

飞秒泵浦-探测实验中量子拍频现象的数据处理*

袁丽威, 王 利**, 白吉玲

(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)

摘要: 应用飞秒时间分辨的泵浦-探测技术结合飞行时间质谱的方法研究 1,3-二氯苯分子光解离动力学过程. 对于泵浦-探测数据中的指数衰减过程及量子拍频现象选择合适的模型进行拟合, 得到正确的光解动力学信息. 采用图形化编程语言 LabVIEW 编写程序, 其中调用了 LabVIEW 数学分析程序包中的卷积、去卷积及 Levenberg-Marquardt 最小二乘法拟合子程序等模块, 对实验数据进行了处理, 得到 1,3-二氯苯的第一激发态 S_1 的寿命. 同时也对反映量子相干现象的数据进行拟合, 得到量子拍频的频率.

关键词: 飞秒; 泵浦-探测; 量子拍频; 数据拟合; LabVIEW

中图分类号: 064 文献标识码: A

Data Fit and Analysis for Pump-probe Experiment with Femtosecond Pulses Based on LabVIEW*

Yuan Liwei, Wang Li**, Bai Jiling

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of
Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The pump-probe experiments for 1,3-dichlorobenzene in gas phase have been performed by femtosecond multiphoton ionization mass spectra at a pump pulse of 270 nm and a probe pulse of 810 nm by using our homebuilt femtosecond laser system. The models for the exponential process and quantum beat are presented to extract the photodissociation dynamics information from the data. A fitting and analyzing software which is programmed by graphical language LabVIEW has been developed for the experimental data. The Convolution, Levenberg-Marquardt and Deconvolution mathematics VIs of LabVIEW are used in this program to make the program much simpler than using other programming languages. The experimental data have been well fitted with this program. The results provide the lifetime of excited-state S_1 and the frequency of quantum beat.

Keywords Femtosecond, Pump-probe, Quantum, Data fit, LabVIEW

1 引言

飞秒激光的超快时间分辨特性使其成为研究化学、生物领域中的超快过程极为有效的工具^[1]. 而

飞行时间质谱(Time of flight mass spectrometer, TOF-MS)具有响应时间快、质量分辨率高等特点. 利用飞秒激光的泵浦-探测(pump-probe)共振增强多光子电离技术, 并结合飞行时间质谱可以提供丰富

* Project supported by the National Science Foundation of China(20003012, 20273072) National Key Basic Research Special Funds (G1999075301) and Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences(K2002F2).

** Corresponding author, Email: Liwangye@dicp.ac.cn Received 5 December 2003; in final form 3 March 2004.

的分子动力学信息^[2]。

利用 UV 飞秒激光制备的激发态将随时间进行演化,对其进行探测(如时间分辨的荧光探测或在不同延迟时间后加入另一波长激光脉冲的多光子电离质谱探测),得到的结果往往可以反映该激发态进行能量再分布的速率或解离的速率。当泵浦激光的线宽较宽可以包含多个跃迁频率时,分子将不会被激发到某个单一频率的量子态,而是被激发到一个由这些量子态组成的相干叠加态上(Coherent Superposition State),这个态会随着时间发生演化。对其探测可以得到强度随时间呈指数衰减并伴有阻尼余弦振荡的信号。这种振荡现象被称作量子拍频^[3-6],该拍频频率与相干叠加态中能级间隔有关。

泵浦-探测实验的结果往往受到仪器条件、不同的分子、不同的产物离子和激光波长等因素的影响而不能直接反映某些动力学信息,所以,必须对采集到的实验数据进行正确的拟合和分析^[7],使其真实地反映激发态的演化过程及量子拍频的频率。本文详细地介绍了基于 LabVIEW 语言的强大的数学工具包并选择合适的数学模型进行拟合的数据分析程序,得到了实验数据所反映的正确动力学信息。LabVIEW 是一种全图形化的编程语言^[8],与传统的测量仪器相比,具有人机界面友好、用户控制程度高等优点。利用其强大的数学分析程序包,可以方便地实现对各种实验数据的拟合与分析。应用 LabVIEW 编程较以往常用基于文本的编程语言,如 C 语言等,更方便,思路框架清晰易懂,而且图形显示功能更为直观。

