

Transient Absorption Spectroscopy of Deionized Water by Ti: Sapphire Femtosecond Laser Pulses¹

Fereshteh Hajiesmaeilbaigi*², Hosein Razzaghi³, Eftehkar Sadat Bostandoost⁴ and Asma Sadat Motamedi⁵

Abstract

Transient absorption spectroscopy allows the observation of excited state dynamics following optical excitation across a wide range of time scales, from femtoseconds to milliseconds. This article presents an ultrafast transient absorption spectroscopy setup based on the pump-probe method, utilizing femtosecond pulses from a Ti:sapphire laser at both fundamental and second harmonic wavelengths. We investigated the transient absorption spectrum of deionized water, the most common solvent, with femtosecond time resolution in two modes: one with a fixed delay time for probe wavelengths ranging from 740 to 820 nm, and the other with a fixed probe wavelength for various time delays up to 1.1 picoseconds. The transient absorption spectra reveal a negative signal peaking at 788 nm, attributed to ground state bleaching caused by the depopulation of the ground state induced by the pump. Additionally, a negative signal at 798 nm, resulting from stimulated emission, overlaps with a 10 nm Stokes shift of the ground state bleaching band. The temporal evolution of the transient absorbance spectra shows an absorption peak at a 70 femtosecond delay between the pump and probe pulses, indicating an unstable intermediate level resulting from a two-photon absorption process— one photon from the pump pulse at 392 nm and another from the probe pulse at 784 nm. Fitting a biexponential function to the relaxation data yields a lifetime of approximately 150 femtoseconds for this intermediate level.

Keywords: *Transient Absorption Spectra, Ti: Sapphire Laser, Femtosecond Deionized Water.*

¹ DOI: 10.22051/ijap.2024.48277.1425

²Professor, Photonic & Quantum Technologies Research School, Nuclear Science & Technologies Research Institute, Tehran, Iran. (Corresponding Author) Email: fesmaeilbaigi.aeo.org, fbaigi2000@yahoo.com

³MSc Graduated, Photonic & Quantum Technologies Research School, Nuclear Science & Technologies Research Institute, Tehran, Iran. Email: hrazaghi2016@gmail.com

⁴MSc Graduated, Photonic & Quantum Technologies Research School, Nuclear Science & Technologies Research Institute, Tehran, Iran. Email: meygolbostan@yahoo.com

⁵ Assistant Professor, Photonic & Quantum Technologies Research School, Nuclear Science & Technologies Research Institute, Tehran, Iran. Email: asma.motamed@yahoo.com

بیناب‌سنجی جذب گذرای آب بدون یون با استفاده از

تپ‌های لیزر فمتوثانیه تیتانیوم سفایر^۱

فرشته حاج اسماعیل بیگی*^۲، حسین رزاقی^۳، افتخارسادات بستان دوست^۴، اسماسادات معتمدی^۵

چکیده:

بیناب‌سنجی جذبی گذرا امکان مشاهده دینامیک حالت‌های برانگیخته پس از تحریک نوری را در بازه گسترده‌ای از مقیاس‌های زمانی فمتوثانیه تا میلی‌ثانیه فراهم می‌کند. در این مقاله چیدمان اندازه‌گیری بیناب جذب گذرای فوق‌سریع مبتنی بر روش دمش- کاوش با استفاده از تپ‌های فمتوثانیه لیزر تیتانیوم سفایر در طول موج اصلی و هماهنگ دوم آن پیاده‌سازی شده است. بیناب جذب گذرای آب بدون یون به عنوان رایج‌ترین حلال با وضوح زمانی فمتوثانیه در دو حالت تغییرات جذب گذرا در زمان تأخیر ثابت در بازه طول موجی ۷۴۰ تا ۸۲۰ نانومتر از تپ کاوش و همچنین طول موج کاوش ثابت در ازای تأخیرهای زمانی مختلف در بازه صفر تا ۱/۱ پیکوثانیه مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل اختلاف جمعیت ایجاد شده در اثر جذب فوتون‌های دمش یک سیگنال منفی که نشان‌دهنده سفیدشدگی تراز زمینه در طول موج ۷۸۸ نانومتر است، در بیناب تغییرات جذب گذرا مشاهده می‌شود. همچنین سیگنال منفی ناشی از گسیل القایی در طول موج ۷۹۸ نانومتر نیز در نوار سفیدشدگی تراز زمینه ادغام شده و نسبت به آن ۱۰ نانومتر جابه‌جایی استوکس دارد. بیناب تحول زمانی تغییرات جذب گذرا قله جذبی در زمان تأخیر ۷۰ فمتوثانیه بین تپ‌های دمش و کاوش را نشان می‌دهد. این قله که ناشی از فرآیند جذب دو فوتونی، یکی از تپ دمش در طول موج ۳۹۲ نانومتر و دیگری از تپ کاوش با طول موج ۷۸۴ نانومتر می‌باشد، نشان‌دهنده تراز میانی است. با استفاده از برازش داده‌های واهلش و خوراندن تابع نمایی فوتوآیی طول عمر این تراز ۱۵۰ فمتوثانیه به دست می‌آید.

واژگان کلیدی: بیناب جذب گذرا، لیزر تیتانیوم سفایر، فمتوثانیه، آب بدون یون.

^۱ DOI: DOI: 10.22051/ijap.2024.48277.1425

^۲ استاد، پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران. (نویسنده مسئول).
Email: fbaigi2000@yahoo.com fesmaeilbaigi@aeoi.org.ir

^۳ دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد، پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.
Email: hrazaghi2016@gmail.com

^۴ کارشناسی‌ارشد، پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.
Email: meygolbostan@yahoo.com

^۵ استادیار، پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.
Email: asma.motamed@yahoo.com

