

高振动激发诱导的 2, 6-萘二酸激发态动力学*

丁倩倩¹⁾²⁾ 王冬冬¹⁾²⁾ 张嵩^{1)2)†}

1) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2025 年 11 月 14 日收到; 2026 年 1 月 26 日收到修改稿)

当激发态分子通过非辐射或辐射途径弛豫到基态时, 激发态能量的特定弛豫机制显著影响着光化学反应的可行性和效率. 2, 6-萘二酸作为一种重要的医药合成中间体, 其光物理动力学行为尚未得到系统的阐明. 本文采用飞秒瞬态吸收光谱与量子化学计算, 研究了 2, 6-萘二酸在二甲亚砜溶液中不同电子激发态的超快动力学行为. 分子被激发至 S_1 高振动态后, 迅速经振动弛豫到 S_1 低振动态, 随后通过高效的内转换返回到基态. 该路径因初始激发能高于 S_1/S_0 锥形交叉点的能量而得以顺利进行. 处于 S_2 态上具有高振动能量的分子首先发生振动弛豫, 随后经 $S_2 \rightarrow S_1$ 内转换非辐射跃迁至 S_1 态, 最终弛豫到基态. 由于振动能在 $S_2 \rightarrow S_1$ 内转换路径上的耗散较大, 因此随后在 S_1 态保留的能量会低于 S_1/S_0 锥形交叉点的能量, 导致其弛豫回基态的速率比直接激发至 S_1 高振动态的弛豫路径小. 结果表明激发态之间的内转换速率可以由初始激发能调制, 为设计与激发波长依赖的荧光材料提供了依据.

关键词: 激发态, 超快光谱, 非辐射跃迁, 分子动力学**DOI:** 10.7498/aps.75.20251555**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251555

1 引言

萘二甲酸由萘环及两个羧基官能团构成, 存在 9 种同分异构体. 这些异构体的相对稳定性及化学性质受羧基取代位置的影响较显著, 其中 2, 6-萘二酸 (2, 6-NDA) 因两个羧基 ($-\text{COOH}$) 分别位于苯环两端, 表现出所有异构体中最高的稳定性^[1]. 基于这一结构特点, 2, 6-NDA 及其衍生物近年来在光催化剂及高性能聚酯单体的应用中受到广泛关注, 相应合成方法也在持续发展^[2]. 因此, 明晰其激发态动力学过程, 对于设计高效光催化体系及优化材料的光电性能具有重要意义.

图 1 为 2, 6-NDA 分子的基态结构图, 该分子结构中含有两个空间分离的羧基, 其酸性质子与相邻羧基上的羰基氧可形成分子氢键网络, 为其发生

分子内或分子间质子转移提供了结构基础. 质子转移反应是化学中最重要的反应之一, 也是实现具有光存储与光开关等功能的分子器件中关键机制之一^[3-7]. 此类过程的动力学行为与氢键结构密切相关. 甲酸 (HCOOH) 可通过双氢键形成稳定的环状二聚体^[8-11], 其双质子同步转移过程已通过多维半经典隧穿近似的变分过渡态理论得到深入研究^[12,13]. 核磁共振研究结合理论计算表明, 2, 6-NDA 在二甲亚砜 (DMSO) 溶液中的二聚体的形成主要由羧基间的氢键主导, 而 $\pi-\pi$ 堆积作用的贡献可忽略不计^[14]. 这种氢键网络不仅驱动了分子的自组装, 更构成了质子转移反应的预组织通道. 在溶液-石墨界面中 2, 6-NDA 分子间线性排列的羧基促进了有序氢键网络的生长, 证实了氢键主导的缔合模式在表面与界面化学中同样起关键作用^[15-17]. 相应地, 在金属催化脱羧聚合过程中,

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274418, 22273116, 12474260, 22363011) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangsong@wipm.ac.cn

其反应路径与速率亦依赖于分子在表面的吸附构型及氢键环境,而后者直接调控了反应中间体的质子转移能垒^[18].然而,上述研究主要聚焦于其氢键结构的静态表征,对于该氢键网络在光激发态下的动态演化及其如何精确调控质子转移的超快反应轨迹,尚缺乏直接的动力学观测.

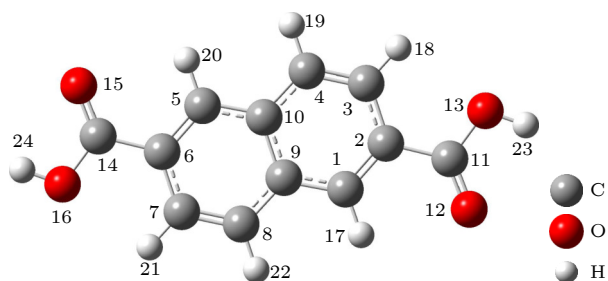


图 1 2,6-NDA 的基态结构
Fig. 1. Ground state structure of 2,6-NDA.

此外,激发能量对反应路径具有显著调控作用.三唑衍生物晶体表现出激发依赖性荧光行为,不同能量激发下发出橙色或浅绿色荧光^[19].苯甲酸在 267 nm 光激发下主要经由 T_1 三重态进行光解,而在 193 nm 光激发下则倾向于发生 C—C 键断裂,表明初始激发能量会主导非绝热弛豫通道^[20].1,8-萘二甲酸酐体系中观察到 S_1 态的寿命随振动能量增大而显著缩短,证实了内转换与系间交叉等非辐射弛豫速率依赖于初始振动态布居^[21].这些研究揭示,振动过剩能是操控非绝热动力学的关键参数,能有效降低通往特定弛豫通道的势垒,从而决定了反应路径的选择性与演化速率.作为典型的超快非辐射弛豫过程,内转换的时间尺度通常在飞秒至皮秒量级^[22,23],其速率正是通过这一机制被振动初始布居所调制.

这一系列研究工作共同揭示了从氢键网络、质子转移、电子态选择到振动能量调控的多尺度超快动力学行为,为深入理解萘二甲酸类分子的激发态演化路径及其在功能材料中的应用提供了重要启示.然而,目前对 2,6-NDA 分子光物理动力学的系统研究仍较为缺乏,其非绝热弛豫机制与激发态质子转移过程尚未明确,这在一定程度上制约了其功能化应用的定向设计与性能优化.为此,本研究利用飞秒瞬态吸收光谱技术,结合量子化学计算,分别利用 328 与 266 nm 的泵浦光将 2,6-NDA 分子激发至不同的电子激发态,系统探测其在 DMSO 溶液中的激发态质子转移行为与内转换等非辐射

弛豫通道的动态过程,为理解其激发态演化机制与材料性能优化提供动力学依据.

2 实验方法

实验中所用试剂 2,6-NDA (纯度 $\geq 98\%$) 和 DMSO 均购于武汉新圣泰化学工业有限公司.通过 INESAL6 型的紫外-可见分光光度计(上海仪电有限公司)测量了不同浓度下(0.025, 0.05, 0.1, 0.3 和 0.5 mmol/L) 2,6-NDA 溶液的稳态吸收光谱.选取浓度为 0.5 mmol/L 的 2,6-NDA 溶液用于测量瞬态吸收光谱.

