

四、皮秒光化学

皮秒光化学是用超短脉冲(皮秒即 10^{-12} 秒级)激光脉冲探测极快过程反应动力学的光化学分支。随着第一台锁模激光器和超快光电子学以及非线性光学测量时间技术的发展,1966年产生了皮秒激光脉冲,它是通过激光的被动锁模和压窄技术得到的。

皮秒脉冲具有两个主要特点:超短激光脉冲宽度(10^{-12} 秒)和超高激光功率。后者使人们对许多极微弱的高阶非线性现象的观察成为现实;前者则使人们能直接研究绝大部分瞬态元反应,例如气体和固体中的等离子体的形成和衰变、分子内电荷的传递、生命过程中基元光合作用以及化学反应中极快的中间过程。

最初,皮秒脉冲在化学上应用是研究溶液中染料分子的激发态的寿命和弛豫过程。它是利用双皮秒脉冲的前进双光子激发,检测其荧光,以实时地观察激发态的行为。80年代来,皮秒脉冲与射流技术相结合,研究单分子反应速率常数以及与衰变过程有关的量子力学相干现象,它包括量子拍频、光解离、同构化、分子内氢键以及分子内能量分布等。例如用皮秒激光研究顺反二苯基乙烯的光同构化,得到了顺反同构化的速率和分子内能量传递的信息。用皮秒脉冲研究分子内能量分配和极快转移过程,对于分子模型选择的激光化学研究,具有很大意义。

1980年初,美国贝尔实验室报道了脉宽只有 8×10^{-15} 秒,中心波长为 620 纳米的激光脉冲。当然,脉宽是不可能无限制压窄的,因为按海森堡的测不准原理,在紫外和可见光的范围内,时间分辨的极限是 10^{-15} 秒左右。在 X 射线区,极限为 10^{-18} 秒左右。

用激光技术对许多快速化学反应进行实时测量研究的课题还很多:如化学异构、质子及光分解等。研究跟踪许多现象都要使用短脉冲激光器。