

# 三苯基溴基乙烯激发态动力学研究\*

郭嘉禾<sup>1</sup>, 肖博<sup>1</sup>, 张旭<sup>1</sup>, 张嵩<sup>2</sup>, 李多多<sup>1†</sup>, 魏政荣<sup>1,3†</sup>

<sup>1</sup>湖北大学物理学院, 湖北, 武汉 430062;

<sup>2</sup>中国科学院精密测量科学技术创新研究院,

波谱与原子分子物理国家重点实验室 湖北, 武汉 430071;

<sup>3</sup>湖北光学基础学科研究中心, 湖北, 武汉 430074

**摘要** 为探究双  $\alpha$  位非对称大位阻取代对二苯乙烯激发态动力学的影响, 本文选取三苯基溴基乙烯作为研究对象, 其结构特征为在二苯乙烯双  $\alpha$  位置分别引入苯环与溴原子。采用飞秒瞬态吸收光谱结合量子化学计算, 系统研究了该分子在乙腈和正己烷溶液中的激发态动力学。实验发现, 三苯基溴基乙烯分子被 320nm 的紫外光激发至  $S_1$  态后, 其激发态吸收峰呈现快速蓝移, 弛豫过程遵循“Franck-Condon 态 (乙腈: 0.13ps; 正己烷: 0.16ps)  $\rightarrow$  FC 弛豫态 (乙腈: 0.41ps; 正己烷: 0.3ps)  $\rightarrow$  扭曲态 (乙腈: 46ps; 正己烷: 16.5ps)”三步路径。研究表明, 溶剂极性对扭曲态寿命具有显著影响: 在极性较强的乙腈中,  $\tau_3$  明显延长。由于溴原子的吸电子效应, 扭曲态具有较大偶极矩, 因而极性溶剂的稳定化作用就变得更为明显, 而前两步快速的弛豫过程则不受溶剂极性的影响。本研究揭示了非对称大位阻取代对二苯乙烯类衍生物弛豫路径的调控作用, 阐明了溶剂极性对激发态动力学的影响, 为分子光开关的设计提供了实验依据。

**关键词** 飞秒瞬态吸收光谱; 激发态动力学; 光开关分子; 溶剂效应

**PACS:** 78.47.jb, 33.50.-j, 82.30.Qt, 33.15.Kr

## 1 引言

光开关分子是分子光子学与纳米器件的核心组成部分<sup>[1,2,2-4]</sup>, 基于其光激发下的可逆结构转变与快速响应特性<sup>[5]</sup>, 在光驱动马达<sup>[6-8]</sup>、信息存储<sup>[9]</sup>及生物成像等领域具有广泛应用。光致顺反异构化是一类基本的光响应可逆结构转变反应, 其中围绕 C=C 双键扭转的二苯乙烯及其衍生物是研究最为广泛的代表性体系之一<sup>[10]</sup>。研究表明, 二苯乙烯类分子经光激发后从基态 ( $S_0$ ) 跃迁至  $S_1$  态, 随后通过双键扭转形成接近垂直构型的中间态 (P 态), 最终经此完成异构化返回基态<sup>[11]</sup>。P 态的概念最早在 1967 年由 Saltiel 提出, 其存在与寿命会直接影响光异构化效率及分子开关性能<sup>[12]</sup>, 它是二苯乙烯类分子顺反异构过程中双键扭转接近 90° 的垂直中间态, 因早期难以捕捉而被称为“幻影态”, 2024 年 Kuramochi 等人通过超快拉曼光谱首次明确表征该态的振动光谱特征<sup>[13]</sup>。

通过对二苯乙烯<sup>[14]</sup>分子结构进行修饰, 可实现对其激发态势能面及反应路径的有效调控<sup>[15,16]</sup>。研究表明在  $\alpha$  位引入甲基、苯基等取代基会显著影响光异构化动力学过程, 单  $\alpha$  位取代的  $\alpha$ -甲基二苯乙烯<sup>[17]</sup>及双  $\alpha$  位对称取代的 1,1'-二甲基二苯乙烯<sup>[11]</sup>等衍生物, 其激发态

\* 基金项目: 湖北省创新群体项目 (2024AFA038)

† 通信作者: liduoduo@hubu.edu.cn; weizhengrong@hubu.edu.cn

弛豫仍主要沿经由 P 态的双键扭转路径，最终实现顺反异构化。然而，当双  $\alpha$  位均引入苯基形成四苯乙烯<sup>[18]</sup>时，显著增大的空间位阻使其弛豫路径与经典二苯乙烯体系产生了本质差异。Kayal 等人采用飞秒瞬态吸收与超快拉曼光谱发现，四苯乙烯在光激发后并未发生顺反异构化，其激发态弛豫遵循“Franck-Condon 态 $\rightarrow$ FC 弛豫态 $\rightarrow$ 扭曲态”的分步路径<sup>[18]</sup>。该研究进一步表明，双  $\alpha$  位大位阻取代对二苯乙烯类分子的弛豫路径具有调控作用。由于具有显著的空间位阻效应，四苯乙烯的 C=C 双键难以发生大幅度的扭转，导致传统的异构化路径受阻，其光物理行为由苯环扭转与平面化主导，这一结果为理解大位阻取代调控二苯乙烯类分子的弛豫路径提供了重要的依据。

