

变温飞秒受激拉曼光谱技术揭示类胡萝卜素 (球形烯) 的激发态结构动力学*

吴凯文^{1) #} 彭勃^{1) #} 马腾飞^{1) #} 王鹏²⁾ 刘伟民^{1) †}

1) (上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

2) (中国人民大学化学与生命资源学院, 先进光转换与生物光子学重点实验室, 北京 100872)

(2025 年 12 月 24 日收到; 2026 年 3 月 20 日收到修改稿)

类胡萝卜素在光合作用捕光体系中兼具光捕获与光保护功能, 其激发态弛豫路径直接影响其向 (细菌) 叶绿素的能量转移效率. 然而, 在光学允许的 S_2 ($1B_u^+$) 态与光学禁阻的 S_1 ($2A_g^-$) 态之间是否存在独立的中间态, 以及该中间态的物理本质和形成机制, 长期以来仍存在争议. 本文以共轭长度为 10 的类胡萝卜素分子球形烯 (spheroidene) 为研究对象, 采用飞秒受激拉曼光谱结合瞬态吸收光谱, 系统研究了其在溶液中的激发态结构动力学演化过程. 实验结果表明, 在 S_2 与 S_1 态之间存在一个具有 $3A_g^-$ 对称性的独立中间态 S_X 态, 它的形成伴随着超快分子骨架扭曲特征. 通过温度调控正己烷溶剂体系的黏滞系数, 进一步发现 S_2 态和 S_X 态的寿命对黏度变化高度敏感, 而 S_1 态动力学基本不受影响, 说明分子构型扭曲在 S_X 态的形成中起关键作用. 上述结果为球形烯中间态的结构起源提供了直接实验依据, 阐明了光诱导构型扭曲在类胡萝卜素激发态弛豫过程中的重要作用.

关键词: 球形烯, 飞秒受激拉曼光谱, 瞬态吸收, 结构动力学

DOI: 10.7498/aps.75.20251755

CSTR: 32037.14.aps.75.20251755

1 引言

光合作用捕光复合物是高效捕获太阳能并将其转移到反应中心的卓越系统. 在所涉及的色素分子中, 类胡萝卜素在光捕获和光保护方面扮演双重角色^[1-5]. 尽管已有大量研究, 但关于类胡萝卜素促进激发能向 (细菌) 叶绿素转移的微观机制仍未完全阐明, 尤其是瞬态中间态及其结构动力学在能量传递过程中的具体作用依然是被持续关注的重要问题. 类胡萝卜素激发态通常用三能级模型来描述, 即从 S_0 ($1A_g^-$ 电子对称性) 基态跃迁到光学允许的 S_2 ($1B_u^+$ 电子对称性) 态, 然而直接跃迁到 S_1

($2A_g^-$ 电子对称性) 态是光学禁阻的^[6]. 超快光谱证据表明, S_2 与 S_1 态之间存在着“光学禁阻”中间态, 并被认为在类胡萝卜素向 (细菌) 叶绿素的超快能量转移过程中起着关键作用. 关于该中间态的物理本质, 目前主要存在两种不同解释: 一类观点认为其来源于 S_1 态的高振动态布居, 即所谓的“热 S_1 ”态^[7-10]; 另一类观点则将其归因于具有 A_g^- 或 $1B_u^-$ 电子对称性的独立激发态电子态^[11-15]. 与此同时, 理论计算指出, 光激发后类胡萝卜素在蛋白质微环境中可能发生细微而快速的构象变化 (如多烯骨架的扭转), 这些动态结构畸变可以使激发态能级顺序重新排列, 形成瞬时的激发态中间能级, 从而调控能量转移效率及其弛豫通道^[14,16]. 然而, 传统的

* “双一流”高校建设专项基金和上海科技大学启动基金 (批准号: F-0201-16-006) 资助的课题.

同等贡献作者.

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

时间分辨电子光谱技术(如瞬态吸收和时间分辨荧光光谱)难以分辨瞬态中间态的电子对称性特征及实时结构演化,这在很大程度上限制了对其实质本质的深入理解。

本工作以共轭为 10 的类胡萝卜分子球形烯为研究对象,利用飞秒受激拉曼光谱(femtosecond stimulated Raman spectroscopy, FSRs)结合瞬态吸收光谱(transient absorption spectroscopy, TA)来研究其在溶液中的实时动态结构演化。FSRS 相对于传统的时间分辨电子光谱学具有明显优势,其能同时提供高时间和光谱分辨率,从而直接追踪不同激发态的振动指纹及其演化过程^[16-18]。此外,类胡萝卜素各激发态的对称性特性可以通过特征振动模式来解析,使 FSRs 成为研究光激发类胡萝卜素动态结构变化与对称性演变的有力手段^[16,19-22]。

基于上述实验策略,在 $S_2(1B_u^+)$ 与 $S_1(2A_g^-)$ 态之间识别出一个具有 $3A_g^-$ 对称性的中间态 S_X 态,该中间态的形成源于在 S_2 态发生的光诱导超快分子骨架扭曲,该结构变化导致原本位于 S_2 态之上的高能 $3A_g^-$ 态与 S_2 态发生能级交换,从而形成一个独立的激发态电子态 S_X 。随后, S_X 态继续发生结构扭曲并最终弛豫至 $S_1(2A_g^-)$ 态。我们进一步在同一溶剂体系(正己烷)中通过改变温度实现了对黏滞系数的调控,避免更换溶剂引入的极性与极化率变化对激发态能级和动力学产生干扰,从而验证了球形烯分子的光诱导动态结构变化对环境摩擦阻尼的响应。本研究利用 FSRs 在溶液体系中直接捕捉了球形烯激发态的超快结构演化及瞬态中间态的对称性特征,为 S_X 态的结构起源提供了直接实验证据,并阐明了构型扭曲如何通过调控能级影响类胡萝卜素的激发态弛豫过程。

2 实验方法

2.1 球形烯制备

按照先前报道的方案,从类球红细菌 2.4.1 菌株(*Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1)中提取并纯化了共轭 C=C 键数为 10 ($N = 10$)的全反式球形烯。使用甲醇-丙酮混合液(体积比 2:7)多次从湿菌体中提取色素,所得干燥色素混合物溶于正己烷后,通过氧化铝柱层析纯化,以正己烷-乙醚混合液洗脱。全反式球形烯经重结晶后用于后续光谱测量。

