

飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪

贾梦辉^{1,2}, 崔童², 陈缙泉²

(华东师范大学, 1.公共创新服务平台物质表征中心; 2.精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241)

摘要: 手性传递是生命体系中一种普遍现象, 几乎所有的生命系统都依赖于分子、超分子和聚合物层面的手性结构。圆偏振发射光谱可以提供有关电子激发态的手性信息, 揭示手性产生和传递机制。然而, 多发射物种发射光谱的重叠给手性的研究带来了很大的阻碍。因此, 亟需开发一种时间分辨圆偏振发射光谱仪, 用于直接表征分子、超分子和聚合物等从飞秒超快过程, 到微秒过程的时间分辨圆偏振发光动力学, 这一测量系统将成为揭示分子体系中手性产生、传递、放大机制的有力工具和高效手段。

关键词: 时间分辨; 圆偏振发射; 光谱仪; 手性

中图分类号: O433.1

文献标识码: A

Femtosecond-microsecond time-resolved circularly polarized luminescence spectrometer

Jia Menghui^{1,2}, Cui Tong², Chen Jinquan²

(1. Materials Characterization Center of Multifunctional Platform for Innovation, 2. State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: Chiral transfer is a common phenomenon in life systems, with almost all life systems relying on chiral structures at the molecular, supramolecular, and polymer levels. Circularly polarized emission spectroscopy can provide chiral information about the excited state of electrons, revealing the mechanisms of chiral generation and transmission. However, the overlap of emission spectra from multiple emitting species has greatly hindered the study of chirality. Therefore, there is an urgent need to develop a time-resolved circularly polarized emission spectroscopy instrument for directly characterizing the time-resolved circularly polarized luminescence dynamics of molecules, supramolecular, and polymers from femtosecond ultrafast to microsecond processes. This measurement system will become a powerful tool and efficient means to reveal the mechanisms of chiral generation, transmission, and amplification in molecular systems.

Keywords: time-resolved; circularly polarized emission; spectrometer; chirality

1 引言

手性传递现象是分子和超分子体系中普遍存在的现象,从小到原子大到星系都可以观察到手性的存在^[1]。例如,在分子层面上,存在左旋和右旋的对映异构体,这些对映异构体在化学和生物领域有着广泛的应用;在生物大分子以及超分子层面上,存在诸如 DNA 的双螺旋结构以及蛋白质的 α -螺旋等二级结构,这些结构是生命体系的基础。因此,手性传递现象引起了研究者广泛的关注^[2-5]。

圆偏振发射 (circularly polarized luminescence, CPL) 是一项基于偏振敏感荧光光谱技术的创新研究,由 Oosterhoff 等人在 1967 年首次引入^[6]。此技术能够直观地揭示手性发光体系中的激发态信息,为我们深入理解手性的产生和传递机制提供了强有力的工具。此后,圆偏振发光在诸如手性镧系复合物、有机 π 共轭分子、聚合物等领域中得到了广泛的研究和报道。圆偏振发射光谱不仅为我们提供了直观的手性发光体系的激发态信息,而且能够反映体系中手性的产生和传递机制^[7]。它在多个领域展现出了广阔的应用前景,包括通讯^[8]、信息存储^[9]、生物检测^[10]、三维显示^[11]、生物成像^[12]等。1972 年,Steinberg 和 Gafni 将相敏放大器和荧光相位调制器结合模块应用于检测系统,使系统的分辨率达到测量一般荧光样品的要求^[13]。在 1982 年,Dekkers 在探测端采用了微分光子计数 (differential photon counter, DPC) 技术,对左旋和右旋圆偏振荧光进行计数和分辨,这使得整个系统能够实现弱荧光样品的测量需求^[14]。这一技术的引入,极大地推动了圆偏振发射光谱的应用,为其在多个领域的研究和应用提供了重要的技术支持。

尽管圆偏振发射光谱可以有效地反映手性传递过程中的大量信息,然而,当稳态的圆偏振发射光谱应用于包含多个发光物种的体系中时,不同荧光发射物种的荧光光谱重叠给研究工作带来了极大的挑战^[15]。这种光谱重叠现象极大地限制了我们对多物种体系中圆偏振发光动力学过程的理解和研究。因此,为了深入探索不同物种的圆偏振发光动力学变化,时间分辨圆偏振发射光谱技术变得至关重要。1992 年,Gafni 的小组在探测端采用了门控光子计数技术,使系统获得了毫秒级的时间分辨率^[16]。此技术为研究不同物种的圆偏振发光动力学提供了有力的工具。此后,他们进一步利用时间相关单光子计数 (TCSPC) 技术,将这一时间分辨率提升至纳秒量级^[17]。为了满足对分子、超分子和聚合物等从飞秒超快过程到微秒过程的时间分辨圆偏振发光动力学直接表征的需求,开发一套飞秒-微秒时间分辨圆偏