飞秒时间分辨的瞬态吸收光谱装置在其他工作中介绍过^[24-26],这里仅进行简单的描述.飞秒激光系统输出中心为 800 nm 的 1 kHz 脉冲序列,脉宽为 35 fs,最大能量为 700 $\mu\text{J}/\text{pulse}$.基频光经 8:2 的分束镜分为两束,其中 80% 的光束经过 BBO 晶体,通过倍频、合频或非共线光参量放大等技术,产生实验中所需的特定波长激光作为泵浦光.在本实验中,采用 328 和 266 nm 的泵浦光,单脉冲能量分别为 0.35 和 0.8 μJ ,用于激发不同的电子态.另一束 20% 的光束经 CaF_2 晶体产生波长范围为 350—720 nm 的超连续白光作为探测光.使用 SOLAR TII MS2004i 光谱仪(SOL instruments Ltd.)测量瞬态吸收信号.泵浦光与探测光之间的延迟时间通过安装在探测光路上的延迟位移平台进行调节,延迟平台调节的最大延迟时间到 1 ns.取 0.5 mmol/L 溶液盛放在具有 1 mm 光程的石英比色皿中,并通过样品台的往复移动来避免光照后光产物的积累.利用光克尔门技术测量本实验中的泵浦-探测交叉相关的响应时间^[24].仪器响应函数表达式为 $G_{\text{IRF}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right]$,其中 σ 为高斯函数的半高全宽.本实验中,对测量得到的纯溶剂的光克尔信号进行拟合,获得 G_{IRF} 的交叉相关时间为 150 fs.

3 计算方法

为了更好地揭示分子的动力学过程,本文分别在 B3LYP/6-31G(d, p), CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) 和 M06-2X/6-311G(d, p) 三种理论水平下,优化了 DMSO 中 2,6-NDA 的基态、 S_1 和 S_2 激发态的结构.对于所有方法下的优化结构进行振

动频率分析, 确认在稳定点处没有虚频. 为模拟溶剂整体介质环境对 2, 6-NDA 结构与能量的影响, 采用极化连续介质模型进行了自洽反应场计算. 计算获得了 2, 6-NDA 分子在 DMSO 溶剂环境中的 S_1 , S_2 态的轨道跃迁、绝热能 (adiabatic energy, AE)、垂直激发能 (vertical excitation energy, VEE) 及对应的振子强度 (oscillator strength, f) 等参数. 为明确 2, 6-NDA 分子内质子转移机制, 基于优化后的几何结构, 确定了 2, 6-NDA 分子在 S_1 激发态沿分子内质子转移演化坐标下的过渡态信息. 相关量子化学计算是利用 Gaussian 09 软件包完成^[27].

基于 ORCA 5.0 量子化学计算软件包^[28], 对 S_1 绝热势能面上的质子化过程进行了从头算分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 模拟. 以 S_0 态优化构型作为初始结构, 溶剂模型为隐式溶剂 (solvation model based on density, SMD) 模型, 并用 Berendsen 热浴控温在 298.15 K. 基于 B97-3c 泛函^[29], 使用 ORCA 的 TDDFT 模块进行力评估, 模拟积分步长为 0.5 fs, 总模拟时间为 1 ps.

4 结果与讨论

4.1 结构和能量

基于 B3LYP/6-31G(d, p), CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) 和 M06-2X/6-311G(d, p) 方法, 分

别优化了 DMSO 溶剂中 2, 6-NDA 分子的 S_0 , S_1 和 S_2 态的几何结构. 表 1 列出了部分键长、键角、二面角的结构参数. 如表 1 所示, 在 3 种理论水平下优化得到的 S_0 , S_1 与 S_2 态的键长、键角及二面角的结构参数均较为接近, 表明其在各电子态下的分子几何构型总体相似. 在 B3LYP/6-31G(d, p) 理论水平下, $C_{11}-O_{13}$ 键长在 S_0 态为 1.35 Å, 在 S_1 与 S_2 态均为 1.36 Å, 增大 0.01 Å. 而 $O_{13}-H_{23}$ 键长在 3 个电子态下均保持为 0.97 Å, 说明该分子在电子激发过程中并未发生明显的键长伸缩形变. 在 CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) 和 M06-2X/6-311G(d, p) 两种理论方法下, $C_{11}-O_{13}$ 键在 S_0 态均为 1.34 Å, 在 S_1 与 S_2 态均为 1.35 Å, 而 $O_{13}-H_{23}$ 键长亦稳定在 0.97 Å, 进一步证实了键长变化的微弱性及不同方法计算结果的一致性. 在 B3LYP/6-31G(d, p) 理论水平下, 羧基上的 $C_{11}-O_{13}-H_{23}$ 键角在 S_0 态为 107.08°, 在 S_1 和 S_2 态分别为 106.27° 和 106.73°, 变化幅度较小. 相较之下, 萘环结构单元表现出更明显的键角弛豫, $C_1-C_2-C_3$ 键角由 S_0 态的 120.26° 减小至 S_1 态的 117.74°, 在 S_2 态为 119.80°. $C_2-C_3-C_4$ 键角在 S_0 , S_1 和 S_2 态分别为 120.09°, 121.40° 和 120.66°, 变化较为显著. 其他两种理论方法计算结果亦呈现相同趋势, 均表明萘环区的结构形变较羧基更为明显. 这些结果表明, 激发态引起的结构弛豫主要体现为萘环上键角的微小弯曲, 而非键长的显著伸缩, 说明电子激发

表 1 2, 6-NDA 分子在 DMSO 溶剂中的 S_0 , S_1 和 S_2 态的部分键长、键角、二面角的结构参数

Table 1. Parameters of bond lengths, bond angles and dihedral angles of the S_0 , S_1 and S_2 states of 2, 6-NDA in DMSO, respectively.