2.2 瞬态吸收光谱

采用商用光谱仪(Helios Fire, Ultrafast System)测量飞秒瞬态吸收光谱。钛宝石激光放大系统(Astrella, Coherent 公司,脉冲宽度 35 fs,功率 7 W,重复频率 1 kHz)产生 800 nm 基频光。光化学泵浦光通过光学参量放大器(OPerA Solo, Coherent 公司)产生:球形烯正己烷(*n*-hexane)溶液实验的泵浦光波长为 480 nm,球形烯二甲亚砜(DMSO)溶液实验的泵浦光波长为 500 nm。探测光为超连续白光,通过将 800 nm 基频光聚焦于蓝宝石晶体片产生,波长范围 410—570 nm。系统的仪器响应函数(IRF)约为 120 fs。

2.3 飞秒受激拉曼光谱

将基频激光脉冲(Coherent 公司 Astrella, 脉冲宽度为 35 fs,单脉冲能量为 7 mJ,重复频率为 1 kHz)分为 3 束,分别用于产生可调谐窄带皮秒拉曼泵浦光、宽带飞秒拉曼探测光和飞秒光化学泵浦光。光化学泵浦光中心波长为 480 和 500 nm,由光学参量放大器(OperA Solo, Coherent 公司)产生。约 3 W 基频光引入二次谐波带宽压缩器(SHBC, Coherent 公司)产生 400 nm 皮秒脉冲,随后通过皮秒光学参量放大器系统(TOPAS-400, Coherent 公司)产生皮秒拉曼泵浦光。在斯托克斯激发态拉曼实验中,为了获取激发态共振增强的拉曼信号,选择 530 nm 作为球形烯正己烷(*n*-hexane)溶液实验的拉曼泵浦光波长,选择 550 nm 作为球形烯 DMSO 溶液实验的拉曼泵浦光波长。约 15 mW 基频激光聚焦于 2 mm 厚蓝宝石单晶,产生超连续白光作为拉曼探测光。实验装置中拉曼泵浦光和激发光的脉冲宽度分别通过与飞秒探测光脉冲的交叉相关测得,如图 1 所示。

3 结果与讨论

图 2(a)展示了正己烷和 DMSO 溶液中游离球形烯的稳态吸收光谱。在正己烷溶液中,游离球形烯在 500 nm 以下的 3 个吸收峰对应着从基态 $S_0(1A_g^-)$ 向第二激发态 $S_2(1B_u^+)$ 的 0-0, 0-1 与 0-2 跃迁;而在 DMSO 溶剂中,吸收谱整体红移,这主要归因于 DMSO 具有更高的溶剂极化率参数(DMSO, $R = 0.28$; 正己烷, $R = 0.23$),从而对

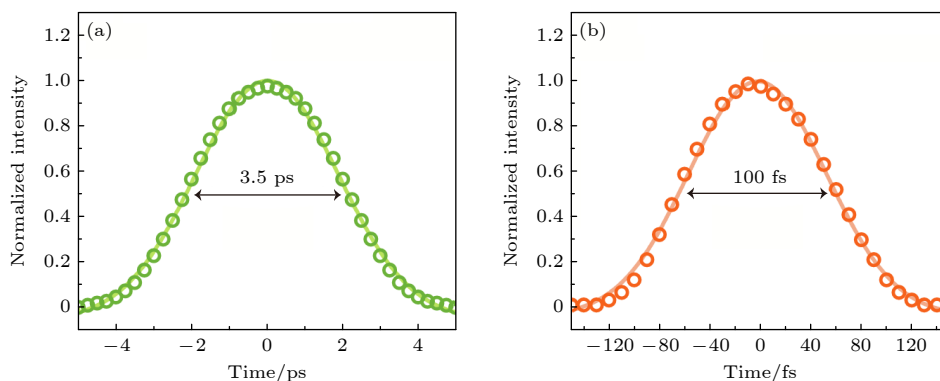


图 1 (a) 拉曼泵浦光和 (b) 激发光脉冲的持续时间

Fig. 1. Pulse duration of (a) Raman pump pulse and (b) actinic pump pulse.

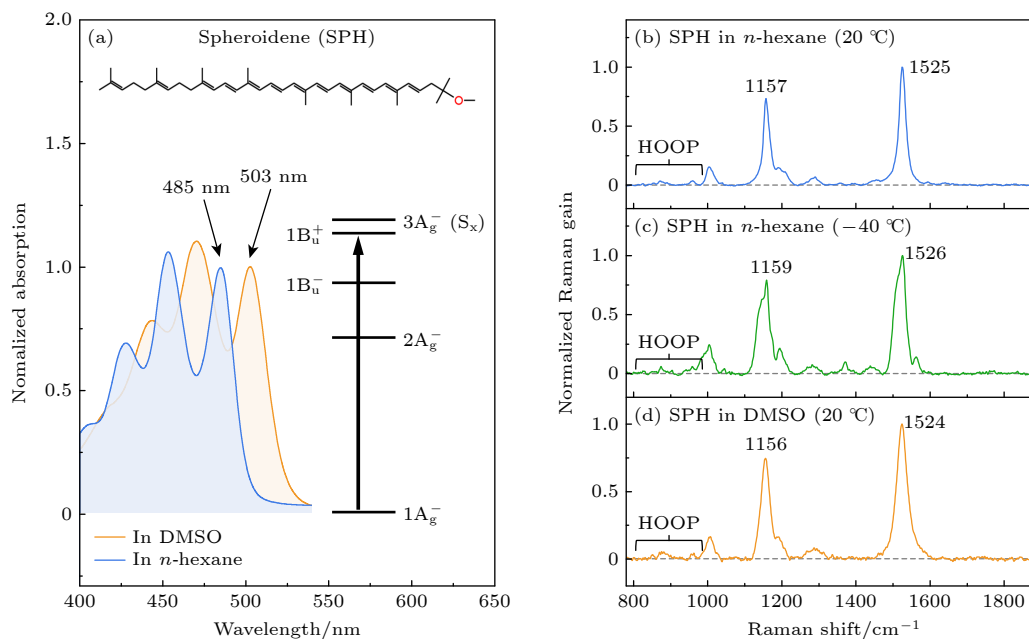


图 2 (a) 球形烯 (SPH) 在正己烷和 DMSO 溶液中的稳态吸收光谱, 两光谱在 0-0 跃迁处归一, 上方插图图为球形烯分子结构, 右方插图图为球形烯分子基态构型的能级结构图; (b) 20 °C 条件下和 (c) -40 °C 条件下球形烯在正己烷溶液中的基态拉曼光谱; (d) 20 °C 条件下球形烯在 DMSO 溶液中的基态拉曼光谱