۱. مقدمه

جذب فوتون با استفاده از ماده سبب ایجاد فرآیندهای فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی می‌شود. در دهه‌های گذشته مطالعه این فرآیندها منجر به کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف علوم و فناوری از فیزیک تا پزشکی شده است [۱-۲]. فرآیندهای فوتوفیزیکی شامل فرآیندهای تابشی و غیرتابشی است که هیچ تغییر شیمیایی در ماده ایجاد نمی‌کنند. درحالی‌که فرآیندهای فوتوشیمیایی مربوط به اندرکنش نور با مولکول‌های ماده است و منجر به واکنش شیمیایی می‌شوند. هنگامی که مولکول با جذب فوتون به حالت برانگیخته تحریک می‌شود، فرآیندهای فوتوشیمیایی یا فوتوفیزیکی می‌تواند در داخل مولکول‌ها و یا بین آن‌ها رخ دهند [۳-۴]. این فرآیندها شامل شکستن یا ایجاد پیوند شیمیایی، انتقال انرژی درونی یا بین مولکولی، انتقال بار، واهلش ارتعاش مولکولی، و غیره است [۵]. تحت تابش نور، مولکول با جذب فوتون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته یا حالت‌های بالاتر تحریک می‌شود. مولکول برانگیخته شده از راه تبدیل داخلی و واهلش ارتعاشی به اولین حالت برانگیخته رفته و سپس با انتقال تابشی (فلورسانس یا فلورسانس تأخیری) یا انتقال غیرتابشی (تبدیل داخلی، واهلش ارتعاشی و با عبور بین سامانه‌ای) به حالت پایه باز می‌گردد. اغلب فرآیندهای فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی سریع هستند، اگرچه زمان پاسخ ابزارهای الکترونیکی برای بررسی این فرآیندهای بسیار سریع مناسب نمی‌باشد [۶]. طول عمر خودبه‌خودی بیشتر حالت‌های برانگیخته گذرا معمولاً در بازه زمانی فمتو یا پیکو ثانیه است. بنابراین مشاهده این رویدادهای سریع نیازمند روش‌های بیناب‌سنجی با وضوح زمانی بالا برای ثبت واکنش‌های میانی القا شده با استفاده از نور است. بیناب‌سنجی دمش - کاوش^۱ روشی قدرتمند برای تشخیص ترازهای میانی است که پس از تحریک در مقیاس‌های زمانی از فمتو تا میلی‌ثانیه تشکیل شده‌اند. روش دمش - کاوش در اواسط قرن بیستم با پژوهش‌های نوریش و پورتر که در ۱۹۶۷ موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی شدند، آغاز شد [۷]. آزمایش‌های دمش - کاوش در دو مرحله انجام می‌شود. اولین مرحله که دمش نام دارد، شامل تحریک نمونه با تب کوتاه و قوی نور به منظور جمعیت‌دار کردن ترازهای برانگیخته و ایجاد اختلاف جمعیت است. مرحله دوم شامل بررسی آن ترازهای ناپایدار با اندازه‌گیری تحول زمانی شدت باریکه نور ضعیف دوم به نام کاوش است. بررسی فرآیندهای فوق‌سریع (برای مثال در بازه فمتو ثانیه) نیازمند روش‌های تمام نوری است که از یک منبع لیزری فوق کوتاه برای تولید باریکه دمش و کاوش استفاده می‌کنند. در این روش‌ها تحول زمانی تراز برانگیخته با ایجاد تأخیر نوری بین باریکه کاوش و دمش اندازه‌گیری می‌شود.

^۱ Pump-probe

وضوح زمانی در این اندازه‌گیری‌ها به مدت زمان تپ‌های دمش و کاوش یعنی تابع همبستگی دمش - کاوش بستگی دارد. ظهور لیزر تپی فمتوثانیه و به ویژه توسعه لیزر تیتانیوم سفایر^۱ از دهه ۱۹۹۰ میلادی امکان مشاهده فرآیندهای فوق‌سریع را در سطح اتمی پس از جذب فوتون فراهم می‌کند و از این رو یک ابزار قدرتمند برای مطالعه دینامیک فوق‌سریع ارائه می‌دهد. پروفیسور زویل از بیناب‌سنجی فمتوثانیه برای مطالعه حالت‌های انتقالی واکنش‌های شیمیایی استفاده نمود، که تأثیر زیادی بر شیمی و فیزیک پایه داشت و منجر به تولد رشته جدیدی با نام شیمی فمتوثانیه شد [۸-۱۰]. امروزه برای مطالعه انتقال انرژی بین مولکولی، لیزرهای فوق‌سریع به عنوان منبع تحریک به صورت کامل جایگزین لامپ‌های فلاش شده‌اند، و این روش معمولاً به عنوان بیناب‌سنجی جذب گذرا^۲ شناخته می‌شود. بررسی این روش بیناب‌نگاری فوق‌سریع در مرز بین فیزیک و شیمی بوده و دانشمندان تاکنون موفق به دریافت چندین جایزه نوبل مرتبط با این زمینه پژوهشی شده‌اند [۱۱-۱۳]. در مقایسه با بیناب‌های فلورسانس با وضوح زمانی، بیناب‌های جذب گذرا را می‌توان برای مطالعه تحول فرآیندهای غیرتابشی مورد استفاده قرار داد. بیناب جذب گذرای فمتوثانیه^۳ نه تنها می‌تواند اطلاعات فرآیندهای فتوشیمیایی و فتوفیزیکی را برای مطالعه سامانه‌های یک جزئی فراهم کند، بلکه برای مطالعه فرآیندهای انتقال بار و انتقال انرژی بین کامپوزیت‌ها و محلول‌های شیمیایی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴-۱۶].

آب به عنوان حلال پایه اغلب محلول‌های شیمیایی و جز اصلی بافت‌های زیستی است و برای بررسی محلول‌های مختلف ابتدا باید حلال آن را به صورت کامل شناسایی نمود. پویایی (دینامیک) حالت برانگیخته آب مایع برای حوزه‌های مختلف از جمله شیمی، علوم جوی و زیست‌شناسی اهمیت اساسی داشته و نقش مهمی در طیف وسیعی از کاربردها دارد. به دلیل پیچیدگی اندرکنش لیزر با آب و مقیاس زمانی فوق‌سریع آن دنبال کردن مسیرهای انتقال انرژی بلافاصله پس از تابش لیزر بسیار مشکل است. اگرچه داده‌های زیادی در مورد سینتیک عامل‌های گذرا وجود دارد، اما دینامیک اولیه حاکم بر شکل‌گیری آن‌ها به صورت کامل مشخص نشده است. پدیده‌های بزرگ مقیاس^۴ مانند تولید پلاسما، انتشار موج ضربه و انفجار را می‌توان از راه تحریک آب با نور شدید القا کرد و با فناوری تصویربرداری با سرعت بالا ثبت نمود. اما معمولاً دینامیک میکروسکوپی اولیه آب برانگیخته شده با تابش نور، به صورت مستقیم قابل اندازه‌گیری نبوده و برای بررسی آن باید از روش‌های کاوش فوق‌سریع استفاده کرد [۱۷].

