# 利用光子回波研究尼尔蓝的电子态振动模式

张中华陈佳夏元钦赵阳

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所,黑龙江哈尔滨 150080)

**摘要** 对样品分子建立多模布朗振动模型,分析了理论计算三脉冲光子回波信号强度的方法。以尼尔蓝分子为例,采用多模布朗振动模型来分析尼尔蓝分子的振动,将尼尔蓝分子的振动当作高斯型、过阻尼型、完全非均匀型、 欠阻尼型这四种模式的加权耦合。改变四种振动模式的权重以改变尼尔蓝分子的相关函数,对三脉冲光子回波信 号进行了数值模拟。以浓度为 8×10<sup>-5</sup> mol/L 的尼尔蓝乙醇溶液为样品,波长为 623 nm、脉宽为 40 fs 的飞秒激光 为光源,进行了三脉冲光子回波信号的实验测量,研究了尼尔蓝分子的电子态振动模式。 关键词 测量;多模布朗振动;三脉冲光子回波;相关函数;飞秒激光;电子态振动模式 中图分类号 O657.38 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0315002

# **Electronic State Vibration Modes with Photon Echo in Nile Blue**

Zhang Zhonghua Chen Jia Xia Yuanqin Zhao Yang

(Institute of Optoelectronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China)

**Abstract** Multimode Brownian osicillater model of material molecules is set, and the method to calculate the threepulse photon echo signal is discussed. The model of the Multimode Brownian oscillator is used to analyze the vibration of the Nile blue molecules and the vibration of the Nile blue molecules is regarded as the weighted coupling result of the Gaussian, overdamping, inhomogeneous and underdamping models. Changing the weight of these four models to alter the correlation function of the Nile blue molecules, we numerically simulate the three-pulse photon echo signal. Experiment about the three-pulse photon echo of the Nile blue ethanol solution is conducted. The concentration of Nile blue ethanol solution is  $8 \times 10^{-5}$  mol/L, the wavelength and the pulse width of the femtosecond laser light source are 623 nm and 40 fs, respectively. The three-pulse photon echo signal is measured to discuss the vibration model of the Nile blue molecules.

Key words measurement; multimode Brownian oscillator; three-pulse photon echo; correlation function; femtosecond laser; electronic state vibration mode

OCIS codes 230.4910; 320.7090; 120.7280

### 1 引 言

研究超快化学反应动力学过程和液相体系中各振动能级的弛豫过程,对于研究物质分子的性质有着重要的意义,而这两个过程都发生在飞秒或者皮秒的量级上。基于"抽运-探测"手段,分辨率达到飞秒量级的时间分辨光谱已经出现。而三脉冲光子回波技术就是其中的一种手段。三脉冲光子回波使用脉冲宽度为几飞秒或者几十飞秒的飞秒激光脉冲作为光源。由于三脉冲光子回波过程包含了两个延迟时间,因此与其他的光谱技术相比,这种技术能够得到更多的分子结构信息。目前,国内外关于利用瞬态光栅光子回波信号和三脉冲光子回波信号的峰移

来探测液相体系超快动力学方面已有较多的报道。 1999年,Xu等<sup>[1]</sup>使用三脉冲光子回波峰移测量技 术和瞬态光栅光谱研究了若丹明 6G 在二甲苯胺和 二乙基苯胺中的溶剂到溶质的超快电子转移的性 质。2011年,Muramatsu等<sup>[2]</sup>在室温下通过三脉冲 光子回波的峰移测量技术研究了离子液体的超快动 力学过程。2013年,West等<sup>[3]</sup>使用波长为200 nm、 脉宽为 60 fs 的脉冲激光,通过光栅光谱和二维电子 回波光谱研究小分子系统的弛豫过程。本文对介质 分子的振动建立了多模布朗振动模型,理论计算了 三脉冲光子回波信号的强度,并且对尼尔蓝分子的 三脉冲光子回波信号进行了数值模拟和实验测量。

收稿日期: 2013-07-08; 收到修改稿日期: 2013-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(11174068)