振发射光谱仪具有极其重要的意义。这套仪器将为研究人员提供关于手性产生、传递和响应的超快物理机制的深入理解，有助于推动在手性光学和光物理领域的发展。

2 光谱仪技术方案

飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪系统可根据探测时间窗口和时间分辨率分为两种模式：飞秒时间分辨模式和微秒时间分辨模式。两者的系统示意图如图 1 所示。在飞秒时间分辨模式下，系统采用泵浦探测方式，通过光学延时线提供时间分辨率，并使用频率上转换技术进行探测。通过对上转换信号的测量，可以获得发射光的信息。而在微秒时间分辨模式下，系统的探测方式则采用发射光直接探测。飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪系统的泵浦光路是共用的，包括飞秒激光器、光参量放大器、泵浦装置和偏振选择装置。

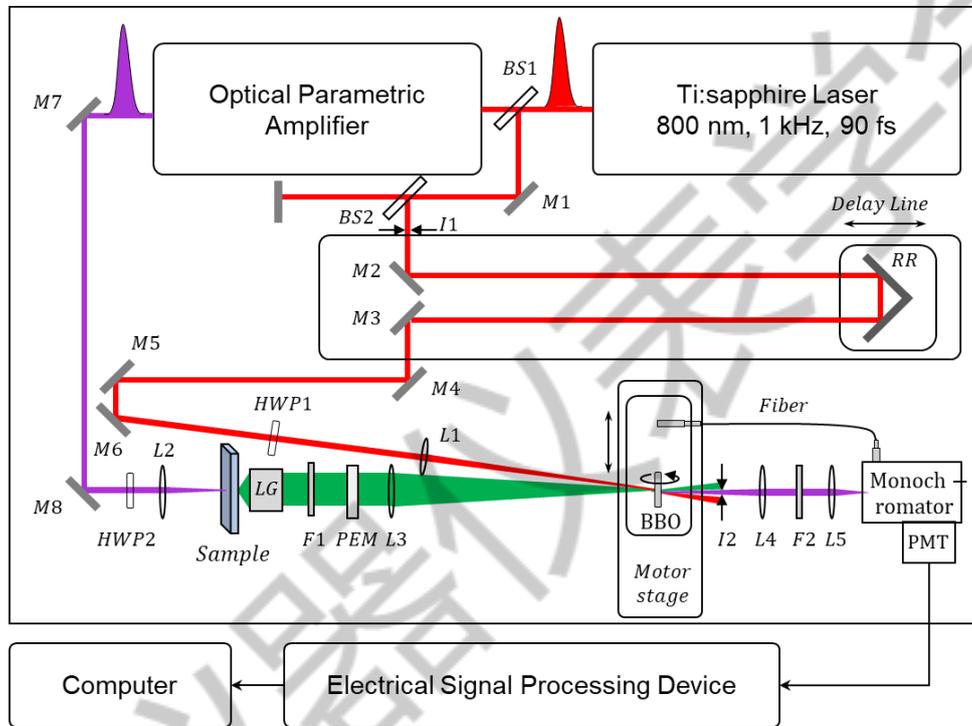


图 1 飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪示意图，RR-中空回射器，M-反射镜，L-透镜，BS-分束镜，HWP-半波片，F-滤光片，I-光阑，LG-透镜组，PEM-光弹性调制器

2.1 光路设计

1) 泵浦光路设计

飞秒时间分辨模式和微秒时间分辨模式采用了完全相同的光源。基频光由钛蓝宝石飞秒激光器 (Astrella, 800 nm, 100 fs, 7 mJ, 1 kHz, Coherent Inc.) 产生，经过分束片后 (~1.8 W) 进入光参量放大器 (OPerA Solo, Coherent Inc)。光参量放大器通过一系列非线性效应来产生我们所需波长的泵浦光，随后，使用半波片将泵浦光的偏振方向调整为竖直偏振。泵

