



利用飞秒受激拉曼光谱技术研究Pyranine分子激发态质子传递过程

王子钰 魏景乐 徐文琪 姜甲明 黄逸凡 刘伟民

Excited state proton transfer processes of pyranine studied by femtosecond stimulated Raman spectroscopy

Wang Zi-Yu Wei Jing-Le Xu Wen-Qi Jiang Jia-Ming Huang Yi-Fan Liu Wei-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 198201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200230

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200230>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ge掺杂GaN晶体双光子诱导超快载流子动力学的飞秒瞬态吸收光谱研究

Study on two-photon induced ultrafast carrier dynamics in Ge-doped GaN by transient absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(16): 168701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200397>

飞秒时间分辨质谱和光电子影像对分子激发态动力学的研究

Excited state dynamics of molecules studied with femtosecond time-resolved mass spectrometry and photoelectron imaging

物理学报. 2018, 67(22): 227802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181334>

凝聚相材料分子解离动力学的飞秒瞬态光栅光谱研究

Photodissociation dynamics of organic molecules in condensed phase by femtosecond transient grating spectroscopy

物理学报. 2017, 66(3): 033301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.033301>

2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电子影像研究

Intersystem crossing of 2-Methylpyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging

物理学报. 2020, 69(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092>

单氯化铯分子低激发态的光谱及跃迁特性

Spectrum and transition characteristics of low excited state of strontium chloride molecule

物理学报. 2019, 68(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181770>

铯原子激发态双色偏振光谱

Investigation of the two-color polarization spectroscopy between the excited states based on cesium atoms

物理学报. 2019, 68(11): 113201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181872>

利用飞秒受激拉曼光谱技术研究 Pyranine 分子激发态质子传递过程*

王子钰# 魏景乐# 徐文琪 姜甲明 黄逸凡 刘伟民†

(上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

(2020年2月18日收到; 2020年5月12日收到修改稿)

本文利用共振增强的飞秒受激拉曼光谱技术结合瞬态吸收光谱技术研究了光致产酸剂 Pyranine 发色团分子在水溶液中与醋酸根离子之间的光致激发态质子传递过程. 实验中观测到了 Pyranine 发色团在 $400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内去质子化状态下的激发态拉曼振动光谱. 同时在 920 cm^{-1} 处也观测到了质子化醋酸根离子中激发态碳-碳单键伸缩拉曼振动信号. 通过对激发态质子传递中给体和受体的动力学的分析得到了在该条件下的激发态质子传递的速率.

关键词: 飞秒受激拉曼光谱, 瞬态吸收光谱, 激发态质子传递, 光致产酸剂**PACS:** 82.53.Uv, 74.25.nd, 78.47.da**DOI:** 10.7498/aps.69.20200230

1 引言

激发态质子传递过程 (excited state proton transfer, ESPT) 是在光合作用体系中的光系统、细菌视紫红质、DNA 以及绿色荧光蛋白等生物系统中非常重要的化学过程之一^[1-5]. 近年来越来越多的基于 ESPT 的新型发色团分子在荧光探针、白光发光材料以及有机光电子材料等方面都有着广泛的应用^[6-9]. 鉴于其在化学和生物过程中所表现出的独特的光物理性质和巨大的应用潜力, ESPT 系统的实验和理论研究越来越受到人们的关注, 并一直是科研人员的活跃课题.

ESPT 通常发生在几十飞秒至百皮秒的超快时间尺度上. 因此飞秒时间分辨光谱成为研究质子传递的超快动力学信息的重要手段^[5,6,10-12]. 利用瞬态吸收光谱技术和时间分辨荧光光谱技术, 人们

已经研究了 ESPT 相关的电子激发态动力学过程, 得到了包括激发态质子传递速率、荧光寿命等重要的动力学信息. 然而, 上述的光谱技术只能给出激发态电子态上的信息, 想要进一步了解 ESPT 过程中发色团分子结构的变化以及其氢键的激发态结构动力学, 必须借助时间分辨振动光谱技术. 飞秒受激拉曼光谱技术 (femtosecond stimulated Raman spectroscopy, FRS) 作为一种新颖的时间分辨振动光谱技术, 是在飞秒、皮秒时域研究分子激发态结构动力学的有效手段之一^[4,5,13-16]. FRS 是一种能够同时满足高时间分辨 ($\sim 120\text{ fs}$)、高光谱分辨 (15 cm^{-1}) 以及宽光谱探测范围 ($100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) 的超快时间分辨振动光谱技术. 作为一种新颖的时间分辨振动光谱 FRS 可以帮助人们更深层地揭示 ESPT 过程中发色团分子的激发态结构动力学.