¹ Ti: sapphire

² Transient Absorption Spectroscopy

³ Femtosecond Transient Absorption

⁴ Macroscopic

بنابر بررسی‌های به عمل آمده در اغلب مطالعاتی که تاکنون انجام شده است، برای درک دینامیک مولکول‌های آب از تب‌های تقویت‌شده لیزر تیتانیوم سفایر با انرژی در محدوده چند میکرو تا میلی‌ژول به عنوان باریکه دمش استفاده شده است که سبب یونیزاسیون یا تجزیه مولکول آب می‌شود [۱۷-۱۹]. در این مقاله ابتدا اصول اولیه بیناب‌سنجی جذب گذرا بررسی شده و سپس با استفاده از تب‌های فمتوثانیه نوسانگر لیزر تیتانیوم سفایر با انرژی ۳ نانوژول که بسیار کمتر از انرژی لازم برای تجزیه یا یونیزه کردن مولکول آب است چیدمان دمش - کاوش پیاده‌سازی شده و تحول زمانی بیناب جذب گذرای مولکول‌های آب بدون یون در طول موج اصلی لیزر و هماهنگ دوم آن با وضوح زمانی فمتوثانیه بررسی و اندازه‌گیری شده است.

۱.۱ بیناب‌سنجی جذب گذرا

هنگامیکه فوتون توسط مولکول جذب شود انرژی به مولکول منتقل شده و سبب تحریک از حالت زمینه به حالت‌های الکترونی یا ارتعاشی بالاتر می‌شود. به دلیل پایداری انرژی جذب تنها زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی فوتون دقیقاً برابر با تفاوت بین حالت‌های زمینه و برانگیخته باشد. در نتیجه بررسی جذب یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای بیناب‌سنجی است. به صورت همه‌جانبه، بیناب‌سنجی جذبی بر اساس قانون بیر - لامبرت مورد بحث قرار می‌گیرد که شدت عبوری از ماده $I(Z)$ را به ضریب جذب وابسته به طول موج $(\alpha(\lambda))$ و طول مسیر (Z) مرتبط می‌کند،

$$I(Z) = I(0) e^{-\alpha(\lambda)Z} \quad (1)$$

در حالی که، $I(0)$ شدت ورودی به ماده است. از طرف دیگر، ضریب جذب به سطح مقطع انتقال که نشان‌دهنده احتمال انتقال از حالت پایه به حالت الکترونی یا ارتعاشی برانگیخته در اثر جذب فوتون فرودی و ایجاد اختلاف جمعیت بین حالت‌های پایه و برانگیخته است بستگی دارد و همچنین سطح مقطع انتقال به صورت معکوس با طول عمر حالت برانگیخته متناسب است [۲۰]. بنابراین بیناب جذب یک ماده بر اساس اختلاف جمعیت بین ترازهای آن است. افزون بر این، از آنجایی که اختلاف جمعیت به دلیل طول عمر خودبه‌خودی ترازها تابعی وابسته به زمان است، ضریب جذب نیز وابستگی زمانی مرتبط با آن دارد.

بیشتر حالت‌های برانگیخته ناشی از جذب بسیار کوتاه مدت هستند. طول عمر خودبه‌خودی بیشتر حالت‌های برانگیخته گذرا معمولاً در حد فمتوثانیه یا پیکوثانیه است [۲۱]. در حالی که روش‌های مختلفی با استفاده از لیزرهای فوق‌سریع برای بررسی بیناب جذب گذرا وجود دارد، اما اصول همه

آن‌ها در روشی که به عنوان دمش - کاوش شناخته می‌شود، مشابه هستند [۲۱-۲۲]. بیناب جذب گذرا مبتنی بر روش دمش - کاوش ابزار قدرتمندی است که از تپ‌های لیزری فوق کوتاه برای مطالعه ویژگی‌های فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی مواد در زمان بسیار کوتاهی استفاده می‌کند [۲۳-۲۵]. هنگامی که نمونه برانگیخته می‌شود، ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی آن تغییر کرده و ممکن است برخی واسطه‌های گذرا تولید شوند. در این روش هر دو باریکه دمش و کاوش از یک تپ لیزر ناشی می‌شود و تپ کاوش نسبت به تپ تحریک تأخیر دارد. تپ دمش برای تحریک نمونه و تپ کاوش برای تشخیص جذب نمونه برانگیخته استفاده می‌شود. با مقایسه تغییرات لحظه‌ای جذب می‌توان مسیر واکنش، فرآیند جنبشی و بیناب جذب گذرای نمونه را بدست آورد [۲].

در این روش شدت باریکه کاوش ارسال شده بر روی نمونه با و بدون حضور باریکه دمش برای تأخیرهای مختلف باریکه کاوش نسبت به باریکه دمش Δt در طول موج معین λ اندازه‌گیری می‌شود. در صورتی که $I_{\text{probe(np)}}$ شدت نور عبوری از نمونه در غیاب باریکه دمش و $I_{\text{probe(p)}}$ شدت نور عبوری از نمونه در حضور باریکه دمش باشد خواهیم داشت:

$$I_{\text{probe(np)}}(\lambda, \Delta t) = I_0 e^{-A_{\text{np}}(\lambda, \Delta t)} \quad (2)$$

$$I_{\text{probe(p)}}(\lambda, \Delta t) = I_0 e^{-A_{\text{p}}(\lambda, \Delta t)}$$

که در آن، $A_{\text{np}}(\lambda, \Delta t)$ و $A_{\text{p}}(\lambda, \Delta t)$ به ترتیب جذب شدت باریکه کاوش در زمان حضور و بدون حضور باریکه دمش را نشان می‌دهند. بنابراین اختلاف در جذب نمونه با و بدون حضور باریکه دمش خواهد شد:

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = A_{\text{p}}(\lambda, \Delta t) - A_{\text{np}}(\lambda, \Delta t)$$

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = -\text{Ln} \left(\frac{I_{\text{probe(p)}}(\lambda, \Delta t)}{I_{\text{probe(np)}}(\lambda, \Delta t)} \right) \quad (3)$$

با توجه به پیکربندی چیدمان اندازه‌گیری جذب گذرا می‌توان تحول زمانی تغییر جذب نمونه در زمان حضور و عدم حضور باریکه دمش (ΔA) در یک طول موج ثابت یا بیناب کامل ΔA در یک زمان ثابت را پس از تحریک نمونه اندازه‌گیری کرد. در هر دو مورد یک ماتریس داده دو بعدی برای طول موج‌های مختلف یا زمان‌های مختلف بدست می‌آید. داده‌های بدست آمده از هر