目前，大多数研究工作主要集中在双  $\alpha$  对称取代体系上，且所选用的取代基多为甲基、氟原子等小尺寸基团<sup>[15,16,19]</sup>。这类研究普遍阐明了不同的取代基取代会降低反应能垒，从而影响异构化的速率<sup>[20]</sup>。然而，对称与非对称取代对激发态动力学的影响机制存在本质差异。研究表明，非对称取代可以开辟新的非辐射衰减路径<sup>[21]</sup>，诱导不对称的分子内电荷转移来影响激发态电子结构<sup>[22]</sup>，并通过打破分子对称性激活更多振动耦合模式<sup>[23]</sup>。对于二苯乙烯类衍生物，这些效应可能产生新的弛豫过程。目前，针对不同大体积取代基<sup>[24]</sup>对二苯乙烯类分子激发态弛豫路径调控机制的研究仍相对缺乏。四苯乙烯的研究证实双  $\alpha$  位对称大位阻取代可改变传统的顺反异构化路径，但双  $\alpha$  位引入不同的大位阻取代基时，取代基的空间位阻与电子特性协同作用可能对激发态势能面和弛豫路径产生更为复杂的影响，相关规律和研究结果尚未明确。因此，本研究以在二苯乙烯的双  $\alpha$  位分别引入苯环与溴原子的三苯基溴基乙烯分子作为研究对象，其结构如图 1 所示。该分子的二个取代基均具有显著的空间位阻，可与四苯乙烯的“双苯基位阻”对比。溴原子具有吸电子效应和可极化性<sup>[25]</sup>，且溴代化合物易于合成获取，合成路线成熟，便于材料的结构拓展和性能调控。溴代芳香族化合物在光致变色、防伪加密及抗肿瘤药物等领域均有重要应用<sup>[26-28]</sup>，在功能材料设计中具有独特价值。此外，溴是重原子，可产生重原子效应，能增强自旋-轨道耦合，影响激发态弛豫路径。苯环则提供了拓展的  $\pi$  共轭体系，这种非对称取代的电子特性差异，在四苯乙烯对称取代体系中未涉及，其研究结果有可能为理解空间与电子效应的协同调控提供新的视角。

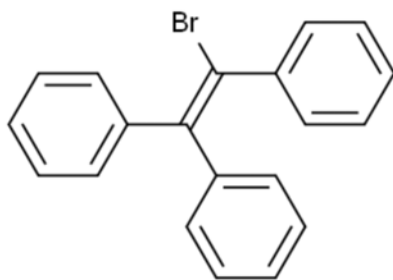


图 1 三苯基溴基乙烯的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of bromotriphenylethylene

本研究通过飞秒瞬态吸收光谱技术结合理论计算，旨在探究双  $\alpha$  位非对称大位阻取代对三苯基溴基乙烯激发态动力学的影响。我们系统研究了该分子在不同溶剂中的激发态动力学行为，揭示苯环与溴原子这一对非对称大位阻取代基对其光物理过程的调控机制，为新型光开关材料的设计提供思路和依据。

## 2 基本原理

### 2.1 实验仪器与方法

实验所用的三苯基溴基乙烯(纯度 $\geq 98\%$ )样品购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验选用的溶剂为正己烷(Hex, 分析纯)和乙腈(ACN, 分析纯), 均购自国药集团化学试剂有限公司。本实验选用的Hex与ACN两种溶剂, 二者均为非质子性溶剂, 可避免分子与溶剂间形成氢键, 排除氢键效应对激发态动力学的干扰。同时, 两种溶剂极性差异显著, 能够在统一的非质子环境下, 系统探究溶剂极性对三苯基溴基乙烯激发态弛豫行为的调控规律。本实验所用样品和溶剂均直接使用未进一步纯化。

在室温环境下, 将三苯基溴基乙烯分别溶解于Hex和ACN中, 配制成浓度为 $1 \times 10^{-3}$  mol/L的测试溶液。为了排除持续光照可能引发潜在的光化学反应产物对实验结果的干扰, 我们采用流动循环的方式进行瞬态吸收光谱实验, 确保测试过程中样品状态稳定, 从而保障数据可靠性。样品的稳态吸收光谱使用紫外可见分光光度计(Macy, UV-1500)测量。

飞秒时间分辨吸收光谱(fs-TAS)设备基于一台PHAROS激光器系统(Light Conversion公司)。该激光器输出中心波长为1030 nm, 脉冲宽度为170 fs, 重复频率为10 kHz, 最大脉冲能量为2 mJ的飞秒激光脉冲。部分输出的脉冲光束经分束镜分为泵浦光与探测光, 二者能量比为9:1。其中90%的基频光被导入ORPHEUS非共线光参量放大器(NOPA, Light Conversion公司)产生波长范围在640 nm-900 nm内的可调谐输出脉冲。本实验采用320 nm

