

利用飞秒时间分辨多元 CARS 技术研究乙醇中 CH₃ 和 CH₂ 基组之间的能量传输过程*

王英惠, 杜鑫, 何兴, 杨延强⁺

(哈尔滨工业大学 物理系 凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射 (CARS) 技术探测了乙醇中 C-H 键的伸缩振动动力学过程. 实验结果表明乙醇分子中振动能量可以从受激的“CH₃”基组通过“化学键传输”的途径转移至临近的“CH₂”基组. 能量转移的时间尺度和转移速率分别约为 90 fs 和 1670 m/s, 能量转移发生在具有不同振动方式的施主和受主之间.

关键词: 分子内能量传输; 多元时间分辨 CARS

中图分类号: O641.3 **文献标识码:** A

0 引言

能量传输是有机化学中一项十分重要的研究课题, 在物理和化学过程中都起到十分关键的作用^[1-2], 在生命科学和能源等众多学科中的影响也十分巨大, 因此受到人们越来越多的重视. 自从超短脉冲激光诞生以来, 时间分辨光谱技术发展十分迅速^[3-4], 产生了时间分辨红外光谱技术^[5-6], 时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射技术^[7-8], 光子回波技术等等^[9-10]. 借助这些光谱技术, 人们可在飞秒时间尺度内探测分子内能量的传输过程^[11-12]. 目前, 这方面的研究已经取得了一定的进展, 比如测量了分子内不同基组间的能量传输速率^[1]等等. 然而目前, 人们关注的重点集中在不同化学键或者生色团之间的能量传输, 而很少注意相同化学键之间的能量传输, 比如能量的传输机制、传输时间和传输速率等等.

乙醇是一种最常见的有机溶剂, 被广泛地应用在工业和日常生活当中^[13]. 作为一种重要的有机小分子, 它具有比较典型的结构, 常作为一种模型分子被广泛地应用在理论和实验研究中. 由于它的 C-H 化学键振动的方式比较丰富, 因此以它为样品十分合适. 为此我们探测了乙醇中 C-H 键的伸缩振动动力学过程. 结果显示分子内 CH₃ 和 CH₂ 基组之间存在能量传输, 同时还估测了能量传输的时间和传输速率.

1 实验装置

飞秒时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射 (CARS) 实验平台的光路在图 1 中给出. 飞秒激光器 (Spectra Physics, Spitfire) 输出单脉冲能量是 500 μJ 的飞秒激光脉冲, 脉冲的重复频率是 1 KHz, 脉宽约 110 fs,

中心波长在 810 nm. 激光脉冲经两面分束片 (9:1 和 6:4) 后分成三束, 其中能量最小的那一束经过透镜聚焦到 4 mm 厚的 Al₂O₃ 晶体上产生超短宽带相干的超辐射白光 (white light continuum, WLC), 这种超辐射白光作为实验中 Stokes 光, 另外两束能量较强的光作为泵浦光 (Pu1) 和探测光 (Pu2).

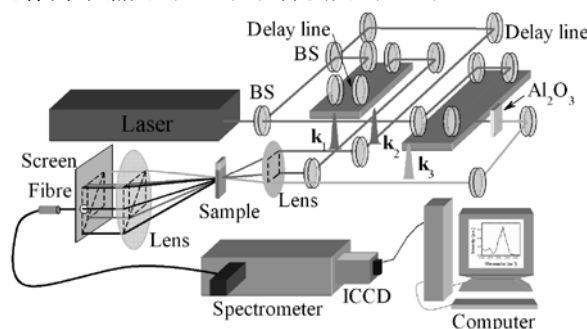


图 1 飞秒时间分辨多元 CARS 技术实验装置

Fig.1 The experimental setup of femtosecond time-resolved multiplex CARS technique

光束排布采用空间 BOXCARS 构型, 激光脉冲间夹角要小于 5° (图 2(a)), 采用此构型可实现无背景探测, 提高了信号的信噪比. 作用到样品上的单脉冲能量大约在 1 ~ 10 μJ, 脉冲的光斑直径约为 1mm.

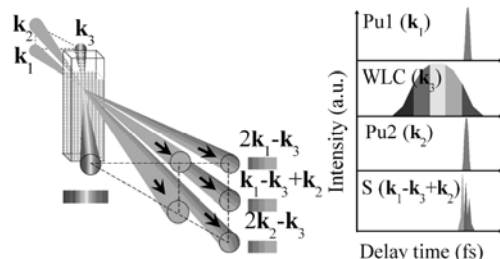


图 2 (a) 激光脉冲的 BOXCARS 构型; (b) 实验中啁啾效应的原理图

Fig.2 (a) the BOXCARS configuration of laser pulses; (b) the mechanism of chirping effect in experiment

探测设备包括光谱仪 (Bruker Optics 250IS/SM) 和增强型的电荷耦合装置 (ICCD) (IStar740, Andor).

