

飞秒超快光谱技术

一般分子原子中发生的大多数物理效应，如原子核的运动、化学键的扭转等均发生在飞秒到皮秒时间范围内，电荷分离和转移、能量传递等发生在飞秒到纳秒范围，而发光材料的荧光寿命一般均在纳秒量级。另外，光激发可以产生丰富的瞬态产物，如激发态分子、中性自由基、正或负离子型自由基等，而稳态测试方法只能反映整个过程的一个积分效应，却不能体现过程是如何随时间变化的，因此时间分辨就成为了更深入认识分子本身性质的重要参数。目前常用的超快光谱系统主要有两种：飞秒时间分辨荧光系统和飞秒泵浦探测系统。

一、飞秒时间分辨荧光(荧光上转换)系统：

可以用于探测发光态荧光随时间衰减的过程，可以探测亚飞秒到纳秒尺度的时间分辨荧光动力学，这取决于激光脉冲宽度及延时线的长度和精度。一般该系统的时间分辨率可达到几十到几百飞秒，其技术原理如图 1 所示。

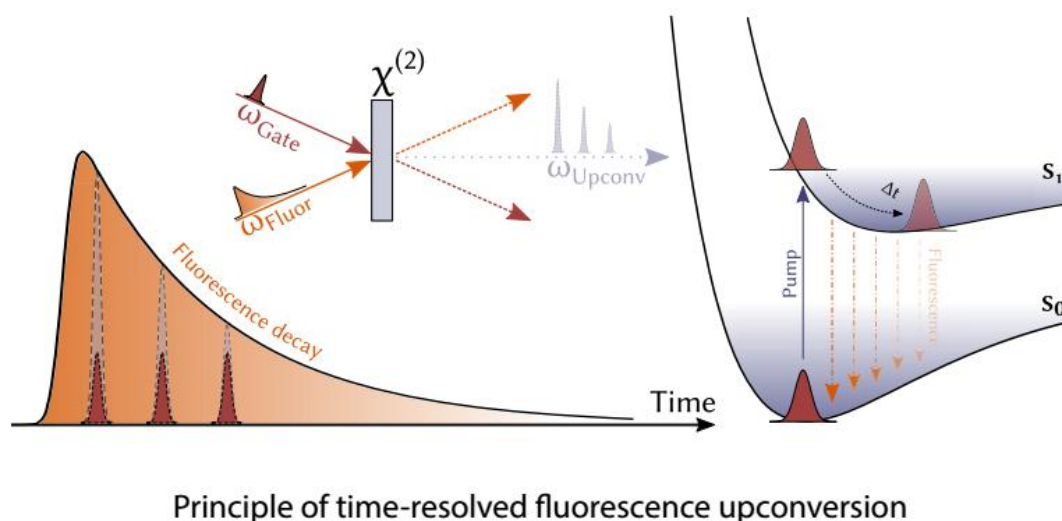


图 1 荧光上转换原理

荧光上转换光路将 1030nm 飞秒激光输出脉冲经分束片分成两路光，其中一束用来激发样

品产生超快荧光(fluor)，假设样品荧光需要 515nm 波长激发，可以通过 BBO 倍频晶体产生，而其他激发波长(200nm-16 μ m)可以通过光学参量放大器(OPA)得到。激发光的偏振方向可以通过偏振片调节，之后再经透镜聚焦到样品上产生荧光；而能量较弱的另一束作为门控光，经过可调延时线后到达和频晶体，将前述的被激发荧光通过反射镜收集，收集到的荧光和门控光重新在和频晶体上实现空间和时间重合，最后对产生的和频信号进行收集和探测即可还原超快荧光的光谱和寿命。其常用实验光路如图 2 所示。

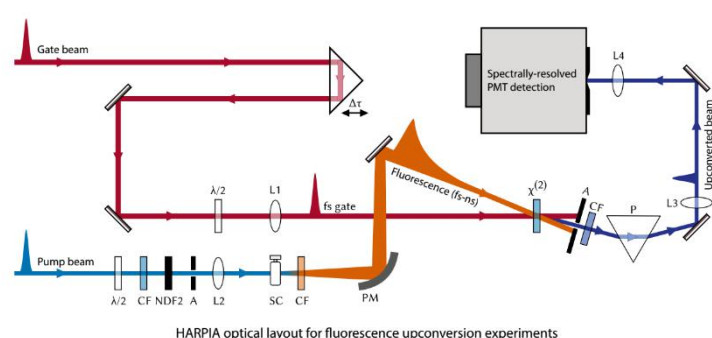


图 2 荧光上转换光路

二、飞秒泵浦探测(pump-probe)系统，通常也称为飞秒瞬态吸收(transient absorption)技术，可以通过吸收谱探测非发光样品激发态的丰富信息，常见的时间分辨瞬态吸收实验系统如图 3 所示。