波长的激光对样品进行光激发，该泵浦光通过 NOPA 输出的 640 nm 光束进行二倍频获得。实验测得 640 nm 基频光输出脉冲能量为 6.7  $\mu\text{J}$ ，经二倍频后 320 nm 泵浦光功率为 0.6  $\mu\text{J}$ 。剩余基频光的二倍频光聚焦到蓝宝石晶体，生成波长覆盖 380–500 nm 的白光连续光谱作为探测光。泵浦光与探测光间的时间延迟借助 Harpia-TA 系统中的精密电动位移平台精确控制。实验所用飞秒时间分辨吸收光谱仪器的响应函数 (IRF) 约为 200 fs。

## 2.2 理论计算方法

为建立适用于三苯基溴基乙烯分子体系的理论计算模型，本研究采用密度泛函理论开展相关的计算。采用 B3LYP 泛函<sup>[29]</sup>结合 def2-SVP 基组<sup>[30]</sup>，同时考虑色散校正，对几何构型进行了优化。为验证基组收敛性，采用 def2-TZVP 基组对关键结构进行单点能计算。同时计算了激发态的垂直激发能及振子强度。此外，为研究激发态弛豫路径，我们在 Hex 溶液中采用 NEB (Nudged Elastic Band) 方法<sup>[31]</sup>，在 B3LYP/def2-SVP 水平下利用 NEB 方法计算了势能面上连接顺式和反式结构之间的最小能量路径。计算得到分子的紫外-可见吸收光谱与实验测得的稳态吸收光谱相近，进一步验证了计算方法的可靠性。为模拟溶剂环境对分子光物理性质的影响，计算过程中采用极化连续介质模型 (IEFPCM) 考虑溶剂效应<sup>[32]</sup>，分别对应实验所用的 ACN 与 Hex 两种溶剂。所有的计算结果均无虚频，这保证了计算的正确性和可靠性。所有量子化学计算是通过 Gaussian 16<sup>[33]</sup>和 ORCA<sup>[34,35]</sup>程序完成。

## 3 分析与讨论

### 3.1 稳态吸收光谱

三苯基溴基乙烯在 Hex 和 ACN 溶液中的稳态吸收光谱如图 2 所示。该分子在两种溶剂中第一吸收峰均位于 300 nm 附近。比较发现，在 Hex 溶液中的吸收光谱相对于 ACN 存在略微红移，这可能是由于溶剂极性对激发态能级的作用，导致  $S_1$  态和  $S_0$  态之间的能隙减小。为进一步验证，我们在 B3LYP/def2-SVP 理论水平上计算了该分子在两种溶剂中的吸收特性。计算得到的该分子在 ACN 与 Hex 中  $S_0 \rightarrow S_1$  的吸收峰分别位于 321 nm 和 325 nm，其对应的垂直激发能分别为 3.85eV 和 3.80eV，详细参数见表 1。ACN 溶液中的吸收相较于在 Hex 溶液中表现出明显的蓝移，其变化趋势与实验的结果一致，表明计算具有一定的可靠性。为了揭示电子跃迁的本质，我们优化了三苯基溴基乙烯分子  $S_1$  态和  $S_0$  态的几何构型，分析其分子轨道特征，如图 3 所示。计算表明  $S_1$  态的最高占据轨道 (HOMO) 为  $\pi$  成键轨道，

最低未占据轨道（LUMO）为  $\pi^*$  反键轨道，表明 320nm 处的特征吸收属于  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。

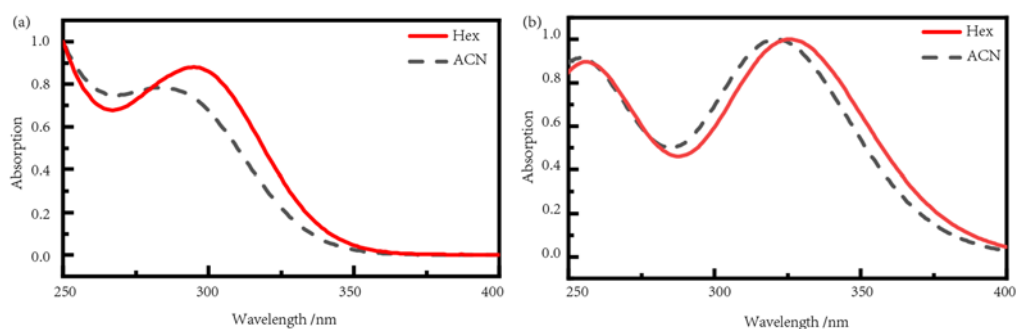


图 2 三苯基溴基乙烯在 ACN 和 Hex 中的测量(a)和计算(b)的稳态吸收光谱

Fig. 2 Measured (a) and calculated (b) steady-state absorption spectra of bromotriphenylethylene in ACN and Hex