 Fig. 2. (a) Steady-state absorption spectra of spheroidene in *n*-hexane and DMSO solutions, normalized at 0-0 transition peak. The upper inset shows the molecular structure of spirilloxanthin, and the right inset illustrates the corresponding electronic energy-level scheme in ground state structure. (b), (c) Ground state Raman spectra of spheroidene in (b) *n*-hexane (20 °C), (c) *n*-hexane (-40 °C). (d) Ground state Raman spectra of spheroidene in DMSO solution at 20 °C.

激发态产生更强的稳定作用^[23,24]. 图 2(b)–(d) 对比了游离球形烯在不同环境下的基态 FSRs 光谱, 可识别出 3 个典型的振动特征区域: 1) 1520 cm^{-1} 附近的拉曼峰源于多烯共轭链的 C=C 伸缩振动模式; 2) 1155 cm^{-1} 附近的特征峰源于 C—C 伸缩振动模式; 3) 位于 850–1000 cm^{-1} 区间的多个峰对应于 C—H 面外摇摆 (hydrogen out-of-plane, HOOP) 振动模式. 清晰的 HOOP 信号表明基态的球形烯主链并非完全平面, 而存在一定程度的构型畸变^[6,25,26]. 值得注意的是, 在室温条件下, DMSO 溶液中 C=C

与 C—C 伸缩振动相较于正己烷分别出现约 1 cm^{-1} 的红移, 这可归因于高极化率溶剂对共轭体系振动势能面的软化作用^[6,27]. 相反地, 在正己烷溶液中, 当温度降低至 -40 °C 时, 上述两种伸缩振动模式相较于室温均表现出频率蓝移. 同时, -40 °C 正己烷溶液在 1400 cm^{-1} 附近出现了可能来源于甲基形变的新拉曼峰^[28], 也反映出分子结构的改变.

图 3(a) 展示了常温下正己烷溶液中球形烯分子在 480 nm 激发 (150 nJ/脉冲) 条件下获得的 TA 光谱. 样品的二维 TA 光谱在 410–570 nm 的探

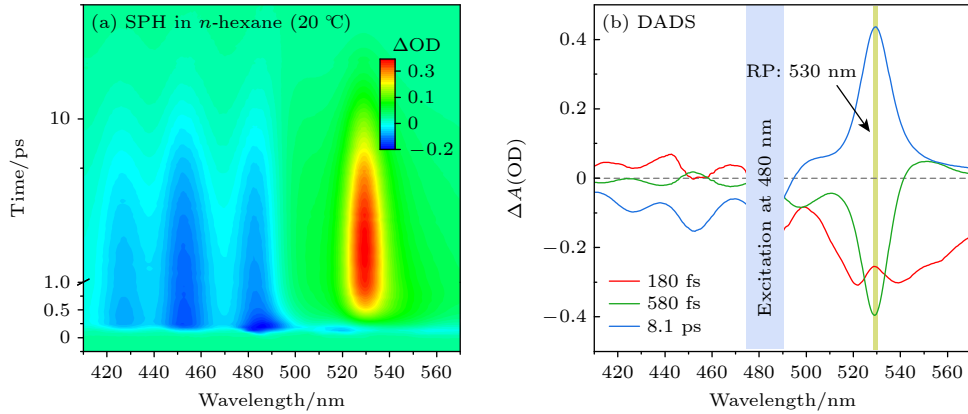


图 3 20 °C 条件下, 正己烷溶液中球形烯 (SPH) 的二维瞬态吸收光谱 (a) 及其对应的 DADS 光谱 (b)

Fig. 3. (a) Two dimensional transient absorption spectra and (b) corresponding DADS spectra of spheroidene in *n*-hexane solution at 20 °C.

测波长范围内呈现出复杂的激发态光谱特征, 包括位于 410—500 nm 区间的基态漂白 (ground-state bleaching, GSB) 信号, 以及分布在 500—560 nm 范围内的激发态吸收 (excited-state absorption, ESA) 信号. 基于衰减关联差分光谱 (decay-associated difference spectra, DADS) 的全局拟合结果如图 3(b) 所示. 采用包含 3 个时间分量的动力学模型对实验数据进行拟合得到的时间常数分别为 $\tau_1 = 180$ fs, $\tau_2 = 580$ ps, 和 $\tau_3 = 8.1$ ps. 其中, τ_1 分量主要表现为负信号特征, 包含位于 480 nm 处的基态漂白信号, 以及在 500 nm 以上的受激发射信号, 该受激发射归因于 $S_2(1B_u^+)$ 态的荧光发射. τ_2 和 τ_3 分量也在 480 nm 以下包含了基态漂白信号. 另外, 在 500—600 nm 波长范围内均呈现出明显的激发态吸收特征. 其中, τ_3 分量通常被指认为来源于 $S_1(2A_g^-)$ 态的激发态吸收; 而对于 τ_2 分量的物理起源, 目前仍存在一定争议. 有研究将其归因于处于较高振动态的 S_1 态 (即热 S_1 态)^[7-10], 亦有研究认为该分量可能对应于一个独立的电子激发态 (S_X 态)^[11-15].

为了进一步理解球形烯分子激发态结构动力学的演变, 首先采用脉冲能量为 150 nJ / 脉冲的 480 nm 激发光, 通过 FSRs 探测室温下球形烯在正己烷中的激发态结构动力学过程 (见图 4(a), (c)). 对于正己烷溶液中的游离球形烯, 选择与其激发态吸收带及受激发射带相匹配的 530 nm 作为拉曼泵浦光波长, 通过对激发态拉曼信号的共振增强获得高信噪比激发态拉曼信号.