作者简介:张中华(1955—),男,教授,主要从事激光光谱学方面的研究。E-mail: zhzhang@hope. hit. edu. cn

# 2 三脉冲光子回波信号的理论推导

在二能级系统中,原子的能级划分为电子基态 |g>和电子激发态|e>。在多模布朗振动模型下, 这两个能级都与原子核的振动发生线性耦合,并且 分子之间的相互作用使得电子基态和电子激发态都 分裂成一系列不连续的振动态。而环境与系统的相 互作用将会使这一系列电子振动态进一步分裂成很 多准连续的电子振动态<sup>[4]</sup>,如图 1 所示。其中,  $\omega_{eg}^{0}$ + $\lambda$ 为基态电子在核坐标系中的坐标为 0 时跃迁 到激发态的跃迁角频率, $\omega_{eg}^{0}$ - $\lambda$ 为激发态电子在核 坐标系中的坐标为 $d_{j}$ 时跃迁到基态的跃迁角频率, 基态电子做谐振动时角速度的最大值为 $\omega_{j}$ ,2 $\lambda$ 是斯 托克斯频移,Q表征在核坐标系中,电子与原子核元 间的距离。

$$\lambda = \sum_{j} \lambda_{j} = \sum_{j} \frac{m_{j} \omega_{j}^{2} d_{j}^{2}}{2\hbar}, \qquad (1)$$

式中 m<sub>j</sub> 为处于第 j 个电子振动态的电子质量。

在多模布朗振动模型中,定义一个相关函数 M (t)来描述整个体系能级间隔的时间平均值的动态 变化,如(2)式所示。其中,物质的电子基态到电





Fig. 1 Energy level structure in the model of the multimode Brownian oscillator

子激发态的瞬时跃迁角频率 $\omega(t)$ 满足 $\omega(t) = \langle \omega \rangle + \epsilon + \Delta \omega(t), \langle \omega \rangle$ 为跃迁角频率的时间平均值, $\epsilon$ 为物质周边环境对电子跃迁角频率产生的静态干扰,  $\Delta \omega(t)$ 为物质周边环境对电子跃迁角频率产生的动态干扰<sup>[4]</sup>。利用物质的相关函数计算出线型函数,进 而计算出时间响应函数以及三阶非线性极化强度, 而三脉冲光子回波信号强度是和三阶非线性极化强 度的平方成正比的。时间响应函数 $R_1(t_3, t_2, t_1),$  $R_2(t_3, t_2, t_1)$ 分别表征了光电场对介质非线性极化 强度的影响大小。

$$M(t) = \frac{\langle \Delta w(0) \cdot \Delta w(t) \rangle}{\langle (\Delta w)^2 \rangle},$$
(2)

$$g_{j}(t) = \Delta_{j}^{2} \int_{0}^{t} d\tau_{1} \int_{0}^{\tau_{1}} d\tau_{2} M_{j}'(\tau_{2}) - i\lambda_{j} \int_{0}^{t} d\tau [1 - M_{j}''(\tau)], \qquad (3)$$