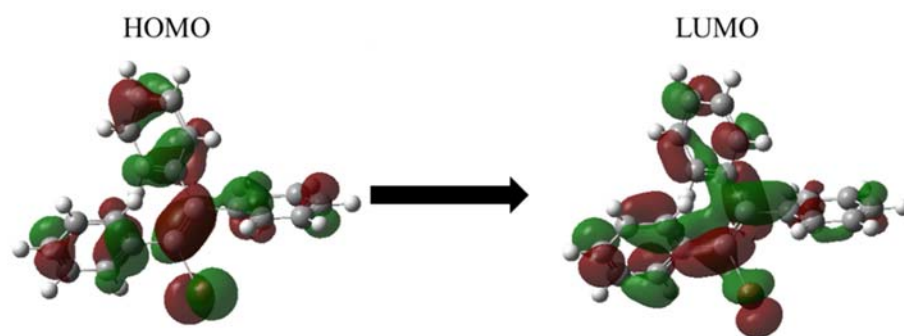


图 3 三苯基溴基乙烯在 ACN 中的 HOMO 和 LUMO 分子轨道

Fig. 3 HOMO and LUMO molecular orbitals of bromotriphenylethylene in ACN

表 1 三苯基溴基乙烯在不同溶剂中  $S_1$  态的计算数据

Table 1 Calculated results of the  $S_1$ -state properties of bromotriphenylethylene in different solvents

Solvent	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{exp}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{cal}}/\text{nm}$	Vertical excitation energy/eV	Oscillator strength/f
ACN	281	321	3.85	0.31
Hex	295	325	3.80	0.32

### 3.2 三苯基溴基乙烯的激发态动力学研究

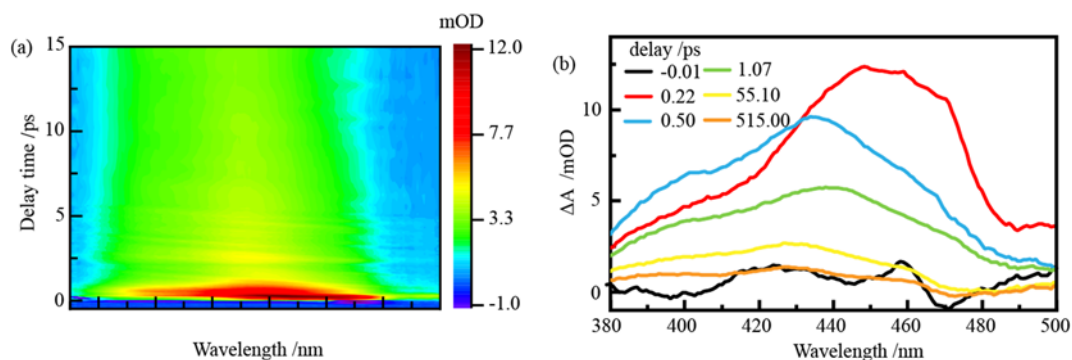


图 4 三苯基溴基乙烯在 ACN 中的瞬态吸收光谱(a)和典型延迟时间下的吸收谱(b)

Fig. 4 Transient absorption spectra (a) and time-resolved (b) of bromotriphenylethylene in CAN

本文使用 320 nm 光作为泵浦，将三苯基溴基乙烯分子光激发至  $S_1$  态，并获得分子在 ACN 和 Hex 中的瞬态吸收光谱，分别如图 4 和图 5 所示。在 ACN 中，三苯基溴基乙烯分子的瞬态吸收光谱在光激发初期 ( $<200$  fs)，在 470 nm 处快速生成了一个信号强度为 13 mOD 的正吸收峰，该信号归因于  $S_1 \rightarrow S_n$  态的激发态吸收(ESA)。在随后 0.22ps-0.50ps 的时间尺度内，该 ESA 发生了快速蓝移，并且其信号强度衰减至约 8 mOD，光谱形状由相对较窄的峰逐渐演变为中心位于 440 nm 附近的宽吸收带。随着延迟时间的增加，ESA 保持形状基本稳定，直至 515 ps 才基本完全消失。

在 Hex 中，三苯基溴基乙烯的瞬态吸收光谱演化与在 ACN 中具有相似的特征。在光激发初期同样观测到一个相对较窄的吸收峰，其中心位于约 460 nm 处，该信号在约 0.21 ps 时达到最大值。随后在亚皮秒时间尺度内 (约 0.2 ps 至 0.5 ps)，吸收峰同样发生了快速的蓝移并伴随信号的衰减，最终稳定形成中心在约 430 nm 附近的宽吸收带。最后该宽吸收带在约 500 ps 的延迟时间下逐渐消失。