图 4(a) 展示了室温下游离于正己烷中的球形烯在 1600—1910 cm^{-1} 频率范围内的 FSRs 光

谱, 动力学信号包含了一个在 1705 cm^{-1} 处的较弱的、短寿命的拉曼信号以及一个 1817 cm^{-1} 处强激发态拉曼信号, 后者呈现出明显的级联式上升与衰减动力学行为. 利用基于 DADS 的全局拟合来分析该 FSRs 光谱, 如图 4(c) 所示. 在 1600—1910 cm^{-1} 频率范围内, DADS 光谱给出的 3 个时间常数 ($\tau_1 = 150$ fs, $\tau_2 = 600$ fs 和 $\tau_3 = 8.5$ ps), 与可见光区 TA 数据一致 (见图 3). 其中, 1705 cm^{-1} 处的拉曼模式 (图 4(a) 中红色箭头, 图 5(a) 紫色数据) 表现出来源于 $S_2(1B_u^+)$ 态的快速衰减, 寿命为 $\tau_1 = 150$ fs. 该模式的详细起源和归属将在后面讨论.

如图 4(c) 所示, FSRs 的 DADS 光谱揭示了 1810 cm^{-1} 附近拉曼模式的两阶段演化行为. 需要说明的是, 在本文采用的全局拟合符号约定中, DADS 中的负振幅对应于相关拉曼特征在该时间常数上的增长或建立过程. 阶段 I 中, 位于 1816 cm^{-1} 的拉曼信号在 $\tau_1 = 150$ fs 内迅速建立, 随后以 $\tau_2 = 600$ fs 的时间常数衰减. 阶段 II 中, 一个新的 1817 cm^{-1} 拉曼模式以 $\tau_2 = 600$ fs 的时间常数出现, 并随后以 $\tau_3 = 8.5$ ps 的时间常数发生衰减. 这一两阶段演化也在图 5(c) 中得到了直观展示.

阶段 II 中的瞬态拉曼信号 (1817 cm^{-1}) 在类胡萝卜素分子体系中已被广泛报道, 源自 $S_1(2A_g^-)$ 和 $S_0(1A_g^-)$ 态之间的电子-振动耦合 (vibronic coupling), 反映了 $S_1(2A_g^-)$ 态 C=C 伸缩振动模式的动力学^[16,19]. 全反式类胡萝卜素分子可视为典型的全反式多烯体系, 根据 C_{2h} 点群对称性, 球形烯分子中具有 A_g^- 对称性的两个态 ($2A_g^-$ 和 $1A_g^-$) 发生电子振动耦合时, 参与耦合的上能级会向高频

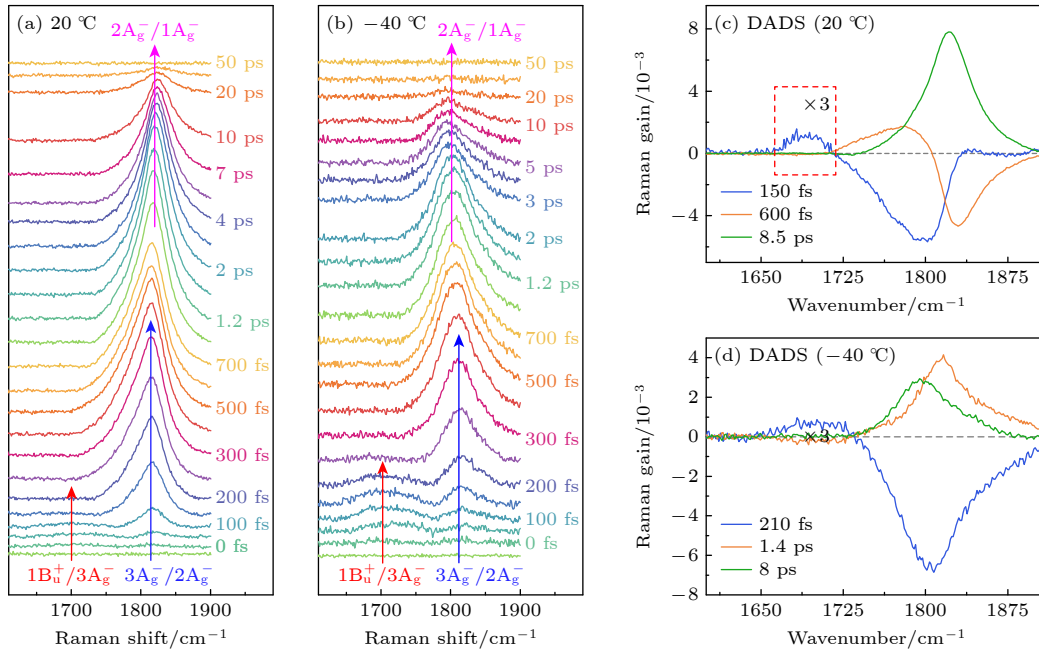


图 4 (a), (c) 20 °C 条件下, 正己烷溶液中球形烯的飞秒受激拉曼光谱 (a) 及其所对应的 DADS 光谱 (c); (b), (d) -40 °C 条件下, 正己烷溶液中球形烯的飞秒受激拉曼光谱 (b) 及其所对应的 DADS 光谱 (d)

Fig. 4. (a) Femtosecond stimulated Raman spectra and (c) corresponding dads spectra of spheridene in *n*-hexane solution at 20 °C; (b) femtosecond stimulated Raman spectra and (d) corresponding dads spectra of spheridene in *n*-hexane solution at -40 °C.