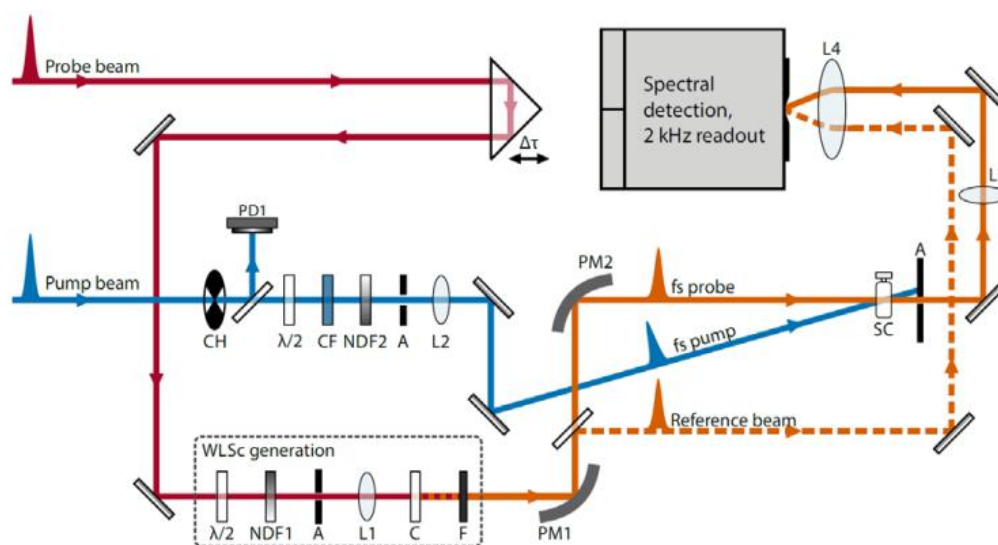


图 3 时间分辨瞬态吸收实验系统

其中一束光作为泵浦光来激发样品，将一定比例的样品激发到高电子激发态，在不同的实验中，这个比例一般为 0.1% 到百分之几十。在一定的延时 t 后，一束较弱的探测光(可避免产生多光子效应)通过样品被激发的区域，计算泵浦光存在与不存在条件 (pump/un-pump) 下的透过光谱差 ΔT ，通过改变泵浦光与探测光之间的延时，可得到 ΔT 随时间和波长变化的函数。通过这种方式能得到不同能态上粒子数分布随时间的变化过程。

应用实例：

一、光电材料研发：

利用时间分辨光谱技术探索材料或分子的激发态的性质和动力学过程。比如钙钛矿太阳能电池的研发，让处于激发态的电子和空穴可以发生辐射复合，体相迁移和界面电荷分离，能量转移等过程，同时处于激发态的电子空穴也可能发生缺陷捕获、俄歇复合，电荷界面复合这些能量损失耗散过程；超快光谱技术可以为光电材料的设计、制备和高效利用提供基础理论支持，最终推动材料设计和性能的提高。如图 4 所示。