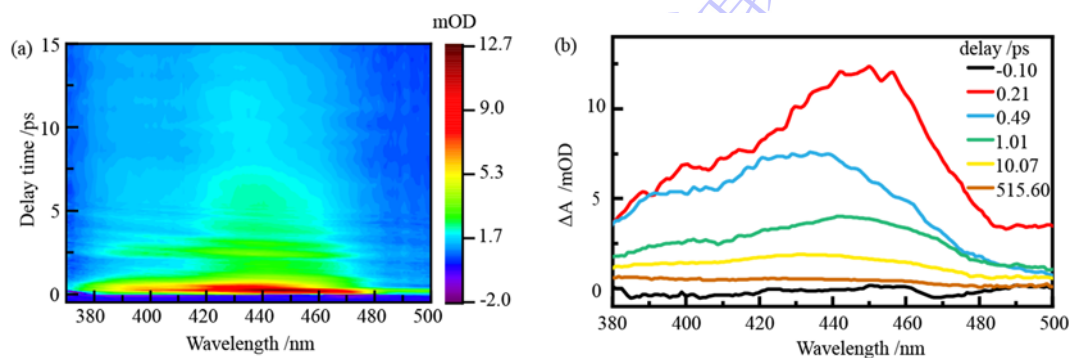


图 5 三苯基溴基乙烯在 Hex 中的瞬态吸收光谱(a)和时间分辨图(b)

Fig. 5 Transient absorption spectra (a) and time-resolved (b) of bromotriphenylethylene in Hex

三苯基溴基乙烯在 Hex 中的瞬态吸收光谱演化趋势与在 ACN 中基本一致，但关键光谱特征存在明显的差异。与在 ACN 中相比，Hex 中 ESA 的初始峰值（460 nm）和随后的宽带吸收峰值（430 nm）都略微蓝移。此外，动力学衰减过程在时间尺度上也存在显著区别。这些差异反映了溶剂极性对三苯基溴基乙烯的激发态动力学的影响。

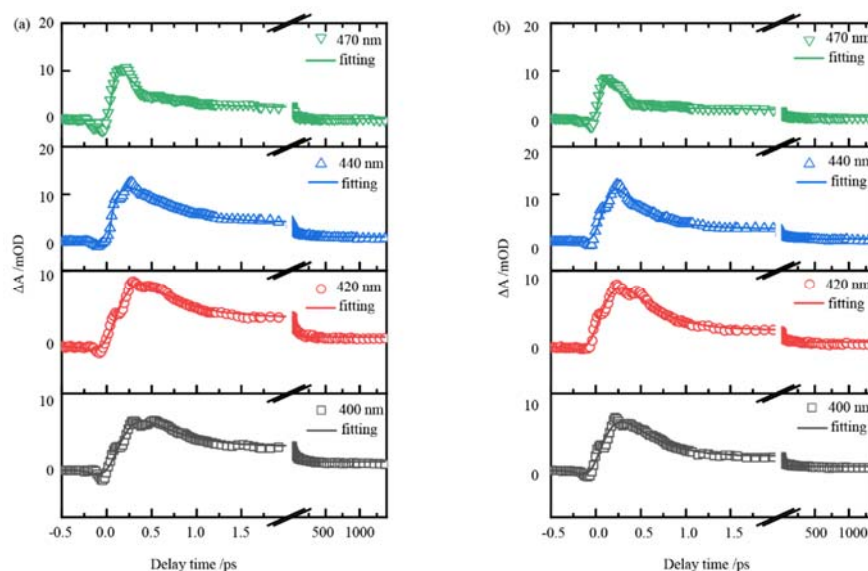


图 6 三苯基溴基乙烯在 ACN (a)和 Hex (b)中的激发态动力学拟合曲线

Fig. 6 Excited-state kinetic fitting curves of bromotriphenylethylene in acetonitrile (a) and n-hexane (b) solutions

为了深入理解三苯基溴基乙烯的激发态动力学过程，本研究分别在 ACN 和 Hex 中，选取 400 nm、420 nm、440 nm 和 470 nm 四个特征波长处的瞬态吸收动力学曲线通过共享时间常数的三指数衰减模型进行拟合，如图 6 所示，具体拟合参数见表 2。在 ACN 中， $\tau_1$  在 470 nm 处的指前因子  $A_1$  为正值，表明此处信号呈衰减趋势。而 400 nm、420 nm 和 440 nm 处的  $A_1$  均为负值，对应信号的上升过程。这一特征清晰地表明，在 0.13 ps 内，三苯基溴基乙烯分子从 470 nm 所表征的初始激发态快速的转移至 400-440 nm 所表征的新激发态。这一动力学行为与此前在瞬态吸收光谱中观察到的 470 nm 到 440 nm 的快速蓝移现象完全吻合，因此  $\tau_1$  可归属为 Franck-Condon 态向 FC 弛豫态转变的超快过程。Kayal 等人<sup>[18]</sup>在四苯乙烯的研究中也观察到类似现象，其时间尺度与  $\tau_1$  一致。 $\tau_2$  在所有四个波长处的  $A_2$  均为正值，表明各波长信号均呈现衰减趋势，其时间常数为 0.41 ps。在四苯乙烯中同样观测到相似的动力学现象<sup>[18]</sup>，因此我们将  $\tau_2$  归属为 FC 弛豫态向扭曲态转变的结构重组过程。 $\tau_3$  在各波长处的  $A_3$  同样均为正值，表明三苯基乙烯分子进入整体的单调衰减阶段。我们将这一过程归因为扭曲态返回基态的弛豫过程，其寿命约为 46 ps。该缓慢衰减过程与瞬态

