



苯乙炔分子电子激发态超快动力学研究

向梅 凌丰姿 邓绪兰 魏洁 布玛丽亚·阿布力米提 张冰

Ultrafast dynamics of electron excited states of phenylacetylene

Xiang Mei Ling Feng-Zi Deng Xu-Lan Wei Jie Bumaliya Abulimiti Zhang Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 053302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201473

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201473>

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

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>

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>

飞秒激光引导高压放电下的SF₆等离子体时间分辨光谱特性

Time-resolved spectral characteristics of SF₆ plasma under femtosecond laser-guided high-voltage discharge

物理学报. 2020, 69(18): 185201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200636>

准二维范德瓦耳斯磁性半导体CrSiTe₃的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet CrSiTe₃ studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

三重简并拓扑半金属磷化钼的时间分辨超快动力学

Time-resolved ultrafast dynamics in triple degenerate topological semimetal molybdenum phosphide

物理学报. 2020, 69(7): 077801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191816>

超短脉冲激光场中间二氯苯的激发态动力学

Excited-state dynamics of m-dichlorobenzene in ultrashort laser pulses

物理学报. 2017, 66(15): 157801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.157801>

苯乙炔分子电子激发态超快动力学研究*

向梅¹⁾ 凌丰姿²⁾ 邓绪兰²⁾ 魏洁²⁾ 布玛丽亚·阿布力米提^{1)†} 张冰²⁾

1) (新疆师范大学物理与电子工程学院, 乌鲁木齐 830054)

2) (中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

(2020年9月4日收到; 2020年9月19日收到修改稿)

采用飞秒时间分辨质谱技术结合飞秒时间分辨光电子影像技术研究了苯乙炔分子电子激发态超快非绝热弛豫动力学. 用 235 nm 光作为泵浦光, 将苯乙炔分子激发到第二激发态 S_2 , 用 400 nm 光探测激发态的演化过程. 时间分辨的母体离子的变化曲线用指数和高斯函数卷积得到不同的两个组分, 一个是超快衰减组分, 时间常数为 116 fs, 一个是慢速组分, 时间常数为 106 ps. 通过分析时间分辨的光电子影像得到光电子动能分布, 结合时间分辨光电子能谱数据发现, 时间常数为 116 fs 的快速组分反映了 S_2 态向 S_1 态的内转换过程. 实验还表明 S_1 态通过内转换被布局后向 T_1 态的系间窜跃过程为重要的衰减通道. 本工作为苯乙炔分子 S_2 态非绝热弛豫动力学提供了较清晰的物理图像.

关键词: 苯乙炔, 光电子影像, 系间交叉, 时间分辨光谱

PACS: 33.20.Lg, 33.60.+q, 82.50.-m, 82.53.Hn

DOI: 10.7498/aps.70.20201473

1 引言

生物分子受紫外线 (UV) 辐射后可能会出现激发态光化学过程, 将对生物体产生潜在的危害^[1,2]. 幸运的是, 许多重要的生物发色团, 如 DNA 碱基和氨基酸都表现出显著的光稳定性^[3-5], 这些是通过超快非绝热电子弛豫过程实现的, 此类过程为电子态能量的快速消散提供了高效的途径. 系间交叉 (intersystem crossing, ISC) 和内转换 (internal conversion, IC) 是两种主要的弛豫途径^[6]. 这些非绝热过程不仅是多原子体系光化学过程的基本步骤, 而且对于许多生物过程如视觉和光合作用^[7]、DNA 自我修复^[8] 及许多其他应用都是必不可少的. 因此, 研究分子吸收紫外光后的电子弛豫动力学是一个非常重要和有意义的课题.

芳香族分子构成了大量生物分子的核心骨架, 在紫外光照射下, 被激发到电子激发态的芳香族分子将经历超快非绝热过程^[9-11], 这种超快的非绝热过程在生命科学、环境科学、光物理和光化学过程中有至关重要的作用^[12]. 作为典型的芳香族的苯分子和苯分子的衍生物^[13-15] 一直受到关注, 苯分子被激发到 S_2 态之后快速内转换到 S_1 态, S_1 态向 S_0 或 T_1 态的非绝热过程一般发生在纳秒量级, 并且 S_1 态非绝热过程中内转换和系间窜跃过程互相竞争^[16,17]; 类似的电子失活机制在苯的衍生物如甲苯^[13,14]、邻二甲苯^[18]、茚分子等中也有报道, 其分子 S_1 态的寿命尺度通常在 4.3—8.8 ps 之间, S_2 态的寿命通常在 100 fs 内. 同时在苯的衍生物中还观察到取代基效应对电子激发态非绝热动力学的影响^[13-15], 例如由于甲基的引入甲苯分子较苯分子具有更高的 $S_2 \rightarrow S_1$ 内转换比例, 使得其 S_1 态