		B3LYP/6-31G(d, p)			CAM-B3LYP/6-311++G(d, p)			M06-2 X/6-311G(d, p)		
		S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2
键长/Å	$C_{11}-O_{12}$	1.22	1.23	1.23	1.21	1.22	1.22	1.20	1.21	1.22
	$C_{11}-O_{13}$	1.35	1.36	1.36	1.34	1.35	1.35	1.34	1.35	1.35
	$O_{13}-H_{23}$	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
	C_2-C_{11}	1.49	1.46	1.47	1.49	1.45	1.46	1.49	1.46	1.47
键角/(°)	$O_{12}-C_{11}-O_{13}$	122.38	121.73	122.12	122.29	121.43	121.85	122.88	122.10	122.31
	$C_{11}-O_{13}-H_{23}$	107.08	106.27	106.73	108.37	107.72	108.01	107.96	107.30	108.07
	$C_2-C_{11}-O_{12}$	124.68	124.72	124.36	124.68	124.77	124.44	124.43	124.53	124.16
	$C_2-C_{11}-O_{13}$	112.94	113.56	113.52	113.03	113.80	113.71	112.70	113.37	113.53
	$C_1-C_2-C_3$	120.26	117.74	119.80	120.42	118.12	119.83	120.76	118.31	120.30
	$C_2-C_3-C_4$	120.09	121.40	120.66	120.01	121.27	120.93	119.86	121.20	120.68
二面角/(°)	$C_2-C_{11}-O_{12}-O_{13}$	-179.98	180.00	-180.00	-179.97	180.00	180.00	-179.95	-180.00	179.97
	$C_6-C_{14}-O_{15}-O_{16}$	180.00	-180.00	-180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	-179.99	179.97
	$C_2-C_3-C_6-C_7$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$C_1-C_4-C_5-C_8$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

主要影响萘环的 π 共轭体系. 在 B3LYP/6-31G(d, p) 水平下, 二面角 $C_6-C_{14}-O_{15}-O_{16}$ 在 S_0 态为 180° , 在 S_1 和 S_2 态均为 -180° ; 在 CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) 计算中该二面角在 3 个不同电子态下均为 180° ; 在 M06-2X/6-311G(d, p) 计算中 S_0 态为 180° , S_1 和 S_2 态分别为 -179.99° 和 -179.97° . 而二面角 $C_2-C_3-O_6-O_7$ 在 3 种理论下在各电子态中均稳定为 0° . 二面角的结果表明, 包括萘环与羧基在内的整个 π 共轭体系在 S_0 , S_1 与 S_2 态均保持高度平面性, 电子激发未引起羧基的显著扭转, 结构变化主要表现为键角的细微调整. 综上所述, 2, 6-NDA 在电子激发过程中的结构响应主要集中在萘环区域的键角弛豫, 而羧基部分几何构型及分子整体的平面性得以基本维持.

表 2 列出了 3 种方法下计算获得的 2, 6-NDA 分子在 DMSO 溶剂的 S_1 , S_2 态的轨道跃迁、绝热能 (AE)、垂直激发能 (VEE) 及对应的振子强度等参数. 在 TD-B3LYP/6-31G(d, p) 理论水平下, S_1 和

S_2 态的 AE 分别为 3.44 eV 和 4.16 eV, VEE 分别为 3.68 eV 和 4.30 eV. 相比之下, TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) 方法计算得到的 S_1 和 S_2 态的 AE, VEE 均高于 TD-B3LYP/6-31G(d, p) 的结果; 而 TD-M06-2X/6-311G(d, p) 方法计算除 S_2 态的 AE 则略低于 TD-B3LYP/6-31G(d, p) 理论水平计算外, 其他能量也高于 TD-B3LYP/6-31G(d, p) 的计算结果.

在 3 种理论水平下, 计算得到的 S_1 和 S_2 态振子强度分别为 0.1020 和 0.1373, 0.1296 和 0.1612 及 0.1140 和 0.1219, 都表明两个激发态是光学可布居态. 计算结果表明 S_1 态对应于 HOMO \rightarrow LUMO 的电子跃迁, S_2 态则对应于 HOMO-1 \rightarrow LUMO 的跃迁. 图 2(a) 展示了 TD-B3LYP/6-31G(d, p) 理论水平下 2, 6-NDA 分子在 DMSO 中的 HOMO-1, HOMO 与 LUMO 分子轨道特性. 这些轨道分别都表现出 π , π 与 π^* 特征, 电子云主要分布在萘环的 C—C 键和 C—H 键上, 表明 S_1 和 S_2 态都具有

表 2 计算的 2, 6-NDA 分子在 DMSO 中的 S_1 , S_2 态的轨道跃迁、绝热能 (AE)、垂直激发能 (VEE) 及对应的振子强度 (f)
Table 2. Calculated orbital transitions, adiabatic energies (AE), vertical excitation energies (VEE), and corresponding oscillator strengths (f) of the S_1 and S_2 states of 2, 6-NDA in DMSO.

	State	Orbital transition	AE/eV	λ_{AE}/nm	VEE/eV	λ_{VEE}/nm	f
TD-B3LYP/ 6-31G(d, p)	$S_1(\pi\pi^*)$	HOMO \rightarrow LUMO	3.44	360.4	3.68	336.9	0.1020
	$S_2(\pi\pi^*)$	HOMO-1 \rightarrow LUMO	4.16	298.0	4.30	288.3	0.1373
TD-CAM-B3LYP/ 6-311++G(d, p)	$S_1(\pi\pi^*)$	HOMO \rightarrow LUMO	3.66	338.7	3.99	310.4	0.1296
	$S_2(\pi\pi^*)$	HOMO-1 \rightarrow LUMO	4.35	285.0	4.55	272.4	0.1612
TD-M06-2X/ 6-311G(d, p)	$S_1(\pi\pi^*)$	HOMO \rightarrow LUMO	3.81	325.4	4.14	299.7	0.1140
	$S_2(\pi\pi^*)$	HOMO-1 \rightarrow LUMO	4.06	305.4	4.67	265.4	0.1219

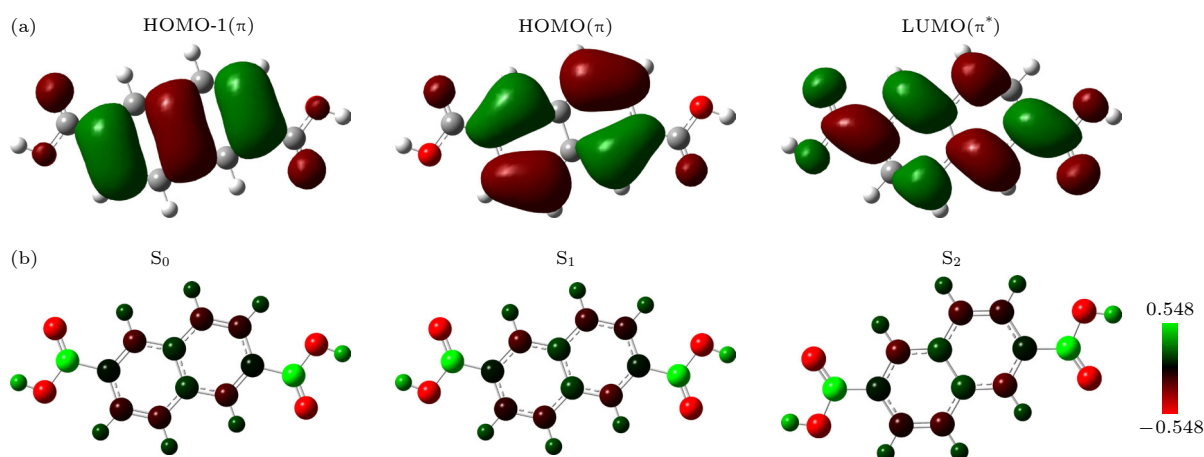


图 2 (a) 基于 B3LYP/6-31G(d, p) 理论水平计算的 DMSO 中 2, 6-NDA 的 HOMO-1, HOMO 和 LUMO 的分子轨道; (b) 2, 6-NDA 在 DMSO 的 S_0 , S_1 和 S_2 态中各原子电荷分布图

Fig. 2. (a) Molecular orbitals of HOMO-1, HOMO and LUMO of 2, 6-NDA in DMSO calculated at the B3LYP/6-31G(d, p); (b) the atomic charge distribution diagrams of 2, 6-NDA in the S_0 , S_1 and S_2 states of DMSO.