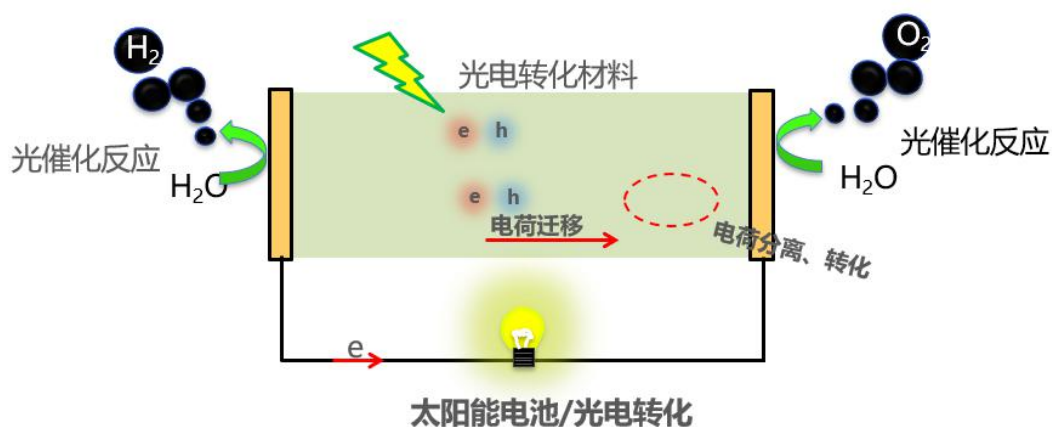


图 4 太阳能电池转化原理

二、分析荧光淬灭动力学

荧光淬灭有动态淬灭和静态淬灭两种, 稳态的荧光强度都显示出荧光强度的衰减, 无法分辨, 而动态淬灭至少分裂为 2 个荧光寿命, 意味着能量转移的发生, 而静态淬灭只是淬灭剂与荧光物结合生成非荧光物质, 荧光寿命并不发生变化。荧光淬灭多用于分析大分子或胶体的结构或构象, 用淬灭的方法研究荧光基团在分子内还是分子表面。如图 5 所示。

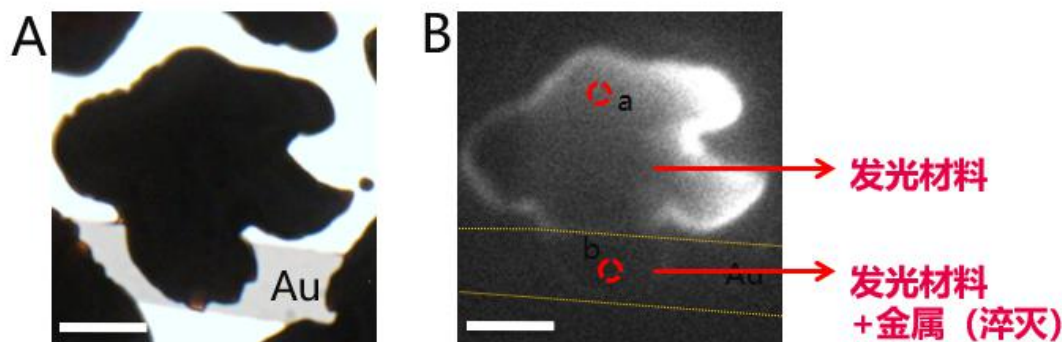


图 5 荧光淬灭实验

三、超快电子显微镜

电子显微技术是一种利用高分辨率和放大倍率的电子显微镜(SEM)对材料进行特征分析如形貌观察、能量色散 X 射线分析等分析的技术。电子显微技术在计量分析测定、立体观察、图像分析、电子工业、缺陷探测等领域都有着广泛的应用。其结合超快技术发展出了超快电镜技术及超快瞬态反射显微镜技术。如图 6、7、8 所示。