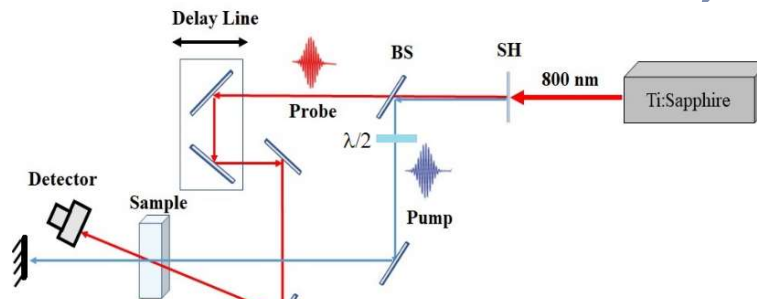
دو پیکر بندی جذب گذرا که بعنوان "تک طول موج" و "پهن باند" شناخته می‌شوند، مکمل یکدیگر هستند. داده‌های بینایی برای شناسایی ترازهای میانی متفاوتی که در اثر واکنش با فوتون بوجود آمده‌اند استفاده می‌شود در حالیکه بررسی تحول زمانی امکان مشخص کردن طول عمر آن‌ها را فراهم می‌کند.

۲.۱ چیدمان آزمایشگاهی

چیدمان تجربی اندازه‌گیری یناب جذب گذرای پیاده‌سازی شده در این پژوهش در شکل (۱) ارائه شده است. در این چیدمان قسمتی از باریکه لیزر تیتانیوم سفایر با پهنای زمانی ۵۰ فمتوثانیه و نرخ تکرار ۸۰ مگاهرتز و توان متوسط ۳۰۰ میلی‌وات در طول موج مرکزی ۷۸۴ نانومتر [۲۶-۲۷] پس از عبور از بلور غیرخطی BBO به هماهنگ دوم در طول موج ۳۹۲ نانومتر تبدیل شده و پس از بازتاب از تیغه شکافنده طول موج به عنوان باریکه دمش بر روی سلول شامل نمونه تابانده می‌شود. با توجه به آنکه برای تولید باریکه هماهنگ دوم از بلور غیرخطی با تطبیق فاز نوع I استفاده شده است، قطبش باریکه هماهنگ دوم عمود بر باریکه اصلی است $(n_o(\omega) + n_o(\omega) = n_e(2\omega))$. بنابراین برای موازی کردن قطبش دو باریکه دمش و کاوش یک تیغه نیم موج در مسیر باریکه دمش قرار گرفته است. قسمتی از باریکه لیزر در طول موج اصلی پس از عبور از تیغه شکافنده طول موج به عنوان باریکه کاوش مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مسیر باریکه کاوش خط تأخیرنوری متشکل از تمام بازتابنده که بر روی سکوی انتقال موتوری با دقت بالای کنترل شده با رایانه قرار دارد، قرار داده شده است. دقت و تکرارپذیری سکوی انتقال برابر با ۰/۱ میکرون معادل ۰/۷ فمتوثانیه است. خط تأخیر را می‌توان بیش از ۴ سانتی‌متر جابه‌جا کرد، بنابراین تأخیر زمانی تا ۱۰۰ پیکوثانیه را می‌توان بین باریکه‌های دمش و کاوش ایجاد نمود. باریکه دمش با قطر ۲ میلی‌متر بر روی نمونه تابیده و پس از عبور از سلول مسدود می‌شود. برای بررسی تغییرات جذبی ناشی از دمش، باریکه کاوش که شدت آن به حدی ضعیف است که جمعیت قابل ملاحظه‌ای را از حالت زمینه به حالت برانگیخته (یا برعکس) منتقل نمی‌کند، بر روی نمونه با قطر کمی کوچک‌تر از دمش به صورتی که با آن همپوشی فضایی داشته باشد متمرکز شده و پس از عبور از نمونه به آشکارساز فرستاده می‌شود. آشکارساز شامل مونو کروماتور S-3801 SOLAR TII برای مشخص کردن طول موج باریکه کاوش و فوتومولتی‌پلایر R1527P HAMAMATSU برای اندازه‌گیری شدت خروجی از نمونه می‌باشد. برای بررسی تغییرات جذب گذرای نمونه شدت عبوری باریکه کاوش با و بدون حضور باریکه دمش اندازه‌گیری می‌شود. در آزمایش‌های انجام شده تغییر سرعت حرکت خط

تأخیر و تعداد گام‌ها و مدت توقف در هر نقطه از خط تأخیر برای ثبت شدت با کمک برنامه رایانه‌ای هدایت می‌شود. برای اندازه‌گیری دقیق باید همپوشی فضایی بین باریکه‌های کاوش و دمش بر روی نمونه، در پنجره زمانی ۱۳۰ پیکوثانیه که مربوط به جابه‌جایی ۲ سانتی‌متری تمام بازتابنده است ($\Delta t = 2d/c$) که در آن c سرعت نور و d فاصله‌ای است که توسط تمام بازتابنده طی می‌شود) برقرار باشد. وضوح زمانی اندازه‌گیری‌ها به تابع همبستگی برخوردی باریکه‌های دمش و کاوش بستگی دارد. افزون بر مدت زمان تپ لیزر عوامل دیگری از جمله ضخامت و جنس سلول شامل نمونه، قطعات اپتیکی مورد استفاده در مسیر باریکه و همچنین زاویه برخورد دو باریکه دمش و کاوش بر وضوح اندازه‌گیری تأثیر دارند.

در این پژوهش از نمونه آب بدون یون در سلول کوارتز با ضخامت ۱ سانتی‌متر استفاده شده است. قطر باریکه دمش در حدود ۲ میلی‌متر و قطر باریکه کاوش کمی کوچک‌تر از آن است. قطبش باریکه دمش و کاوش نیز موازی یکدیگر است. آزمایش‌ها در اتاق تمیز با شرایط ثابت دمای محیط ۲۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۵۰ درصد انجام شده است.



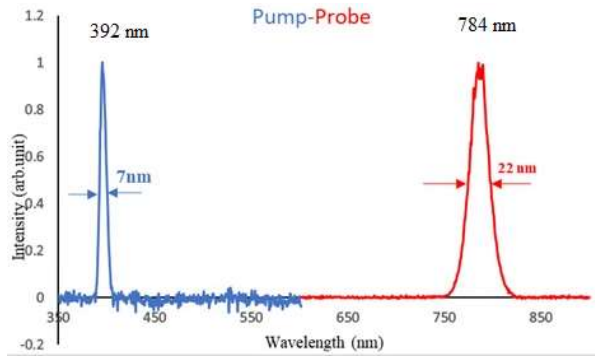
شکل ۱ چیدمان اندازه‌گیری بیناب‌گیری جذب گذرا. ω بسامد اصلی با رنگ قرمز به‌عنوان باریکه کاوش و 2ω بسامد هماهنگ دوم با رنگ آبی به‌عنوان باریکه دمش از لیزر تیتانیوم سفایر است. SH مجموعه تولیدکننده هماهنگ دوم، BS شکافنده طول موجی و $\lambda/2$ تیغه نیم موج است.