浦光经过透镜聚焦在样品上。这个透镜放置在一个一维调整架上，可以前后移动来调整穿过样品的泵浦光光斑大小。样品被放置在厚度为 1 mm 的比色皿中，比色皿内部配有微型磁力搅拌子。在测试过程中，磁力搅拌子可以进行搅动，避免了样品因连续照射而变质的情况。

为了尽可能多地收集发射光，光路中特别采用了一个透镜组。这个透镜组将发射光会聚成平行光，随后，平行光经过一个长通滤光片。长通滤光片可以滤去发射光中的激发光。经过滤光片后，发射光被送至光弹性调制器。在光弹性调制器的作用下，发射光中的圆偏振光被转换成竖直偏振的线偏光。这样的光路设计不仅提高了泵浦光的利用率，还最大限度地提高了对发射光的收集效率。同时，通过灵活调整透镜的位置，实验人员可以方便地进行不同样品的测试。

2) 飞秒时间分辨模式探测装置

飞秒时间分辨圆偏振发射的探测采用的是泵浦-探测技术。在这一模式下，钛蓝宝石飞秒激光器经过两次分束片后的基频光（小于 100 mW）经过光学延时线后作为门脉冲探测光，并通过半波片将其偏振方向调整为竖直偏振。上述发射光和探测光分别经过透镜后聚焦在非线性晶体 BBO 晶体上。发射光中的竖直偏振分量和探测光通过 I 型相位匹配在 BBO 晶体上实现和频。通过改变探测光的光程，可以实现探测光门脉冲与不同时刻荧光的和频，即通过扫描门脉冲的延时来获得发射光的动力学曲线。频率上转换信号经过狭缝（或光阑）后，由一对紫外熔石英的凸透镜来收集。在凸透镜对中放置有滤光片，用于消除上转换信号中的残余探测光和发射光。随后，上转换信号经过单色仪（Omni- λ 500, Zolix）处理后，进入光电倍增管（PMT, R7154, Hamamatsu）转换为电信号并进行放大。

3) 微秒时间分辨模式探测装置

微秒时间分辨圆偏振发射模式下，光路中不需要飞秒时间分辨模式中的探测光。在飞秒时间分辨模式中，非线性晶体 BBO 在和频时会选择发射光中的竖直偏振分量进行和频，在微秒时间分辨模式中，在光弹性调制器之后加入一个偏振片或者格兰棱镜，从而筛选出竖直偏振的光。竖直偏振的发射光随后耦合到光纤中，经光纤进入单色仪（Omni- λ 500, Zolix）进行单色处理，最终进入光电倍增管（PMT, R7154, Hamamatsu）。飞秒时间分辨模式中的和频晶体 BBO 和微秒时间分辨模式中的光纤耦合头固定在垂直于光路的位移台上，通过电动位移台的移动进行模式切换，装置示意图如图 1 所示。

2.2 电信号处理

在飞秒时间分辨模式中，光信号在 PMT 中放大后进入一个快速门积分器（BOXCAR SR250, Stanford Instrument）进行积分，积分的信号经过一个 16 位模数转换器（BNC2120,

National Instruments) 进入计算机系统。在微秒时间分辨模式中，光信号在 PMT 中放大后进入示波器 (WaveSufur 44MXs-8, LeCroy) 进行数据采集并由示波器送入计算机系统进行处理和存储。

系统的同步信号如图 2 所示，光弹性调制器的固有频率为 42.1 kHz，参考输出信号采用 2f 模式，即输出信号为 84.2 kHz 的脉冲信号，经信号处理器降频为 990 Hz 后作为飞秒激光器外触发信号。激光器的同步信号同样是 990 Hz 的脉冲信号，该同步信号用于触发 BOXCAR、BNC2120 和 WaveSufur。信号处理器产生的 990 Hz 的脉冲信号经过第二个信号处理器后成为 495 Hz 的方波信号，该信号作为鉴别电平，用于鉴别发射光的左旋圆偏振和右旋圆偏振特性。