$$\begin{aligned} R_{1}(t_{3},t_{2},t_{1}) &= \exp(-i\omega_{ug}t_{1} - i\omega_{ug}t_{3}) \times \\ &= \exp[-g^{*}(t_{3}) - g(t_{1}) - g^{*}(t_{2}) + g^{*}(t_{2} + t_{3}) + g(t_{1} + t_{2}) - g(t_{1} + t_{2} + t_{3})], \quad (4) \\ R_{2}(t_{3},t_{2},t_{1}) &= \exp(i\omega_{ug}t_{1} - i\omega_{ug}t_{3}) \times \\ &= \exp[-g^{*}(t_{3}) - g^{*}(t_{1}) + g(t_{2}) - g(t_{2} + t_{3}) - g^{*}(t_{1} + t_{2}) + g^{*}(t_{1} + t_{2} + t_{3})], \quad (5) \\ R_{3}(t_{3},t_{2},t_{1}) &= \exp(i\omega_{ug}t_{1} - i\omega_{ug}t_{3}) \times \\ &= \exp[-g(t_{3}) - g^{*}(t_{1}) + g^{*}(t_{2}) - g^{*}(t_{2} + t_{3}) - g^{*}(t_{1} + t_{2}) + g^{*}(t_{1} + t_{2} + t_{3})], \quad (6) \\ R_{4}(t_{3},t_{2},t_{1}) &= \exp(-i\omega_{ug}t_{1} - i\omega_{ug}t_{3}) \times \\ &= \exp[-g(t_{3}) - g(t_{1}) - g(t_{2}) + g(t_{2} + t_{3}) + g(t_{1} + t_{2}) - g(t_{1} + t_{2} + t_{3})], \quad (7) \\ P^{(3)}(t,t_{12},t_{23}) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{3} \int_{0}^{\pi} dt_{3} \int_{0}^{\pi} dt_{3} \int_{0}^{\pi} dt_{4} \left[ R_{2}(t_{3},t_{2},t_{1}) + R_{3}(t_{3},t_{2},t_{1}) \right] \times \\ &= E_{3}(t - t_{3})E_{2}(t + t_{23} - t_{3} - t_{2})E_{1}^{*}(t + t_{12} + t_{23} - t_{3} - t_{2} - t_{1}) \times \\ &= \exp[i(\omega_{3} + \omega_{2} - \omega_{1})t_{3} + i(\omega_{2} - \omega_{1})t_{2} - i\omega_{1}t_{1}] + \left[R_{1}(t_{3},t_{2},t_{1}) + R_{4}(t_{3},t_{2},t_{1}) \right] \times \\ &= E_{3}(t - t_{3})E_{2}(t + t_{23} - t_{3} - t_{2} - t_{1})E_{1}^{*}(t + t_{12} + t_{23} - t_{3} - t_{2}) \times \\ &= \exp[i(\omega_{3} + \omega_{2} - \omega_{1})t_{3} + i(\omega_{2} - \omega_{1})t_{2} - i\omega_{1}t_{1}] + \left[R_{1}(t_{3},t_{2},t_{1}) + R_{4}(t_{3},t_{2},t_{1})\right] \times \\ &= E_{3}(t - t_{3} - t_{2})E_{2}(t + t_{23} - t_{3})E_{1}^{*}(t + t_{12} + t_{23} - t_{3} - t_{2}) \times \\ &= \exp[i(\omega_{3} + \omega_{2} - \omega_{1})t_{3} + i(\omega_{2} - \omega_{1})t_{2} - i\omega_{1}t_{1}] + \left[R_{1}(t_{3},t_{2},t_{1}) + R_{4}(t_{3},t_{2},t_{1})\right] \times \\ &= E_{3}(t - t_{3} - t_{2} - t_{1})E_{2}(t + t_{23} - t_{3})E_{1}^{*}(t + t_{12} + t_{23} - t_{3} - t_{2}) \times \\ &= \exp[i(\omega_{3} + \omega_{2} - \omega_{1})t_{3} + i(\omega_{2} - \omega_{1})t_{2} + i\omega_{2}t_{1}] + \left[R_{1}(t_{3},t_{2},t_{1}) + R_{4}(t_{3},t_{2},t_{1})\right] \times \\ &= E_{3}(t - t_{3} - t_{2} - t_{1})E_{2}(t + t_{23} - t_{3})E_{1}^{*}(t + t_{12} + t_{23} - t_{3} - t_{2}) \times \\ &= \exp[i(\omega_{3} + \omega_{2} - \omega_{1})t_{3} + i(\omega_{2$$

式中 $\Delta w$ 为电子基态到电子激光态的瞬时跃迁角频 率w(t)随时间的变化值, $g_j(t)$ 是电子处于第j个电 子态振动模式下物质的线型函数, $\Delta_j$ 表征电子振动 态之间的耦合强度, $P^{(3)}$ 是指物质分子的三阶三线 性极化强度, $E_1$ , $E_2$ , $E_3$ 分别指第一束、第二束、第三 束光脉冲的光电场的复振幅。

在多模布朗振动模型中,将介质分子的能级振 动模式分为高斯型、过阻尼型、非均匀型、欠阻尼型 四种。这四种振动模式下的相关函数分别为

$$M'(t) = M''(t) = \exp\left(-\frac{\Lambda_j^2 t^2}{2}\right),$$
 (9)

$$M'(t) = M''(t) = \exp(-\Lambda_j t),$$
 (10)

$$M(t) = 1, \tag{11}$$

$$M'(t) = M''(t) = \exp\left(-\frac{\gamma_i t}{2}\right) \times \left[\cos \omega_i t + \frac{\gamma_i}{2\omega_i} \sin \omega_j t\right], \quad (12)$$