*自然科学基金 (Nos. 60478015 和 20573028) 资助

Tel: 0451-68418440

Email: yqyang@hit.edu.cn

收稿日期: 2008-11-28

脉冲之间的相对延迟时间由步进电机控制, 量程为 333 ps, 最小步长约 4 fs. 如图 1, 在实验中包含两个延迟线 (可控的延迟时间为 τ_{13} 和 τ_{32}). τ_{13} 控制 Pu1 光和 Stokes 光之间的延迟时间, 而 τ_{32} 控制 Stokes 光和 Pu2 光之间的延迟时间. 通过调节 τ_{13} , 就可以使 Pu1 光同 Stokes 光中不同频率的光重合并作用到样品上, 这样参与相干激发过程的 Stokes 光的成分就会随着 τ_{13} 的改变而改变, 使与样品拉曼共振对应的振动模被选择地激发出来 (如图 2(b)). 当改变 τ_{32} 的时候, 受激振动模的动力学过程就可以逐步地被探测光 Pu2 探测出来. 在本实验中, 以普通乙醇为样品, 纯度为 99%, 放置在 1 mm 厚的石英比色皿中进行探测, 样品在使用之前没有经过再次提纯.

2 结果和讨论

Pu1、Pu2、WLC 和 CARS 信号的真实照片在图 3(a)中给出, 我们可以清楚的看到激发脉冲和信号之间的空间分布以及信号的颜色. 红色的信号为 anti-stokes 光信号, 其中心波长为 ~650 nm. 根据能量守恒, 探测的振子能量为 ~3000 cm⁻¹.

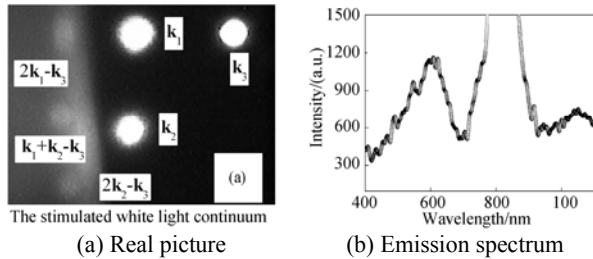


图 3 真实照片和超辐射白光的发射谱
Fig.3 Real picture and emission spectrum of WLC

白光发射光谱由分辨率是 2.0 nm 的光谱仪 (Ocean Optics 2000) 获得, 从 400 nm 到 1100 nm 区间的光谱如图 3(b). 根据能量和动量守恒, 超辐射白光中近红外 1050 nm 的光谱成份在 CARS 过程中作为 Stokes 光.

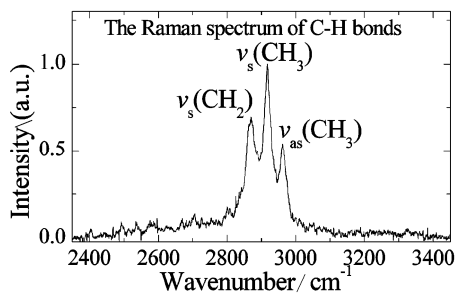


图 4 乙醇 C-H 伸缩振动的拉曼光谱
Fig.4 Raman spectrum of C-H stretching vibration in ethanol

自行搭建了拉曼光谱系统, 探测了乙醇 C-H 键的伸缩振动模. 其中激发脉冲的波长是 532 nm. 如图 4, 乙醇中 C-H 键的伸缩振动模集中在 3000 cm⁻¹ 附近. 根据 Perchard 报道 [14-15], $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模 (2870 cm⁻¹) 对应 CH₂ 基团中 C-H 键的对称伸缩振动, 而 $\nu_s(\text{CH}_3)$ (2930 cm⁻¹) 和 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ (2965 cm⁻¹) 模则分别对应 CH₃

基中 C-H 键的对称和反对称伸缩振动. 从图中可以看出 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模的振动能级最高, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模其次, 而 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模最低.