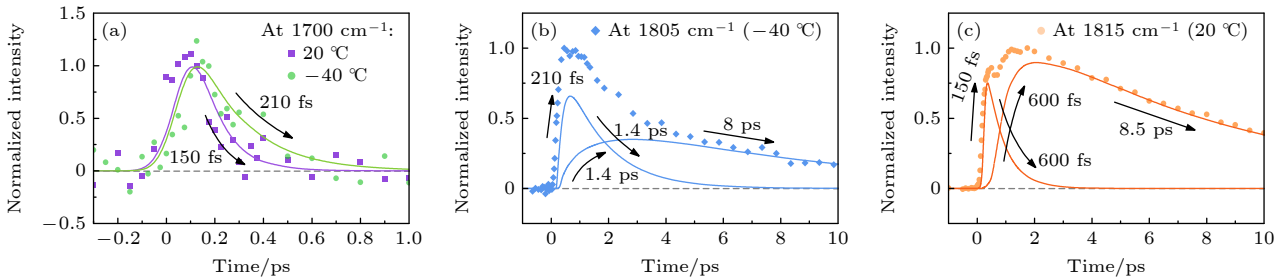


图 5 (a) 20 °C 和 -40 °C 条件下, 正己烷溶液中球形烯的飞秒受激拉曼光谱在 1700 cm^{-1} 频率处的动力学; (b) -40 °C 条件下, 正己烷溶液中球形烯的飞秒受激拉曼光谱在 1805 cm^{-1} 的动力学; (c) 20 °C 条件下, 正己烷溶液中球形烯的飞秒受激拉曼光谱在 1815 cm^{-1} 的动力学

Fig. 5. (a) Kinetics of the FSRS signal of spheridene in *n*-hexane at 1700 cm^{-1} measured at 20 °C and -40 °C; (b) kinetics of the FSRS signal at 1805 cm^{-1} in *n*-hexane at -40 °C; (c) kinetics of the FSRS signal at 1815 cm^{-1} in *n*-hexane at 20 °C.

侧发生蓝移, 而参与耦合的下能级则会向低频侧发生红移. 因此, 球形烯基态的 C=C 伸缩振动信号位于 1525 cm^{-1} , 而 S_1 态信号则出现在基态蓝侧近 300 cm^{-1} 的 1817 cm^{-1} 处^[29-31]. 在阶段 II 的动力学中, 600 fs 的上升过程对应了更高电子激发态向 $S_1(2A_g^-)$ 态中较高振动态 (热 S_1) 布居的过程.

如图 4(c) 和图 5(c) 所示, 阶段 I 中观测到的拉曼信号 (1816 cm^{-1}) 在约 150 fs 内迅速建立, 随后以约 600 fs 的时间常数衰减. 该信号的动力学特征明显不同于阶段 II 的 $S_1(2A_g^-)$ 态, 表明其来源于一个独立的激发态. 这一结果为在 $S_2(1B_u^+)$ 与

$S_1(2A_g^-)$ 态之间存在一个瞬态中间态 S_X 提供了直接实验证据. 值得注意的是, 与阶段 II 中由 $2A_g^-/1A_g^-$ 电子振动耦合所导致的高频拉曼特征类似, 阶段 I 中表现出的 1816 cm^{-1} 高频拉曼模式表明 S_X 态仍然涉及一种电子-振动耦合机制. 基于全反式球形烯 (共轭长度 $N = 10$) 的电子态能级结构, 理论计算显示 $3A_g^-$ 激发态位于 $S_2(1B_u^+)$ 态之上, 位于 S_2 之下则分别是 $1B_u^-$, $S_1(2A_g^-)$ 和 $S_0(1A_g^-)$ 态 (如图 2(a) 中插图所示)^[22,32-34]. 在 480 nm 激发光垂直激发下, 球形烯分子首先被激发至 $S_2(1B_u^+)$ 态, 随后其能量弛豫通常遵循 $1B_u^+ \rightarrow 1B_u^- \rightarrow S_1(2A_g^-) \rightarrow$

$S_0(1A_g^-)$ 的内转换路径. 因此在此基础上可以推论出 S_X 属于 $1B_u^-$ 对称性的激发态中间态. 然而荧光激发光谱研究表明, 从 $1B_u^-$ 到 $2A_g^-$ 态的内转换效率明显较低^[27], 这表明 $1B_u^-/2A_g^-$ 电子振动耦合是禁阻的. 因此, 阶段 I 中观测到的 S_X 态难以简单归因于全反式构型下的 $1B_u^-$ 态.

文献 [14,16] 研究进一步指出, 当类胡萝卜素分子骨架发生构型扭曲时, 其电子态能级顺序可能发生反转. 对叶黄素 (lutein, 共轭 $N = 9$) 的研究证实了分子扭转会导致 $1B_u^-$ 与 $S_2(1B_u^+)$ 态发生能级反转, 使原本位于高能的 $1B_u^-$ 态下移至 $S_2(1B_u^+)$ 与 $S_1(2A_g^-)$ 之间, 从而形成一个与构型畸变相关的 S_X 中间态^[16]. 结合本工作中阶段 I 所观察到的高频电子振动耦合特征及其超快动力学行为, 推测球形烯中的 S_X 态可能同样起源于激发态结构扭曲所诱导的能级重排, 导致 $3A_g^-$ 与 $S_2(1B_u^+)$ 态能级交换, 使其能量弛豫遵循 $S_2(1B_u^+) \rightarrow 3A_g^- \rightarrow S_1(2A_g^-) \rightarrow S_0(1A_g^-)$ 的内转换路径, 因此在阶段 I 观测到 $3A_g^-/2A_g^-$ 电子-振动耦合信号.

对于溶解于有机溶剂的小分子而言, 进行黏度依赖实验是验证激发态结构变化最直接且有效的方法. 然而, 更换溶剂往往伴随着溶剂极性和极化率的显著变化, 而这两个因素也会影响类胡萝卜素分子的激发态弛豫动力学^[35]. 为了控制变量唯一, 通过改变温度的方式在同一溶剂体系内调控溶液的黏滞系数. 对于正己烷体系而言, 降温在较大程度上仅改变溶剂的黏滞系数, 而其极性与极化率基本保持不变, 从而为研究黏滞系数对激发态动力学的影响提供了理想条件. 据此, 我们设计了温度依赖的 FSRS 实验, 将球形烯溶解于正己烷中, 并将溶液温度降低至 -40°C , 使其黏滞系数由室温下的 $0.31\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 增至 $0.64\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ^[36]. 图 4(b) 展示了在 -40°C 下球形烯溶于正己烷溶液的 FSRS 光谱. 低温下球形烯的 DADS 光谱包含 3 个分量, 分别为 $\tau_1 = 210\text{ fs}$, $\tau_2 = 1.4\text{ ps}$ 和 $\tau_3 = 8\text{ ps}$, 如图 4(d) 所示. 值得注意的是, S_2 态和 S_X 态的衰减寿命在 20°C 时为 150 fs 和 600 fs , 在 -40°C 条件下则增大了 1 倍. 相比之下, S_1 态寿命对黏度的变化不敏感. 如图 5 所示, 随着正己烷黏滞系数的增大, S_2 和 S_X 态中分子结构变化所受到的溶剂空间阻力显著增强, 导致多烯骨架扭转速率降低, 其寿命由室温下的 150 fs 和 600 fs 分别延长至 -40°C 条