吸收光谱中观察到的宽吸收带逐渐减弱直至消失的现象完全一致，这一过程与前人报道的扭曲态弛豫行为相似<sup>[18]</sup>。

表 2 三苯基溴基乙烯在 ACN 和 Hex 溶液中的动力学拟合参数

Table 2 Kinetic fitting parameters of bromotriphenylethylene in acetonitrile and n-hexane solutions

Solvent	$\lambda/\text{nm}$	$A_1$	$\tau_1/\text{ps}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ps}$	$A_3$	$\tau_3/\text{ps}$
ACN	470	6.3		6.7		2.5	
	440	-16.6	0.13	17.7	0.41	3.2	46
	420	-32.5		16.8		2.6	
	400	-26.6		12.9		2.1	
	470	5.4		4.4		1.8	
440	-6.7	19.1		2.4			
Hex	420	-51.4	0.16	39.4	0.3	1.8	16.5
	400	-42.0		31.7		1.4	

在 Hex 溶液中，拟合得到的各时间常数的指前因子和光谱演化规律与在 ACN 中一致，这表明三苯基溴基乙烯分子在两种溶剂中具有相似的动力学行为。 $\tau_1$  对应于 Franck-Condon 态向 FC 弛豫态的快速弛豫过程。 $\tau_2$  对应 FC 弛豫态向扭曲态的转变，而  $\tau_3$  则归属为扭曲态通过非辐射跃迁返回基态的弛豫过程。值得注意的是， $\tau_3$  在 Hex 中约为 16.5 ps，明显短于 ACN 的 46 ps，这一差异可能与溶剂的极性效应有关。在 *trans*-4-硝基苯乙烯 (*t*-NSB) 研究中观察到类似的现象，若激发态具有较大偶极矩，其在强极性溶剂中能量显著降低，构型更加稳定，从而导致该态与基态之间的能隙增大<sup>[36]</sup>。根据非辐射跃迁的能隙定律，较大的能隙将显著延长非辐射弛豫的寿命。在三苯基溴基乙烯中， $\tau_3$  所归属的扭曲态很可能是由于溴原子的强吸电子而具有较大的偶极矩。在强极性溶剂 ACN 中，该扭曲态因溶剂作用使其能隙增加，其非辐射衰减的寿命延长。在非极性的 Hex 中，扭曲态更易于快速弛豫。这一对比进一步证实，溶剂极性虽未改变三苯基溴基乙烯激发态演化的基本路径，但通过调节扭曲态的能量，有效地影响了扭曲态的寿命<sup>[36]</sup>。此外，计算表明，SOC 系数约为  $274.01 \text{ cm}^{-1}$ ，但  $S_1$  与  $T_1$  能隙较大 (0.85 eV)，系间窜越发生的概率较低，因此激发态弛豫主要由单重态路径主导。

为验证顺反异构化是否发生，我们结合理论计算与实验进行了考察。计算表明，该分子  $S_1$  态发生顺反异构的能垒约为 0.68 eV，在此能垒下顺反异构化过程不易发生，仅能发生有限扭曲。同时，我们在瞬态吸收实验中采用流动泵循环装置，确保样品在测量过程中始终处于新鲜状态，避免光产物累积，实验结束后测量稳态吸收光谱也未发生明显变化。综合上述分析，三苯基溴基乙烯分子的弛豫路径，如图 7 所示：双键仅发生有限幅度的结构扭曲，同时伴随苯环体系的平面化调整，最终通过高效的内部转换及振动弛豫等非辐射方式耗散能量。这使得该分子的光物理行为更接近于四苯乙烯的弛豫过程，而与经典二苯乙烯发生顺反异构的路径有所区别。

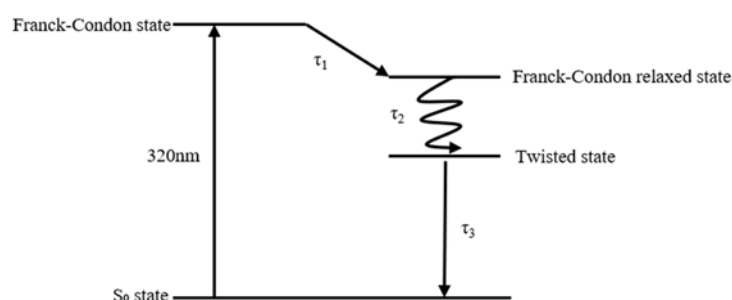


图 7 三苯基溴基乙烯的激发态动力学过程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the excited-state dynamics process of bromotriphenylethylene

