

1003-7713/2003/03-161-2

快 报

飞秒荧光亏蚀光谱技术研究液相体系取向弛豫*

刘建勇, 范文慧, 韩克利**, 徐大力, 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

关键词: 取向弛豫; 激光染料; 飞秒激光; 荧光亏蚀光谱

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

The Study of Orientational Relaxation in Solution Using Femtosecond Time-resolved Fluorescence Depletion Spectroscopy*

Liu Jianyong, Fan Wenhui, Han Keli**, Xu Dali, Lou Nanquan

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Femtosecond time-resolved fluorescence depletion spectroscopy was used in the study of the orientation relaxation of Rhodamine 700(LD700) and Oxazine 750(OX750) in DMSO. The anisotropy functions of the dye molecules were obtained from the fluorescence depletion spectra, as the polarization of probe pulse is parallel and perpendicular respectively. The results show that the transition dipole moment of the pump and the probe of LD700 and OX750 are parallel. The time constants of the orientation relaxation of these dye molecules in DMSO are 1.8 and 1.9 ps for LD700 and OX750, respectively.

Key words Orientational relaxation, Laser dye, Femtosecond laser, Fluorescence depletion spectroscopy

溶液中分子的快速弛豫过程直接反映了溶液中溶质和周围溶剂分子间的相互作用^[1-3]. 在液相体系中分子取向通常是随机分布的. 当溶质分子被线偏振光激发至激发态时, 其分子取向将由原来各向同性的球形分布瞬间变成各向异性的椭球分布. 由于溶质分子周围大量溶剂分子的存在, 通过二者之间相互作用, 激发态溶质分子在一定方向上的取向优势将很快弛豫掉. 这种溶液中的取向弛豫过程通常是几个到几百皮秒^[1-3].

飞秒分辨荧光亏蚀光谱原理和实验方法见文献^[4-7]. 当溶液中的溶质分子被线偏振飞秒激光脉冲激发至电子激发态时, 经过一定的延迟时间后, 部分激发态的溶质分子受同样是线偏振的飞秒探测光

的作用, 通过受激发射重新跃迁回到基态, 或者通过再吸收而跃迁至更高的电子激发态, 从而降低了激发态上的布居数, 进而实现荧光亏蚀. 荧光亏蚀量随时间的变化直接反映了溶质分子在激发态上的动力学行为. 当两束飞秒激光之间的偏振角度差为 ε 时, 荧光亏蚀信号可以写做^[8]:

$$\mathcal{S}(\varepsilon, t) = \frac{S_0}{2} [1 - \cos^2 \varepsilon + (3 \cos^2 \varepsilon - 1) K(t)] N_{\text{vib}}(t)$$

式中, $K(t) = \int C_{\alpha}^{\text{exc}}(\theta, t) \cos^2 \theta \, d\Omega$, 为取向相关函数; $N_{\text{vib}}(t)$ 为分子的振动布居变化. 当两束飞秒激光之间的偏振角度不同时, 荧光亏蚀光谱所反映的体系的动力学行为是一样的. 当两束光的偏振角度差 ε 为 Magic angle ($\varepsilon_m = \arccos \sqrt{1/3} \approx 54.7^\circ$) 时,

* 国家自然科学基金资助项目(29833080)和中国科学院知识创新计划(DICP K200/E3)资助项目.

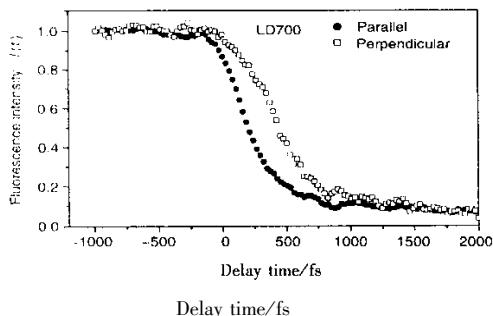
** 通讯联系人, E-mail: kllhan@dicp.ac.cn 收稿日期: 2003-05-12.

荧光亏蚀信号只受体系的振动布居变化的影响,而与分子转动无关. 同样,如果取 ε 为 0° 和 90° , 即泵浦与探测光偏振方向相互平行和垂直时,由 $S(\varepsilon, t)$ 可获得只与取向动力学有关的各向异性函数 $r(t)$ ^[8]:

$$r(t) = \frac{S(0^\circ, t) - S(90^\circ, t)}{S(0^\circ, t) + 2S(90^\circ, t)} = \frac{3}{2}K(t) - \frac{1}{2} \quad (1)$$

$r(t)$ 表示受线偏振光激发后分子在光场电矢量方向上形成的取向优势的程度.