图 5 给出了乙醇的双光束 CARS 信号随 τ_{13} 变化的等高线图, 其中, A、B、C 和 D 代表 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 、 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模信号出射方向为 $2\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_3$. 由于超辐射白光(WLC)的啁啾效应, 在 Pu1 光和 WLC 光时间重合的不同区域内, 可选择地激发不同的振动模. 若将 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模最强处所对应的时间定为 τ_{13} 的时间零点, 那在图 5(a)中可见, C-H 键的 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 、 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模分别在 0、50 和 140 fs 时刻依次单独地被激发出来. 每个振动模式的瞬时强度同振动能级上占据的粒子数以及相应的拉曼共振成比例.

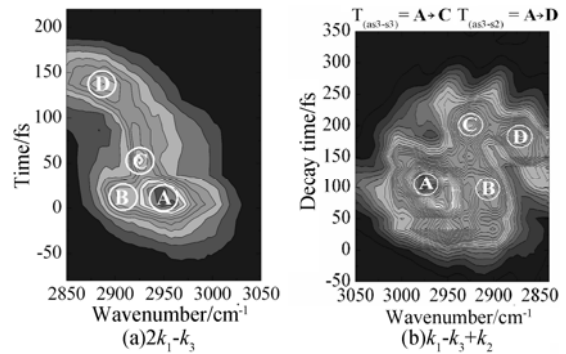


图 5 在 $2\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_2$ 方向的 CARS 信号的等高线
Fig.5 Contour map of CARS signal in the direction of $2\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_3$ and $\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_2$

三光束多元 CARS 光谱的等高线图在图 5(b)中给出, 信号的出射方向为 $\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3$. 其中 τ_{13} 固定在 0 fs 时刻. 图 5(b)直接给出了分子内能量的传递过程. 当 τ_{13} 固定在 0 fs 时, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模被单独激发出来. 在 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模激发之后, 它的强度迅速衰减. 随后 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模逐渐出现, 并在 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模消失之后达到最强. 如图 6, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模在时间上滞后于 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模. 如果没有能量传输, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模将单独出现并逐渐衰减, 而事实正相反. $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模的出现表明了它们的产生源自于 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模的能量传输.

定义不同振动模信号强度到达最高点之间的时间差作为振动模之间的能量传输时间. 如图 5(b)所示当 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模到达最高点的时候, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模几乎消失. $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模和 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 模之间的能量传输的时间 $[T_{(as3-s3)}]$ 大约是 110 fs. 由于 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模都属于 CH₃ 基团的碳氢伸缩振动模, 这表明 CH₃ 基团的 C-H 键最初以反对称伸缩方式振动, 由于分子内能量传输, 损失了一部分能量, 导致 CH₃ 基团在 110 fs 内从反对称伸缩振动转化为对称伸缩振动. 而那部分转移的能量则输到了 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模, 即通过 C-C 键从 CH₃ 基团转移到临近的 CH₂ 基团. $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模之间的传输时间 $[T_{(as3-s2)}]$ 估计有 90 fs. 如图 5(b), 尽管 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模的能级要高于 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模, 但是 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模开始衰减

的时刻早于 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模, 所以它们之间无能量传输. 这个结果表明, 能量传输要求施主和受主具有不同的振动方式, 否则能量传输是禁止的. 在乙醇分子中 C-C 键的键长大约是 0.15 nm [1], 那么能量从 CH_3 基团传输到 CH_2 基团的速率约为 1670 m/s .

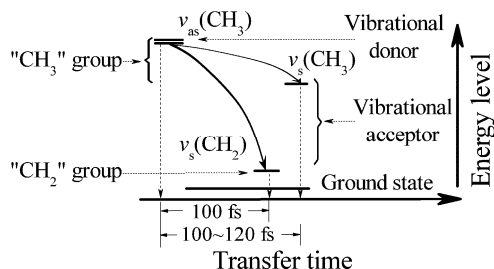


图6 乙醇中 CH_3 和 CH_2 基团之间能量传输过程的能级
Fig.6 Energy-level diagram of energy transfer process between "CH₃" and "CH₂" groups in ethanol

显然, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 模之间的能量传输是禁止的, 这表明 C-H 键之间的能量传输不服从能级的“级联”机制, 因为它依赖于分子的结构以及振动施主和受主具有的振动方式, 而与它们振动能级的高低无关. 所以分子内同类化学键之间的能量传输应服从“化学键传输”机制. 图 6 解释了 CH_3 基团中的 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 模受到激发以后, 能量传输的途径. 一部分通过 C-C 键从 CH_3 基团传输到了相邻的 CH_2 基团. 另一部分保留在 CH_3 基团, 但是 CH_3 基团 C-H 键的振动方式则从反对称伸缩振动转变为对称伸缩振动. 最终两个基团上的能量因诱导碰撞振动弛豫等因素而耗散到周围的环境中.