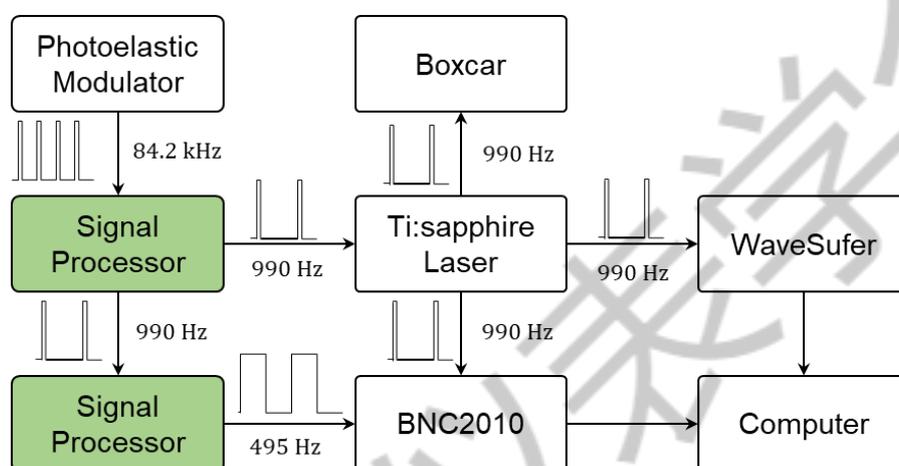


图 2 飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪同步信号示意图

2.3 测量软件设计

测量软件分五个板块，如图 3 所示，左上板块是 2D-Map 图，左下板块是某一时刻光谱图，右上板块是某一波长的动力学曲线图，右下板块是测量参数设置区域，右侧边栏是功能区。光谱图横轴表示波长，纵轴表示强度，显示的是动力学曲线中光标线选中的时刻的光谱，测量过程中动力学图中光标线不可用，显示的是当前延时时刻的光谱图；而动力学图中横轴表示延时时间，纵轴表示强度，显示的是光谱图中光标线所选波长的动力学曲线。2D-Map 图横轴表示波长，与光谱图波长一致，纵轴表示时间，与动力学曲线中时间一致，颜色表示信号强度。

测量参数设置区分两块，左侧选项卡包括测量条件以及各个仪器的参数设置；右侧选项卡是飞秒模式中测量数据点延时设置，包括单一步长、分段测量、导入文件、自动步长。由于探测器是 PMT，不能直接呈现全光谱，2D-Map 图是通过不同波长下扫描拼起来的。右侧栏是功能区，上部三个灯是仪器通讯状态显示；中间是测量随笔记录；下部是六个功能按

钮。第一个 LR Invert 用于偏振状态转换；第二个用于飞秒和微秒模式切换；第三个 FL View 用于调试时候直接观察发射光强度；第四个 g View 用于调试时候直接观察 g 因子强度；第五个 EXIT 用于退出程序；第六个 Start 用于开始测量和终止测量。

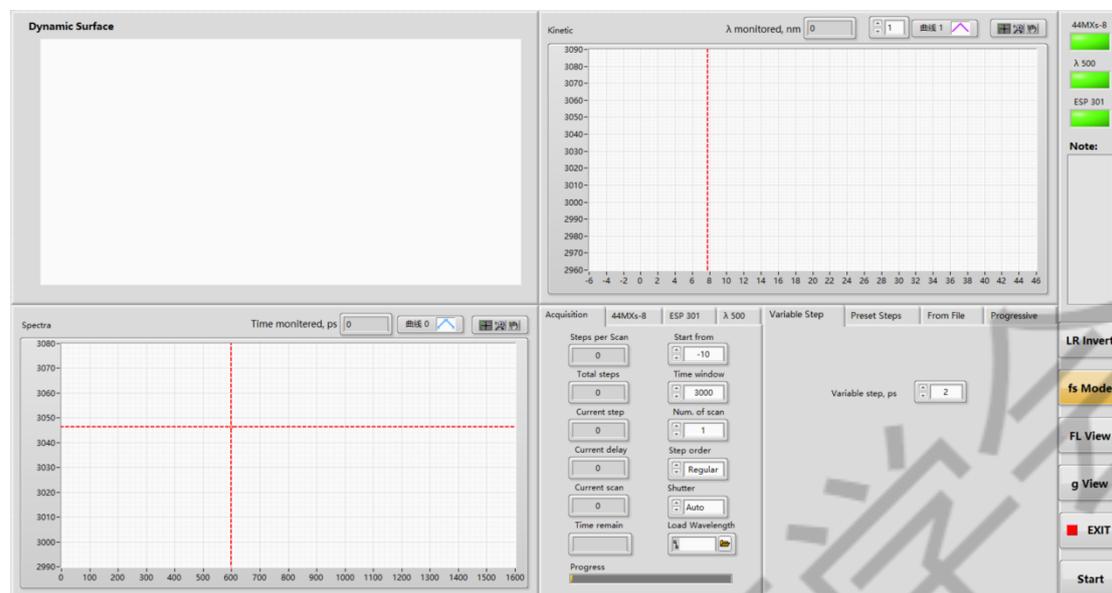


图 3 测量软件各板块展示

3 系统搭建与测试

飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪系统如图 4 所示，下面将从偏振特性检测和两种模式下的圆偏振发射动力学进行测试。