2 数据拟合模型与方法

2.1 指数衰减与振荡过程的数据拟合模型

泵浦-探测(pump-probe)实验需要两束激光。通常情况下,分子位于它的基态势能面上,通过一波长为 λ_1 的激光将分子激发到某激发态,以泵浦脉冲的峰值到达的时间为时间零点,每隔 Δt 时间间隔用另一束波长为 λ_2 的激光进行探测。我们用多光子电离技术,用第二束激光脉冲将母体分子及光解离产物电离,用 TOF-MS 测量各种离子信号的强度。最终得到母体离子及各种产物离子信号强度随延迟时间 t 变化的曲线,它可以实时地反映各光解离产物布居的变化^[9]。对于简单的激发态,该态上粒子数布居的变化一般呈指数衰减的过程,检测到的离子信号强度随延迟时间的变化可以用单指数或多指数衰

减的过程来表达:

$$I(t) \sim \sum_{i=1}^m a_i e^{-t/\tau_i} \quad (1)$$

其中 a_i 和 τ_i 分别是第 i 个指数衰减过程的信号强度系数和衰减寿命。

如果分子被激发到某电子激发态的一个由两个以上本征态构成的相干叠加态(Coherent Superposition State)上,该叠加态随时间演化的信号强度将表现为周期性的正弦振荡(即量子拍频现象),同时以指数形式衰减。以两个能级的情况为例(如图 1 所示), $t=0$ 时由泵浦光脉冲制备了一个量子相干态 $|\Psi(t)\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle$,若探测从此激发态跃迁到末态 $|f\rangle$ 的信号,一般可为发出荧光过程或是另外一束光脉冲的共振电离过程^[10],则得到的荧光或母体离子信号 $I(t)$ 可以用数学式表示为:

$$I(t) \sim [A + B \cos(\omega_{12}t + \phi)] e^{-t/\tau} \quad (2)$$

其中, A 和 B 为常数,余弦项为量子拍频项,拍频频率 $\omega_{12} = |E_1 - E_2|/\hbar = 2\pi/T$,其中 E_1 和 E_2 分别是两个本征态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的能量; T 为振荡周期。以(2)式作为数学模型对数据进行拟合可以同时得到相应的指数衰减时间常数 τ 及量子拍频的频率 ω 。

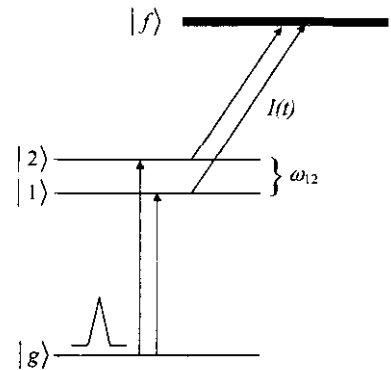


图 1 量子拍频原理的简单示意图

Fig. 1 Level diagram depicting a simple quantum beat experiment

2.2 卷积与去卷积

由于飞秒分辨的实验中总存在有限的激光脉冲脉宽(在我们的实验中约为 60 fs)的影响,实验测得的随泵浦-探测时间演变的信号强度 $I(t)$ 实际上是激光的相关函数 $\alpha(t)$ 与真实信号 $F(t)$ 的卷积:

$$I(t) = \int F(t - \tau) \alpha(\tau) d\tau = \int F(\tau) \alpha(t - \tau) d\tau \quad (3)$$