* 国家自然科学基金 (批准号 21763027)、新疆区域协同创新专项 (批准号: 2019E0223)、新疆天山青年计划项目 (批准号: 2018Q072)、新疆高校科研计划项目 (批准号: XJEDU2020Y029)、新疆师范大学“十三五”校级重点学科招标项目 (批准号: 17SDKD0602) 和新疆师范大学本科教学质量工程建设教学研究与改革项目 (批准号: SDJG2019-27) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: maryam917@xjnu.edu.cn

具有更大的振动能级密度,更利于 S_1 与 S_2 态之间发生非绝热耦合^[13].

苯乙炔作为苯的一个重要衍生物,其光物理和光化学性质也引起了科研团队的广泛关注.尽管有文献提供了苯乙炔分子的光谱信息,但是据我们所知,目前用时间分辨的方法对苯乙炔分子的激发态动力学进行的相关研究还较少. Stolow 团队^[15]用时间分辨的光电子能谱技术研究苯乙炔分析 S_2 态的非绝热动力学过程,认为 S_2 态的主要衰减通道为像 S_1 态的内转换过程,时间尺度大概为 100 fs.但是 S_1 态被布居以后通过什么样的衰减通道衰减呢?苯衍生物的非简并性导致了更低的对称禁戒性和更高的振动能级密度,乙炔取代基的存在对苯衍生物的激发态非绝热动力学过程有什么样的影响,被转换布居的 S_1 态的衰减通道主要是向 S_0 的内转换还是向 T_1 态衰减的系间窜跃,这些问题一直存在争议.

时间分辨的光电子影像技术 (TRPEI) 作为探测分子电子激发态超快非绝热过程的有效手段^[19-21],可以提供时间分辨的光电子能谱和光电子角分布信息.在本文的研究中,我们选用对称性降低的苯乙炔分子,采用飞行时间质谱和光电子影像技术实时跟踪探测苯乙炔分子 S_2 态的演化过程,研究结果表明被激发到 S_2 态后的苯乙炔分子将发生超快级联式的非绝热动力学过程: $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$,该结果进一步完善和丰富了对苯乙炔分子电子激发态的无辐射机制的研究.此外我们还观察到苯乙炔与苯分子动力学的不同之处,并尝试性地将其归属为取代基效应^[22].

2 实验

本实验工作在光电子影像系统上完成,详细的实验装置描述已在前期的工作中介绍,具体设备及激光参数参考文献^[22,23].由自锁模钛蓝宝石振荡器产生的种子光通过啁啾脉冲再生放大器进行放大,输出重复频率为 1 kHz、脉宽为 100 fs、中心波长为 800 nm 的基频光.4.5 mJ/pulse 的输出光分成两部分,其中一部分用于泵浦波参量放大系统 (TOPAS-C),产生中心波长为 235 nm 的可调泵浦脉冲,中心波长为 400 nm 的二倍频光用作探测光.实验中利用泵浦光 (235 nm) 和探测光 (400 nm) 的差频信号测得的交叉相关函数为 260 fs.

实验采用背景压力为 2 atm (1 atm = 101325 Pa)

的氦气为载气,通过盛有纯度为 99.9% 的苯乙炔液体的样品池,饱和蒸汽经过脉冲阀喷入真空腔形成超声分子束,经 skimmer 准直进入电离区.苯乙炔分子在电离区被泵浦探测光电离后产生光电子与光离子,聚焦到二维位置敏感探测器上,形成高分辨的光电子影像或离子影像.光电子原始影像通过 BASEX 变换重构其三维分布,就可以得到代表真实分布的三维重构影像^[24].

3 结果与讨论

3.1 S_2 态的衰减动力学

苯乙炔 S_2 态的带源位于 5.2 eV 附近^[25],因此 235 nm 泵浦光 (5.28 eV) 可以将苯乙炔分子从电子基态激发到 S_2 态,苯乙炔的电离能为 8.8 eV^[25],要将被激发的 S_2 态分子电离至少还需要 2 个 400 nm 的探测光子.实验中调节探测光和泵浦光的光强,保证在双光作用下的飞行时间质谱中母体离子 $C_8H_6^+$ 双光增益较强,并且几乎无碎片离子出现.因此在本实验中光电子信号都来自于母体离子.

