

利用飞秒光电子成像技术研究 VOCs 分子的超快光物理光化学动力学

刘玉柱

南京信息工程大学物理与光电工程学院, 江苏 南京 210044

摘要 大气污染物,尤其是有机挥发污染物(VOCs),在太阳光辐射下发生光物理光化学反应,对大气环境有严重破坏作用。借助于飞秒激光抽运-探测技术和光电子成像探测技术,可以在飞秒时间尺度和分子空间尺度追踪 VOCs 分子在吸收光子后发生的微观光物理光化学反应过程,深入认识其动力学过程,对大气环境的进一步保护有着重要的意义。结合近三年在该方向的研究成果,概述了研究进展,描述了为该实验搭建的双极光电子成像平台,并介绍了几个实验结果:乙苯分子电子激发态的超快光弛豫动力学;二甲苯分子第二电子激发态(S_2)的超快系间跃迁和超快内转换动力学;呋喃分子吸收光子后的超快光致异构化过程;氟利昂 F113 分子的多光子解离动力学。

关键词 超快光学;光物理;光化学;光电子成像;有机挥发污染物

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.103201

Study on Ultrafast Photophysical and Photochemical Dynamics of VOCs Molecules via Femtosecond Photoelectron Imaging

Liu Yuzhu

School of Physics and Optoelectronics Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China

Abstract Photophysical and photochemical reactions of air pollutants induced by sunlight radiation, particularly volatile organic contaminants (VOCs), have serious damaging effects on atmospheric environment. Via femtosecond laser pump-probe technique and photoelectron imaging detection technology, these microcosmic photophysical and photochemical reactions of VOCs molecules in the femtosecond time scale and molecular space scale are tracked. Detailed dynamics are obtained for understanding, which are significant for further protection of the atmospheric environment. Combining with the research results of nearly three years in the direction, the research progresses of this direction are summarized. The double-sided photoelectron imaging setup and experimental platform for these measurements are described. Several recent experimental results are introduced: ultrafast relaxation dynamics of the excited states of ethylbenzene; ultrafast competing intersystem crossing and internal conversion dynamic in the S_2 state of o-xylene; photoisomerization process of furan absorb photons; multiphoton dissociation dynamics of Freon 113.

Key words ultrafast optics; photophysical; photochemical; photoelectron imaging; volatile organic contaminants

OCIS codes 320.2250; 300.6530; 260.7120; 300.6390; 260.5210; 300.6400

1 引言

随着工业化的发展,人类排放在大气中的挥发性有机物(VOCs)^[1]大量增加。VOCs挥发性强,在太阳光辐射下发生光物理光化学反应,加速了一次污染物向二次污染物的快速转变,对人类赖以生存的大气环境构成了严重的危害。目前全球性的重大大气环境污染问题,如酸雨、南极臭氧空洞,都引起了各国政府的高度重视。而这些污染的产生与人类大量排放的VOCs密切相关。

在光诱导作用下,VOCs分子发生快速的光物理光化学反应,特别是激发态的超快无辐射和光解离速率很快,实验研究表明这些过程很多发生在皮秒和飞秒时间尺度^[2]。为了实时观察和追踪这些超快的光物理

收稿日期: 2015-03-17; 收到修改稿日期: 2015-04-27; 网络出版日期: 2015-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(11304157)

作者简介: 刘玉柱(1984—),男,博士,讲师,主要从事大气环境光学和大气光化学方面的研究。

E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

光化学反应路径,需要借用一个比超快过程更快的快门工具。飞秒脉冲激光器的出现,为实现这一目标提供了必要的技术基础。飞秒激光抽运-探测技术^[3-4]与分子反应动力学及光谱学的交叉,使得分子激发态超快光物理光化学动力学研究成为可能^[5-6]。结合光电子影像探测技术^[7],可以在实验中实现飞秒时间尺度上观测分子激发态光物理光化学过程,揭示出反应过程中存在的过渡态或中间体的形态,从而使得 VOCs 分子光物理和光化学反应机理由推测变为有确切的实验证明。飞秒时间尺度和分子空间尺度追踪 VOCs 分子在吸收光子后发生的微观光物理光化学反应过程,深入认识其动力学过程,对大气环境的保护提供有力的实验依据,具有重要的实际意义。