件下的 210 fs 和 1.4 ps . 上述实验结果支持了球形烯在 $S_2(1B_u^+)$ 态即发生了构型扭曲, 该构型变化诱导了 $3A_g^-$ 态与 $S_2(1B_u^+)$ 态之间的能级交换. 从而使 $3A_g^-$ 态成为中间态 S_X 态并介导了 $S_2(1B_u^+)$ 态向 $S_1(2A_g^-)$ 态的能量弛豫过程. 随后, S_X 态继续扭转并最终形成了扭曲的 S_1 态, 最后 S_1 态弛豫形成了扭曲的 S_0 态 (热基态). 这一过程凸显了分子几何结构变化在调控类胡萝卜素激发态能级顺序与弛豫动力学中的核心作用. 值得注意的是, 前文提及的 1705 cm^{-1} 振动模式 (图 4(a) 中红色箭头) 正是源于球形烯分子的动态骨架扭曲导致 $S_2(1B_u^+)$ 态与 $S_X(3A_g^-)$ 态在能级反转过程中彼此接近, 并形成一个极为狭窄的能隙^[37,38], 从而显著增强了二者之间的非绝热混合 (diabatic mixing), 使 1705 cm^{-1} 处的振动模式得以通过激发态拉曼光谱被直接观测到^[16,37,38].

为了进一步检验单纯通过更换溶剂来调节黏滞系数是否能够揭示激发态结构动力学的黏度依赖性, 我们将球形烯分子溶解于 DMSO 中并开展了 FSRS 对照实验. 与正己烷相比, DMSO 在室温下具有显著更高的黏滞系数 ($\eta \approx 1.99\text{ mPa}\cdot\text{s}$)^[39], 约为正己烷的 6 倍以上. 然而, 与此同时, DMSO 也是一种强极性溶剂, 具有远高于正己烷的相对介电常数 (正己烷: $\epsilon = 1.89$; DMSO: $\epsilon = 48.9$) 和显著不同的分子极化率 (正己烷: $R = 0.23$; DMSO: $R = 0.28$)^[24], 这些因素均会对类胡萝卜素分子的激发态能级结构和弛豫通道产生影响^[35]. 实验结果表明, 尽管 DMSO 的黏滞系数大幅高于正己烷, 球形烯在 DMSO 中的激发态动力学行为却并未呈现出与正己烷体系中温度调控黏度实验相一致的寿命延长趋势. FSRS 实验结果如图 6 所示, S_2 态 ($\tau_1 = 120\text{ fs}$), S_X ($\tau_2 = 550\text{ ps}$) 态和 S_1 态 ($\tau_3 = 8\text{ ps}$) 的衰减动力学在 DMSO 中与常温正己烷体系下的结果基本一致. FSRS 实验的这一现象表明, 在 DMSO 中, 溶剂极性和极化率的改变引入的电子能级重排、溶剂化稳定效应与黏滞系数增大所带来的构型运动阻尼效应相互竞争甚至相互抵消, 从而掩盖了单纯黏度对分子结构动力学的影响.

这一对照实验清楚地表明, 通过更换溶剂来调节黏滞系数并不能作为研究球形烯激发态结构动力学的可靠手段. 相比之下, 在同一溶剂体系内通过改变温度调控黏滞系数能够在保持溶剂极性与极化率基本不变的前提下直接揭示分子构型变化

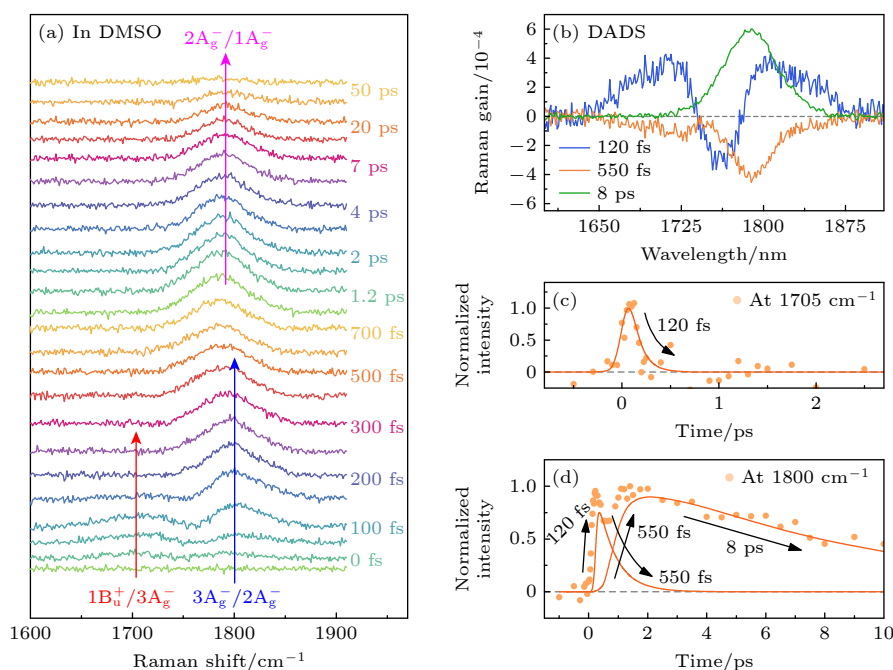


图 6 (a), (b) 20 °C 条件下, DMSO 溶液中球形烯的飞秒受激拉曼光谱 (a) 及其所对应的 DADS 光谱 (b); (c), (d) 20 °C 条件下, DMSO 溶液中球形烯的飞秒受激拉曼光谱在 (c) 1705 cm^{-1} 和 (d) 1800 cm^{-1} 的动力学

Fig. 6. (a) FSRS signals from spheroidene in DMSO (20 °C) and (b) the corresponding DADS spectra; (c), (d) kinetics of the FSRS signal at (c) 1705 cm^{-1} and (d) 1800 cm^{-1} in DMSO at 20 °C.