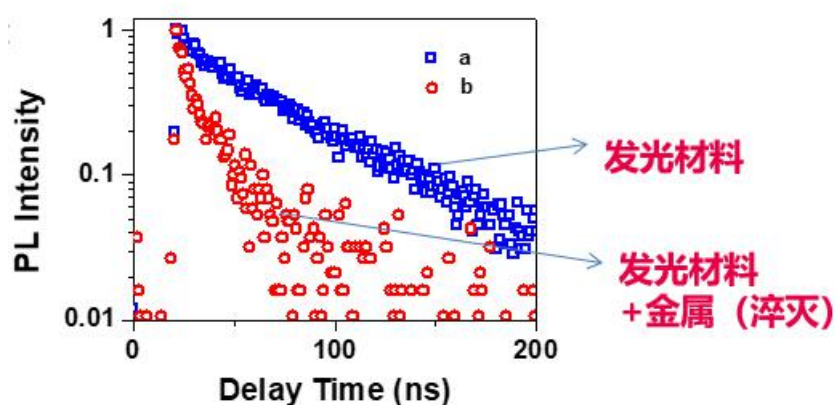


图 6 超快电镜原理图

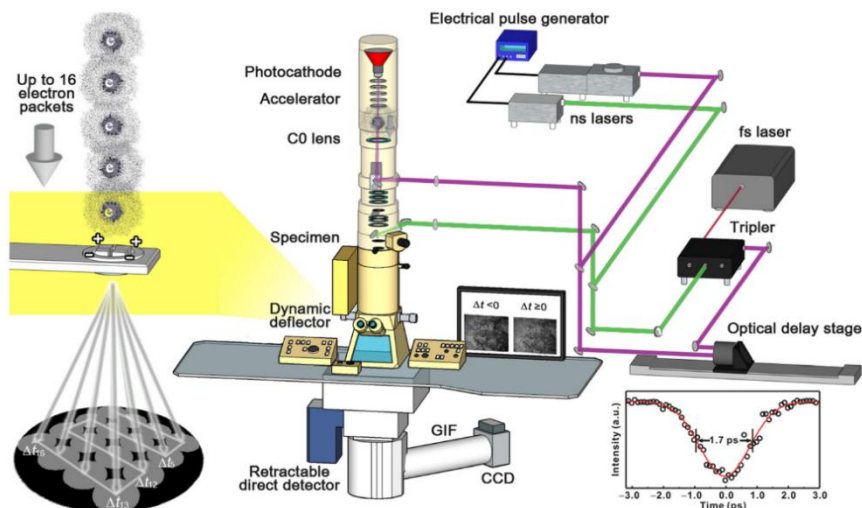


图 7 超快瞬态反射显微镜

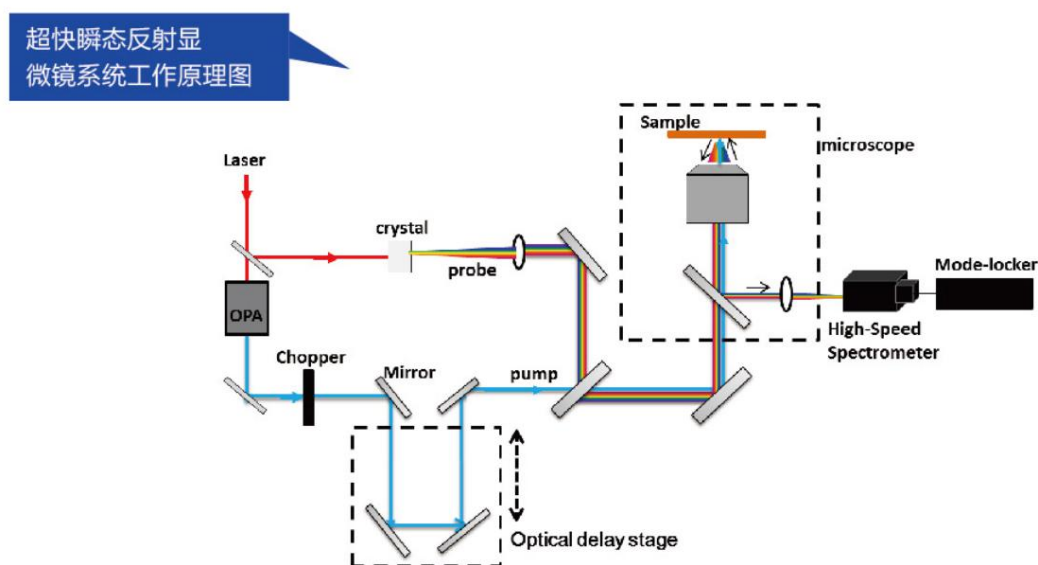


图 8 单层 WSe₂-MoS₂ 二维材料异质结

飞秒时间分辨荧光系统的优点是能够探测纯粹的荧光动力学，不受任何其他信号的干扰，缺点是只能探测发光态，而不能探测非发光态。泵浦探测系统的优点是不但能探测发光态信息，还能够探测非发光态、暗态、光反应瞬态产物和长寿命产物以及基态的信息，因此其探测信息非常丰富，缺点是这些信息在光谱上常有很大程度的重叠，因此很难得到某个纯态的信息。可以看出，如果能够综合使用两个系统，结合两者的优点，也会得到更全面准确的信息。

近几年来，随着固体超快激光器和高速探测器的发展，超快光谱技术得到了飞速的发展，同时也加快了与其他技术的结合，促进了学科交叉融合。目前，较为常见的结合技术有与电子衍射、原子力显微镜（AFM）、近场光学扫描显微镜（SNOM）、微波技术、角分辨光电子能谱、扫描隧道显微镜（STM）、电子光束成像等技术的结合。这些融合技术带来了最新的研究结果，拓展了超快光谱技术的应用领域。同时，这些融合技术往往也是其他单一实验技术所无法替代的。