2 实验装置

实验工作在自行设计的双极光电子(光离子)成像装置上完成,整个实验装置由真空系统、超声分子束源、离子透镜、二维影像探测器、 μ 金属(铁镍合金)屏蔽、信号及数据采集系统、时序控制器等组成。真空系统可分为两部分:束源室和电离室。该装置的具体参数在前期工作中已做报道^[8-9],本文仅作简要介绍。基本设计思想和原理如图1所示,在作用区,激光脉冲与分子束作用。分子在激光脉冲的作用下发生电离或者解离,产生的电子在电场作用下向左边探测器飞行,被微通道板(MCP)探测器接收后,在磷光屏上发光成像,通过电荷耦合器件(CCD)采集得到光电子影像。产生的母体离子和碎片离子在反向电场作用下向右侧探测器飞行,经过同样的过程,可以被右侧的探测器收集并成像,得到光离子影像。经过精心的设计,该光电子成像装置的特色之处表现在:1)在一次实验事件中同时实现了光电子和光离子探测和成像;2)提高了飞行时间质谱探测的分辨能力;3)实现了高分辨的光电子影像探测。

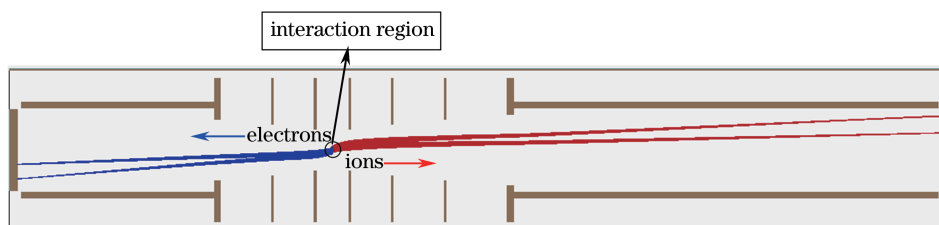


图1 双极光电子/光离子成像装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of double-sided photoelectron/ion imaging setup

实验采用的飞秒激光器型号为 Clark-MXR CPA-1000,具体参数如前文报道^[10]。由啁啾脉冲放大后的飞秒激光脉冲输出的基频光中心波长约为 800 nm。基频光经过一块偏硼酸钡(BBO)晶体来产生二倍频光,二倍频光的中心波长为 400 nm。利用一片介质镜将 BBO 输出的基频光和倍频光分开。该介质镜对 400 nm 的倍频激光脉冲全反而对 800 nm 的基频光全透。在抽运-探测实验中,采用了二倍频光作为抽运光,而基频光通过光学延迟平台(PI, M-403.4PD)作为探测光。

3 实验结果和讨论

实验采用飞秒超快激光光谱技术结合光电子成像探测技术系统研究了多种大气污染物 VOCs 分子的激发态、离子态动力学过程。这些污染物分子包括芳香族分子(如甲苯、乙苯、二甲苯、丙苯等)、杂环分子(呋喃、甲基呋喃、二甲基呋喃等)、卤代烷烃分子(如氯溴乙烷、氯碘甲烷、四氯乙烯等)以及大气中的氟利昂等挥发性有机物系列。实验中采用的飞秒激光抽运-探测技术使研究可以追踪到飞秒超快时间尺度的光物理光化学过程;实验中采用的分子束技术允许研究孤立分子的动力学信息,使得动力学观察研究在分子微尺度量级。