由卷积定理,将时域转换为频域:

$$K(\omega) = F(\omega)G(\omega) \quad (4)$$

$$\text{即} \quad F(\omega) = K(\omega)/G(\omega)$$

其中 $K(\omega)$ 、 $F(\omega)$ 和 $G(\omega)$ 分别为实验测量信号 $K(t)$ 、真实信号 $F(t)$ 及 $G(t)$ 的傅里叶变换。 $G(t)$ 可以利用上述方法通过实验获得,即选择激发态寿命极短的原子, $F(t)$ 可以处理为 Dirac 函数。根据卷积性质,此时测量信号 $K(t)$ 即为相关函数 $G(t)$ 。相干函数也可以通过选择合适的模型获得。由于两束光脉冲都是高斯线型的,故设这两束光的相干函数 $G(t)$ 为高斯线型,即:

$$g(t) = \exp[-2(t/\tau_0)^2] \quad (5)$$

将实验获得的数据 $K(t)$ 和 $G(t)$ 分别进行傅里叶变换,由式(4)可以得到 $F(t)$ 的傅里叶变换,对其进行傅里叶逆变换可以得到 $F(t)$ 。选用(2)式并应用 Levenberg Marquardt 最小二乘法对 $F(t)$ 进行拟合,将拟合获得的参数带入(2)式并与 $G(t)$ 作卷积,通

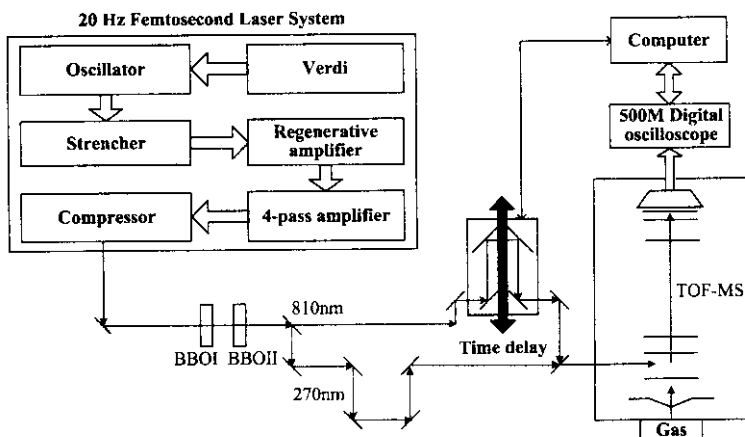


图 2 实验装置图

Fig. 2 The schematic diagram of experimental device

秒光脉冲发生作用,产生的离子由三电极系统加速,自由飞行 40 cm 到达微通道板(MCP)。经放大的电信号由一台以 GPIB 接口与计算机相连的数字示波器(Tektronix Inc., TDS3054B, 最高采样率为 5 G/s)进行采集。通过 GPIB 接口卡被计算机中自行设计的实验数据采集程序记录,可以同时记录飞行时间质谱,并选择记录感兴趣的多个离子信号强度随泵浦-检测延迟时间的变化曲线。

4 结果与讨论

利用飞秒分辨的多光子电离及飞行时间质谱技术对 1,3-二氯苯气相分子进行泵浦-探测实验。首先由 270 nm 单光子将分子激发到第一单重激发态 S_1

过优化拟合参数的初值,就可以获得比较理想的拟合结果。

3 实验

实验装置图如图 2 所示。实验中使用的 20 Hz 飞秒激光系统,由振荡器(oscillator)产生的种子光经展宽器(stretcher)、放大器(amplifier)和压缩器(compressor)输出中心波长为 810 nm,重复频率为 20 Hz,脉宽 60 fs,光谱半宽为 24 nm,平均功率为 160 mW 的水平偏振飞秒激光。基频光经过两块 BBO 晶体产生 270 nm 的三倍频光。将基频光经过一个计算机控制的光学延时平台(SIGMA KOKI CO. LTD., SGSP26150)进行位相延迟。最后合为一路,共轴进入飞行时间质谱仪(TOF-MS)。

气体样品经由脉冲阀喷射到离子加速区,与飞

(4.49 eV)单光子(4.59 eV)激发可以制备处在较低振动带的分子初态。在延时时间内选用光子能量较低的 810 nm 光脉冲进行探测,三光子将其电离,实验得到了母体离子信号强度随泵浦-探测延迟时间变化的曲线。

4.1 实验数据拟合

数据采集与处理软件均以 LabVIEW 编写,在 Windows 系统下可实现多任务操作。LabVIEW 为 GPIB 等接口提供了标准“虚拟仪器”(Virtual Instrument,即 VI)子程序以及强大的数学分析程序包,如卷积过程(Deconvolution VI)、去卷积过程(Convolution VI)和各种波谱分析方法,与 Visual C++ 等其他程序语言相比,具有简单易用的

特点.