图 4 飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪装置图

3.1 光学元件圆偏振特性检测

在样品和检偏器之间有透镜组和光弹性调制器，这也是影响圆偏振探测的主要光学元件。

图 5 是线偏光经过光弹性调制器后的偏振特性，在光弹性调制器后面放置格兰棱镜，旋转格兰棱镜的角度，测量格兰棱镜后面的光强，结果表明光弹性调制器能很好地实现线偏光到圆偏光的转化。图 6 是圆偏振光聚焦在空白样品上再经过透镜组收集后的偏振特性，在测试时，由透镜将圆偏振光会聚在样品上（溶剂），经过样品后由透镜组会聚成平行光束，在光路中依次放置格兰棱镜和功率计，旋转格兰棱镜的角度，测量格兰棱镜后面的光强， P_{min}/P_{max} 值基本上都在 85% 以上，这说明系统的偏振选择比较可靠。

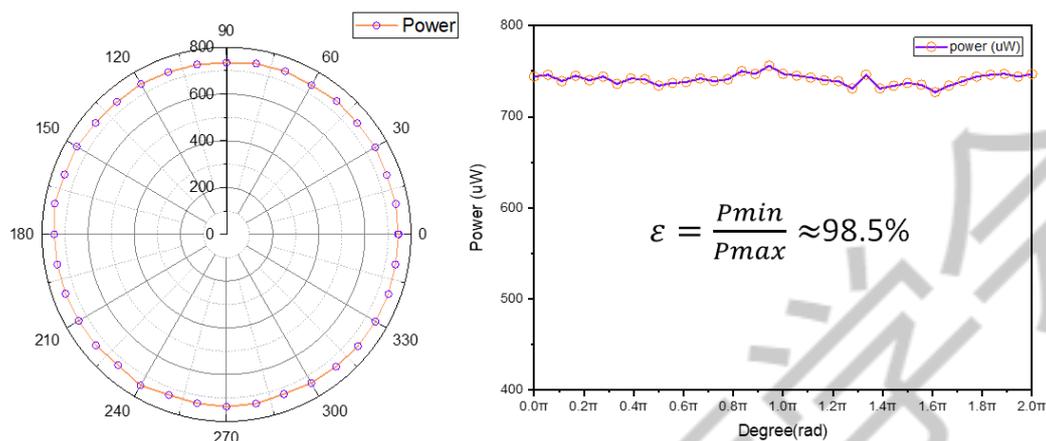
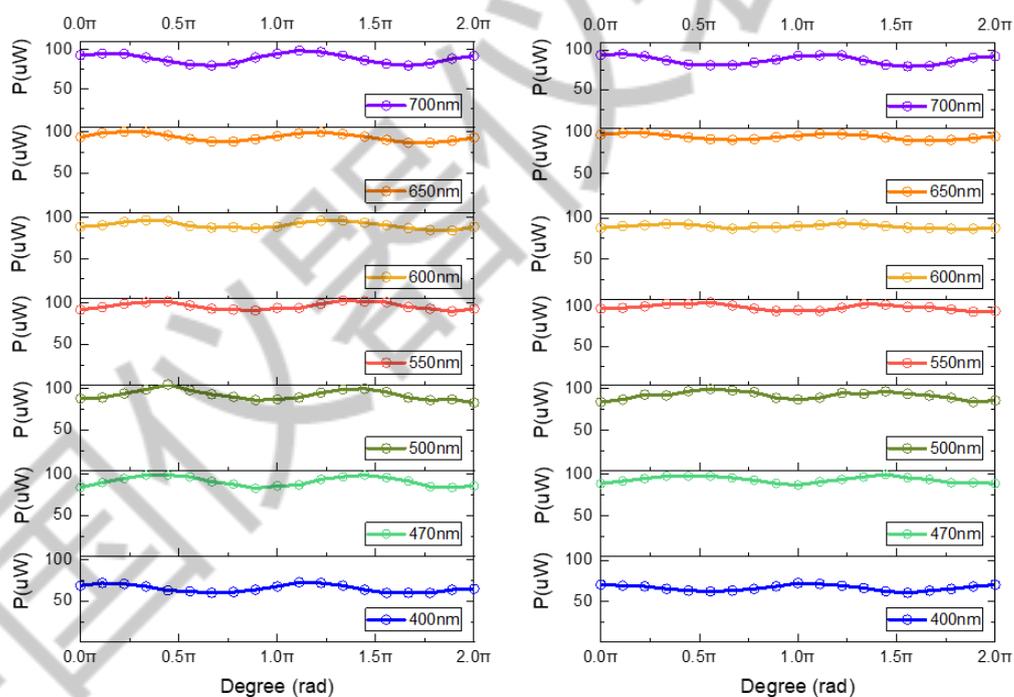