Fig. 1 Transient absorption spectrum measurement setup. ω is the fundamental frequency with red color as the probe beam and 2ω is the second harmonic frequency with blue color as the pump beam from a Ti:sapphire laser. SH is the second harmonic generator set, BS is the wavelength splitter and $\lambda/2$ is the half-wave plate.

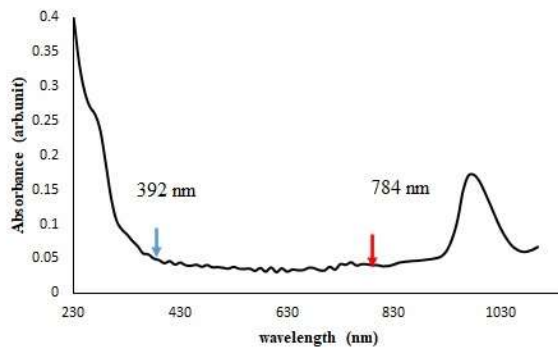
۲. نتایج و بحث

بیناب طول موج باریکه‌های دمش و کاوش در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود پهنای بینایی در نیم‌بیشینه باریکه کاوش که در طول موج اصلی لیزر تیتانیوم سفایر (۷۸۴ نانومتر) است و باریکه دمش که در طول موج هماهنگ دوم (۳۹۲ نانومتر) آن است به ترتیب برابر

با ۲۲ و ۷ نانومتر است. بنابراین پهنای بینایی باریکه کاوش بیش از ۳ برابر باریکه دمش است. بیناب جذب خطی نمونه آب مورد استفاده در شکل (۳) ارائه شده است. جذب خطی نمونه در طول موج‌های دمش و کاوش بسیار ناچیز و در حدود ۰/۰۴ عکس سانتی‌متر می‌باشد.

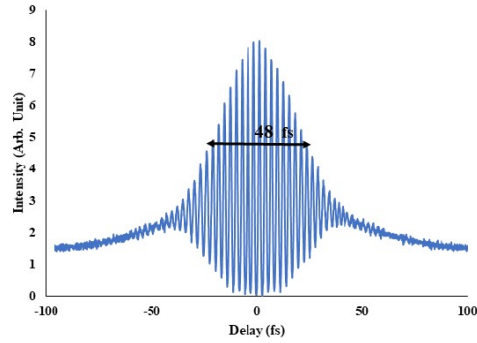


شکل ۲ بیناب طول موج اصلی لیزر تیتانیوم سفایر در ۷۸۴ نانومتر و هماهنگ دوم آن در ۳۹۲ نانومتر.
Fig. 2 The spectrum of the fundamental wavelength of the Ti: sapphire laser at 784 nm and its second harmonic at 392 nm.



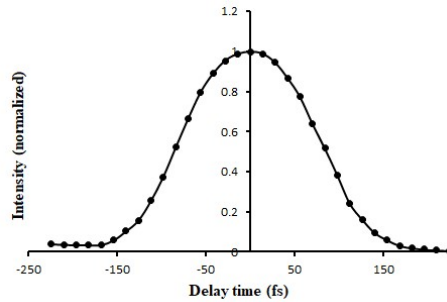
شکل ۳ بیناب جذب خطی نمونه آب بدون یون.
Fig. 3 Linear absorption spectrum of the deionized water sample.

شکل (۴) پهنای زمانی تپ کاوش مورد استفاده که با استفاده از خودهمبستگی شدت اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. با توجه به آنکه وضوح زمانی اندازه‌گیری‌ها افزون بر مدت زمان تپ مورد استفاده به تابع همبستگی برخوردی باریکه‌های دمش و کاوش بستگی دارد، تابع پاسخ چیدمان اندازه‌گیری جذب گذرا (همبستگی برخوردی) با اختلاط بسامدی باریکه‌های دمش و کاوش در بلور غیرخطی BBO که در محل نمونه قرار می‌گیرد، اندازه‌گیری و در شکل (۵) ارائه شده است. تمام پهنای در نیم‌بیشینه تابع همبستگی با فرض گوسین بودن برابر با ۱۱۰ فمتوثانیه بدست می‌آید.



شکل ۴ پهنای زمانی تپ کاوش اندازه گیری شده با خودهمبستگی تداخلی.

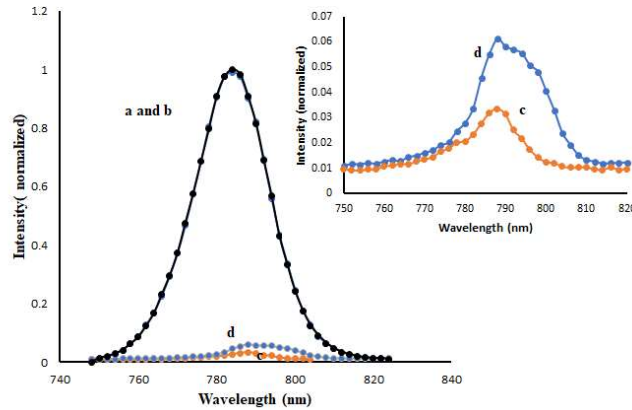
Fig. 4 Temporal width of the probe pulse measured with the interferometric autocorrelator.



شکل ۵ تابع همبستگی برخوردی تپ های دمش و کاوش.

Fig. 5 Cross-correlation function of Pump and Prob pulses.