式中 Λ<sub>i</sub> 和 γ<sub>i</sub> 均表征电子振动的衰减速率。高斯型 模式表征了电子振动态之间的耦合、碰撞;而过阻尼 型模式表征了溶液中的溶剂化效应。

由高斯型、过阻尼型、非均匀型、欠阻尼型这四种振动模式下的相关函数计算出对应的响应函数。 根据四种振动模式的权重,及各自所对应的响应函数。

知道了介质分子的响应函数,就可以计算出三 阶非线性极化强度,如(8)式所示。最终得到三脉冲 光子回波信号强度。

# 3 尼尔蓝分子的三脉冲光子回波信号 的理论数值模拟

对于样品尼尔蓝,其分子式为 $C_{40}H_{40}N_6O_6S$ ,尼尔蓝分子的吸收峰在 623 nm 左右,而荧光光谱的中心波长为 663 nm 左右<sup>[5]</sup>。

将尼尔蓝的电子态振动分解成高斯线型、过阻尼 线型、非均匀线型以及欠阻尼线型这四种形式<sup>[6]</sup>。可 以将高斯线型、过阻尼线型和欠阻尼线型这三种形式 的振动衰减常数设置为 1/140、1/5000、1/190 fs<sup>-1[7]</sup>。 欠阻尼振动的振动角频率为9.24 $\pi$ ×10<sup>-3</sup> rad/fs,环 境温度为 290 K,激光脉冲的波形为 E(t) =exp $\left[-4 \cdot \left(\frac{t}{W_w}\right)\right]^2$ ,其中激光脉冲的脉宽  $W_w$  为 40 fs。这样,就可以分别计算出高斯线型、过阻尼线 型、非均匀线型以及欠阻尼线型这四种振动模式下的 响应函数  $R_1 \sim R_4$ ,然后根据四种振动的比重得到介 质最终的物质响应函数。此时,获得的 $-k_1 + k_2 + k_3$ 波矢方向上的三脉冲光子回波信号为

$$S(t_{12}, t_{23}) = \int_{-\infty}^{\infty} |P(t, t_{12}, t_{23})|^{2} dt.$$
(13)

为了研究电子态振动模式对三脉冲光子回波信号的影响,假设尼尔蓝分子的电子态振动模式依次 为高斯型、过阻尼型、非均匀型、欠阻尼型,然后对尼 尔蓝分子的三脉冲光子回波信号进行数值模拟。 图 2为这四种电子态振动模式下的模拟结果,其中 t<sub>12</sub>是指第一束与第二束激光脉冲之间的延时,t<sub>23</sub>是 指第二束与第三束激光脉冲之间的延时。

由图 2 可知,高斯型与欠阻尼型的电子态振动 模式,使得三脉冲光子回波信号在光学延时 t<sub>12</sub> 为零 值附近随 t<sub>23</sub> 的增大有一个超快的衰减,同时欠阻尼 的电子态振动模式使得三脉冲光子回波信号出现振 荡现象;过阻尼的电子态振动模式,使得三脉冲光子 回波信号在光学延时 t<sub>12</sub> 为零值附近随 t<sub>23</sub> 的增大有 一个超慢的衰减;非均匀的电子态振动模式却保证 了光子回波信号并不随着 t<sub>23</sub> 的增大而衰减。还有一 个重要的现象,就是三脉冲光子回波信号在光学延 时 t<sub>12</sub> 为零值附近随 t<sub>23</sub> 的增大而衰减的速度与相关 函数衰减的速度相当。



图 2 三脉冲光子回波信号的模拟结果。(a)高斯型电子态振动模式;(b)过阻尼型电子态振动模式; (c)非均匀型电子态振动模式;(d)欠阻尼型电子态振动模式

Fig. 2 Simulation result of the three-pulse photon echo signal. (a) Gaussian electronic state vibration model; (b) overdamping electronic state vibration model; (c) inhomogeneous electronic state vibration model; (d) underdamping electronic state vibration model