图 1 显示了在 235 nm 泵浦、400 nm 探测条件下的母体离子时间衰减曲线.本实验中泵浦光是 235 nm,泵浦光激发苯乙炔的 S_2 态, S_2 态被激发后很有可能内转换到 S_1 态或 S_0 态,考虑到这样的一个动力学过程,用双指数函数与高斯函数将母体离子的时间分辨质谱信号进行卷积拟合,拟合得到两个明显不同的时间组分,分别为 $\tau_1 = 116$ fs 和 $\tau_2 = 106$ ps.前人的研究中指出,苯乙炔 S_2 态很有可能快速内转换到 S_1 态^[15],时间尺度为几十

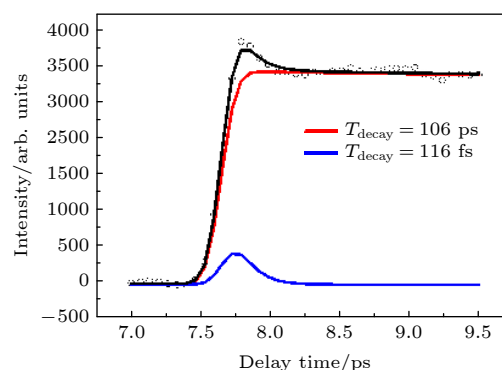


图 1 235 nm 泵浦、400 nm 探测条件下获得的母体离子时间衰减曲线,圆圈代表实验结果,实线代表拟合结果

Fig. 1. Time-resolved total ion signals of parent ion as a function of delay time between the pump pulse at 235 nm and the probe pulse at 400 nm. The circles are the experimental results, and solid lines are the fitting results.

飞秒, 因此得出快速组分 116 fs 很有可能是 S_2 态到 S_1 态内转换的时间, 较慢的组分为 S_1 态的衰减时间.

为了得到 S_2 态向 S_1 态内转换的更多证据, 实验中采集了不同泵浦探测时间延迟下的光电子影像, 用 BASEX 程序 [26] 对光电子影像进行变换得到电子影像的三维空间分布. 为了更清楚地探究不同能态之间的能量转移过程, 我们通过光电子影像得到了光电子能谱. 图 2 给出了 0 时刻和 163 fs 时的光电子能谱, 从图中我们可以看到有明显的 3 个带, 第 1 个带为 0.4—0.7 eV 左右的比较宽的带, 第 2 个带为比较强比较尖的 0.7—1.3 eV 带, 第 3 个带为 1.3—2.5 eV 的比较宽的带, 依次被标记为 1, 2, 3, 从能谱中可以看到随着泵浦-探测延迟时间不同, 光电子能谱有明显的变化. 随着时间的演化, 第 2 和第 3 光电子能带在衰减的同时, 第 1 光电子能带在上升, 这个很有可能表明存在两个态之间的耦合. 根据文献 [15] 苯乙炔的电离能 IP 为 8.83 eV, S_2 态的 0 振动态的能量为 5.2 eV, S_1 态 0 振动态的能量为 4.45 eV, S_2 态和 S_1 态能量差为 0.75 eV, 235 nm 双光探测光电子最大动能 $E_{\text{pump}} + E_{\text{probe}} - \text{IP}$ 为 2.65 eV. 我们泵浦光泵浦 S_2 态带源附近, 因此第 3 光电子能带来自于 S_2 态电离. 图中第 2 个光电子能带的衰减趋势和第 3 个光电子能带相似, 因此我们认为第 2 光电子能带来自于 S_1 态的电离. 第 2 个和第 3 个光电子能带衰减的同时, 第 1 个光电子能带在增加, 而且第 1 个光电子带和第 2 个光电子带的能量差为 0.7 eV, 与 S_2 态和 S_1 态能量差为 0.75 eV 吻合, 因此, 第 1 个光电子能带