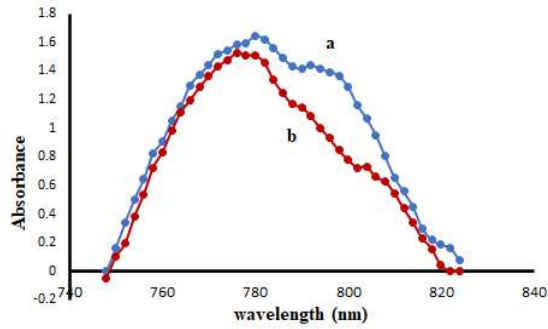
نمودار شکل (۶- الف و ب) شدت باریکه کاوش ورودی به سلول شامل آب بدون یون و خروجی از آن را در زمان حضور و عدم حضور باریکه دمش در طول موج مرکزی ۷۸۴ نانومتر نشان می دهد و با توجه به آنکه آشکار ساز تنها تغییرات باریکه کاوش را نشان می دهد، دو نمودار بر یکدیگر منطبق هستند. همانطور که در نمودارهای شکل (۶- ج و د) ملاحظه می شود، در هنگام عبور تپ از سلول شامل نمونه بدلیل پاشندگی پدیده چیرپ در تپ خروجی از نمونه اتفاق افتاده و قله بیناب باریکه کاوش در هر دو حالت با و بدون حضور باریکه دمش ۴ نانومتر جابه جایی داشته و به ۷۸۸ نانومتر منتقل شده است. همچنین شدت باریکه کاوش خروجی از سلول در حضور باریکه دمش افزایش یافته که نشان دهنده کاهش جذب نمونه است.



شکل ۶ شدت بهنجار شده باریکه لیزر کاوش ورودی و خروجی به نمونه در حضور و عدم حضور باریکه لیزر دمش. (الف) شدت باریکه ورودی به سلول بدون حضور باریکه دمش، (ب) شدت باریکه ورودی به سلول با حضور باریکه دمش، (ج) شدت باریکه خروجی از سلول بدون حضور باریکه دمش و (د) شدت باریکه خروجی از سلول با حضور باریکه دمش.

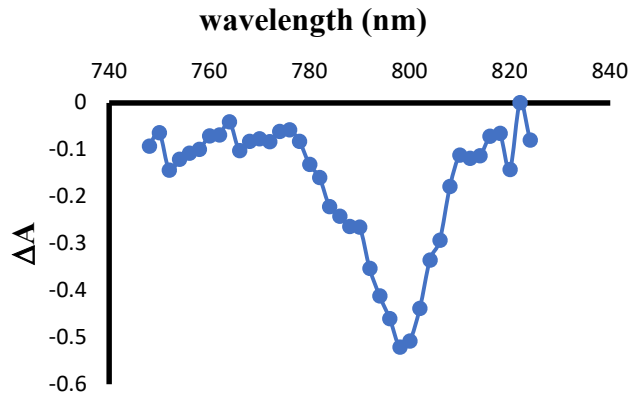
Fig. 6 Normalized intensity of the probe laser beam in the presence and absence of the pump laser beam. Intensity of the beam entering the cell (a) without the pump beam, and (b) with the pump beam. The transmitted Intensity of the cell (c) without the pump beam, and (d) with the pump beam.

ضریب جذب باریکه کاوش در بازه طول موجی ۷۴۰ تا ۸۲۰ نانومتر در زمان حضور و عدم حضور باریکه دمش در شکل (۷) و تغییرات بیناب جذب گذرای نمونه ۳۵۰ فمتوثانیه پس از تحریک در شکل (۸) ارائه شده است.



شکل ۷ بیناب جذب نمونه پس از تحریک با طول موج ۷۸۴ نانومتر (الف) بدون حضور باریکه دمش و (ب) با حضور باریکه دمش.

Fig. 7 Absorption spectrum of the sample after excitation at a wavelength of 784 nm (a) without the presence of the pump beam, and (b) with the presence of the pump beam.



شکل ۸ تغییرات ضریب جذب نمونه ۳۵۰ فمتوثانیه پس از تحریک با تپ دمش.

Fig. 8 Differential absorption coefficient of the sample at 350 femtoseconds after excitation with a pump pulse.

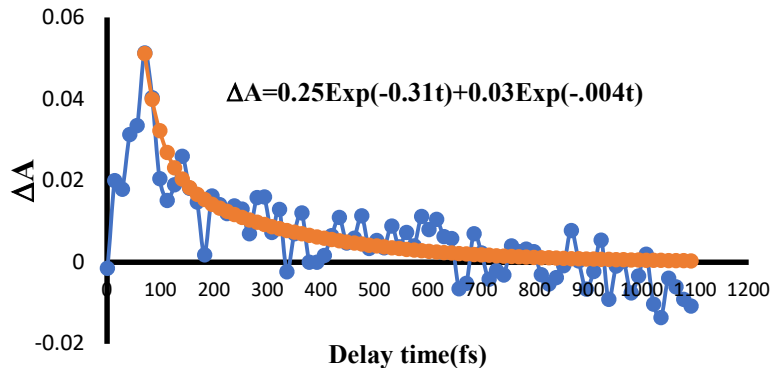
تغییرات بوجود آمده در جذب ناشی از اختلاف جمعیت ایجاد شده در اثر جذب فوتون‌های دمش می‌باشد. کسری از مولکول‌ها به دلیل حضور تپ نوری دمش از حالت زمینه به حالت برانگیخته تحریک شده و سبب کاهش جمعیت حالت زمینه می‌گردد. همانطور که در شکل (۷) و (۸) ملاحظه می‌شود، جذب در زمان حضور تپ نوری دمش کاهش یافته و یک سیگنال منفی در بیناب ΔA مشاهده می‌شود که مقدار آن در طول موج ۷۸۸ نانومتر به -0.26 رسیده و بنابراین کاهش جذب

منجر به سفیدشدن تراز زمینه در طول موج باریکه کاوش شده است. از طرف دیگر با توجه به آنکه در یک سامانه دو تراز ضرایب انیشتین برای جذب از تراز زمینه به برانگیخته با گسیل القایی از تراز برانگیخته به زمینه برابر است، بنابراین با جمعیت دار شدن تراز برانگیخته در زمان حضور تپ نوری دمش، گسیل القایی به حالت زمینه در هنگام عبور تپ نوری کاوش اتفاق می افتد. در حقیقت، در طی فرآیند فیزیکی گسیل القایی یک فوتون از تپ نوری کاوش گسیل فوتون دیگری از تراز برانگیخته به حالت زمینه را القا می کند. باید توجه داشت که شدت تپ کاوش به اندازه ای ضعیف است که این فرآیند تغییر قابل ملاحظه ای در جمعیت تراز برانگیخته ایجاد نمی کند، اما گسیل القایی سبب افزایش شدت دریافت شده توسط آشکارساز شده و بنابراین یک سیگنال منفی در بیناب ΔA در طول موج ۷۹۸ نانومتر مشاهده می شود که مقدار آن به $0.52-$ رسیده و نسبت به سفید شدن تراز زمینه ۱۰ نانومتر جابه جایی استوکس دارد که نشان دهنده اختلاف انرژی بین دو فوتون جذب و گسیل شده است. همچنین با توجه به کوچک بودن جابه جایی استوکس، باند ناشی از گسیل القایی در ۷۹۸ نانومتر با نوار ناشی از سفیدشدگی تراز زمینه در ۷۸۸ نانومتر هم پوش شده و در یکدیگر ادغام شده اند.