$\pi\pi^*$ 特征. 此外, CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) 和 M06-2X/6-311G(d, p) 计算获得的轨道性质与 B3LYP/6-31G(d, p) 相似. 此外, 图 2(b) 给出了 2, 6-NDA 在 DMSO 中 S_0 , S_1 和 S_2 态上各原子上的电荷分布, 结果显示了不同电子态的电子密度分布没有明显的变化, 表明没有发生明显的电子转移.

4.2 紫外-可见吸收光谱

图 3 呈现了 2, 6-NDA 在 0.025, 0.05, 0.1, 0.3 和 0.5 mmol/L 不同浓度下的实验紫外-可见吸收光谱及 3 种理论方法的计算光谱. 图中 5 条曲线对应于实验测量获得的吸收谱图, 而阴影区域则代表基于 3 种不同理论方法计算得到的吸收谱带. 图 3 呈现的图谱直观地对比了实验观测与理论计算的结果. 数据分析表明, 采用 B3LYP/6-31G(d, p) 方法计算得到的光谱与实验更吻合. 在不同浓度下的稳态吸收光谱线形一致, 吸收强度随浓度减小而减小. 光谱变化趋势表明在所研究浓度范围内未发生分子聚集或形成基态复合物. 稳态吸收光谱呈现出两个结构清晰的可分辨吸收带, 包括 260—300 nm 范围内较强的吸收带和 310—365 nm 范围内较弱的吸收带. 这两个吸收带对应于从基态到不同激发态的跃迁. 在 3 种理论水平下计算的 S_1 态 AE 及 VEE 均位于 310—365 nm 波长区间内, 而 S_2 态对应的能量则处于 260—300 nm 范围. 吸收

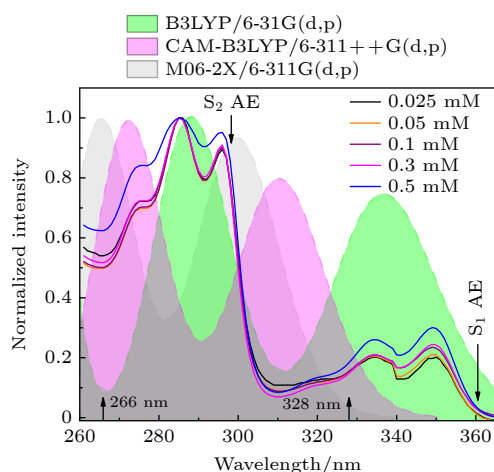


图 3 不同浓度 2, 6-NDA 溶液的实验和 3 种理论方法计算的紫外-可见吸收光谱, 其中箭头 AE 表示 B3LYP/6-31G(d, p) 下的绝热激发能

Fig. 3. Experimental and calculated UV-Vis absorption spectra of 2, 6-NDA in DMSO. The arrow AE represents the adiabatic excitation energy based on the B3LYP/6-31G(d, p) level.

谱图中长波长吸收带归属为 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁, 短波长吸收带归属为 $S_2 \leftarrow S_0$ 跃迁. 如表 2 所示, B3LYP/6-31G(d, p) 计算的 AE 和 VEE 与实验测得的吸收带能量更接近. 同时, 计算的 S_2 态的振子强度大于 S_1 态的振子强度, 反映了不同电子态跃迁的性质, 这与稳态吸收谱图中观察到的短波段的吸收强度更大的现象一致. 此外, 两个吸收带内包含 3 个明显的振动谱峰, 反映了相应电子态中具有丰富的振动能级结构, 相邻振动峰之间的能量差约为 0.15 eV. 在本实验中, 采用 328 与 266 nm 作为泵浦光, 其光子能量分别为 3.78 与 4.66 eV. 相较于 B3LYP/6-31G(d, p) 下的 S_1 与 S_2 态的绝热能, 泵浦光能量分别高出 2742 与 4041 cm^{-1} , 从而可以将分子有效激发至 S_1 与 S_2 态的高振动激发区域.

4.3 S_1 态上的质子转移

文献 [14] 报道 2, 6-NDA 分子在高浓度条件下由于羧基间的氢键相互作用会形成二聚体. 在我们的实验中, 低浓度的稳态吸收光谱表明未出现 2, 6-NDA 分子聚集现象, 排除了由于二聚体而形成的分子间氢键相互作用诱导的质子转移过程. 为明确 2, 6-NDA 在 S_1 态上的分子内质子转移机制, 本研究选用非质子溶剂 DMSO, 以排除溶剂分子参与质子交换的可能. 文献 [30, 31] 的研究表明, 激发态分子内质子转移 (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT) 过程常伴随前线轨道电子密度分布的显著重排, 表现为电子云向发生质子转移的分子区域集中. 如图 2(a) 所示, 2, 6-NDA 的前线轨道电子密度分布未见明显向质子转移位点集中的特征. 同时, 如图 2(b) 所示, 2, 6-NDA 在 S_0 , S_1 和 S_2 态上各原子上的电荷分布也表明不同电子态的电子密度分布没有明显的变化.

此外, 基于 TD-B3LYP/6-31G(d, p) 理论方法, 确定了沿分子内质子转移的内禀反应坐标下的过渡态, 如图 4 所示. 能量分析显示, S_1 态的弗兰克-康登 (FC) 区域能量为 3.68 eV, 而质子转移过渡态的能量为 4.82 eV, 二者能垒差约为 1.14 eV (对应 9195 cm^{-1}). 该能垒远高于实验中 328 nm 泵浦光所能提供的额外 2742 cm^{-1} 的振动能. 另外, 在 TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d, p) 和 TD-M06-2X/6-311G(d, p) 两种理论水平下, 计算的过渡态的能量分别为 5.24 eV 和 4.92 eV, 也远高于 S_1 态的 FC 区域能量. 因此, 在当前激发条件下, 分子体

系无法积累足够的振动能量以跨越该质子转移势垒, 进一步表明 ESIPT 过程很难发生.