飞秒泵浦探测实验的数据处理部分主要调用了 LabVIEW 数学分析程序包中的卷积,去卷积和最小二乘法拟合子程序(Levenberg Marquardt VI)模块,使编程过程大大简化.为了获得真正的随时间演变的信号,需要对实际采集的数据与激光相干函数进行去卷积处理.将去卷积后的信号应用最小二乘法拟合之后再一次与激光相干函数做卷积,最后得到该实验数据的拟合曲线.对于不同的实验结果,只需对拟合模型进行修改,无需重新对程序进行修改和重新编译,即可对单一成分的指数衰减数据进行单指数或多指数衰减拟合,以及量子拍频产生的周期振荡信号的拟合.图 3 中(a)和(b)分别为实验中对不同泵浦波长下得到的延时曲线的拟合.泵浦光的中心波长为 270 nm 时,可以制备很好地相干量子态,延时曲线表现为周期性正弦振荡,而中心波长为 267 nm 时得到的延时曲线却没有明显的量子拍频现象,说明此时泵浦得到的量子态不是一个相干量子态,其延时曲线只表现为反映激发态寿命的指数衰减过程.根据两种动力学过程分别选择含有拍频余弦项的拟合模型(公式 2)和单指数衰减拟合模型(公式 1)进行拟合,从图 3 中可以看出该程序很好地完成了对这些实验数据的拟合.

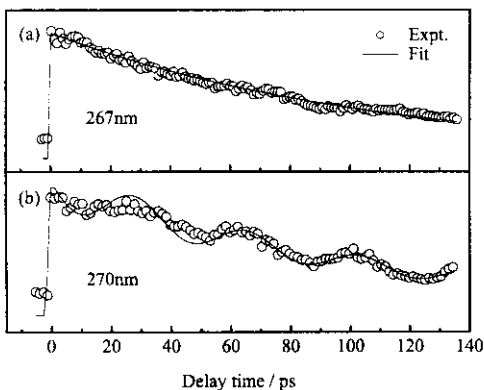


图 3 不同探测波长下 1,3- $C_6H_4Cl_2^+$ 母体离子信号随延时时间的变化的曲线和相应的拟合曲线
(a)用单指数衰减模型拟合 (b)用量子拍频模型拟合.

Fig. 3 The pump-probe signal and simulation result of 1,3-dichlorobenzene at different wavelenghtes of probe pulse
(a) Fitting with single exponential decay model,
(b) Fitting with quantum beat model.

图 3 中母体离子的产率随着探测光相对于泵浦光延迟时间的增加而变化.在时间零点时,母体离子

信号显著增强.在正延迟时间内,即探测光 810 nm 落后于泵浦光 270 nm,母体离子信号呈指数形式衰减.衰减过程反映了第一单重激发态 S_1 上由于分子内振动能量再分布及系间串越到三重态发生解离等过程决定的粒子布居数随时间的变化,指数衰减的时间常数即该激发态在 270 nm 光激发下的寿命.拟合结果表明,1,3-二氯苯的第一激发态(S_1)寿命为 (109 ± 1) ps,该激发态寿命未见报道. Noriyoshi 等人利用窄线宽的皮秒可调谐激光器(160 ps)对间位二氯苯分子进行 270 nm 左右波长激发的泵浦探测^[11],其 S_1 态的寿命在他们的皮秒激光脉冲下无法得到,但由于二个氯原子取代的苯环会引起更强的自旋-轨道相互作用,使激发态寿命小于氯苯的寿命(600 ps). Deguchi 等人也认为邻位二氯苯分子的 S_1 态寿命应小于 120 ps^[12]. 我们实验得到的寿命 109 ps 正处于这个范围内.拟合的结果同时也证实了实验中观察到的量子相干现象,并得到了量子拍频的频率(1.7 THz).