图 5 线偏光经过光弹性调制器后的偏振特性

Left circularly polarized

Right circularly polarized



λ, nm	400	470	500	550	600	650	700
ϵ	82.8%	84.5%	84.6%	89.0%	88.7%	87.2%	82.6%

λ, nm	400	470	500	550	600	650	700
ϵ	86.9%	89.9%	88.1%	91.5%	94.0%	91.3%	84.2%

图 6 圆偏振光经过透镜组后的偏振特性

3.2 微秒时间分辨圆偏振发射测试

在验证系统圆偏振特性可靠之后，先从微秒时间分辨圆偏振发射光谱开始测试，选取了环番分子的三种构型进行测试，分别测试了三种分子左旋和右旋圆偏振发射光谱衰减曲线，并计算得到 g 因子，测试结果如图 7 所示。随后测试了多个波长的圆偏振动力学曲线，并得到了 2D-Map，测试结果如图 8 所示。这些测试结果很好说明了微秒时间分辨圆偏振发射的测试是可行、可靠的。

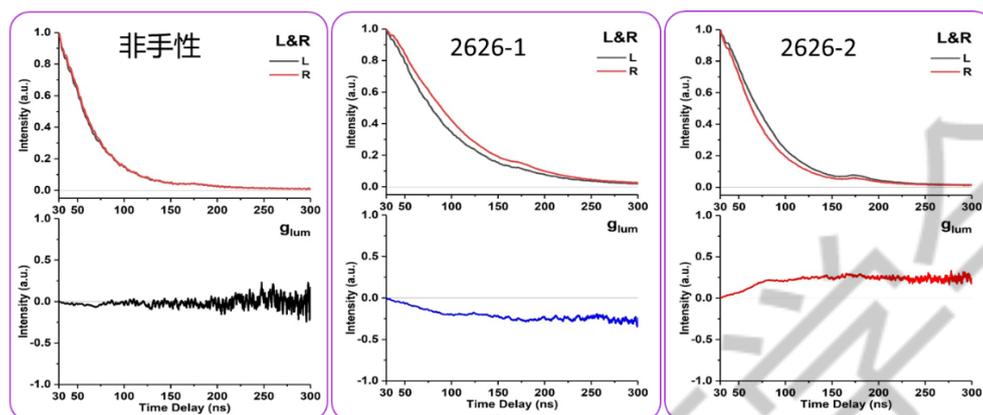


图 7 环番分子三种构型的圆偏振动力学曲线及 g 因子演化