因此三脉冲光子回波信号大小在光学延时 t<sub>12</sub> 为零值附近随 t<sub>23</sub>的变化规律与物质的相关函数,也 就是与物质分子的电子态振动模式相关。即可以通 过三脉冲光子回波信号在光学延时 t<sub>12</sub>为零值附近 时随 t<sub>23</sub>的变化规律来推导物质的相关函数,进而推 断物质的电子态振动模式。在三脉冲光子回波的实 验中,定义当光学延时 t<sub>12</sub>为零时,此时的三脉冲光 子回波叫做瞬态光栅光子回波,其中是计算瞬态光 栅光子回波信号为(14)式所在位置。由前面所述可 知,可以通过物质的瞬态光栅光子回波信号来推导 物质的相关函数以及物质的电子态振动模式,这是 因为瞬态光栅光子回波信号在 t<sub>23</sub>大于零时的变化 规律是由于物质分子的各个电子态振动模式加权而 影响的结果。

$$S(0,t_{23}) = \int_{-\infty}^{\infty} |P(t,0,t_{23})|^2 dt.$$
(14)

# 4 尼尔蓝分子的三脉冲光子回波信号 的实验测量

在尼尔蓝三脉冲光子回波信号的实验测量中, 尼尔 蓝 乙 醇 溶 液 的 物 质 的 量 浓 度 为 8 ×  $10^{-5}$  mol/L,经过测量,尼尔蓝乙醇溶液的光透射率 为 50%,即它的光密度常数(OD, $D_{oD}$ )为 0.3。光密 度常数是和介质对光的吸收以及色散息息相关的, 可表示为

$$D_{\rm oD} = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right), \tag{15}$$

式中 *I*。为在入射到介质之前的初始光强,*I* 为光通 过介质后的剩余光强。实验中盛装尼尔蓝乙醇溶液 的比色皿厚度为 0.4 mm。

图 3 所示为测量尼尔蓝分子三脉冲光子回波信 号的实验装置图。飞秒激光器输出的中心波长这 800 nm, 飞 秒 激 光 抽 运 一 个 光 学 参 量 放 大 器 (OPA), OPA 的输出光在经过两个 1:1 的分束片 后成为三束飞秒激光脉冲,分别作为两束抽运光和 一束探测光同时入射到样品之上。两束抽运光 K<sub>1</sub>、 K<sub>2</sub>分别经过由两个电移台控制的透镜组合,这样就 可以通过电移台调节两束抽运光 K1、K2 与探测光 K<sub>3</sub>之间的光学延时,三束激光脉冲经过一个焦距为 17.5 cm 的透镜聚焦到尼尔蓝上。三束激光脉冲经 过尼尔蓝样品之后,出现了光子回波信号。首先将 4 束激光脉冲经过一个平凸透镜进行准直,然后通 过小孔进行空间滤波,用以滤掉入射的三束激光脉 冲。由于锁相放大器信号光通道的入口太小,利用 一个透镜将光子回波信号光斑聚焦成一个光点,保 证光子回波信号完全进入到信号光通道。斩波器所 提供的信号可作为锁相放大器的参考信号,可以有 效地抑制噪声,提高信噪比。其中,两个步进电机对 时间的扫描精度分别为 13.3 fs 和 6.67 fs,通过增 加衰减片调节三束激光脉冲的功率都为 20 µW。



图 3 三脉冲光子回波实验装置图 Fig. 3 Experimental setup figure of the three-pulse photon echo

在实验中,三束激光脉冲之间需要满足在空间 和时间上的完全重合。因此,需要保证三束激光脉 冲在入射透镜前是严格平行的,可通过自衍射现象 来判断三束激光脉冲之间是否满足时间上的重合。 当三束激光脉冲的自衍射信号达到最强时,就表明 三束激光脉冲之间在时间上达到了完全重合<sup>[8-9]</sup>, 此时也是延迟时间 *t*<sub>12</sub>,*t*<sub>23</sub>的时间零点。图 4 所示分 别为两束、三束飞秒激光脉冲的自衍射现象。



