark D M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15283
- [32] King S B, Stephansen A B, Yokoi Y, Yandell M A, Kunin A, Takayanagi T, Neumark D M 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 024312
- [33] Li W L, Kunin A, Matthews E, Yoshikawa N, Dessent C E H, Neumark D M 2015 *J. Chem. Phys.* **145** 044319
- [34] Kunin A, Li W L, Neumark D M 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 33226
- [35] Studzinski H, Zhang S, Wang Y, Temps F 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 164314
- [36] Huter O, Sala M, Neumann H, Zhang S, Studzinski H, Egorova D, Temps F 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 014302
- [37] Huter O, Temps F 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 214312
- [38] Noller B, Poisson L, Maksimenka R, Gobert O, Fischer I, Mestdagh J M 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 3041
- [39] Wang B, Liu B, Wang Y, Wang L 2010 *Int. J. Mass Spectrom.* **289** 92
- [40] Yang D, Chen Z, He Z, Wang H, Min Y, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 29146
- [41] Yang D, Min Y, Chen Z, He Z, Yuan K, Dai D, Yang X, Wu G 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 15015
- [42] He Z, Yang D, Chen Z, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 29795
- [43] Chandler D W, Houston P L 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1445
- [44] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [45] Hertel I V, Radloff W 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897
- [46] Zewail A H 2000 *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** 2586
- [47] Domcke W, Stock G 1997 *Adv. Chem. Phys.* **100** 1
- [48] Lee E K C 1980 *Adv. Photochem.* **121** 1
- [49] Farmanara P, Stert V, Radloff W, Hertel I V 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 5613
- [50] Liu Z, Hu C, Li S, Xu Y, Wang Y, Zhang B 2015 *Chem. Phys. Lett.* **619** 44
- [51] Radloff W, Stert V, Freudenberg Th, Hertel I V, Jouvet C, Dedonder-Lard-eux C, Solgadi D 1997 *Chem. Phys. Lett.* **281** 20
- [52] Suzuki Y, Horio T, Fuji T, Suzuki T 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 184313
- [53] Spears K G, Rice S A 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 5561
- [54] Wunsch L, Neusser H J, Schlag E W 1975 *Chem. Phys. Lett.* **32** 210
- [55] Clara M, Hellerer Th, Neusser H J 2000 *Appl. Phys. B* **71** 431
- [56] Riedle E, Neusser H J, Schlag E W 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 4847
- [57] Sobolewski A, Woywod L, Domcke C W 1993 *J. Chem. Phys.* **8** 5627
- [58] Bryce-Smith D, Longuet-Higgins H C 1966 *Chem. Commun.* **17** 593
- [59] Liu Y, Tang B, Shen H, Zhang S, Zhang B 2010 *Opt. Express* **18** 5791
- [60] Dzvonik M, Yang S, Bersohn C R 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 4408
- [61] Freedman A, Yang S, Kawasaki C, Bersohn M R 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 1028
- [62] Freitas J E, Hwang H J, El-Sayed M A 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 12481
- [63] Zhang H, Zhu R S, Wang G J, Han K L, He G Z, Lou N Q 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 2922
- [64] Zhu R S, Zhang H, Wang G J, Gu X B, Han K L, He G Z, Lou N Q 1999 *Chem. Phys. Lett.* **248** 285
- [65] Gu X B, Wang G J, Huang J H, Han K L, He G Z, Lou N Q 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 354
- [66] Yuan L W, Zhu J Y, Wang Y Q, Wang L, Bai J L, He G Z 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 352
- [67] Borg O A, Liu Y J, Persson P, Lunell S, Karlsson D, Kadi M, Davidsson J 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 7045
- [68] Karlsson D, Davidsson J 2008 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **195** 242
- [69] Ajitha D, Fedorov D G, Finley J P, Hirao K 2002 *J. Chem. Phys.* **17** 7068
- [70] Liu Y J, Persson P, Karlsson H O, Lunell S, Kadi M, Karlsson D, Davidsson J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6502
- [71] Liu Y J, Persson P, Lunell S 2004 *J. Phys. Chem. A* **10** 2339
- [72] Liu Y J, Persson P, Lunell S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11000
- [73] Liu Y J, Lunell S 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3938
- [74] Karlsson D, Borg O A, Lunell S, Davidsson J, Karlsson H O 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 034307
- [75] Cao Z, Wei Z, Hua L, Hu C, Zhang S, Zhang B 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 144309
- [76] Heritage J P, Gustafson T K, Lin C H 1975 *Phys. Rev. Lett.* **34** 1299
- [77] Felker P M, Baskin J S, Zewail A H 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 724
- [78] Baskin J S, Felker P M, Zewail A H 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 2483
- [79] Felker P M, Zewail A H 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 2460
- [80] Tsubouchi M, Whitaker B J, Wang L, Kohguchi H, Suzuki T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4500
- [81] Tsubouchi M, Suzuki T 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8846
- [82] Cao Z Z, Wei Z R, Hua L Q, Hu C J, Zhang S, Zhang B 2009 *ChemPhysChem* **10** 1299
- [83] Yeazell J A, Uzer T 2000 *The Physics and Chemistry of Wave Packets* (New York: Wiley) p221
- [84] Averbukh I S, Perelman N F 1989 *Phys. Rev. Lett. A* **139** 449
- [85] Knospe O, Schmidt R 1996 *Phys. Rev. A* **54** 1154
- [86] Leichtle C, Averbukh I S, Schleich W P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3999
- [87] Suzuki Y, Seideman T 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 234302
- [88] Yeazell J A, Mallalieu M, Stroud Jr C R 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2007
- [89] Yeazell J A, Stroud Jr C R 1991 *Phys. Rev. A* **43** 5153
- [90] Hammond C J, Reid K L, Ronayne K L 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 201102
- [91] Gruebele M, Zewail A H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 883
- [92] Fischer I, Villeneuve D M, Vrakking M J J, Stolow A 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 5566