在 EPST 相关的发色团分子结构动力学研究方面, Fang 研究组^[17-24] 利用 FRS 光谱技术研

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774233) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: liuwm@shanghaitech.edu.cn

究了一种光致产酸剂 Pyranine(HPTS) 分子在水中 ESPT 的激发态结构动力学. 实验观察到了作为质子给体的 HPTS 分子质子化以及去质子化的激发态拉曼特征峰, 质子化向去质子化状态的转变反映出 HPTS 分子向水分子的 ESPT 过程, 实验结果显示该 ESPT 的速率约为 3 ps^[21]. 在该实验中选用的水分子作 ESPT 过程的质子受体, 通常表现出较弱的夺取质子的能力. 基于前人的研究结果, 本文利用新颖的共振增强飞秒受激拉曼光谱技术, 研究了在光激发下 HPTS 水溶液中加入醋酸钠后的超快动力学过程. 实验中醋酸根离子取代水分子作为质子受体以此来研究 HPTS 分子与醋酸根之间的 ESPT 过程, 其中的醋酸根表现出强于水分子的夺取质子的能力. 不仅清晰地看到了 ESPT 过程中 HPTS 去质子化激发态拉曼信号, 而且也清晰地观测到了作为质子受体的醋酸根的激发态拉曼特征峰, 通过分析得到了在该条件下 ESPT 的寿命. 该实验所涉及的酸碱中和反应以及质子转移是化学反应中的基础过程, 清晰地理解这些化学过程可以帮助人们进一步认识酶催化和膜蛋白质泵等一系列生物化学过程的反应机理.

2 研究方法

2.1 样品

实验使用的基本样品为 8-羟基苊-1, 3, 6-三磺酸三钠盐 (pyranine, HPTS). 样品 1 为 HPTS (0.5 mM) 与醋酸钠 (NaAC, 4M) 在超纯水中混合, 测定该样品 pH 值为 10, 记为 HPTS(NaAC). 样品 2 为 HPTS(0.5 mM) 与 NaOH 在超纯水中混合, 配制成 pH 值为 12 的溶液, 记为 HPTS(pH=12). 样品 3 为 HPTS(0.5 mM) 与 HCl 在超纯水中混合, 配制成 pH 值为 4.5 的溶液, 记为 HPTS(pH=4.5).

2.2 瞬态吸收光谱

瞬态吸收光谱数据由瞬态吸收光谱仪采集 (Helios-EOS fire, ultrafast system). 飞秒激光光源使用的是中心波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz、脉冲宽度为 38 fs、单脉冲输出能量为 7 mJ 的超快钛宝石飞秒激光器 (Astrella, Coherent Inc.). 从飞秒激光器输出的激光经过分束片, 将一部分光 (约 2 mJ) 输入至光参量放大器 (OPerA

Solo, Coherent Inc.) 中, 产生波长为 400 nm 的激光输入至瞬态吸收光谱仪中, 作为样品的激发光, 经过衰减片和透镜后, 最终聚焦到样品上的激光单脉冲光能量为 60 nJ. 使用分束片从 800 nm 激光中分离出另一束较弱的激光经过电动位移平台, 然后经透镜聚焦到 2 mm 厚氟化钙 (CaF₂) 晶体上产生超连续白光, 作为实验中使用的探测光. 样品盛放在光程为 2 mm 的石英样品池中, 内部加放磁性转子, 外部使用磁性搅拌机驱动转子转动, 使得样品内部流动, 避免激光重复激发产生光损伤和热效应.

2.3 飞秒受激拉曼光谱 (FSRS)

实验所使用激光光源为钛宝石飞秒激光器 (Astrella, Coherent Inc.) (同 2.2 部分). 实验光路如图 1 所示, 激光器所输出的飞秒激光经过 BS1 与 BS2 两个分束片分成三束光. 其中一束激光脉冲 (约 2 mJ) 输入至二次谐波带宽压缩器 (SHBC) 和皮秒光参量放大器 (TOPAS400) 产生一束脉冲宽度约 2 ps 且频率连续可调谐 (480—900 nm) 的激光脉冲, 该皮秒脉冲用作拉曼泵浦光. 第二束光经过透镜聚焦到 2 mm 厚的 Al₂O₃ 晶体上, 产生飞秒超连续白光, 用作 FSRS 技术中的拉曼探测光. 第三束光 (约 2 mJ) 输入到光参量放大器 (OPerA Solo, Coherent Inc.) 中, 产生频率可调谐的飞秒激光, 用作样品激发光. 为实现激发态共振增强的 FSRS 信号, 实验中所使用的拉曼泵浦光波长为 575 nm, 样品激发光波长为 400 nm, 拉曼探测光选取超连续白光中 590—640 nm 范围的探测光以实现 400—1600 cm⁻¹ 频率范围内的受激拉曼光谱的采集. 三束光平行入射到离轴抛物面镜上, 共同聚焦到抛物面镜的焦点处, 且样品中心位置与该焦点重合. 三束光经过样品后, 使用光阑将拉曼泵浦光与样品激发光挡住, 仅令拉曼探测光透过. 而后使用透镜组将拉曼探测光聚焦到单色仪 (IsoPlane, Princeton Instruments) 中, 最后使用 CCD 相机 (Pixis 400, Princeton Instruments) 进行探测.