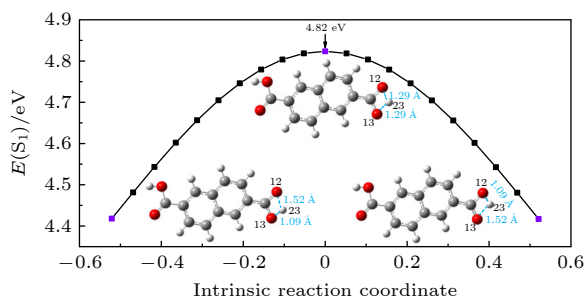


图 4 基于 2, 6-NDA 质子转移过渡态的内禀反应坐标扫描
Fig. 4. Intrinsic reaction coordinate scanning based on the 2, 6-NDA proton transfer transition state.

Wang 等^[25]的研究表明 ESIPT 反应在不同分子体系中通常展现出飞秒量级的超快动力学特征. 水杨醛吡嗪在乙腈溶剂中经 400 nm 光激发后, 其 ESIPT 过程在 200 fs 内完成; 类似地, N, N'-双(亚水杨基)-乙二胺在乙腈中于 330 nm 激发下, 亦表现出小于 200 fs 的 ESIPT 动力学行为^[30]. 对溶液中 2, 6-NDA 分子在 S_1 态势能面上 ESIPT 动力学演化模拟, 并提取 $O_{13}-H_{23}$ 和 $O_{12}-H_{23}$ 键长在 600 fs 内随时间的演化关系, 如图 5(a) 所示. 结果显示 $O_{13}-H_{23}$ 随时间演化在 0.96—0.99 Å 范围内做伸缩运动, 围绕 0.98 Å 的中心值呈现明显的周期性振荡变化. 该中心值与 S_1 态优化结构的 $O_{13}-H_{23}$ 平衡键长 0.97 Å (见表 1) 相近. 相比之下, $O_{12}-H_{23}$ 键长则未观察到规律性周期变化. 将图 5(a) 所示的 $O_{13}-H_{23}$ 键长随时间演化的曲线进行傅里叶变换, 结果如图 5(b) 所示, 其特征频率为 3634 cm^{-1} . 同时, 基于 TD-B3LYP/6-31G

(d, p) 理论方法获得了 S_1 态的红外振动光谱, 如图 5(c) 所示. $O_{13}-H_{23}$ 键的伸缩振动频率标识为 3768 cm^{-1} . 该频率与傅里叶变换所得特征频率相吻合, 表明 $O_{13}-H_{23}$ 键在平衡位置附近作稳定的简谐振动. 此外, 由于 2, 6-NDA 分子结构具有对称特性, 另一侧羧基表现出完全一致的动力学行为. 因此, 在本实验条件下, 2, 6-NDA 分子中的 $O_{13}-H_{23}$ 键只在平衡位置做稳定的伸缩运动, 未发生显著的 ESIPT, 其光物理行为可能由其他弛豫路径主导.

4.4 S_1 态和 S_2 态动力学演化机制

在 328 nm 飞秒激光泵浦下, 获得了 2, 6-NDA 于 DMSO 溶剂中在 350—620 nm 波长范围内的时间分辨瞬态吸收光谱, 其结果如图 6(a) 所示. 根据紫外-可见吸收光谱, 分子在 328 nm 激光脉冲作用下激发至 S_1 态. 瞬态吸收光谱在整个探测波长中表现出两个主要的瞬态吸收谱带, 即 $< 370\text{ nm}$ 和 $450-550\text{ nm}$ 两个范围内的强激发态吸收 (excited state absorption, ESA) 带. 随着泵浦-探测延迟时间的延长, 这两个 ESA 带的强度逐渐减弱, 直到 1400 ps 几乎消失. 文献^[32,33]探测到的单重态经过系间交叉到三重态的光谱信号呈现长寿命的增长趋势. 如图 6(a) 所示, 瞬态光谱中的两个 ESA 带都表现出快速衰减特性, 在本实验中的探测光谱能量窗口内, 未观察到三重态的光谱信号. 为了合理地描述可见光范围内观察到的动力学, 我们提取了激发态吸收光谱带中心位置 360 与 480 nm 波长下的动力学轨迹, 并进行多指数拟合分析. 基于最小二乘法, 用多指数衰减模型拟合实验数据, 提取

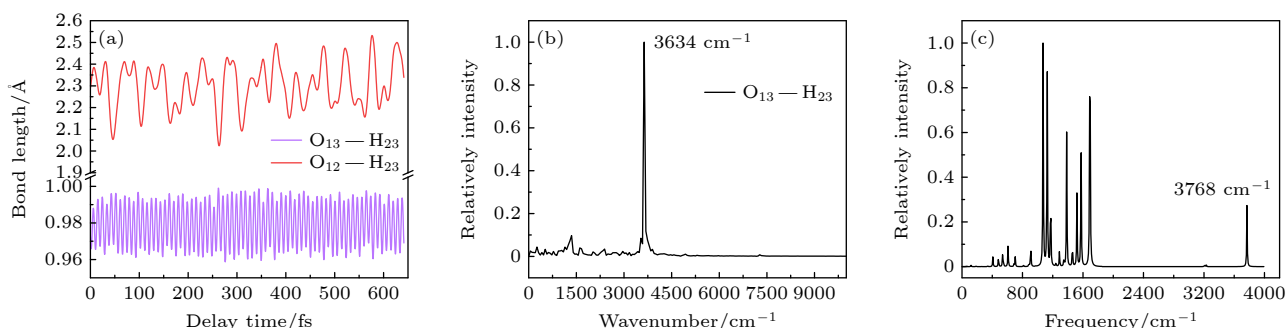


图 5 (a) $O_{12}-H_{23}$ 和 $O_{13}-H_{23}$ 键长在 S_1 态随时间的变化; (b) $O_{13}-H_{23}$ 键长随时间演化的曲线进行傅里叶变换后的频谱; (c) B3LYP/6-31G(d, p) 理论水平下, S_1 态的红外振动光谱

Fig. 5. (a) Changes of $O_{12}-H_{23}$ and $O_{13}-H_{23}$ bond lengths in the S_1 state over time; (b) the spectrum of the curve of $O_{13}-H_{23}$ bond length evolution over time after Fourier transform; (c) infrared vibrational spectra of the S_1 state calculated at B3LYP/6-31G(d, p).