图 4 自衍射现象。(a)两束脉冲;(b) 三束脉冲 Fig. 4 Self-diffraction phenomenon. (a) Two-pulse; (b) three-pulse

调节 OPA 使得飞秒激光器的输出中心波长为 623 nm。通过两个步进电机扫描光学延时 t<sub>13</sub>、t<sub>23</sub>, 再使用锁相放大器记录三脉冲光子回波信号的强 度,对数据进行处理的结果如图 5 所示。



图 5 尼尔蓝分子的三脉冲光子回波信号 Fig. 5 Three-pulse photon echo signal in Nile blue molecules

由图 5 可知,尼尔蓝乙醇溶液的三脉冲光子回 波信号峰值处光学延时 t<sub>12</sub>和 t<sub>23</sub>都不为零,这和前面 的理论模拟结果吻合。当光学延时 t<sub>12</sub>在 - 200 ~ 200 fs范围内时,三脉冲光子回波信号强度随 t<sub>12</sub>的 增大先增大后减小。当光学延时 t<sub>23</sub>在 - 200 ~ 200 fs范围内时,三脉冲光子回波信号强度也是随 着 t<sub>23</sub>的增大先增大后减小,并且衰减速度非常快, 最终信号基本消失,不过此时光子回波信号强度在 t<sub>23</sub>增大的过程中存在振荡现象。将实验结果与前面 的数值模拟相对比,可以粗略地推断出尼尔蓝分子 的电子态振动模式主要有高斯线型和欠阻尼线型。

为了研究这高斯型和阻尼型振动模式的参数以 及它们之间的比重,对尼尔蓝的瞬态光栅光子回波 信号进行测量。

让步进电机 1 以一个步长为单位,而步进电机 2 以两个步长为单位同时移动,这样可以保证在整 个扫描过程中 t<sub>12</sub>始终为零,同时使用锁相放大器记 录瞬态光栅光子回波信号的大小。图 6 所示为尼尔 蓝分子的瞬态光栅光子回波信号强度随光学延时 t<sub>23</sub>的变化曲线。



图 6 尼尔蓝分子的瞬态光栅光子回波信号

Fig. 6 Transient grating photon echo signal in Nile

blue molecules

对瞬态光栅光子回波信号在 t<sub>23</sub>大于零时的变 化规律进行拟合。考虑到信号的振荡现象并不明 显,先用

 $S(0,t_{23}) = a \exp(b \cdot t) + c \exp(d \cdot t).$  (16) 对尼尔蓝的瞬态光栅光子回波信号进行拟合,得到 参数 a, b, c, d 的 值 分 别 为 1. 387 × 10<sup>-9</sup>、 -0.02661,5.851×10<sup>-11</sup>,0.0006114;再利用

 $S(0, t_{23}) = a \exp(b \cdot t),$  (17)

对信号进行拟合,得到参数 *a*、*b* 的值分别为 1.023×10<sup>-9</sup>和-0.01007,如图7 所示。

对比两种拟合手段,显然第一种方法与实验结



图 7 瞬态光栅光子回波信号的非线性拟合

Fig. 7 Nonlinear fitting of the transient grating photon echo signal

果吻合得更好,同时由于 1.  $387 \times 10^{-9}$  远大于 5.  $851 \times 10^{-11}$ ,可以断定尼尔蓝分子的电子态振动 模式大部分属于高斯型,并附带微小的过阻尼以及 欠阻尼型。尼尔蓝分子的瞬态光栅光子回波信号随  $t_{23}$ 的增大而衰减包括超快和超慢两个部分,可知尼 尔蓝分子的电子态振动模式有高斯型以及过阻尼 型。可以计算出高斯型以及过阻尼型振动模式的衰 减常数  $\Lambda_1^{-1}$  和  $\Lambda_2^{-1}$ :

$$\Lambda_1^{-1} = -1/b = 37.6 \text{ fs}^{-1}, \qquad (18)$$

$$\Lambda_2^{-1} = -1/d = 1.6 \text{ ps}^{-1}.$$
 (19)