2.4 计算

使用了 Gaussian09B 软件包完成了全部量化计算, pyranine 分子的结构优化和拉曼光谱计算在 B3LYP/6-311+G**水平上进行. 采用了 SMD 模型描述溶剂化作用.

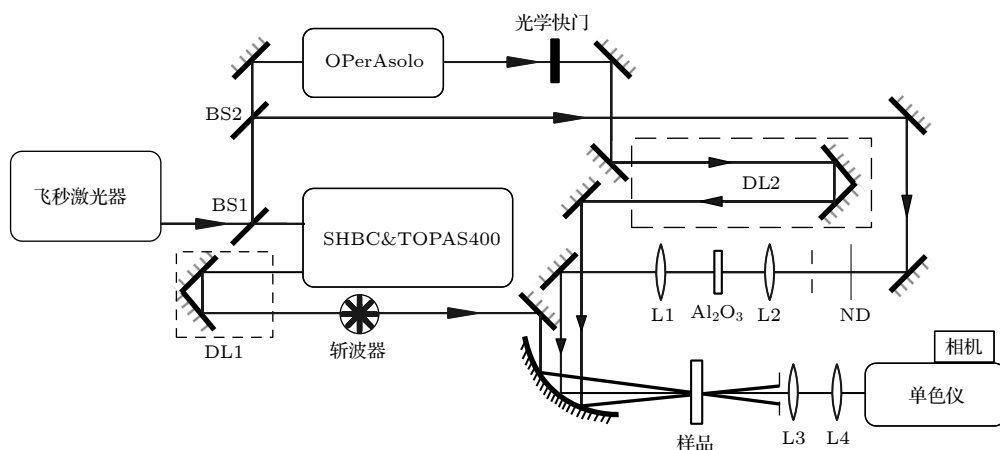


图 1 飞秒受激拉曼技术光路图, 其中 BS1, BS2 为分束片; L1, L2, L3, L4 为凸透镜; ND 为渐变衰减片; DL1 为手动位移台; DL2 为电动位移台

Fig. 1. Schematic diagram of FSRs experimental setup. BS1 and BS2 are beam splitters; L1, L2, L3 and L4 are convex lenses; ND is neutral density filters; DL1 is manual translation stage; DL2 is delay line.

3 结果与讨论

图 2(b) 显示了 HPTS(pH = 4.5), HPTS(pH = 12) 和 HPTS(NaAC) 三个样品的稳态吸收光谱及荧光发射光谱. 其中, 样品 HPTS(pH = 4.5) 的吸收峰主极大值位于 406 nm 处, 反映出其基态分子主要表现为质子化状态. 由于氢氧根 (OH⁻) 夺取质子能力极强, 所以当 HPTS 分子溶于 pH = 12

的碱性水溶液时, 仅存在去质子化状态的 HPTS, 其基态吸收峰红移至 460 nm 处; 当 HPTS 溶于 4M 的醋酸钠水溶液时 (pH = 10), 吸收峰基本与样品 HPTS(pH = 12) 一致, 反映出该条件下绝大部分 HPTS 的质子被醋酸根夺取, 处于去质子化状态, 但是仍有部分 HPTS 分子处于质子化状态, 在激发态动力学上仍然能够观测到 ESPT 的动力学信号 (见下文瞬态吸收和 FSRs 实验结果). 在 400 nm 光激发下, 上述三种样品的荧光发射光谱