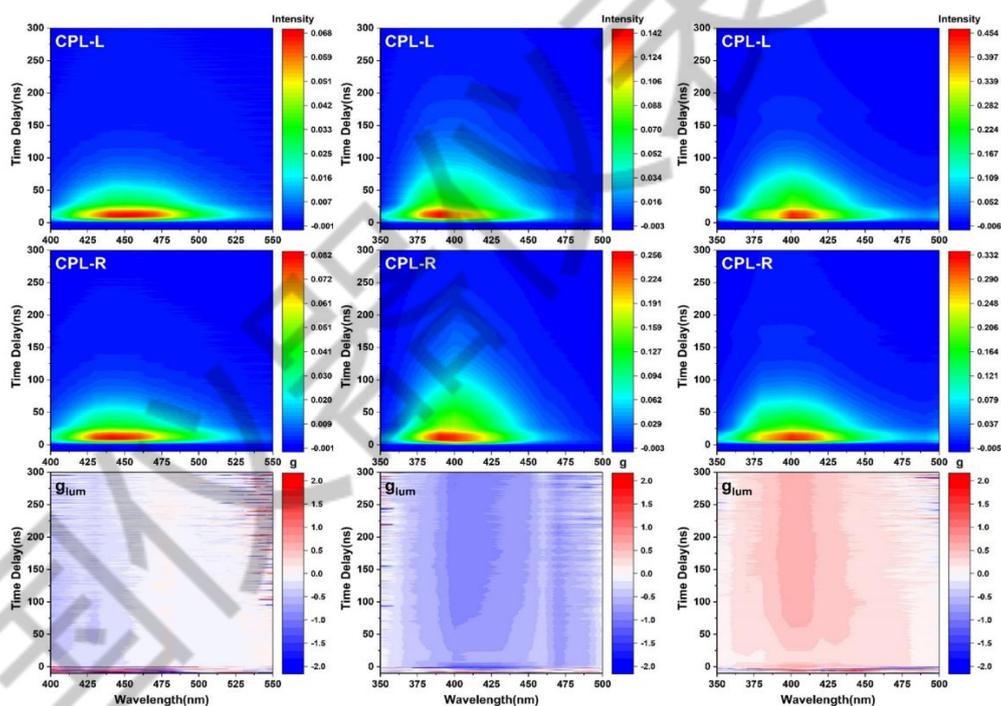


图 8 环番分子三种构型的圆偏振动力学及 g 因子演化的 2D-Map

3.3 飞秒时间分辨圆偏振发射测试

随后，选取了有机分子 THT 及分析物 G4 为样品，对飞秒时间分辨圆偏振发射动力学进行了测试，测试结果如图 9 所示。THT 在未加分析物时，左旋圆偏振发射动力学与右旋

圆偏振动力学基本重合， g 因子的演化也在零上下抖动，而在加入 G4 后，其左旋圆偏振发射动力学与右旋圆偏振动力学有一定的差异，在 200 ps 范围内 g 因子随时间演化呈现一个负值。这说明了飞秒时间分辨圆偏振发射的测试是可行。

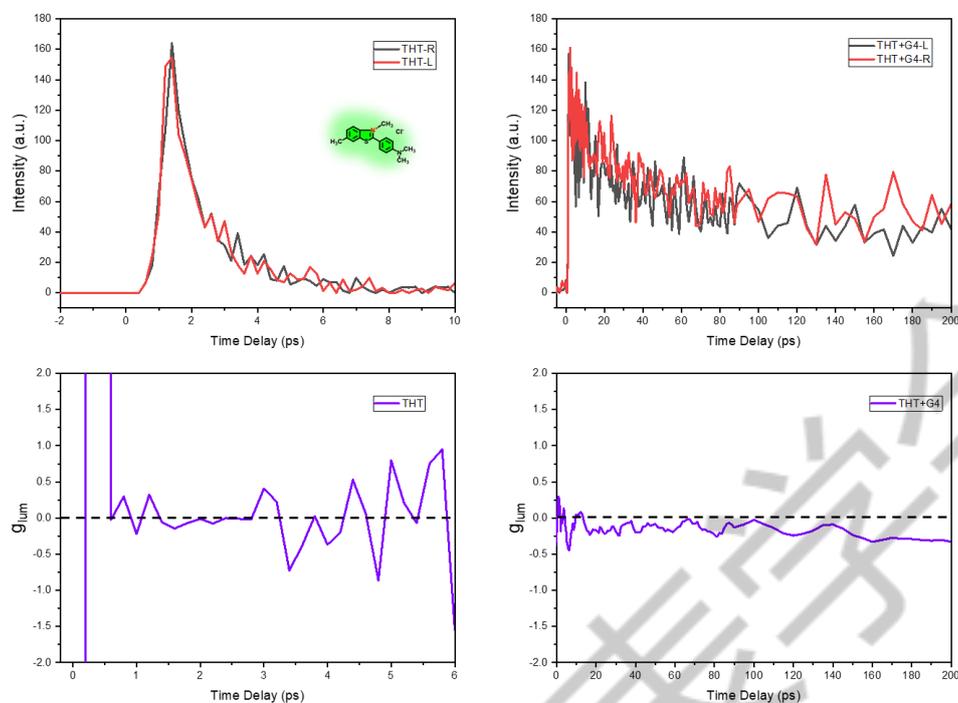


图 9 有机分子 THT 及加分析物后的飞秒圆偏振动力学曲线及 g 因子演化

4 结语

随着科技强国、教育强国战略的持续推进，以及国际形势的百年未有之大变局，高精尖科研设备经常面临着限制进口等“卡脖子”问题。长期以来，许多关键技术受制于人，这使得我国在自主研发高水平科研仪器设备方面亟待突破。自主研发高水平科研仪器设备，有助于打破这种局面，提升国内科技自主创新能力，为前沿探索提供重要技术支撑和助力。