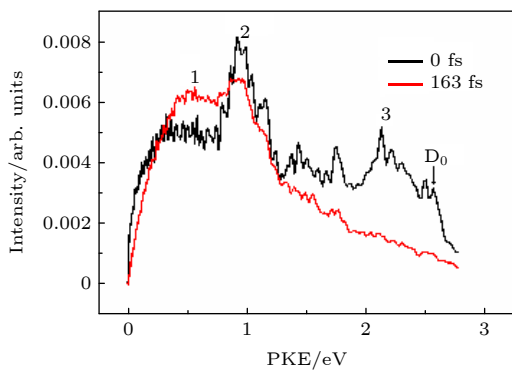


图 2 从 $\Delta t = 0$ fs 和 $\Delta t = 163$ fs 的影像中提取得到的光电子动能分布, 位于 D_0 处的箭头表示 $(1+2')$ 电离机制下最大的可用能

Fig. 2. Photoelectron kinetic energy distributions at $\Delta t = 0$ ps and $\Delta t = 92$ ps. The arrow at D_0 indicates the maximum electron energy by two-photon absorption of probe beam at 400 nm after one-photon excitation of pump at 235 nm.

很有可能来自与 S_1 态的电离. 第 2 和第 3 光电子能带衰减的同时第 1 光电子能带增加, 很有可能反映的是 S_2 到 S_1 内转换过程. 从母体离子时间分辨质谱中得到的快速衰减时间 116 fs 很有可能是 S_2 态内转换时间.

3.2 S_1 态的衰减动力学

上面的研究中我们观察到了 S_2 态被泵浦光布局后内转换到 S_1 态, 为了研究 S_1 态的衰减过程, 在实验中我们采集了长时间延迟下的时间分辨离子信号, 同时也采集了长时间延迟下的光电子影像, 图 3 为长时间延迟下的时间分辨离子信号. 考虑到 S_1 态有可能发生的动力学过程, 我们把离子信号用一个衰减函数、一个上升函数和高斯函数 (半高宽为 200 fs) 的卷积来拟合. 与前面的讨论相结合, 我们认为衰减寿命 106 ps (不确定度为 ± 2 ps) 应该是 S_1 态的寿命, 上升时间 60 ps (不确定度为 ± 3 ps) 很有可能是三重态 T_1 态布局的时间.

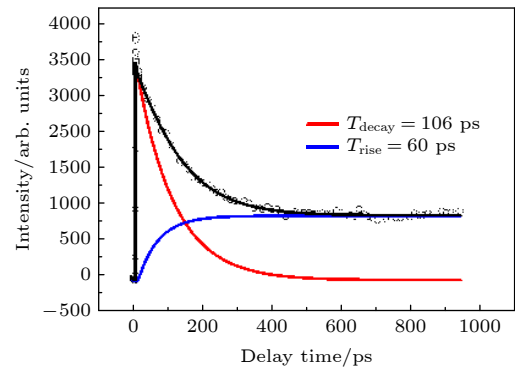


图 3 长时间延迟的 235 nm 泵浦、400 nm 探测条件下获得的母体离子时间衰减曲线, 圆圈代表实验结果, 实线代表拟合结果

Fig. 3. Time-resolved total ion signals of parent ion as a function of delay time between the pump pulse at 235 nm and the probe pulse at 400 nm. The circles are the experimental results, and solid lines are the fitting results.

实验中我们采集了长时间泵浦-探测延迟下的光电子影像, 图 4 为从光电子影像中得到的光电子能谱. 从能谱中可以看到随着泵浦探测延迟时间的增加第 2 和第 3 光电子能带快速衰减, 而第 1 个光电子能带向低的光电子动能方向移动, 在 553 ps 时我们观察到了明显的光电子信号. 在 553 ps 时 S_1 态的衰减已经结束, 因此 0—0.4 eV 的这个光电子能带很有可能来自于三重态 T_1 态的电离, 从母体离子时间分辨质谱中拟合得到的 60 ps 的上升时间就是三重态布局的时间. 实验中观察到的

S_1 态的衰减和 T_1 态的布局, 是内转换布局的 S_1 态继续通过系间交叉衰减到 T_1 态的过程. S_1 态衰减可能的另外一个衰减通道为内转换到 S_0 态, 但由于我们的探测光没办法探测来自于 S_0 态的信号, 因此不能排除 S_1 向 S_0 内转换的衰减通道, S_1 到 S_0 的内转换很有可能是 S_1 态衰减的另外一个很重要的通道.