3.1 乙苯分子电子激发态的超快光弛豫动力学

在中国的某些地区,乙苯已经成为大气中含量最高的有机污染物^[11]。开展乙苯分子的光化学和光物理方面的研究十分必要。2002年,台湾科学家倪其焜教授团队通过多通道成像仪研究了乙苯分子在吸收 193 nm 光子后被激发到第二电子激发态(S_2)的光解离动力学,通过观察解离碎片的动能分布,该团队揭示了乙苯分子吸收光子后跃迁到第二电子激发态发生解离,并预测了该解离过程有中间过渡能级的存在^[12]。飞秒激光抽运探测技术被证明能有效追踪分子受激发后的过渡态信息^[13]。该实验结合光电子成像探测技术研究了乙苯分子在吸收 6.2 eV 能量光子后的超快光弛豫动力学^[8]。

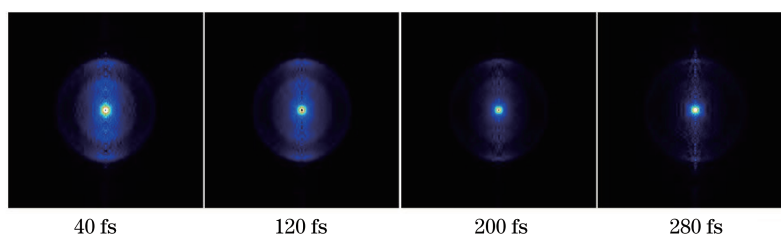


图2 乙苯分子受到光激发后在不同时间延迟下的时间分辨光电子影像

Fig.2 Time-resolved photoelectron imaging of ethylbenzene with photon-excitation

将光电子成像系统想象为分子摄像机,变换抽运光和探测光间的时间延迟,就可以得到不同延迟时间下分子电离/解离而来的光电子的影像。通过分析实验得到的时间分辨光电子影像,就可反演出分子在飞秒激光诱导下的超快动力学信息。实验得到的时间分辨光电子影像如图2所示。经过详细的分析得到了实验结果,该结果直观证明了乙苯分子第二电子激发态电子态(S_2)光解离的确存在一个中间过渡能态^[8]。同时,在实验上观察到60 fs左右的第二电子激发态(S_2)向第一电子激发态(S_1)的超快内转换过程,而第一电子激发态(S_1)正是前人预测存在的中间能态,通过实验测到该能态的寿命为2.58 ps。

3.2 二甲苯分子第二电子激发态的超快系间跃迁和超快内转换过程

传统光化学家认为,分子在吸收光子后被激发,可能发生飞秒量级的内转换过程和皮秒或纳秒时间尺度的系间跃迁过程。近三年以来,有部分实验和理论证实了系间跃迁过程也有可能发生在飞秒时间尺度,该争议是近几年光化学家讨论的热门话题^[14-17]。

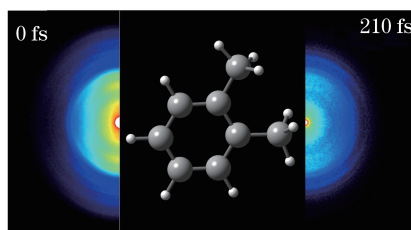


图3 邻二甲苯分子受到光激发后在0和210 fs时间延迟下的光电子影像

Fig.3 Photoelectron images of o-xylene with photon-excitation at 0 and 210 fs delay time

在实验上通过观察邻位二甲苯分子吸收6.2 eV光子后的时间分辨光电子影像,追踪了该分子的超快光物理光化学动力学。实验得到的两个典型时间延迟下的光电子影像,如图3所示。通过分析光电子影像的动能分布和角度分布,同时结合碎片离子的光电离动能谱,得到了该分子吸收6.2 eV能量光子后详尽的光物理光化学动力学过程^[18]。实验上观察到二甲苯分子第二电子激发态(S_2)向第三重态(T_3)飞秒时间量级的超快系间跃迁过程,并且测得该系间跃迁过程发生在飞秒时间量级,时间在100 fs以内,为光化学家解决飞秒量级的超快系间跃迁的争议提供了重要的实验依据。

3.3 呋喃分子吸收光子后的超快光致异构化过程

通过时间分辨光电子成像技术研究了呋喃分子在吸收紫外光子能量(6.2 eV)后的超快光致异构化过程。大气化学家和燃烧化学家认为呋喃在吸收光子或者受到碰撞后可能会被激发,通过氢转移而发生异构化^[19]。通过飞秒抽运-探测技术结合光电子成像探测技术追踪了呋喃分子在吸收光子后的超快光物理光化学过程。