- [93] Vrakking M J J, Villeneuve D M, Stolow A 1996 *Phys. Rev. A* **54** R37
- [94] Fischer I, Vrakking M J J, Villeneuve D M, Stolow A 1996 *Chem. Phys.* **207** 331
- [95] Baumert T, Engel V, Röttgermann C, Strunz W T, Gerber G 1992 *Chem. Phys. Lett.* **191** 639
- [96] Averbukh I S, Vrakking M J J, Villeneuve D M, Stolow A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3518
- [97] Skovsen E, Machholm M, Ejdrup T, Thøgersen J, Stapelfeldt H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 133004
- [98] Katsuki H, Chiba H, Girard B, Meier C, Ohmori K 2006 *Science* **311** 1589
- [99] Arasaki Y, Takatsuka K, Wang K, Mckoy V 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 248303
- [100] Long J Y, Liu Y Z, Qin C C, Zhang S, Zhang B 2011 *Opt. Express* **19** 4542
- [101] Li S, Long J Y, Lin F, Wang Y, Song X, Zhang B 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 044309
- [102] Bartels R A, Weinacht T C, Wagner N, Baertschy M, Greene C H, Murnane M M, Kapteyn H C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 013903
- [103] Spence J C H, Schmidt K, Wu J S, Hembree G, Weierstall U, Doak B, Fromme P 2005 *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **61** 237
- [104] Peterson E R, Buth C, Arms D A, Dunford R W, Kanter E P, Krassig B, Landahl E C, Pratt S T, Santra R, Southworth S H, Young L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 094106
- [105] Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pepin H, Kieffer J C, Corkum P B, Villeneuve D M 2004 *Nature* **432** 867
- [106] Meckel M, Comtois D, Zeidler D, Staudte A, Pavicic D, Bandulet H C, Pepin H, Kieffer J C, Dorner R, Villeneuve D M, Corkum P B 2008 *Science* **320** 1478
- [107] Kanai T, Minemoto S, Sakai H 2005 *Nature* **435** 470
- [108] Vozzi C, Calegari F, Benedetti E, Caumes J P, Sansone G, Stagira S, Nisoli M, Torres R, Heesel E, Kajumba N, Marangos J P, Altucci C, Velotta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 153902
- [109] Viftrup S S, Kumarappan V, Holmegaard L, Bisgaard C Z, Stapelfeldt H, Artamonov M, Hamilton E, Seideman T 2009 *Phys. Rev. A* **79** 023404
- [110] Mairesse Y, Haessler S, Fabre B, Higuete J, Boutu W, Breger P, Constant E, Descamps D, Mevel E, Petit S, Salieres P 2008 *New J. Phys.* **10** 025028
- [111] Ramakrishna S, Seideman T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 103001
- [112] Poulsen M D, Peronne E, Stapelfeldt H, Bisgaard C Z, Viftrup S S, Hamilton E, Seideman T 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 783
- [113] Lee K F, Villeneuve D M, Corkum P B, Stolow A, Underwood J G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 173001
- [114] Ramakrishna S, Seideman T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 113001
- [115] Reuter M G, Sukharev M, Seideman T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 208303
- [116] Spence J C H, Doak R B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 198102
- [117] Qin C C, Liu Y Z, Zhang S, Wang Y M, Tang Y, Zhang B 2011 *Phys. Rev. A* **83** 033423
- [118] Long J Y, Qin C C, Liu Y Z, Zhang S, Zhang B 2011 *Phys. Rev. A* **84** 063409
- [119] Wang Y, Liu Z, Xu Y, Zhang B 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 064304
- [120] Hertel I V, Radloff W 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897
- [121] Dantus M, Zewail A H 2004 *Chem. Rev.* **104** 1717
- [122] Xu Y, Qiu X, Abulimiti B, Wang Y, Tang Y, Zhang B 2012 *Chem. Phys. Lett.* **554** 53
- [123] Wang Y M, Shen H, Hua L Q, Hu C J, Zhang B 2009 *Opt. Express* **17** 10506
- [124] Hu C, Wang L, Wang Y, Tang Y, Long J, Zhang B 2016 *Chem. Phys. Lett.* **658** 134
- [125] Lin F, Li S, Song X, Tang Y, Wang Y, Zhang B 2017 *Phys. Rev. A* **95** 043421
- [126] Lin F, Li S, Song X, Wang Y, Long J Y, Zhang B 2017 *Sci. Rep.* **7** 15362