4.2 1,3-二氯苯的量子拍频现象

在指数衰减的同时伴随着周期性的振荡,这是分子内能级间的量子拍频现象,拟合得到的拍频周期为 37.4 ps.由(2)式可知,式中的余弦项为量子拍频项,含有拍频频率 ω 及位相 φ 两个拟合参数.实验中泵浦光为垂直偏振光,其垂直于脉冲气体喷射的方向.在探测光光路中加入宽带偏振旋转器(Newport, M5540),可以连续的改变探测光的偏振方向,即改变两束光之间的偏振角度差.我们分别选

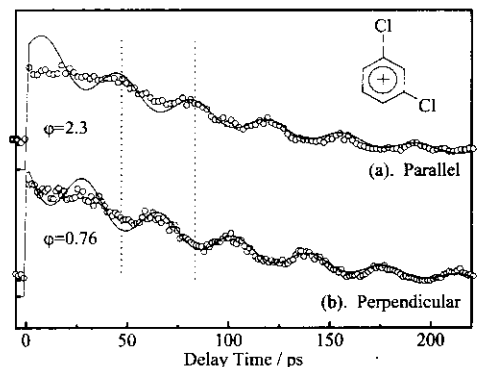


图 4 母体离子在不同偏振角度差时的延时曲线数据拟合
平行和垂直是指探测光相对于泵浦光的方向

Fig. 4 The pump-probe signal and simulation result of parent ion at different polarization
“parallel” and “perpendicular” refer to the orientation of detection polarization with respect to excitation polarization.

择了探测光垂直和平行与泵浦光的两种情况进行探测. 图 4 是利用上述数据处理方法分别对这两种不同偏振角度差时 1,3-二氯苯母体离子质谱信号随延迟时间变化的实验数据的处理结果. 其中(a)和(b)分别为两束光偏振方向平行和垂直时的拟合结果. 两种情况下拟合得到的拍频频率 ω 相同, 而位相 φ 相差 $\pi/2$. 说明探测光电矢量与泵浦光电矢量方向夹角的改变使信号的位相发生了偏移, 即这种拍频现象与光的偏振性质有关. 这对我们进一步研究该分子激发态的信息及光解动力学过程提供了很大的帮助.

致谢: 感谢王艳秋在实验上的支持. 本工作得到了国家自然科学基金项目(No. 20003012, 20273072)及 973 项目(NKBRF ,G1999075301)的支持, 并在中国科学院大连化学物理研究所创新基金的部分支持下完成. 特此感谢.

参 考 文 献

[1] Zwail A H. *Femtochemistry*, World Scientific, Singapore, 1994.

- [2] Dantus M, Janssen M H M, Zwail A H. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**:281
- [3] Felker P M, Zwail A H. *Phy. Rev. Lett.*, 1984, **30**:501
- [4] Felker P M, Zwail A H. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**:2961
- [5] Felker P M, Zwail A H. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**:2460
- [6] Rosker M J, Wise F W, Tang C L. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**:321
- [7] Liu Hongping(刘红平), Yin Shuhui(尹淑慧), Zhang Jianyang(张建阳), Jiang Bo(姜波), Wang Li(王利), Lou Nanquar(楼南泉) *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**:213
- [8] Wang Minsheng, *et al.* *National instruments Labview basic K(LabVIEW 基础教程)*, 2002.
- [9] Yin Shuhui(尹淑慧), Liu Hongping(刘红平), Zhang Jianyang(张建阳), Jiang Bo(姜波), Wang Li(王利), Lou Nanquar(楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**:3
- [10] Felker P M. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**:7844
- [11] Yoshida N, Hirakawa Y, Imasaka T. *Anal. Chem.*, 2001, **73**:4417
- [12] Deguchi T, Takeyasu N, Imasaka T. *Appl. Spec.*, 2002, **56**:1241