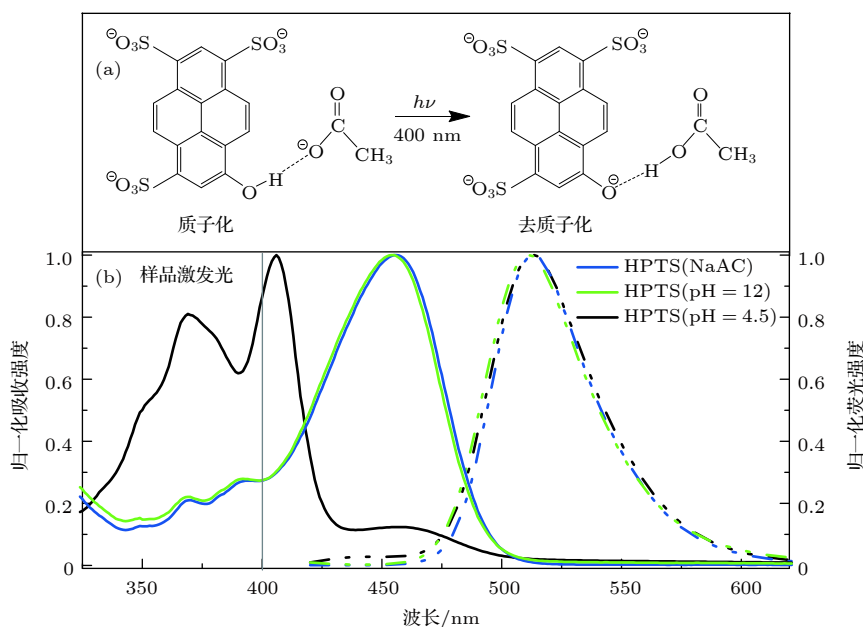


图 2 (a) HPTS 分子从质子化状态 (左) 经光激发转变为去质子化状态 (右); (b) HPTS 分别在 NaAC 溶液 (蓝色), pH = 12 水溶液 (绿色) 和 pH = 4.5 水溶液 (黑色) 中的稳态吸收光谱 (实线) 以及荧光发射光谱 (虚线)

Fig. 2. (a) The molecular structure of HPTS in one simple H-bonding geometry with acetate ion; (b) the steady-state absorption (solid line) and fluorescence emission spectra (dash dot line) of HPTS in aqueous solution (pH = 4.5, black; pH = 12, green) and acetate solution (blue).

主要位于 520 nm, 表现为去质子化状态下的荧光发射。

图 3(a) 显示了样品 HPTS(NaAC) 的瞬态吸收光谱实验数据. 在 400 nm 飞秒激光的激发下, 该样品在 450 至 650 nm 波长范围内的瞬态吸收实验数据主要包含两种激发态光谱特征, 分别是峰值在 475 nm 处的激发态吸收信号以及峰值在 520 nm 处的受激发射信号. 根据文献报道 [21,22], 这两种激发态信号都反映了 HPTS 分子去质子化的激发态上的粒子数布居. 图 3(b) 显示了样品 HPTS(NaAC) 瞬态吸收实验结果中探测光在 520 nm 处的时域光谱. 实验曲线的拟合结果表明该动力学过程包含了 ~ 400 fs 和 ~ 3.2 ps 的指数上升以及 376 ps 和 6 ns 的双指数衰减过程. 其中双指数衰减过程中 ~ 376 ps 过程来自于样品在去质子化激发态弛豫过程中的溶剂化效应以及振动冷却过程 [21], 6 ns 则反应了其去质子化激发态粒子的自发辐射寿命 [25]. 而双指数上升过程则反应与 ESPT 有关的动力学过程. 值得注意的是, 在光激发下该样品的激发态动力学信号可能包含了两方面的贡献, 一方面来自于 ESPT 后 HPTS 分子从质子化向去质子化的转变, 另一方面的贡献则源自于处于基态去质子化状态的 HPTS 分子的直接激发, 瞬态吸收光谱所得到的实验结果则很难区分这两个成分. 为了进一步的了解该样品的激发态中更

具体的动力学信息, 利用 FSRS 技术分别针对 HPTS(NaAC) 以及 HPTS(pH=12) 两样品进行了比较研究. 根据瞬态吸收实验结果, HPTS 分子去质子化激发态受激发射信号集中在 500—600 nm 波段. 拉曼泵浦光选择在此波段中, 有利于得到与 HPTS 分子去质子化激发态相关的共振增强的拉曼信号. 因此在 FSRS 实验中, 将拉曼泵浦光设定在 575 nm 处 (图 3(a)), 该条件下主要共振了 HPTS 分子去质子化激发态向其基态的跃迁能级 [21,22].

图 4(a) 显示了样品 HPTS(NaAC) 在 400—1700 cm^{-1} 频率范围内受激拉曼光谱图和基态拉曼光谱. 基态拉曼光谱中包含了在 930 (星号标注) 和 1610 cm^{-1} 处的两个强的受激拉曼峰, 其中 930 cm^{-1} 源自醋酸根离子中的碳-碳单键伸缩振动模式 [18]; 根据 Gaussian09 B 进行的量子化学计算得到 1610 cm^{-1} 处的基态拉曼峰来自于去质子化状态的 HPTS 分子中的苯环的碳-碳伸缩以及碳-氢平面内摇摆振动模式 (振动模式如图 5(e) 中所示). 在 400 nm 激发光的作用下, 样品 HPTS(NaAC) 表现出了丰富的激发态拉曼信号, 其中与 HPTS 有关的包括了 465, 669, 819, 1528 和 1612 cm^{-1} 等典型的激发态拉曼峰. 值得注意的是, 两样品的拉曼信号强度不一致, 这主要是由于在 FSRS 实验中拉曼信号强度对于共振条件极为敏感, 由于在不同溶剂环境中 HPTS 样品共振条件存在差异, 这