对激发态弛豫动力学的影响. 因此, 正己烷体系下的温度依赖 FSRS 实验为确认球形烯在 $S_2(1B_u^+)$ 和 $S_X(3A_g^-)$ 态中所经历的构型扭曲过程提供了更为清晰的实验证据.

4 结 论

本工作利用飞秒受激拉曼光谱直接观测了球形烯在其 $S_2(1B_u^+)$ 态及 S_X 态中的光诱导结构变化, 这些结构演化进一步驱动了随后形成的扭曲的 $S_1(2A_g^-)$ 态. 上述结果澄清了长期以来关于 S_X 态本质的争议, 即 S_X 并非源自具有较高振动能级的“热 S_1 ”态, 而是一个独立的中间电子态. 该中间态的形成起因于球形烯分子骨架在激发态中的动态扭曲, 这一构型变化诱导了 $3A_g^-$ 与 $S_2(1B_u^+)$ 态之间的能级反转, 从而使 $3A_g^-$ 态成为中间态 S_X 态, 并介导了 $S_2(1B_u^+) \rightarrow S_1(2A_g^-)$ 的弛豫通道.

类似的结构扭曲中间体在天然光捕获体系中已被广泛认识. 类胡萝卜素在光激发后发生的细微而关键的骨架扭转可显著增强其与邻近叶绿素分子之间的库仑耦合, 从而有效促进类胡萝卜素向叶绿素的激发能量转移. 在本工作中, 球形烯的结构扭曲中间态很可能同样充当了一条高效的

动力学通道, 促进了向细菌叶绿素的超快激发能传递. 这一机制或可为类球红细菌 (*Rhodobacter sphaeroides*) 捕光天线复合物 2(LH2) 中球形烯向细菌叶绿素高达 96% 的能量转移效率^[3] 提供分子的层面解释. 未来, 我们将进一步系统研究球形烯在天然捕光天线中的激发态结构动力学, 以深化对能量转移机制的理解.

参考文献

- [1] Telfer A, Pascal A, Gall A 2008 *Carotenoids in Photosynthesis* (Vol. 4) (Basel: Birkhäuser) pp265–308
- [2] Kosumi D, Horibe T, Sugisaki M, Cogdell R J, Hashimoto H 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 951
- [3] Cong H, Niedzwiedzki D M, Gibson G N, LaFountain A M, Kelsh R M, Gardiner A T, Cogdell R J, Frank H A 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 10689
- [4] Chi S C, Mothersole D J, Dilbeck P, Niedzwiedzki D M, Zhang H, Qian P, Vasilev C, Grayson K J, Jackson P J, Martin E C, Li Y, Holten D, Neil Hunter C 2015 *BBA - Bioenergetics* **1847** 189
- [5] Zhang J P, Inaba T, Watanabe Y, Koyama Y 2001 *Chem. Phys. Lett.* **340** 484
- [6] Llansola-Portoles M J, Pascal A A, Robert B 2022 *Methods in Enzymology* (Vol. 674) (Academic Press) pp113–135
- [7] van Stokkum I H M, Klox M, Polli D, Viola D, Weißenborn J, Peerbooms E, Cerullo G, Kennis J T M 2021 *J. Chem. Phys.* **155** 114113
- [8] Dürchan M, Tichý J, Litvín R, Šlouf V, Gardian Z, Hřibek P, Vácha F, Polívka T 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 8880
- [9] Ostroumov E E, Reus M G M M, Holzwarth A R 2011 *J.*

- Phys. Chem. A* **115** 3698
- [10] Cong H, Niedzwiedzki D M, Gibson G N, Frank H A 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 3558
- [11] Sashima T, Nagae H, Kuki M, Koyama Y 1999 *Chem. Phys. Lett.* **299** 187
- [12] Rondonuwu F S, Yokoyama K, Fujii R, Koyama Y, Cogdell R J, Watanabe Y 2004 *Chem. Phys. Lett.* **390** 314
- [13] Ostroumov E, Müller M G, Marian C M, Kleinschmidt M, Holzwarth A R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 108302
- [14] Feng J, Tseng C W, Chen T W, Leng X, Yin H B, Cheng Y C, Rohlfing M, Ma Y C 2017 *Nat. Commun.* **8** 71
- [15] Ostroumov E E, Mulvaney R M, Cogdell R J, Scholes G D 2013 *Science* **340** 52
- [16] Ma T F, Ruan M X, Zhao R Q, Wang Z Y, Wang Y J, Huang Y F, Weng Y X, Liu W M 2025 *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 6711
- [17] Wang Z Y, Chen Y, Jiang J M, Zhao X, Liu W M 2025 *Chem. Sci.* **16** 3713
- [18] Lynch P G, Das A, Alam S, Rich C C, Frontiera R R 2024 *ACS Phys. Chem. Au* **4** 1
- [19] Peng B, Wang Z Y, Jiang J M, Huang Y F, Liu W M 2024 *J. Chem. Phys.* **160** 194304
- [20] Chen Y, Wang Z Y, Jiang J M, Liu W M 2025 *J. Phys. Chem. B* **129** 7550
- [21] Miki T, Backup T, Krause M S, Southall J, Cogdell R J, Motzkus M 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 11443
- [22] Kakitani Y, Miki T, Koyama Y, Nagae H, Nakamura R, Kanematsu Y 2009 *Chem. Phys. Lett.* **477** 194
- [23] Xu S N, Liu T Y, Sun M J, Li S, Fang W H, Sun C L, Li Z W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 167801 (in Chinese) [徐胜楠, 刘天元, 孙美娇, 李硕, 房文汇, 孙成林, 里佐威 2014 物理学报 **63** 167801]
- [24] Kuici M, Nagae H, Cogdell R J, Shimada K, Koyama Y 1994 *Photochem. Photobiol.* **59** 116
- [25] Pascal A A, Liu Z, Broess K, van Oort B, van Amerongen H, Wang C, Horton P, Robert B, Chang W, Ruban A 2005 *Nature* **436** 134
- [26] Yu J, Fu L M, Yu L J, Shi Y, Wang P, Wang-Otomo Z Y, Zhang J P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 15984
- [27] Koyama Y, Miki Y, Kameyama T, Cogdell R J, Watanabe Y 1993 *Chem. Phys. Lett.* **208** 479
- [28] Saito S, Tasumi M 1983 *J. Raman Spectrosc.* **14** 310
- [29] Nagae H, Kuki M, Zhang J P, Sashima T, Mukai Y, Koyama Y 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 4155
- [30] Orlandi G, Zerbetto F, Zgierski M Z 1991 *Chem. Rev.* **91** 867
- [31] Noguchi T, Hayashi H, Tasumi M, Atkinson G H 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 3167
- [32] Koyama Y, Kakitani Y, Miki T, Christiana R, Nagae H 2010 *Int. J. Mol. Sci.* **11** 1888
- [33] Furuichi K, Sashima T, Koyama Y 2002 *Chem. Phys. Lett.* **356** 547
- [34] Koyama Y, Rondonuwu F S, Fujii R, Watanabe Y 2004 *Biopolymers* **74** 2
- [35] Ragnoni E, Di Donato M, Iagatti A, Lapini A, Righini R 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 420
- [36] Michailidou E K, Assael M J, Huber M L, Perkins R A 2013 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **42** 033104
- [37] Marek M S, Backup T, Southall J, Cogdell R J, Motzkus M 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 074202
- [38] Accomasso D, Arslançan S, Cupellini L, Granucci G, Menucci B 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 6762
- [39] Ouyang S L, Zhang M Z, Hu Q C, Wei H Y, Wu N N 2018 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **38** 4 (in Chinese) [欧阳顺利, 张明哲, 胡庆成, 魏海燕, 吴楠楠 2018 光谱学与光谱分析 **38** 4]