از آنجائیکه در محدوده طول موجی مورد بررسی هیچ سیگنال مثبتی در بیناب ΔA مشاهده نشده است، می توان نتیجه گرفت که تحت دمش نمونه جذب حالت برانگیخته یعنی گذار از حالت برانگیخته به حالت های برانگیخته بالاتر که سبب کاهش شدت باریکه کاوش خروجی از نمونه شود یا واکنشی که منجر به ایجاد حالت های گذرا یا طولانی مدت شوند، رخ نداده است.

همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده است، آب در طول موج های ۷۸۴ و ۳۹۲ نانومتر مربوط به تپ های کاوش و دمش شفاف است. با وجود آنکه انرژی تک تک فوتون های دمش و کاوش نمی تواند توسط نمونه جذب شود، اما هنگامی که از تپ های نوری فوق کوتاه (زیر ۱۰۰ فمتوثانیه) استفاده شود، به دلیل پذیرفتاری غیرخطی ممکن است در طی اندرکنش نور با ماده فرآیند جذب دو فوتونی همزمان (یک فوتون از تپ لیزر دمش و یک فوتون از تپ لیزر کاوش) رخ داده و بنابراین در بازه های زمانی بسیار سریع تغییراتی در بیناب جذب گذرای ماده بوجود آید. این تغییرات از حضور همزمان تپ های دمش و کاوش در نمونه بدست می آیند. بنابراین برای بدست آوردن بیناب کامل و داده های تحول زمانی نمونه مورد مطالعه باید تغییرات ΔA برای تأخیرهای زمانی مختلف بین باریکه های دمش و کاوش مورد بررسی قرار گیرد. تحول زمانی تغییرات ضریب جذب آب بدون یون در طول موج ۷۸۴ نانومتر باریکه کاوش در زمان های تأخیر صفر تا ۱/۱ پیکوثانیه به همراه تابع واهلشی نمایی دوتایی برازش شده به داده های تجربی در شکل (۹) ارائه شده است.

پس از گذشت ۷۰ فمتوثانیه از حضور باریکه دمش تغییرات جذب نسبت به عدم حضور دمش دارای یک بیشینه است که نشان‌دهنده وجود ترازمیانی با انرژی مجموع دو فوتون دمش و کاوش می‌باشد که سبب افزایش جذب نمونه شده است. طول عمر تراز میانی بوجود آمده، با استفاده از تابع نمایی دوتایی برازش شده به روند واهلشی بعد از قلّه جذب، حدود ۱۵۰ فمتوثانیه بدست می‌آید.



شکل ۹ تحول زمانی تغییر جذب بر حسب تأخیر زمانی بین دو تپ دمش و کاوش (الف) داده‌های تجربی و (ب) تابع نمایی دوتایی برازش شده.

Fig. 9 Temporal evolution of the absorption change as a function of the time delay between two pump and probe pulses. (a) Experimental data and (b) Fitted double exponential function.

۳. نتیجه گیری

بیناب‌نگاری جذب گذرا در بازه زمانی فمتوثانیه انرژی توانمند برای بررسی دینامیک پدیده‌های فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی فوق‌سریع است. با اندازه‌گیری تغییر جذب گذرای وابسته به زمان امکان مطالعه تحول زمانی ترازهای برانگیخته و طول عمر ترازهای میانی با طول عمر کوتاه فراهم می‌شود. در این مقاله اصول اولیه بیناب‌سنجی جذب گذرا بررسی و برای اولین بار چیدمان اندازه‌گیری بیناب جذب گذرای فوق‌سریع مبتنی بر روش دمش - کاوش با استفاده از طول موج اصلی و هماهنگ دوم لیزر فمتوثانیه تیتانیوم سفایر در محدوده انرژی ۱-۳ نانوزول پیاده‌سازی شده است و بدنبال آن بدون یونیزاسیون یا شکست مولکولی شناسایی تراز ناپایدار میانی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بررسی بیناب جذب گذرای آب بدون یون با وضوح زمانی فمتوثانیه در دو حالت تغییرات جذب گذرا در زمان تأخیر ثابت به ازای طول موج‌های مختلف کاوش در بازه ۷۴۰ تا ۸۲۰ نانومتر و همچنین طول موج کاوش ثابت در ازای تأخیرهای زمانی مختلف نشان می‌دهند که ۳۵۰ فمتوثانیه

پس از تحریک نمونه توسط تپ‌های هماهنگ دوم لیزر تیتانیوم سفایر در طول موج مرکزی ۳۷۴ نانومتر یک سیگنال منفی در بیناب تغییرات جذب باریکه کاوش در طول موج ۷۸۸ نانومتر بوجود آمده که نشان‌دهنده کاهش جذب و سفیدشدگی تراز زمینه است. همچنین با جمعیت‌دار شدن تراز برانگیخته در زمان حضور تپ دمش، گسیل القایی در طول موج ۷۹۸ نانومتر اتفاق افتاده که با ۱۰ نانومتر جابه‌جایی استوکس در سفیدشدگی تراز زمینه کمایش همپوش شده است. همچنین بررسی تحول زمانی تغییرات جذب گذرا در بازه زمانی صفر تا ۱/۱ پیکوثانیه تأخیر بین تپ‌های دمش و کاوش نشان می‌دهد که با وجود پایین بودن جذب تک فوتون در طول موج‌های ۷۸۸ نانومتر تپ کاوش و ۳۷۴ نانومتر تپ دمش توسط مولکول‌های آب بدون یون که نشان‌دهنده عدم وجود تراز پایدار است، ۷۰ فمتوثانیه پس از تحریک نمونه، در اثر فرآیند جذب دوفوتونی یک قله در بیناب جذب ایجاد می‌شود که نشان‌دهنده وجود یک تراز میانی است. با برازش روند واهلشی بعد از قله جذب توسط تابع نمایی دوتایی طول عمر این تراز میانی حدود ۱۵۰ فمتوثانیه بدست آمده است.