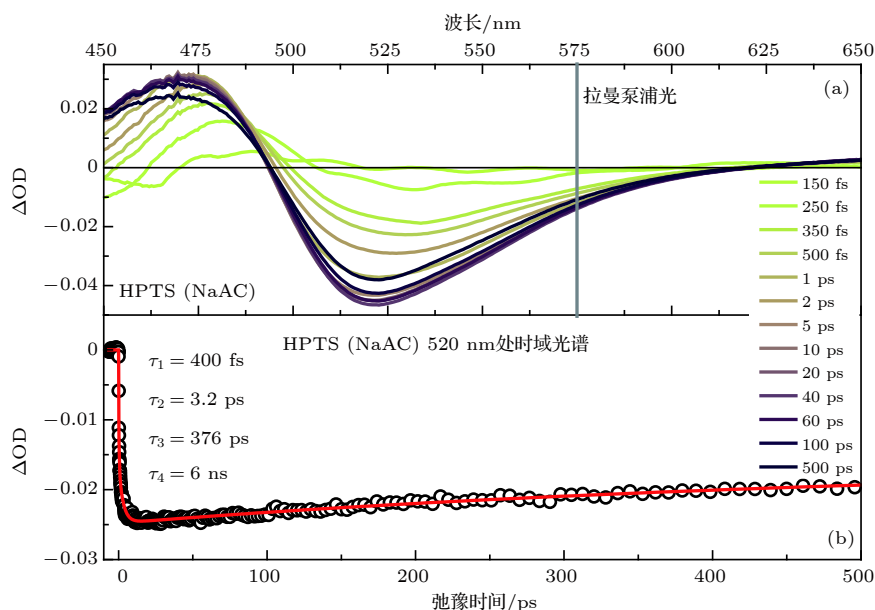


图 3 (a) HPTS(NaAC) 样品的 150 fs 到 500 ps 时间范围内的瞬态吸收数据; (b) 瞬态吸收数据在 520 nm 的时域光谱

Fig. 3. (a) The transient absorption spectra of HPTS (NaAC) from 150 fs to 500 ps after 400 nm excitation; (b) the dynamics of stimulated emission band of HPTS (NaAC) at 520 nm.

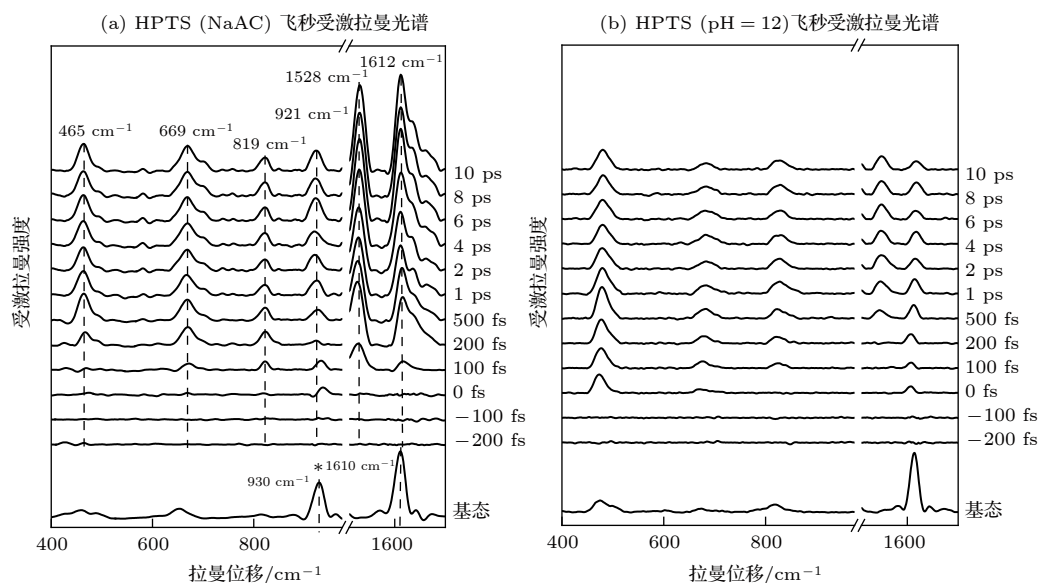


图 4 (a) HPTS (NaAC) 和 (b) HPTS(pH = 12) 两样品的在 400—1700 cm^{-1} 频率范围内的 FSRs 光谱图
 Fig. 4. Time-resolved excited-state FSRs spectra between ca. 400—1700 cm^{-1} of (a) HPTS (NaAC) and (b) HPTS (pH = 12) in water following 400 nm photoexcitation.