(18)、(19)式表明,尼尔蓝分子的电子振动态之间的 耦合、碰撞比较强烈,而尼尔蓝乙醇溶液中的溶剂化 效应比较弱,并且前者的时间常数为 37.6 fs<sup>-1</sup>,后 者的时间常数为 1.6 ps<sup>-1</sup>。

### 5 结 论

分析了多模布朗振动模型,结果表明,只要知道 介质分子的相关函数,就可以求出线型函数和响应 函数,从而得到介质分子的三脉冲光子回波信号强 度。分别采用高斯型、过阻尼型、完全非均匀型以及 欠阻尼型这四种振动模式模拟了尼尔蓝分子的电子 态振动,理论计算了尼尔蓝分子的三脉冲光子回波 信号。结果表明,第一束与第二束激光脉冲之间的 延迟时间 t<sub>12</sub>为零值附近的三脉冲光子回波信号强 度随第二束与第三束激光脉冲之间的延迟时间 t<sub>23</sub> 的变化规律与电子态振动模式相关。开展了测量尼 尔蓝分子的三脉冲光子回波信号的实验,通过改变 三束飞秒激光脉冲之间的延迟时间,测量了尼尔蓝 分子的三脉冲光子回波信号,获得了三脉冲光子回 波信号的变化规律,并验证了理论模拟的正确性。 通过将尼尔蓝分子的瞬态光栅光子回波信号非线性 拟合,拟合结果表明,尼尔蓝分子的电子态振动模式 虽然有欠阻尼型、过阻尼型,但主要为高斯型。

#### 参考文献

- 1 Q H Xu, G D Scholes, M Yang, et al.. Probing solvation and reaction coordinates of ultrafast photoinduced electron-transfer reactions using nonlinear spectroscopies: rhodamine 6G in electron-donating solvents[J]. J Phys Chem, 1999, 103(49): 10348-10358.
- 2 Masayasu Muramatsu, Yutaka Nagasawa, Hiroshi Miyasaka. Ultrafast solvation dynamics in room temperature ionic liquids observed by three-pulse photon echo peak shift measurements[J]. J Phys Chem, 2011, 115(16): 3886-3894.
- 3 Brantley A West. Toward two-dimensional photon echo spectroscopy with 200 nm laser pulses [J]. Opt Expression, 2013, 21(2): 56-63.
- 4 Kaoru Ohta, Delmar S Larsen, Mino Yang, *et al.*. Influence of intramolecular vibrations in third-order, time-domain resonant spectroscopies. II. Numerical calculations [J]. J Chem Phys, 2001, 114(18): 43-62.
- 5 Benjamin Dietzek. Appearance of intramolecular high-frequency vibrations in two-dimensional, time-integrated three-pulse photon echo data[J]. Phys Chem Chem Phys, 2007, (9): 701-710.
- 6 Gao Bowen, Yu Jiguo, Cao Baoxiang, et al.. Intense laser effect and excited state properties of a new-type photosensitizer hypocrellin A[J]. Chinese J Lssers, 2006, 33(3): 366-370. 高博文, 禹继国, 曹宝香,等. 新型光敏剂竹红菌甲素的强激光 效应及电子激发态特性[J]. 中国激光, 2006, 33(3): 366-370.
- 7 Craig Norman Lincoln. Multidimensional Nonlinear, Femtosecond Spectroscopy of Biological Molecules [ D ]. Melbourne: Swinburne University of Technology, 2007. 34-39.
- 8 Yu Guoyang. The Research About the Self-Diffraction Technique by using the Characteristics of Femtosecond Laser Pulse[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007. 16-18. 于国洋. 飞秒激光脉冲特性表征的自衍射技术研究[D]. 哈尔 滨:哈尔滨工业大学物理系硕士学位论文, 2007. 16-18.
- 9 Gao Bowen, Meng Jing, Fang Yun, et al.. Transient-grating of hypocreun in photodynamic theraphy based on three-dimensional degenerative four-wave mixing[J]. Acta Optcia Sinica, 2007, 27 (6): 1071-1075.
  - 高博文, 孟 婧, 方 芸, 等. 基于三维简并四波混频的 PDT 光 敏剂 HA 瞬态光栅特性研究[J]. 光学学报, 2007, 27(6): 1071-1075.

#### 栏目编辑:张 腾