## 4 结 论

本研究通过瞬态吸收实验和量子化学计算系统探究了三苯基溴基乙烯的激发态动力学过程，重点分析了溶剂极性对激发态弛豫行为的调控作用。瞬态吸收光谱的结果显示，三苯基溴基乙烯在 320 nm 光激发下被激发至  $S_1$  态，其激发态弛豫遵循“Franck-Condon 态→FC 弛豫态→扭曲态”的三步路径。同时，扭曲态具有较大的偶极矩，使其寿命对溶剂极性表现出高度敏感性。在极性溶剂 ACN 中，溶剂的极化作用显著增加了扭曲态向基态 ( $S_0$ ) 弛豫的能隙，减慢激发态到基态的衰减速率，扭曲态寿命从 Hex 中的 16.5 ps 延长至 ACN 中的 46 ps。本研究阐明了三苯基溴基乙烯的激发态动力学机制，研究了非对称大位阻取代对二苯乙烯类分子弛豫路径的调控作用及溶剂极性的影响，该研究不仅深化了对大位阻取代调控光异构化机理的理解，更为基于非对称大位阻取代二苯乙烯的光开关分子的设计与优化提供了重要参考。

## 参考文献

- [1] Roy P, Sardjan A S, Browne W R, Feringa B L, Meech S R 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 12255
- [2] Zhang C, Yan Y, Zhao Y S, Yao J 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 3448
- [3] Gao Q, Zhang Z, Zhao C, Wang Z, Huo Y, Xiang D, Jia C, Guo X 2024 *Adv. Photon.* **6** 064002
- [4] Zhang X, Yang J 2019 *Front. Phys.* **7** 190
- [5] Waldeck D H 1991 *Chem. Rev.* **91** 415
- [6] Toyoda R, Hoang N V, Moghaddam K G, Crespi S, Pooler D R S, Faraji S, Pshenichnikov M S, Feringa B L 2022 *Nat. Commun.* **13** 5765
- [7] Lee I S, Filatov M, Min S K 2025 *Nat. Commun.* **16** 4554
- [8] Wen J, Mai S, González L 2023 *J. Phys. Chem. A* **127** 9520
- [9] Shu Z, Zhang Y, Ni Z, Xiao G, Chi Z, Li Y, Ai Y 2025 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2500065
- [10] Levine B G, Martinez T J 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 613
- [11] Kovalenko S A, Dobryakov A L, Ioffe I, Ernsting N P 2010 *Chem. Phys. Lett.* **493** 255
- [12] Saltiel J 1967 *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1036
- [13] Kuramochi H, Tsutsumi T, Saita K, Wei Z, Osawa M, Kumar P, Liu L, Takeuchi S, Taketsugu T, Tahara T 2024 *Nat. Chem.* **16** 22
- [14] Hertel I V, Radloff W 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897
- [15] Berndt F, Dobryakov A L, Quick M, Mahrwald R, Ernsting N P, Lenoir D, Kovalenko S A 2012 *Chem. Phys. Lett.* **544** 39
- [16] Dobryakov A L, Quick M, Lenoir D, Detert H, Ernsting N P, Kovalenko S A 2016 *Chem. Phys. Lett.* **652** 225
- [17] Krishnan S B, Clark R J, Lin X, Dmitrenko O, Hilinski E F, Kuhn L R, Alabugin I V, Saltiel J 2022 *J. Phys. Chem. A* **126** 8976
- [18] Kayal S, Roy K, Umapathy S 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 024301
- [19] Dobryakov A L, Quick M, Richter C, Knie C, Ioffe I N, Granovsky A A, Mahrwald R, Ernsting N P, Kovalenko S A 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 044501
- [20] Rosi V, Munusamy S, Karunakaran P, Rajesh K, Bavani T, Almutairi T M 2025 *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **35** 738
- [21] Yang Y, Li D, Li C, Liu Y, Jiang K 2019 *Spectrochim. Acta Part A* **207** 209
- [22] Wang X, Zhou Y, Zhou G, Jiang W, Jiang M 2002 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** 1847
- [23] Karsili T N V, Wenge A M, Marchetti B, Ashfold M N R 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 588
- [24] Liang R, Xiong W, Bai X, Du L, Phillips D L 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 11432
- [25] Nandi G, Bandaru R P, Patra R, Jami A K, Tripuramallu B K 2023 *Cryst. Growth Des.* **23** 5975
- [26] Fan Y, Han M, Huang A, Liao Q, Tu J, Liu X, Huang B, Li Q, Li Z 2022 *Mater. Horiz.* **9** 368
- [27] Li Z-C, Liang Z-Q, Zhang Z-H, Xu S-H, Wang P, Dai G-L, Ye C-Q, Wang X-M 2024 *Chem. Eng. J.* **502** 158090
- [28] Sikander M, Malik S, Apraku J, Kumari S, Khan P, Mandil H, Ganju A, Chauhan B, Bell M C, Singh M M, Khan S, Yallapu M M, Halaweish F T, Jaggi M, Chauhan S C 2023 *ACS Omega* **8** 38839
- [29] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, Frisch M J 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 11623
- [30] Weigend F, Ahlrichs R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3297
- [31] Neese F 2022 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **12** e1606