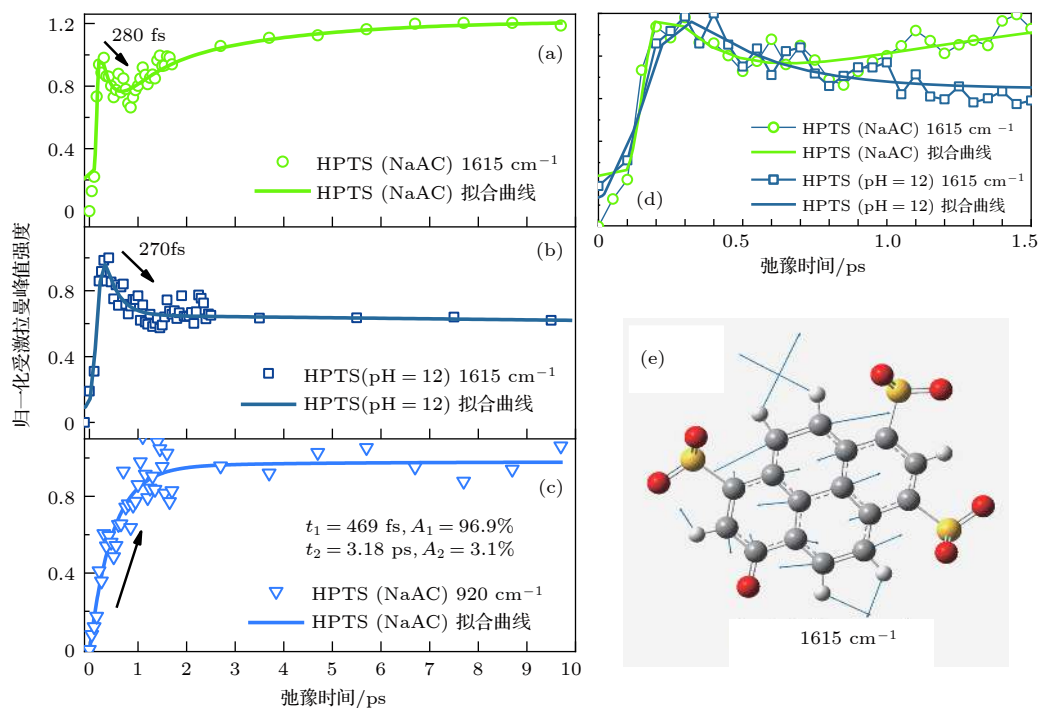


图 5 (a) HPTS(NaAC) 和 (b) HPTS(pH = 12) 在 1615 cm^{-1} 的 FSRs 动力学光谱; (c) HPTS(NaAC) 在 920 cm^{-1} 的 FSRs 动力学光谱; (d) HPTS(NaAC) 和 HPTS(pH=12) 在 1615 cm^{-1} 处时间窗口为 1.5 ps 的 FSRs 动力学光谱; (e) HPTS 去质子状态下 1615 cm^{-1} 的拉曼振动模式示意图

Fig. 5. Excited-state Raman dynamics spectra of (a) HPTS (NaAC) at 1615 cm^{-1} and (b) HPTS (pH = 12) at 1615 cm^{-1} ; (c) excited-state Raman dynamics spectra of HPTS (NaAC) at 920 cm^{-1} ; (d) excited-state Raman dynamics spectra of HPTS (NaAC) and HPTS (pH = 12) at 1615 cm^{-1} present in the time window of 1.5 ps; (e) Raman vibrational motions of deprotonated HPTS at 1615 cm^{-1} .

就导致其受激拉曼光谱的强度出现差别。根据 FSRs 的共振条件, 这些激发态拉曼信号的动力学过程主要反映了 HPTS 去质子化状态的激发态动

力学过程^[21]。在 921 cm^{-1} 处的激发态拉曼峰则反映的是醋酸根离子激发态质子化状态下的动力学过程, 该激发态拉曼峰的出现也进一步证明了样

品 HPTS(NaAC) 中存在着 ESPT 过程, 而该过程中质子的受体主要是醋酸根离子. 为了进一步证实 921 cm^{-1} 源自醋酸根离子, 在同样的实验条件下也对样品 HPTS(pH=12) 进行了 FSRs 的测试. 由于在 pH=12 的水溶液中, HPTS 分子中被水中的氢氧根离子夺去了质子形成了水分子, 所以该样品的 FSRs 光谱数据包含了 HPTS 去质子化的激发态拉曼信号, 如图 4(b) 所示, 其中基态和激发态 FSRs 光谱中与醋酸根相关的拉曼峰完全消失.