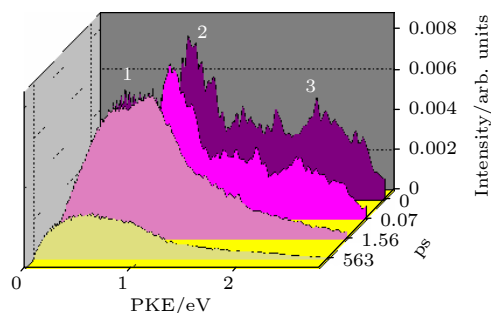


图 4 在 235 nm 泵浦、400 nm 探测不同泵浦-探测延迟下的光电子能谱

Fig. 4. Photoelectron kinetic energy distributions (PKE) at different time delay observed at 235 nm pump and 400 nm probe.

由 S_2 内转换的 S_1 态具有短寿命为 106 ps, 而带源附近的 S_1 态寿命却长达纳秒量级, 由此表明苯乙炔 S_1 态的超快无辐射过程极有可能是通过“channel three”^[23] 进行的. 当苯乙炔分子被激发至 S_1 态带源大约为 3500 cm^{-1} 以上的能量区间时“channel three”打开, 这与“channel three”大约位于 S_1 态带源 3000 cm^{-1} 以上能量区间的苯分子基本是一致的. 由于苯乙炔分子由内转换 S_2 到 S_1 态之后具有较大的振动能 (大约 0.75 eV , 6049 cm^{-1}), 因此非常稳定地处于“channel three”内, 随后发生的快速非绝热弛豫过程中, 对应 S_1 态寿命为 106 ps, 我们把 106 ps 归属为二次布居态 S_1 态到三重态 T_1 的系间窜跃时间. 在氟苯胺、苯胺等分子中观察到了通过内转换被布局的 S_1 态向 T_1 态的 ISC 过程, 氟苯胺分子的 ISC 时间尺度为 379 ps, 苯胺的时间尺度为 $> 1\text{ ns}$ 和 600 ps ^[23]; 在我们的苯乙炔实验中, 观察到 S_1 向 T_1 态的系间窜跃过程时间为 106 ps, 这个可能是由于苯乙炔中乙炔取代基导致其激发态超快动力学过程与苯的其他衍生物差别较大, 表现出取代基效应, 加快了体系发生系间交叉过程的速率.

4 结 论

本文采用时间分辨的光电子影像和飞行时间

质谱技术研究了苯乙炔 S_2 态的超快级联式非绝热动力学过程. 实验中, 利用 235 nm 的光子将苯乙炔分子从基态激发到 S_2 态采集光电子影像和飞行时间质谱, 时间分辨的光电子影像反映了初始激发态 S_2 态向下态 S_1 态的超快能量转移过程; 通过时间分辨的飞行时间质谱表明 S_2 态的寿命为 116 fs. 由于分子从 S_2 到 S_1 态内转换后具有大量的振动能, 处于 S_1 态的分子将继续发生超快的非绝热弛豫过程, 对应的时间为 106 ps, S_1 态的寿命从纳秒量级迅速减小至皮秒量级, 这是非常典型的“第三通道”现象. 时间分辨的光电子能谱分布中显示了 S_1 向 T_1 态的能量转移过程, 因此苯乙炔分子被激发到 S_2 态之后, 将发生超快的级联式的非绝热过程: $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$.

参考文献

- [1] Grujil F R D 1999 *Eur. J. Cancer.* **35** 2003
- [2] Ichihashi M, Ueda M, Budiyanto A, Bito T, Oka M, Fukunaga M, Tsuru K, Horikawa T 2003 *Toxicology* **189** 21
- [3] Iqbal A, Stavros V G 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 227 4
- [4] Satzger H, Townsend D, Zgierski M Z, Patchkovskii S, Ullrich S, Stolow A 2006 *P. Natl. Acad. Sci.* **103** 10196
- [5] Middleton C T, Harpe K D L, Su C, Law Y K, Carlos E C H, Kohler B 2009 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60** 217
- [6] Zewail A H 2000 *Angew. Chem.* **39** 2586
- [7] Schoenlein R W, Peteanu L A, Mathies R A, Shank C V 1991 *Sci.* **254** 412
- [8] Gustavsson T, Improta R, Markovitsi D 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2453
- [9] Riedle E, Neusser H J, Schlag E W 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 4847
- [10] Otis C E, Knee J L, Johnson P M 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 2232
- [11] Toshinori S 2014 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87** 341
- [12] Hao Q L 2007 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [蒿巧利 2017 博士学位论文 (武汉: 中国科学院武汉物理与数学研究所)]
- [13] Farmanara P, Stert V, Radloff W, Hertel I V 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 5613
- [14] Suzuki Y I, Horio T, Fuji T, Suzuki T 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 184313
- [15] Lee S H, Tang K C, Chen I C, et al. 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 8979
- [16] Meisl M, Janoschek R 1986 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **14** 1066
- [17] Palmer I J, Ragazos I N, Bernardi F, Olivucci M, Robb M A 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 673
- [18] Liu Y Z, Tang B F, Shen H, Zhang S, Zhang B 2010 *Opt. Express.* **18** 5791
- [19] Wu G R, Hockett P, Stolow A 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18447
- [20] Liu Y Z, Thomas G, Gregor K 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 244208 (in Chinese) [刘玉柱, Gerber Thomas, Knopp Gregor 2014 物理学报 **63** 244208]