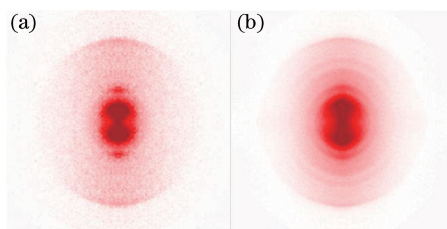


图4 呋喃的光电子影像。(a) 800 nm 单光作用下;(b) 在60 fs时间延迟下双光抽运-探测作用下

Fig.4 Photoelectron images of furan. (a) 800 nm single-color photoionization;

(b) two color pump-probe photoionization at 60 fs time delay

如图4所示,得到了800 nm单光作用下光电子影像和在60 fs时间延迟下双光作用(400 nm抽运,800 nm探测)下的光电子影像。通过分析实验结果和进一步的第一性原理计算可得出呋喃分子吸收光子后的光异构化的可能路径^[20]。

3.4 氟利昂F113分子的多光子解离动力学

近期采用飞秒超快光电子成像技术和飞行时间质谱技术研究了氟利昂分子在紫外光作用下的光解离动力学,可为进一步系统认识臭氧空洞破坏提供有用的实验依据。实验上研究了多种氟利昂分子体系在紫外光作用下的光解离光电离实验。目前通过实验和分析已经清晰认识了F113分子(三氟三氯乙烷)在紫外光作用下的C-Cl键断裂机理和光解离动力学。氟利昂F113与激光脉冲作用的示意图如图5所示,图中氟利昂F113构型是通过第一性原理密度泛函理论计算得到的稳定基态结构。

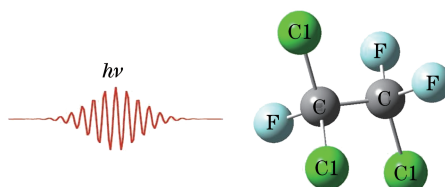


图5 氟利昂F113与激光脉冲作用的示意图

Fig.5 Schematic diagram of interaction between Freon F113 and laser pulse

实验发现,氟利昂F113分子吸收紫外光子后发生的主要解离通道是直接解离。在800 nm多光子作用下,通过飞行时间质谱仪的观察发现,氟利昂F113的母体离子基本上全部通过解离消失,而通过C-Cl键断裂生产Cl自由基的通道是一个重要的通道。C-Cl键断裂生产Cl自由基的光化学反应正是氟利昂威胁臭氧层的最致命的解离通道。

4 结 论

采用飞秒超快激光光谱技术结合光电子成像探测技术系统研究了多种大气污染物VOCs分子的激发态、离子态动力学过程。介绍了自行设计的双极光电子成像探测实验装置,并介绍了乙苯分子吸收光子后发生的超快内转换动力学,二甲苯分子吸收光子的超快席间跃迁动力学,呋喃分子的超快光异构化动力学以及氟利昂吸收光子后的多光子解离动力学。

大气挥发性有机污染物VOCs分子的超快光谱研究,不仅大力促进了分子光物理光化学自身学科的发展,更重要的是为大气污染的进一步治理提供了有重要参考价值的实验数据。我国经济快速发展的同时也造成了环境污染,大气污染问题尤其严重。大气污染物分子的超快光谱研究从污染物的分子特征上去研究,进而为从源头上控制和治理污染物提供了重要的数据资料。