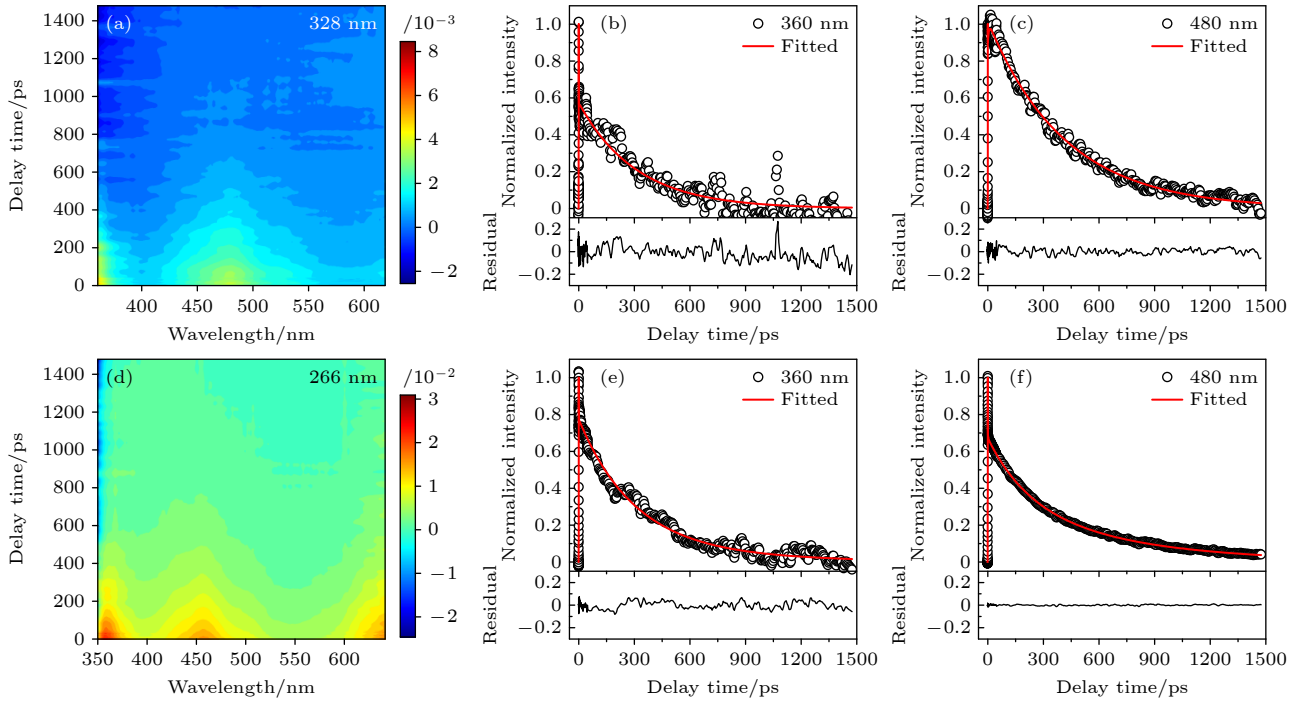


图 6 2,6-NDA 在 DMSO 中在 (a) 328 和 (d) 266 nm 泵浦下的时间分辨瞬态吸收光谱; 328 nm 激发下, (b), (c) 360 和 480 nm 探测波长下的衰减曲线及拟合残差; 266 nm 激发下, (e), (f) 360 和 480 nm 探测波长下的衰减曲线及拟合残差; 圆点和实线分别为实验数据和拟合数据

Fig. 6. Time-resolved transient absorption spectra of 2, 6-NDA in DMSO upon (a) 328 and (d) 266 nm excitation; normalized decay curves and residuals (b), (e) at 360 nm, and (c), (f) at 480 nm following 328 and 266 nm, respectively; circles and solid lines represent experimental and fitted data, respectively.

出各激发态的布居数弛豫寿命. 在拟合时, 所使用的方程为: $S(\lambda, t) = G_{\text{IRF}} \otimes \left[\sum_{i=1}^n A_i(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right]$, 式中 $S(\lambda, t)$ 表示瞬态吸收信号; $A_i(\lambda)$ 是指数前因子; G_{IRF} 表示仪器响应函数, 其获得方式和数学形式在实验方法部分已详细介绍; τ_i 表示拟合各分组的衰减时间. 相应的归一化动力学衰减曲线及其拟合结果分别展示于图 6(b), (c) 中, 获得的特征寿命值则汇总于表 3.

表 3 2,6-NDA 在 DMSO 中的动力学拟合参数, 括号中的数值表示相对于末位数字的 2σ 标准偏差
Table 3. Kinetic fit parameters of 2, 6-NDA in DMSO. Values in parentheses give the 2σ standard deviations with respect to the last digits.

Pump	$\lambda_{\text{det}}/\text{nm}$	τ_G/ps	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps
328 nm	360	0.13(3)	4.4(4)	—	310(7)
	480	0.14(2)	5.4(5)	—	415(4)
266 nm	360	0.16(3)	2.4(5)	293(7)	667(6)
	480	0.12(3)	2.4(4)	212(4)	658(5)

在拟合分析中, 我们提取到一个显著的交叉相关快组分 (τ_G). 该 τ_G 组分是叠加了溶剂的瞬态响应信号, 通常与溶剂分子自身的受激拉曼散射或溶

剂化壳层的超快重组动力学相关. 在后续的物理机制讨论中, 我们将主要关注于在扣除背景后更为可靠的长寿命组分, 它们更准确地反映了所研究分子体系的激发态演化路径.

在 360 与 480 nm 探测波长下的瞬态吸收动力学, 经多指数拟合分析, 分别获得 $\tau_1 = 4.4$ 和 5.4 ps, 以及 $\tau_3 = 310$ 与 415 ps 两个寿命组分. 不同波长下获得的 τ_1 和 τ_3 寿命较为接近, 表明它们来自于同一个弛豫过程. 结合之前的电子态能量的计算结果, 我们将几个 ps 的 τ_1 快过程归属为 S_1 态势能面上的振动能量再分布. 该过程源于分子经光激发至 S_1 态的高振动态, 其能量较 S_1 绝热能高出 2742 cm^{-1} , 激发态过剩振动能的快速耗散导致了几个 ps 的快速弛豫. 此外, 百 ps 量级的 τ_3 慢过程则归属为 S_1 态经由锥形交叉点弛豫至 S_0 态的内转换过程. 该内转换过程得以有效进行, 是由于初始激发能量高于 S_1/S_0 锥形交叉的势垒, 从而增强了电子态势能面间的振动耦合与非绝热跃迁概率. 据此, 完整的弛豫路径可描述为, 分子在光激发至 S_1 高振动态后, 首先在约几个 ps 内通过振动弛豫, 布居至 S_1 低振动态, 随后通过约百 ps 的时

间尺度的内转换过程返回基态. 初始高振动态的布居是调控 S_1 态弛豫动力学的关键, 其决定了振动能量再分布的快速进程, 更通过其初始能量预设了后续非绝热跃迁通道的效率, 从而最终决定了激发态的宏观寿命.