根据上述原理,我们用 400 和 800 nm 的飞秒激光作为泵浦和探测光,在两束光的偏振方向相互平行和垂直时分别测量了在二甲亚砜(DMSO)溶液中 0.723 mmol/L (OX750) 和 1.23 mmol/L (LD700) 激光染料分子的荧光亏蚀谱图(图 1). 通过(1)式得



到了它们的 $r(t)$ 随时间的变化(图 2). 从图 1 可见,当两束光的偏振方向相互平行时,其荧光亏蚀曲线下降速度比它们相互垂直时要快. 这表明对于两种激光染料分子泵浦和探测光的跃迁偶极矩平行分量大于垂直分量. 从图 2 可见,在时间零点(泵浦和探测光的等光程点)附近 $r(t)$ 迅速增大,其上升速度应该和泵浦和探测光的脉宽有关. 在 300 fs 左右 $r(t)$ 达到最大值. 随后它们开始下降,下降速度标志着溶质分子取向分布的弛豫速度.

假如我们用一个单指数函数对其进行拟合,也就得到了两种染料分子的取向弛豫时间常数 τ_r , 它们分别是 1.8 和 1.9 ps. 取向弛豫的速度应该与溶剂的粘度和溶质-溶剂间的相互作用强度有关.

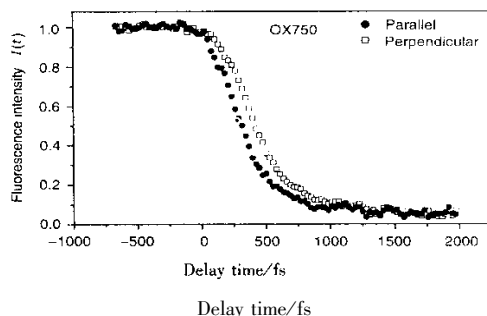


图 1 LD700/DMSO 溶液和 OX750/DMSO 溶液的荧光亏蚀谱图

Fig. 1 Fluorescence depletion spectroscopy of LD700 and OX750 in DMSO

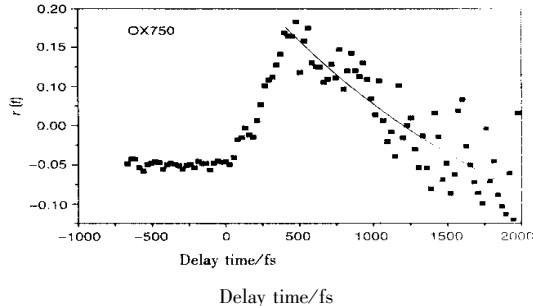
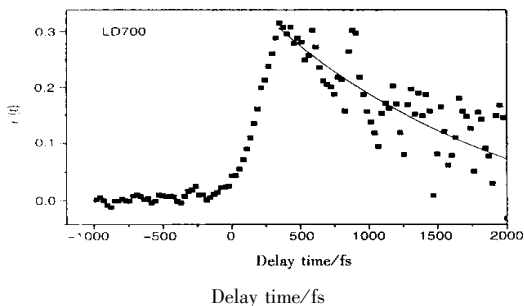


图 2 LD700/DMSO 溶液和 OX750/DMSO 溶液的各向异性函数随时间的变化

Fig. 2 The anisotropy functions of LD700 and OX750 in DMSO

参 考 文 献

[1] Kivelson D. Rotational Dynamics of Small and Macromolecules, 4th Ed., Dorfmueller T, Pecora R, Eds, Springer-Verlag: Berlin, 1987.
 [2] Boere R T, Kidd R G. *Annu. Rep. Prog. NMR Spectrosc.*, 1982, **13**: 319
 [3] Fleming G R. Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy, Oxford: New York, 1986.

[4] Liu Jianyong, Fan Wenhui, Han Keli, Xu Dali, Lou Nanquan. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**: 1914
 [5] Zhong Q, Wang Z, Sun Y, Zhu Q, Kong F. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **248**: 277
 [6] Liu Y, Zhu Q, Kong F. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**: 5377
 [7] He Y, Xiong Y, et al. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 4266
 [8] Emmerling F, Lettenberger M, Laubereau A. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 19251