参 考 文 献

- 1 Chu Fenghong, Pang Fufei, Han Xiuyou, *et al.*. Sensing characteristics to volatile organic compounds of a waveguide ring resonator fabricated by Sol-Gel materials[J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(2): 229-233.
初凤红, 庞拂飞, 韩秀友, 等. 溶胶-凝胶光波导环形谐振腔的挥发性有机化合物传感特性[J]. 中国激光, 2007, 34(2): 229-233.
- 2 Zewail A. Laser femtochemistry[J]. Science, 1988, 242(4886): 1645-1653.
- 3 An Meiyang, Zhang Zhengbing, Jin Zuanming, *et al.*. Ultrafast optical physic properties of CdSeS quantum dots[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(10): 1032001.
安美英, 张郑兵, 金钻明, 等. CdSeS量子点的超快光物理特性研究[J]. 光学学报, 2013, 33(10): 1032001.
- 4 Zhao Xin, Yan Xiaoqing, Ma Qiang, *et al.*. Optical nonlinearities of reduced graphene oxide[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(7): 0719001.
赵欣, 鄢小卿, 马强, 等. 还原氧化石墨烯光学非线性[J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0719001.
- 5 Zewail A. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(15): 2586-2631.
- 6 Stolow A. Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy of polyatomic molecules[J]. Annu Rev Phys Chem, 2003, 54(1): 89-119.
- 7 Suzuki T. Femtosecond time-resolved photoelectron imaging[J]. Annu Rev Phys Chem, 2006, 57(1): 555-592.

- 8 Liu Y, Geber T, Sych Y, *et al.*. Real-time observation of ultrafast internal conversion in ethylbenzene by femtosecond time-resolved photoelectron imaging[J]. *Opt Express*, 2013, 21(14): 16639–16647.
- 9 Liu Y, Geber T, Radi P, *et al.*. Investigations of ultrafast dynamics in electronically excited alkylbenzenes[J]. *EPJ Web of Conferences*, 2013, 41: 02038.
- 10 Liu Yuzhu. Optical control of the vibrational excitation of the polyatomic ions via strong field multi-photon ionization [J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(24): 244208.
刘玉柱. 利用强场多光子电离技术实现对多原子分子离子振动量子态的光学操控[J]. *物理学报*, 2014, 63(24): 244208.
- 11 Wang Yuesi, Zhou Li, Wang Mingxing, *et al.*. Investigation on organic components of aerosols formed in the atmosphere [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2000, 5(1): 13–19.
王跃思, 周立, 王明星, 等. 乙苯光电离的实验研究[J]. *气候与环境研究*, 2000, 5(1): 13–19.
- 12 Hertel I V, Radloff W. Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters[J]. *Rep Prog Phys*, 69(6): 1897–2003.
- 13 Huang Chengliang, Jiang Jyhchiang, Lin Shenghsien, *et al.*. Photodissociation of ethylbenzene at 248 nm[J]. *J Chem Phys*, 2002, 116(18): 7779–7782.
- 14 Zugazagoitia J, Collado-Fregoso E, Plaza-Medina E, *et al.*. Relaxation in the triplet manifold of 1-nitronaphthalene observed by transient absorption spectroscopy[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(5): 805–810.
- 15 Zugazagoitia J, Almora-Diaz C X, Peon J, *et al.*. Ultrafast intersystem crossing in 1-nitronaphthalene an experimental and computational study[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(3): 358–365.
- 16 Richter M, Marquetand P, Gonzalez-Vázquez J, *et al.*. Femtosecond intersystem crossing in the DNA nucleobase cytosine[J]. *J Phys Chem Lett* 2012, 3(21): 3090–3095.
- 17 Martinez-Fernandez L, Corral I, Granucci G, *et al.*. Competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion: a time resolved picture for the deactivation of 6-thioguanine[J]. *Chem Sci*, 2014, 5(4): 1336–1347.
- 18 Liu Y, Knopp G, Hemberger P, *et al.*. Ultrafast imaging of electronic relaxation in o-xylene: A new competing intersystem crossing channel[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(41): 18101–18107.
- 19 Urness K, Guan Q, Golan A, *et al.*. Pyrolysis of furan in a microreactor[J]. *J Chem Phys*, 2013, 139(12): 124305.
- 20 Liu Y, Knopp G, Qin C, *et al.*. Tracking ultrafast relaxation dynamics of furan by femtosecond photoelectron imaging[J]. *Chem Phys*, 2015, 446: 142–147.

栏目编辑: 苏 岑