在 266 nm 飞秒激光泵浦下, 获得了 2, 6-NDA 在 DMSO 溶剂中的时间分辨瞬态吸收光谱, 如图 6(d) 所示. 根据紫外-可见吸收光谱, 分子在 266 nm 激发下从基态布居至 S_2 态. 与 328 nm 泵浦下获得的瞬态吸收光谱不同, 266 nm 激发下的瞬态吸收光谱在整个探测波长中表现出 3 个主要的强 ESA 带, 分别位于 < 370 nm, 450—550 nm 和 > 650 nm 范围内. 其中, 前两个短波 ESA 带与先前 328 nm 下测得的 ESA 带位置一致. 随着泵浦-探测延迟时间的增加, 这 3 个 ESA 带的强度逐渐减弱, 直到 1400 ps 几乎消失. 如图 6(d) 所示, 与 328 nm 激发的情况相同, 在 266 nm 激发后的瞬态光谱中也未观察到三重态的信号. 同样, 对 360 与 480 nm 探测波长下的动力学轨迹进行了单波长拟合, 提取出 S_2 激发态上的弛豫寿命. 相应的归一化动力学衰减曲线及其拟合结果, 如图 6(e), (f) 所示, 获得的特征寿命汇总于表 3 中. 拟合提取得到 3 个寿命组分, 分别为 $\tau_1 = 2.4$ ps, $\tau_2 = 293$ 和 212 ps, $\tau_3 = 667$ 和 658 ps. 结合先前的电子态能量计算结果, 将 $\tau_1 = 2.4$ ps 的快过程归属为 S_2 态上的振动弛豫, τ_2 和 τ_3 的两个慢过程分别归属为 $S_2 \rightarrow S_1$ 以及 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转换. 具体而言, 分子经光激发至 S_2 态的高振动态后, 首先经历约 2.4 ps 的快速过程, 完成 S_2 态势能面上的振动能量再分布与振动冷却; 随后通过一个 τ_2 慢过程, 经由 S_2/S_1 势能面间的锥形交叉发生内转换, 将布居数转移至 S_1 态; 最终, 该 S_1 态布居以 τ_3 的时间常数弛豫回到基态.

S_2 态振动弛豫时间为 2.4 ps, 快于 S_1 态振动弛豫所需的时间. 根据能隙定律, 较高振动能级的非绝热耦合通常更强, 能促进更快的振动弛豫过程. 这一推论与实验观测结果一致, 反映了能级间距对振动能量转移速率的影响. 此外, 分子被激发至 S_2 态后, 再经由 S_1 态最终回到基态的弛豫时间, 明显长于直接激发至 S_1 态经高振动态后回到基态的弛豫时间. 这一弛豫动力学的时间尺度差异主要源于不同电子态势能面间的能隙效应及相应的非绝热行为所引起的. 由于激发到 S_2 的高振动态经

快速振动弛豫以及 $S_2 \rightarrow S_1$ 的内转换过程后释放了大量振动能, 且较高振动态到低振动弛豫过程中的能量梯度较大, 更容易耦合到 S_1 态的低振动能级. 这导致通过 S_2 内转换到 S_1 态的低振动能级的能量要低于 S_1/S_0 锥形交叉点的能量, 从而显著抑制了非绝热跃迁速率. 相比之下, 先前讨论的 S_1 态直接被激发到其高振动态, 因其初始布居位于 S_1/S_0 锥形交叉点之上, 故内转换效率更高, 弛豫速率更快.

5 结 论

本工作采用飞秒瞬态吸收光谱结合量子化学计算, 系统研究了 2, 6-NDA 分子在 DMSO 溶液中不同电子激发态的超快动力学行为. 理论计算表明其低激发态是具有 $\pi\pi^*$ 特征的光学可布居态, 电子激发诱导的 2, 6-NDA 分子结构弛豫主要集中于萘环的键角调整, 而羧基部分几何构型及分子整体平面性保持良好, 表明激发态电子重分布主要发生在共轭芳香骨架上. 不同浓度下的稳态吸收光谱显示出清晰的电子-振动带结构, 表明分子在该浓度溶液中以单体形式存在, 无聚集态的形成. 通过过渡态搜索和动力学模拟结果表明 S_1 态上 2, 6-NDA 分子的 $O_{13}-H_{23}$ 键在平衡位置附近作伸缩振动, 分子难以越过势垒发生 ESIPIT 过程. 瞬态吸收光谱分析进一步获得了 2, 6-NDA 在 DMSO 中的光激发后电子态的弛豫机制, 如图 7 所示. 328 和 266 nm 光将 2, 6-NDA 分子分别激发至 S_1 和 S_2 态的高振动态发生数 ps 的振动弛豫过程, 最终经百 ps 的内转换弛豫到基态. S_2 态上分子向低振动

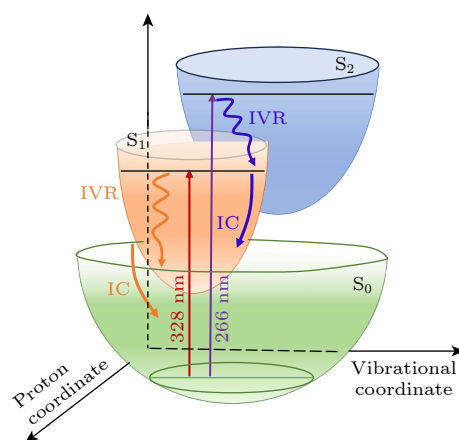


图 7 2, 6-NDA 在 DMSO 溶液中的动力学过程
Fig. 7. Dynamics processes of 2, 6-NDA in DMSO.

态弛豫时间短于 S_1 态的振动弛豫过程. 此外, 由于 $S_2 \rightarrow S_1$ 内转换过程中振动能显著耗散, 后续内转换到 S_1 振动态要小于 S_1/S_0 锥形交叉点的能量, 使得基态恢复速率慢于直接激发至 S_1 态高振动态的速率. 上述实验和理论结果表明, 2, 6-NDA 分子经光激发后, 体系弛豫主要由激发态振动弛豫与内转换两种非辐射通道主导, 不同初始激发能量对电子振动弛豫速率有着显著影响.