4 结论

利用飞秒时间分辨 CARS 技术, 探测了乙醇中 CH_3 和 CH_2 基团之间的能量传输过程. 估测了能量传

输的时间和速率. 能量传输过程要求能量的施主和受主要具有不同的振动方式, 否则能量禁止传输.

参考文献

- [1] WANG Z H, AKOULEV P, DOLTT D D. Watching vibrational Energy Transfer in liquids with atomic Spatial Resolution[J]. *Science*, 2002, **296**: 2201-2203.
- [2] ASSMANN J, KLING M, ABEL B Watching photoinduced chemistry and molecular energy flow in solution in real time[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, **42**: 2226-2246.
- [3] ASPLUND M C, LIM M, HOCHSTRASSER R M. Spectrally resolved three pulse photon echoes in the vibrational infrared[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, **323**: 269-277.
- [4] THOMPSON D E, MERCHANT K A, FAYER M D. Two-dimensional ultrafast infrared vibrational echo studies of solute-solvent interactions and dynamics[J]. *J Chem Phys*, 2001, **115**: 317-330.
- [5] CERVETTO V, PFISTER R, HEIBING J. Time-resolved infrared spectroscopy of thiopeptide isomerization and Hydrogen-bond breaking[J]. *J Phys Chem B* 2008, **112**: 3540-3544.
- [6] MOHAMMED O F, BANERJI N, LANG B, et al. Photoinduced bimolecular electron transfer investigated by femtosecond time-resolved infrared spectroscopy[J]. *J Phys Chem A*, 2006, **110**: 13676-13680.
- [7] HADJICHRISTOV G B, KIRCHEVA P P, KIROV N. Multiplex CARS spectroscopy of Rochelle salt crystal[J]. *J Mol Struct*, 1996, **382**: 33-37.
- [8] SEEGER T, JONUSCHEIT J, SCHENK M, et al. Simultaneous temperature and relative oxygen and methane concentration measurements in a partially premixed sooting flame using a novel CARS-technique[J]. *J Mol Struct*, 2003, **661**: 515-524.
- [9] PRALL B S, PARKINSON D Y, FLEMING G R. Probing correlated spectral motion: Two-color photon echo study of Nile blue[J]. *J Chem Phys*, 2005, **123**: 054515-054528.
- [10] JOO T H, JIA Y W, YU J Y, et al. Third-order nonlinear time domain probes of salvation dynamics[J]. *J Chem Phys*, 1996, **104**: 6089-6108.
- [11] DAO L V, LINCOLN C, LOWE M, et al. Spectrally resolved femtosecond two-color three-pulse photon echoes: Study of ground and excited state dynamics in molecules[J]. *J Chem Phys*, 2004, **120**: 8434-8442.
- [12] VIERHEILIG A, CHEN T, WALTNER P, et al. Femtosecond dynamics of ground-state vibrational motion and energy flow: polymer of diacetylene[J]. *Chem Phys Lett*, 1999, **312**: 349-356.
- [13] MALLIARAS G G, KRASNIKOV V V, BOLINK H J, et al. *Appl Phys Lett*, 1995, **66**: 1038-1040.
- [14] PERCHARD J P, JOSIEN M. *J Chim Phys*, 1968, **65**: 1834-1855.
- [15] PERCHARD J P, JOSIEN M. *J Chim Phys*. 1968, **65**: 1856-1875.

Probing Energy Transfer Between "CH₃" and "CH₂" Groups in Ethanol by Using Time-resolved Multiplex CARS Technique

WANG Ying-Hui, HE Xing, DU Xin, YANG Yan-Qiang*

(Center for Condensed Matter Science and Technology, Department of physics, Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China)

Received date: 2008-11-28

Abstract: The C-H stretching vibration in the ethanol is detected by using time-resolved multiplex CARS technique. The experimental data suggests that the vibrational energy can redistribute from the excited "CH₃" group to the neighbouring "CH₂" group in the ethanol molecule, via a "through-bond transfer" pathway. The time scale and velocity of energy transfer is estimated at 90 fs and 1670 m/s. Moreover, the transfer process requires the acceptors and donors vibrate with different assignments.

Key words: Intramolecular vibrational energy transfer; Multiplex CARS



WANG Ying-hui was born in 1980 in Liaoning Province. Now he is working towards the Ph. D. degree of Department of physics in Harbin Institute of Technology. His main interest is experimental study of femtosecond time-resolved spectroscopy.