飞秒-微秒时间分辨圆偏振发射光谱仪作为光谱测量领域内的高精尖设备，该设备将成为研究分子和超分子模型体系中手性产生、传递的动力学过程的重要工具，有望揭示其内在物理机制，从而解开手性未解之谜，其成功研发不仅为手性研究提供了一个前所未有的实验工具，更代表着我国在光学测量技术领域的一次重要进步。这不仅提升了国内科技自主创新能力，更为我国在光学测量技术领域的发展注入了强大的技术支持和助力。因此，我们应该高度重视高水平科研仪器设备的自主研发工作，加大研发力度，以推动我国科技事业的持续蓬勃发展。

参考文献:

- [1]Hegstrom R.A., Kondepudi D.K., The Handedness of the Universe, *Sci. Am.*[J], 1990, 262, 108-115.
- [2]Mateos-Timoneda M.A., Crego-Calama M., Reinhoudt D.N., Supramolecular chirality of self-assembled systems in solution, *Cheminform*[J], 2004, 33, 363-372.
- [3]Duan P., Cao H., Zhang L., et al., Gelation induced supramolecular chirality: chirality transfer, amplification and application, *Soft Matter*[J], 2014, 10, 5428-5448.
- [4]Liu M., Zhang L., Wang T., Supramolecular Chirality in Self-Assembled Systems, *Chem. Rev.*[J], 2015, 115, 7304-7397.
- [5]GuanghuiOuyang, MinghuaLiu, Self-assembly of chiral supra-amphiphiles, *Materials Chemistry Frontiers*[J], 2020, 4, 155-167.
- [6]Emeis C.A., Oosterhoff L.J., Emission of circularly-polarised radiation by optically-active compounds, *Chem. Phys. Lett.*[J], 1967, 1, 129-132.
- [7] Carr R., Evans N.H., Parker D., Lanthanide complexes as chiral probes exploiting circularly polarized luminescence, *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41, 7673-7686.
- [8]Farshchi R., Ramsteiner M., Herfort J., et al., Optical communication of spin information between light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*[J], 2011, 98.
- [9]Yang Y., da Costa R.C., Fuchter M.J., et al., Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor, *Nature Photonics*[J], 2013, 7, 634-638.
- [10]Hassey R., Swain E.J., Hammer N.I., et al., Probing the chiroptical response of a single molecule, *Science*[J], 2006, 314, 1437-1439.
- [11]Yang Y., Costa R.C.D., Smilgies D.M., et al., Induction of Circularly Polarized Electroluminescence from an Achiral Light-Emitting Polymer via a Chiral Small-Molecule Dopant, *Adv. Mater.*[J], 2013, 25, 2624-2628.
- [12]Han J., Guo S., Lu H., et al., Recent Progress on Circularly Polarized Luminescent Materials for Organic Optoelectronic Devices, *Advanced Optical Materials*[J], 2018, 6, 1800538.
- [13]Steinberg I.Z., Gafni A., Sensitive Instrument for the Study of Circular Polarization of Luminescence, *Rev. Sci. Instrum.*[J], 2003, 43, 409-413.
- [14]Schippers P.H., van den Buekel A., Dekkers H.P.J.M., An accurate digital instrument for the measurement of circular polarisation of luminescence, *J. Phys. E, Sci. Instrum. (UK)*[J], 1982,

15, 945-945.

[15] Longhi G., Castiglioni E., Koshoubu J., et al., Circularly Polarized Luminescence: A Review of Experimental and Theoretical Aspects, *Chirality*[J], 2016, 28, 696-707.

[16] Schauerte J.A., Steel D.G., Gafni A., Time-resolved circularly polarized protein phosphorescence, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 1992, 89, 10154-10158.

[17] Schauerte J.A., Schlyer B.D., Steel D.G., et al., Nanosecond time-resolved circular polarization of fluorescence: Study of NADH bound to horse liver alcohol dehydrogenase, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 1995, 92, 569-573.

中国知网数据库