参考文献

- [1] Chipuk J E, Brodbelt J S 2007 *Int. J. Mass Spectro.* **267** 98
- [2] Kamiya Y, Hama T, Kijima I 1995 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** 204
- [3] Caldin E F, Gold V 1975 *Proton-transfer Reactions* (London: Chapman and Hall)
- [4] Jankowska J, Sadlejb J, Sobolewski A L 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 14484
- [5] Hofmeister C, Härtle R, Rubio-Pons Ó, Coto P B, Sobolewski A L, Thoss M 2014 *J. Mol. Model.* **20** 2163
- [6] Raymo F M, Alvarado R J, Giordani S, Cejas M A 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 2361
- [7] Wierzbowska M 2016 *Nanotech.* **27** 015202
- [8] Pettersson M, Lundell J, Khriachtchev L, Räsänen M 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 11715
- [9] Chocholousova J, Spirko V, Hobza P 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 37
- [10] Roszak S, Gee R H, Balasubramanian K, Fried L E 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 144702
- [11] Qian W L, Krimm S 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 5046
- [12] Birer Ö, Havenith M 2009 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60** 263
- [13] Kim Y 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 1522
- [14] Greenstein P D, Casabianca L B 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 5086
- [15] Heininger C, Kampschulte L, Heckl W M, Lackinger M 2009 *Langmuir* **25** 968
- [16] Ochs O, Martsinovich N, Heckl W M, Lackinger M 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 7320
- [17] Schnadt J, Xu W, Vang R T, Knudsen J, Li Z, Lægsgaard E, Besenbacher F 2010 *Nano Res.* **3** 459
- [18] Gao H Y, Held P A, Knor M, Mück-Lichtenfeld C, Neugebauer J, Studer A, Fuchs H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 9658
- [19] Zhang Y J, Yang H Y, Ma H L, Bian G F, Zang Q G, Sun J W, Zhang C, An Z F, Wong W Y 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 8773
- [20] Yang C F, Su H M, Sun X Z, George M W 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 204507
- [21] Gerbich T, Schmitt H, Fischer I, Petersen J, Albert J, Mitric R 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 6006
- [22] Pecourt J L, Peon J, Kohler B 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 9348
- [23] Ricci M, Bradforth S E, Jimenez R, Fleming G R 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 381
- [24] Zhang S, Sun S M, Zhou M M, Wang L, Zhang B 2017 *Sci. Rep.* **7** 43419
- [25] Wang Y, Wang D D, Zhang S 2024 *Spectrochim. Acta, A* **304** 123294
- [26] Xu P, Lu J D, Wang D D, Li D D, Long J Y, Zhang S, Zhang B 2024 *Chin. J. Chem. Phys.* **37** 439
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas Ö, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J 2009 Gaussian09 (Revision E.01)
- [28] Neese F 2022 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **12** e1606
- [29] Brandenburg J G, Bannwarth C, Hansen A, Grimme S 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 064104
- [30] Wang Y, Wang D D, Hu X, Zhang S 2024 *J. Chem. Phys.* **160** 244301
- [31] Liu X T, Hua W J, Nie H X, Chen M X, Chang Z, Bu X H 2022 *Nat. Sci. Rev.* **9** nwab222
- [32] Ley C, Morlet-Savary F, Jacques P, Fouassier J P 2000 *Chem. Phys.* **255** 335
- [33] Sun S M, Zhang S, Liu K, Wang Y P, Zhang B 2015 *Photochem. Photobiol. Sci.* **14** 853

High-vibrational excitation-induced relaxation dynamics of 2, 6-naphthalenedioic acid*

DING Qianqian¹⁾²⁾ WANG Dongdong¹⁾²⁾ ZHANG Song^{1)2)†}

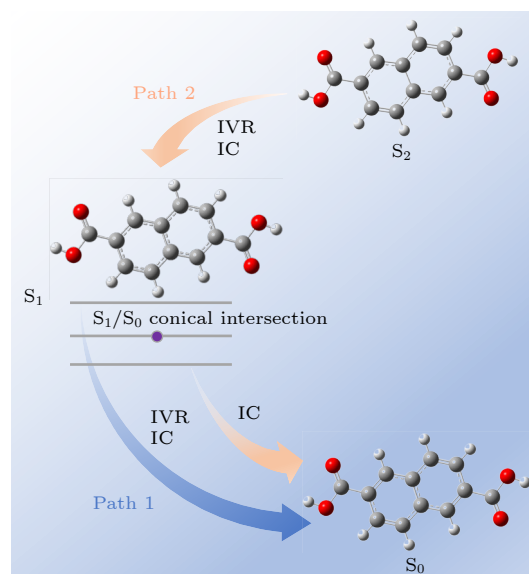
1) (*State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 14 November 2025; revised manuscript received 26 January 2026)

Abstract

The radiative or non-radiative relaxation pathway of excited-state energy plays a crucial role in determining the feasibility and efficiency of photochemical reactions. As a key intermediate in pharmaceutical synthesis, the photophysical dynamics of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid (2,6-NDA) have not been systematically elucidated. In this study, femtosecond transient absorption spectroscopy combined with quantum chemical calculations is employed to investigate the ultrafast dynamics of different electronic excited states of 2,6-NDA in dimethyl sulfoxide (DMSO) solution. Structural analysis reveals that electronic excitation of 2,6-NDA predominantly induces bond angle relaxation within the naphthalene core, while the geometric configuration of the carboxyl groups and the overall molecular planarity are largely preserved. Upon excitation at 328 nm and 266 nm, molecules populate different electronic states. Following excitation to high vibrational levels of the S_1 state, the molecule undergoes rapid vibrational cooling to lower vibrational levels, followed by efficient internal conversion back to the ground state. This relaxation pathway is facilitated by the fact that the initial excitation energy exceeds the energy barrier at the S_1/S_0 conical intersection. For molecules excited to highly vibrationally excited levels of the S_2 state, vibrational relaxation precedes $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion, after which the system ultimately returns to the ground state. However, due to substantial vibrational energy dissipation during the $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion process, the residual energy in the S_1 state falls below that of the S_1/S_0 conical intersection. Consequently, the subsequent relaxation rate to the ground state is slower than that observed for the pathway initiated by direct excitation to high vibrational levels of the S_1 state. These findings demonstrate that the internal conversion rate between excited states can be modulated by the initial photoexcitation energy, offering a potential strategy for designing fluorescent materials with excitation wavelength-dependent properties.



Keywords: excited state, ultrafast spectroscopy, radiationless transitions, molecular dynamics

DOI: 10.7498/aps.75.20251555

CSTR: 32037.14.aps.75.20251555

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274418, 22273116, 12474260, 22363011).

† Corresponding author. E-mail: zhangsong@wipm.ac.cn

高振动激发诱导的2, 6-萘二酸激发态动力学

丁倩倩 王冬冬 张嵩

High-vibrational excitation-induced relaxation dynamics of 2, 6-naphthalenedioic acid

DING Qianqian WANG Dongdong ZHANG Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 090901 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251555

CSTR: 32037.14.aps.75.20251555

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251555>

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

光激发下水体系的超快动力学

Ultrafast dynamics of water system under photoexcitation

物理学报. 2024, 73(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240047>

基于组态相互作用方法对AuB分子低激发态电子结构和光学跃迁性质的研究

Study of electronic structure and optical transition properties of low-lying excited states of AuB molecules based on configuration interaction method

物理学报. 2024, 73(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231347>

拓扑材料的超快光谱研究

Research on topological materials using ultrafast spectroscopy

物理学报. 2026, 75(4): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251330>

聚合物给体和非富勒烯受体分子的激发态特性研究

Excited state characteristics of polymer donor and non-fullerene acceptor molecules

物理学报. 2025, 74(20): 208801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250798>

靛红双氮二苯腙分子开关的光致异构化机理

Photoinduced isomerization mechanism of isatin N²-diphenylhydrazones molecular switch

物理学报. 2024, 73(17): 173101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240461>

尿嘧啶激发态动力学溶剂效应的飞秒瞬态吸收光谱研究

Solvent effect on ultrafast decay of uracil studied by femtosecond transient absorption spectroscopy

物理学报. 2022, 71(18): 184206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220515>