- [21] Suzuki T 2006 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 555
 Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [龙金友 2012 博士学位论文(武汉: 中国科学院武汉物理与数学研究所)]
- [22] Abulimiti B, Ling F Z, Deng X L, Wei J, Song X L, Xiang M, Zhang B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 103301 (in Chinese) [布玛丽亚·阿布力米提, 凌丰姿, 邓绪兰, 魏洁, 宋辛黎, 向梅, 张冰 2020 物理学报 **69** 103301]
- [23] Yan Y H, Long J Y, Liu Y Z 2020 *Chem. Phys.* **530** 110611
- [24] Long J Y 2012 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Institute of
- [25] Leopold D G, Hemley R J, Vaida V 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 4758
- [26] Dribinski V, Ossadtchi A, Mandelshtam V A, Reisler H 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 2634

Ultrafast dynamics of electron excited states of phenylacetylene*

Xiang Mei¹⁾ Ling Feng-Zi²⁾ Deng Xu-Lan²⁾ Wei Jie²⁾
 Bumaliya Abulimiti^{1)†} Zhang Bing²⁾

1) (*College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China*)

2) (*State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)

(Received 4 September 2020; revised manuscript received 19 September 2020)

Abstract

Interaction of light with matter has always been important in the field of natural science. Particularly, the ultrafast radiationless relaxation induced by UV light of molecular electronic excited states accompanied by ultrafast energy transfer plays an important role in the natural photophysical, photochemical and biological reactions. Generally, the molecular electronic excited state can be deactivated through a variety of decay channels, including dissociation, isomerization, internal conversion, intersystem crossing, vibrational energy redistribution, and autoionization. This complexity of relaxation channels brings about a wide variety of deactivation mechanisms. The ultrafast nonadiabatic relaxation dynamics of the excited state of phenylacetylene is studied by using femtosecond time-resolved photoelectron imaging and femtosecond time-resolved mass spectrometry. The first excited state S_2 of phenylacetylene is excited by 235 nm pump light, and the excited state deactivation process is detected by 400 nm probe light. The time-dependent curves of parent ions include two exponential curves. One is the fast component with a time constant of 116 fs, and the other is the slow component with a time constant of 106 ps. The time-resolved photoelectron kinetic energy distribution is obtained from the time-resolved photoelectron images. Combined with the time-resolved photoelectron spectroscopy data, the fast component with a time constant of 116 fs is found to reflect the internal conversion process from S_2 state to S_1 state. The experimental results also show that S_1 state is arranged by internal conversion, and the inter system jump process to T_1 state is an important attenuation channel. This work provides a clearer physical picture for S_1 state nonadiabatic relaxation dynamics of phenylacetylene.

Keywords: phenylacetylene, photoelectron imaging, intersystem crossing, time-resolved spectroscopy

PACS: 33.20.Lg, 33.60.+q, 82.50.-m, 82.53.Hn

DOI: 10.7498/aps.70.20201473

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21763027), the Autonomous Regional Collaborative Innovation Project of Xinjiang, China (Grant No. 2019E0223), the Tianshan Talent Program of Xinjiang, China (Grant No. 2018Q072), the Scientific Research in Higher Education of Xinjiang, China (Grant No. XJEDU2020Y029), the "13th Five-Year" Plan for Key Discipline Physics Bidding Project of Xinjiang Normal University, China (Grant No. 17SDKD0602), and the Undergraduate Teaching Research and Reform Project of Xinjiang Normal University, China (Grant No. SDJG2019-27).

† Corresponding author. E-mail: maryam917@xjnu.edu.cn