为了进一步通过 FSRs 实验数据了解与 ESPT 速率相关的态动力学信息, 针对样品 HPTS(NaAC) 数据中典型的激发态拉曼振动模式进行了分析. 图 5(a) 显示了该样品在 1615 cm^{-1} 处的激发态拉曼动力学光谱, 该激发态振动模式对应了去质子化状态的 HPTS 分子中的苯环的碳-碳伸缩以及碳-氢平面内摇摆振动模式. 该激发态振动模式表现出了较为复杂的动力学过程, 其中包含一个寿命约 280 fs 的超快衰减过程以及一个较慢的指数上升过程. 根据 FSRs 的共振条件, 有关 HPTS 分子的激发态拉曼信号主要反映了该分子在去质子化激发态上的粒子数布居和弛豫过程. 由于该样品在 400 nm 处存在着质子化与去质子化稳态吸收光谱的交叠, 因此在 400 nm 飞秒激光激发下, 除了激发了 HPTS 分子的质子化状态, 部分去质子化状态的 HPTS 分子也被激发了, 因此 1615 cm^{-1} 处的复杂的激发态动力学应该包含上述两部分的贡献. 为了更好地区分这两部分动力学贡献, 对比分析了样品 HPTS(pH = 12) 中 1615 cm^{-1} 处的激发态动力学信号, 如图 5(b) 所示, 该拉曼峰的激发态动力学表现为双指数衰减过程包括一个约 270 fs 的超快衰减过程以及一个长寿命的衰减过程. 270 fs 的超快过程源自于激发态上的波包移出弗兰克-康登区域 (Franck-Condon region) 的弛豫时间^[21]. 因此可以确定在样品 HPTS(NaAC) 中 280 fs 过程为 400 nm 直接激发去质子化状态的 HPTS 分子所产生的激发态波包移出弗兰克-康登区域的动力学过程, 而随后的指数上升过程则来自于激发质子化状态的 HPTS 分子产生的 ESPT 过程, 如果能够分析出该上升过程的具体寿命就可以得到 ESPT 速率相关信息. 但是 1615 cm^{-1} 所表现出的复杂的动力学无疑给数据拟合带来很大的困难. 幸运的是, 在样品 HPTS(NaAC) 的 FSRs 数据中也观测到了质子传递受体 (醋酸根离子) 在 920 cm^{-1}

处的激发态动力学信号, 如图 5(c) 所示. 该动力学过程表现为单纯的指数上升过程, 反应了光激发后质子化 HPTS 与醋酸根离子之间的 ESPT 过程. 通过拟合可以得出, 其上升沿中包含双指数动力学过程, 其中主要成分 470 fs (约 97%) 反应了 HPTS 与醋酸根离子直接形成氢键导致的 ESPT 的速率. 而占比非常小的 3 ps 则可能反映了在该样品中少量的 HPTS 分子与醋酸根离子之间存在水分子, 因此导致了 ESPT 的速率减小^[26].

4 结 论

本文利用共振增强的 FSRs 技术结合瞬态吸收光谱技术研究了 HPTS 分子在水溶液中与醋酸根离子之间的 ESPT 过程. 与瞬态吸收技术相比, FSRs 技术所得到的实验结果包含了更丰富和更精确的激发态动力学信息. 基于激发态共振的 FSRs 技术, 在实验中不仅观测到了 ESPT 给体 HPTS 相关的激发态受激拉曼信号, 同时还观测到了受体醋酸根在 920 cm^{-1} 处的激发态拉曼信号. 通过分析得到了 HPTS 与醋酸根离子之间的 ESPT 速率为 470 fs 和 3 ps.

特别感谢上海科技大学图书馆高性能计算中心提供的超算资源.

参考文献

- [1] Weinberg D R, Gagliardi C J, Hull J F, Murphy C F, Kent C A, Westlake B C, Paul A, Ess D H, McCafferty D G, Meyer T J 2012 *Chem. Rev.* **112** 4016
- [2] Hayashi S, Tajkhorshid E, Schulten K 2002 *Biophys. J.* **83** 1281
- [3] Jacquemin D, Zuniga J, Requena A, Céron-Carrasco J P 2014 *Accounts Chem. Res.* **47** 2467
- [4] Fang C, Frontiera R R, Tran R, Mathies R A 2009 *Nature* **462** 200
- [5] Oscar B G, Liu W, Zhao Y, Tang L, Wang Y, Campbell R E, Fang C 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** 10191
- [6] Chou P, McMorro D, Aartsma T, Kasha M 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 4596
- [7] Zhao J, Ji S, Chen Y, Guo H, Yang P 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 8803
- [8] Tseng H W, Liu J Q, Chen Y A, Chao C M, Liu K M, Chen C L, Lin T C, Hung C H, Chou Y L, Lin T C 2015 *Chem. Phys. Lett.* **6** 1477
- [9] Kwon J E, Park S Y 2011 *Adv. Mater.* **23** 3615
- [10] Chudoba C, Riedle E, Pfeiffer M, Elsaesser T 1996 *Chem. Phys. Lett.* **263** 622
- [11] Leiderman P, Genosar L, Huppert D 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 5965
- [12] Tran-Thi T H, Gustavsson T, Prayer C, Pommeret S, Hynes