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Excited state dynamics of molecules studied with femtosecond time-resolved mass spectrometry and photoelectron imaging*

Wang Yan-Mei¹⁾²⁾ Tang Ying¹⁾²⁾ Zhang Song¹⁾²⁾ Long Jin-You¹⁾²⁾ Zhang Bing^{1)2)†}

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) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 10 July 2018; revised manuscript received 23 August 2018)

Abstract

Study of quantum states of molecules, especially the evolution of excited states can help to understand their basic features and the interactions among different states. Furthermore, the information about the chemical reaction process and the interactions among several reaction channels can be obtained. Femtosecond time-resolved mass spectrometry (TRMS) and time-resolved photoelectron imaging (TRPEI), which combine pump-probe technique with time of flight mass spectrometry and photoelectron imaging, are powerful tools for detecting the molecular quantum state and for studying the molecular quantum state interaction and molecular ultrafast dynamics. With these methods, the photochemistry and photophysics mechanism of isolated molecule reaction process can be investigated on a femtosecond time scale. The principles of TRMS and TRPEI are introduced here in detail. On the basis of substantial research achievements in our group, the applications of TRMS and TRPEI are presented in the study of ultrafast internal conversion and intersystem crossing, wavepacket evolution dynamics at excited states of polyatomic molecules, energy transfer process of polyatomic molecules, ultrafast photodissociation dynamics and structural evolution dynamics of molecular excited states. In the study of ultrafast internal conversion and intersystem crossing, the methyl substituted benzene derivatives and benzene halides are discussed as typical molecular systems. In the study of wavepacket evolution dynamics at excited states of polyatomic molecules, the real-time visualization of the dynamic evolution of CS₂ 4d and 6s Rydberg wave packet components, the vibrational wave packet dynamics in electronically excited pyrimidine, the rotational wave packet revivals and field-free alignment in excited *o*-dichlorobenzene are reported. In order to discuss the energy transfer process of polyatomic molecules, the intramolecular vibrational energy redistribution between different vibrational states in *p*-difluorobenzene in the S₁ low-energy regime and the intramolecular energy transfer between different electronic states in excited cyclopentanone are presented. For the study of ultrafast photodissociation dynamics, the dissociation constants and dynamics of the A band and even higher Rydberg states are investigated for the iodine alkanes and iodine cycloalkanes. Structural evolution dynamics of molecular excited states is the main focus of our recent research. The structural evolution dynamics can be extracted from the coherent superposition preparation of quantum states and the observation of quantum beat phenomenon, by taking 2, 4-difluorophenol and *o*-fluorophenol as examples. Time-dependent photoelectron peaks originating from the planar and nonplanar geometries in the first excited state in 2, 4-difluorophenol exhibit the clear beats with similar periodicities but a phase shift of π rad, offering an unambiguous picture of the oscillating nuclear motion between the planar geometry and the nonplanar minimum. Also, the structural evolution dynamics in *o*-fluorophenol via the butterfly vibration between planar geometry and nonplanar minimum is mapped directly. Finally, the potential developments and further possible research work and future directions of these techniques and researches are prospected.

Keywords: femtosecond time-resolved, mass spectrometry, photoelectron imaging, dynamics in excited states

PACS: 78.47.D-, 79.60.-i, 78.47.J-, 82.80.Rt

DOI: 10.7498/aps.67.20181334

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21573279, 11574351, 11674355, 21303255, 91121006, 21273274, 21773299) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB922200).

† Corresponding author. E-mail: bzhang@wipm.ac.cn