۴. تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی برای اجرای این تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] Krishnamoorthi, A., Khosh Abady, K., Dhankhar, D. and Rentzepis, P.M., "Ultrafast transient absorption spectra and kinetics of rod and cone visual pigments", *Molecules*, 28(15), 5829-5848, 2023. <https://doi.org/10.3390/molecules28155829>
- [2] Berera, R., van Grondelle, R. and Kennis, J.T., "Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems", *Photosynthesis research* 101, 105-118, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9454-y>
- [3] Wang, Q., Yun, L. and Yang, J., "Ultrafast molecular movies: Probing chemical dynamics with femtosecond electron and X-ray diffraction", *CCS Chemistry* 6(5), 1092-1109, 2024. <https://doi.org/10.31635/ccschem.023.202303425>
- [4] Li, N., Wang, Q. and Zhang, H.L., "2D Materials in Light: Excited-State Dynamics and Applications", *The Chemical Record* 20(5), 413-428, 2020. <https://doi.org/10.1002/tcr.201900050>
- [5] Karaman, C.O., Bykov, A.Y., Kiani, F., Tagliabue, G. and Zayats, A.V., "Ultrafast hot-carrier dynamics in ultrathin monocrystalline gold", *Nature Communications* 15(1), 703-711, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44769-3>

- [6] Cooper, J.K., Reyes-Lillo, S.E., Hess, L.H., Jiang, C.M., Neaton, J.B. and Sharp, I.D., "Physical origins of the transient absorption spectra and dynamics in thin-film semiconductors: the case of BiVO₄", *The Journal of Physical Chemistry C* 122(36),20642-20652, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06645>
- [7] Norrish, R.G.W. and Porter, G., "Chemical reactions produced by very high light intensities", *Nature* 164(4172), 658-658, 1949. <https://doi.org/10.1038/164658a0>
- [8] Zewail, A.H., "Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond", *The Journal of Physical Chemistry A* 104(24), 5660-5694, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp001460h>.
- [9] Yu, H.Z., Baskin, J.S. and Zewail, A.H., "Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase: II. Zinc tetraphenylporphyrin", *The Journal of Physical Chemistry A* 106(42), 9845-9854, 2002. <https://doi.org/10.1021/jp0203999>.
- [10] Baskin, J.S., Yu, H.Z. and Zewail, A.H., "Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase: I. Free base tetraphenylporphyrin", *The Journal of Physical Chemistry A* 106(42), 9837-9844, 2002. <https://doi.org/10.1021/jp020398g>
- [11] Bloembergen, N., "Nonlinear optics and spectroscopy", *Reviews of Modern Physics* 54, 685, 1982. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.685>
- [12] Schawlow, A.L., "Spectroscopy in a new light", *Reviews of Modern Physics* 54(3), 697, 1982. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.697>
- [13] Strickland, D. and Mourou, G., "Compression of amplified chirped optical pulses", *Optics communications* 55(6), 447-449, 1985. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(85\)90120-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(85)90120-8)
- [14] Yu, H.Z., Baskin, J.S., Steiger, B., Wan, C.Z., Anson, F.C. and Zewail, A.H., "Femtosecond dynamics of metalloporphyrins: electron transfer and energy redistribution", *Chemical physics letters* 293(1-2), 1-8, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00753-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00753-2)
- [15] Zhu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., "Using the femtosecond technique to study charge transfer dynamics", *Chin. J. Catal.*, 49, 5-7, 2023. [10.1016/S1872-2067\(23\)64436-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(23)64436-5)
- [16] Zhang, Q. and Luo, Y., "Probing the ultrafast dynamics in nanomaterial complex systems by femtosecond transient absorption spectroscopy", *High Power Laser Science and Engineering* 4, e22, 2016. <https://doi.org/10.1017/hpl.2016.23>
- [17] Elles, C.G., Shkrob, I.A., Crowell, R.A. and Bradforth, S.E., "Excited state dynamics of liquid water: Insight from the dissociation reaction following two-photon excitation", *The Journal of chemical physics* 126(16), 2007. [10.1063/1.2727468](https://doi.org/10.1063/1.2727468)
- [18] Steincl, T., Asbury, J.B., Zheng, J. and Fayer, M.D., "Watching hydrogen bonds break: A transient absorption study of water", *The Journal of Physical Chemistry A* 108(50), 10957-10964, 2004. <https://doi.org/10.1021/jp046711r>.
- [19] Savchenko, V., Liu, J.C., Odelius, M., Ignatova, N., Gel'mukhanov, F., Polyutov, S. and Kimberg, V., "Photodissociation of water induced by a long UV pulse and probed by high-energy-resolution x-ray-absorption spectroscopy", *Physical Review A* 104(3), 032816, 2021. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.032816>.
- [20] Saleh, B.E. and Teich, M.C., *Fundamentals of photonics*. John Wiley & sons, 2019.
- [21] Ha-Thi, M.H., Burdzinski, G., Pino, T. and Changuenet, P., "Transient Absorption Spectroscopy in Inorganic Systems", In *Springer Handbook of Inorganic Photochemistry*, pp. 107-130. Cham: Springer International Publishing, 2022. [10.1007/978-3-030-63713-2_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-63713-2_5)

- [22] Cerullo, G., Manzoni, C., Lüer, L. and Polli, D., "Time-resolved methods in biophysics. 4. Broadband pump—probe spectroscopy system with sub-20 fs temporal resolution for the study of energy transfer processes in photosynthesis", *Photochemical & Photobiological Sciences* 6, 135-144, 2007. <https://doi.org/10.1039/B606949E>
- [23] Othonos, A., "Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors", *Journal of applied physics* 83(4), 1789-1830, 1998. <https://doi.org/10.1063/1.367411>
- [24] Pasanen, H.P., Khan, R., Odotola, J.A. and Tkachenko, N.V., "Transient Absorption Spectroscopy of Films: Impact of Refractive Index", *The Journal of Physical Chemistry C* 128(15), 6167-6179, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00981>
- [25] Knowles, K.E., Koch, M.D. and Shelton, J.L., "Three applications of ultrafast transient absorption spectroscopy of semiconductor thin films: spectroelectrochemistry, microscopy, and identification of thermal contributions", *Journal of Materials Chemistry C* 6(44), 11853-11867, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8TC02977F>
- [26] Hajiesmaeilbaigi, F. and Azima, A., "Ultrashort-pulse generation by self-mode-locked Ti: sapphire lasers without apertures and with low pumping powers", *Canadian journal of physics* 76(6), 495-499, 1998. <https://doi.org/10.1139/p98-024>
- [27] Hajiesmaeilbaigi, F., Bostandoost, E.S., Motamedi, A.S. and Razzaghi, H., "Amplification of Ti: sapphire femtosecond laser pulses by Z-scheme Regenerative Amplifier", *Journal of Nuclear Science, Engineering and Technology (JONSAT)* 44(1), 144-150, 2023. <https://doi.org/10.24200/nst.2023.1327>

Article in Press