- J T 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 421
- [13] Kukura P, Frontiera R, Mathies R A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 238303
- [14] Frontiera R, Mathies R A 2011 *Laser Photonics Rev.* **5** 102
- [15] Zhao X H, Ma F, Wu Y S, Ai X C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 298 (in Chinese) [赵晓辉, 马菲, 吴义室, 艾希成, 张建平 2008 物理学报 **57** 298]
- [16] Chen C, Zhu L D, Boulanger S A, Baleeva N S, Myasnyanko I N, Baranov M S, Fang C 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 021101
- [17] Fang C, Tang L T, Oscar B G, Chen C 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3253
- [18] Liu W M, Han F Y, Smith C, Fang C 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 10535
- [19] Han F Y, Liu W M, Fang C 2013 *Chem. Phys.* **422** 204
- [20] Wang Y L, Liu W M, Tang L T, Oscar B, Han F, Fang C 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 6024
- [21] Liu W M, Wang Y L, Tang L T, Oscar B G, Zhu L D, Fang C 2016 *Chem. Sci.* **7** 5484
- [22] Liu W M, Tang L T, Oscar B G, Wang Y L, Chen C, Fang C 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 997
- [23] Oscar B G, Chen C, Liu W M, Zhu L D, Fang C 2017 *J. Phys. Chem. A* **121** 5428
- [24] Tang L T, Wang Y L, Zhu L D, Lee C, Fang C 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 2311
- [25] Chakraborty S, Nandi S, Bhattacharyya K, Mukherjee S 2019 *ChemPhysChem* **20** 3221
- [26] Siwick B J, Bakker H J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13412

Excited state proton transfer processes of pyranine studied by femtosecond stimulated Raman spectroscopy*

Wang Zi-Yu # Wei Jing-Le # Xu Wen-Qi Jiang Jia-Ming
Huang Yi-Fan Liu Wei-Min †

(School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

(Received 18 February 2020; revised manuscript received 12 May 2020)

Abstract

As one of the most fundamental processes, proton transfer reaction plays an important role in chemical and biological process, and to reveal the choreography of the proton motion intra- and intermolecularly, a spectroscopic technique capable of capturing molecular structural dynamics of excited-state proton transfer motions on an intrinsic time scale is needed. In this study, We utilize wavelength-tunable femtosecond stimulated Raman spectroscopy with a time resolution of ~ 100 fs, spectral resolution of 15 cm^{-1} and spectral range of 400 cm^{-1} — 1800 cm^{-1} , combined with traditional transient absorption spectroscopy with a time window between 0 and 600 ps to simultaneously achieve reaction dynamics for transient reactant and product of the photoacid pyranine (8-hydroxypyrene-1, 3, 6-trisulfonic acid, HPTS) molecules undergoing excited-state proton transfer reaction in complex with water and acetate molecules. Marker bands attributed to the deprotonated form of HPTS in a frequency range from 400 cm^{-1} to 1700 cm^{-1} are obtained under the excitation of 400 nm laser pulses. The marker band at 1516 cm^{-1} , which is assigned to phenolic ring carbon carbon double bond stretching accompanied with carbon hydrogen in-plane rocking motions, exhibits complex rise and decay dynamics. The simultaneously observed excited-state Raman mode at 920 cm^{-1} which is assigned to the excited carbon-carbon single bond stretch mode in the protonated acetic acid root molecule, helps us to clearly resolve the reaction rates of excited-state proton transfer. Based on the multi-exponential fitting results, the dynamics of excited-state Raman mode at 920 cm^{-1} exhibits bi-exponential processes with time constants of ~ 470 fs and ~ 3 ps. The ultrafast time component indicates that the excited-state proton transfer originates from an HPTS-acetate complex, indicating that part of the ground-state HPTS molecules are in the “tight” hydrogen bonding configuration that can quickly shift the excited-state proton charge toward the acetate acceptor molecule through a direct hydrogen bond. The second slower time component implies a significant subpopulation of HPTS in the ground state, i.e. hydrogen bonds to an acetate ion via an intervening water molecule, and upon photo excitation, the proton transfers to the water solvent before proton is picked up by the acetate ion.

Keywords: femtosecond stimulated Raman spectroscopy, transient absorption spectrum, excited state proton transfer, photoacid

PACS: 82.53.Uv, 74.25.nd, 78.47.da

DOI: [10.7498/aps.69.20200230](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200230)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774233).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: liuwm@shanghaitech.edu.cn