- [32] Cancès E, Mennucci B, Tomasi J 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 3032
- [33] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Petersson G A, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A V, Bloino J, Janesko B G, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian H P, Ortiz J V, Izmaylov A F, Sonnenberg J L, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski V G, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery Jr J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M J, Heyd J J, Brothers E N, Kudin K N, Staroverov V N, Keith T A, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A P, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Millam J M, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Farkas O, Foresman J B, Fox D J 2016 *Gaussian 16, Revision C.01* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.)
- [34] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [35] Jónsson H, Mills G, Jacobsen K W 1998 *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Singapore: World Scientific)
- [36] Wang P-Y, Hsu Y-C, Chen P-H, Chen G-Y, Liao Y-K, Cheng P-Y 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 788

录用稿件，非最终出版稿

# Investigation of the Excited-State Dynamics of Bromotriphenylethylene\*

Jiahe Guo<sup>1</sup>, Bo Xiao<sup>1</sup>, Xu Zhang<sup>1</sup>, Song Zhang<sup>2</sup>, Duoduo Li<sup>1,†</sup>, Zhengrong Wei<sup>1,3,†</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Hubei University, Wuhan 430062, China

<sup>2</sup> Chinese Acad Sci, Innovat Acad Precis Measurement Sci & Technol, State Key Lab  
Magnet Resonance & Atom & Mol Phys, Wuhan 430071, China

<sup>3</sup> Hubei Optical Fundamental Research Center, Wuhan 430074, China

## Abstract

To investigate the effect of asymmetric bulky substitution at the dual  $\alpha$ -positions on the excited-state dynamics, bromotriphenylethylene was selected as the model compound, which is structurally characterized by the introduction of a phenyl ring and a bromine atom at the two  $\alpha$ -positions of stilbene. Femtosecond transient absorption spectroscopy combined with quantum chemical calculations was employed to systematically investigate the excited-state dynamics of this molecule in acetonitrile and n-hexane solutions. The experimental results revealed that upon 320 nm photoexcitation to the  $S_1$  state, the transient absorption spectra exhibited a rapid blue-shift feature, and the relaxation process followed a three-step pathway: "Franck-Condon state (acetonitrile: 0.13 ps; n-hexane: 0.16 ps)  $\rightarrow$  FC relaxed state (acetonitrile: 0.41 ps; n-hexane: 0.3 ps)  $\rightarrow$  twisted state (acetonitrile: 46 ps; n-hexane: 16.5 ps)." Further investigation indicated that solvent polarity significantly influences the lifetimes of the twisted state:  $\tau_3$  was notably prolonged in polar acetonitrile but shorter in nonpolar n-hexane. Due to the electron-withdrawing effect of the bromine atom, the twisted state owns a larger dipole moment, thereby it is likely to be stabilized by polar solvents. In contrast, the first two relaxation steps are not sensitive to solvent polarity. This study elucidates the special role of asymmetric bulky substitution on the relaxation pathway of stilbene derivatives and highlights the critical influence of solvent polarity, providing new insights for the rational design of photoswitchable molecular systems.

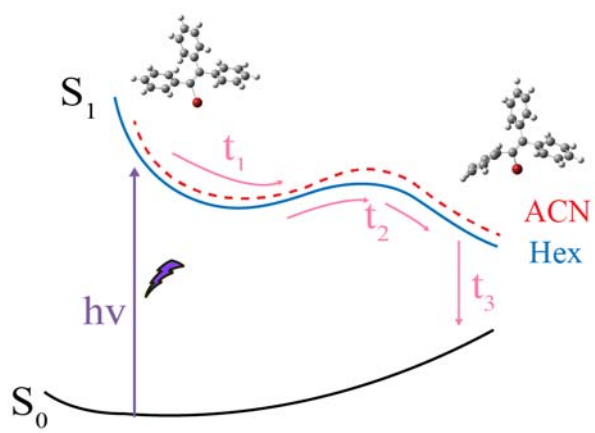
**Keywords:** Femtosecond transient absorption spectroscopy; Excited-state dynamics; Molecular photoswitches; Solvent effect

**PACS:** 78.47.jb, 33.50.-j, 82.30.Qt, 33.15.Kr

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province of China (Grant No. 2024AFA038)

<sup>†</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: liduoduo@hubei.edu.cn; weizhengrong@hubei.edu.cn



录用稿件，非最终出版稿