Excited-state structural dynamics of carotenoid (spheroidene) revealed by temperature-dependent femtosecond stimulated Raman spectroscopy*

WU Kaiwen^{1) #} PENG Bo^{1) #} MA Tengfei^{1) #} WANG Peng²⁾ LIU Weimin^{1) †}¹⁾ (*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China*)²⁾ (*Key Laboratory of Advanced Light Conversion Materials and Biophotonics, School of Chemistry and Life Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

(Received 24 December 2025; revised manuscript received 20 March 2026)

Abstract

Carotenoids play indispensable roles in photosynthetic light-harvesting systems by mediating both light harvesting and photoprotection, with their excited-state relaxation pathways critically governing the efficiency of energy transfer to (bacterio)chlorophylls. However, whether a distinct intermediate state exists between the optically allowed S_2 ($1B_u^+$) state and the optically forbidden S_1 ($2A_g^-$) state, as well as its physical origin, has long remained controversial. In this study, we investigate the excited-state structural dynamics of spheroidene, a carotenoid with a conjugation length of $N = 10$, in solutions using femtosecond stimulated Raman spectroscopy in conjunction with transient absorption spectroscopy. Our experimental results reveal a distinct S_X intermediate with $3A_g^-$ symmetry located between the S_2 and S_1 states, which emerges along with ultrafast twisting of the polyene backbone. To further elucidate the relationship between polyene backbone twisting and S_X state formation, we modulate the viscosity of *n*-hexane by varying the temperature. The lifetimes of the S_2 and S_X states show pronounced viscosity dependence, whereas the S_1 state dynamics remain largely unaffected. These results demonstrate that the S_X state is a distinct electronic state with $3A_g^-$ symmetry, arising from a photoinduced polyene backbone twisting that triggers an inversion of the excited-state energy levels. This work resolves the long-standing controversy over the nature of the S_X intermediate in spheroidene and provides direct experimental evidence for its structural origin. More broadly, it offers a mechanistic basis for the high efficiency of carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer in natural light-harvesting systems, in which such structurally distorted intermediates may play an essential role.

Keywords: spheroidene, femtosecond stimulated Raman spectroscopy, transient absorption, structural dynamics

DOI: [10.7498/aps.75.20251755](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251755)CSTR: [32037.14.aps.75.20251755](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251755)

* Project supported by the Double First-Class Initiative Fund of ShanghaiTech University and the Shanghai Tech Start-up Funding (Grant No. F-0201-16-006).

These authors contributed equally.

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

变温飞秒受激拉曼光谱技术揭示类胡萝卜素(球形烯)的激发态结构动力学

吴凯文 彭勃 马腾飞 王鹏 刘伟民

Excited-state structural dynamics of carotenoid (spheroidene) revealed by temperature-dependent femtosecond stimulated Raman spectroscopy

WU Kaiwen PENG Bo MA Tengfei WANG Peng LIU Weimin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 120901 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251755

CSTR: 32037.14.aps.75.20251755

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251755>

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

基于水窗高次谐波阿秒光源的瞬态吸收光谱装置

Apparatus for transient absorption spectroscopy based on water-window high-order harmonic attosecond light sources

物理学报. 2025, 74(15): 153201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250550>

利用飞秒泵浦-受激亏蚀-探测瞬态吸收光谱调控1122C分子超快光异构化动力学

Regulation of ultrafast photoisomerization dynamics of 1122C by femtosecond pump-dump-probe transient absorption spectroscopy

物理学报. 2025, 74(19): 194204 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250909>

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>

-Ga₂O₃晶体本征缺陷诱导的宽带超快光生载流子动力学

Broadband ultrafast photogenerated carrier dynamics induced by intrinsic defects in -Ga₂O₃

物理学报. 2023, 72(21): 214202 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231173>

阿秒瞬态吸收光谱: 揭示电子动力学的超快光学探针

Attosecond transient absorption spectroscopy: an ultrafast optical probe for revealing electron dynamics

物理学报. 2025, 74(15): 153302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250546>

超快自旋动力学: 从飞秒磁学到阿秒磁学

Ultrafast spin dynamics: From femtosecond magnetism to attosecond magnetism

物理学报. 2024, 73(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240646>