

4, 4'-二甲酰三苯胺的激发态动力学研究*

李珍珍¹, 张旭¹, 黄程¹, 王基龙¹, 张嵩², 程元^{1,†}, 李多多^{1,†}, 魏政荣^{1,3,†}

¹ 湖北大学物理学院, 湖北, 武汉 430062;

² 中国科学院精密测量科技创新研究院,
波谱与原子分子物理国家重点实验室 湖北, 武汉 430071;

³ 湖北光学基础学科研究中心, 湖北, 武汉 430074

基金项目: 湖北省创新群体项目(批准号: 2024AFA038)

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

摘要

4,4'-二甲酰三苯胺(4,4'-(phenylimino)dibenzaldehyde, PIDB)具有优良的光电性质,在功能染料、光伏器件及生物传感等领域具有良好的应用前景。本文通过飞秒时间分辨瞬态吸收光谱研究了 PIDB 分子在甲醇(MeOH)和乙二醇(EG)中的激发态动力学行为。结果表明, PIDB 在 MeOH 中经光激发后跃迁至 LE 态(Localized Excitation, LE),并在接近仪器响应时间内(0.2 ps)弛豫至具有分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)特征的 S_1 态,随后以 4.7 ps 经结构扭转弛豫至 ICT'态。此外,该过程的速率随溶剂黏度的增强而变慢,在黏度更高的 EG 中为 15.7 ps。最终所有布居到 ICT'态的分子在 MeOH 和 EG 中分别以 31.8 ps, 48.2 ps 经内转换弛豫至基态。研究结果揭示了随着溶剂黏度增加,结构扭转过程时间呈现增长的趋势。这表明溶剂黏度增大可能增大了分子间阻力,显著阻碍了激发态分子的大幅度结构扭转运动,导致激发态结构弛豫的有效速率降低,从而使扭转时间延长。本研究从超快时间尺度揭示了 PIDB 激发态弛豫的溶剂依赖性及其结构扭转特征,为基于三苯胺骨架的光功能分子的结构设计、性能优化及光电特性调控提供重要的理论与实验依据。

关键词: 飞秒瞬态吸收光谱, 激发态动力学, 分子内电荷转移

PACS: 42.65.Re, 78.47.jb, 87.15.ht

1 引言

电荷转移(Charge Transfer, CT)通常是指电子从电子供体(Donor)向电子受体(Acceptor)的迁移过程。其作为能量转换和信号传递的基础,广泛存在于光物理、电化学及生物系统。因此,电荷转移的速率及其分离效率直接决定了钙钛矿太阳能电池^[1,2]、量子点电池^[3,4]、光催化^[5]以及生物医学传感^[6]等技术的核心性能。特别是分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)过程,它通常依赖于“供体-共轭桥-受体”这一分子内结构框架,其中共轭桥在供体与受体之间充当电子离域的通道。此类 ICT 行为广泛存在于茈类衍生物、罗丹明类染料及三苯胺(TPA)

衍生物等诸多光功能分子体系中^[7-9]。研究表明, ICT 过程对分子结构、溶剂环境、取代基效应等因素极为敏感^[10]。深入理解这些影响因素, 尤其是溶剂效应, 有助于指导设计具有特定电荷转移性质的分子材料, 从而优化其光电转换效率、发光性能与稳定性^[11]。进一步地, 当连接供体-受体结构中的单键发生大角度扭转(接近 90°)时, 会形成一种电荷高度分离且几何结构显著扭曲的激发态, 即扭曲分子内电荷转移态(TICT), 这为调控激发态性质提供了关键机制^[12]。

近年来, 三苯胺及其衍生物凭借其优异的给电子能力和高度可修饰性, 已成为太阳能电池中的研究热点^[13,14]。作为钎络合物的重要替代材料, 这类材料被广泛应用于光伏设备和人工光收集系统^[15-17]。对该类分子激发态动力学研究, 系统地揭示了其光物理现象的内在机理, 以及性能调控的可能路径^[18,19]。研究指出, 三苯胺及其衍生物典型的“供体-受体”结构常导致双荧光发射与大斯托克斯位移等现象, 这被归因于 TICT 态的形成^[20,21]。为了深入探究其超快动力学, 研究进一步比较了不同极性溶剂中的瞬态光谱与时间分辨的荧光光谱, 发现溶剂极性的增强会减小基态和激发态之间的能隙, 从而加速了 ICT 态的衰变并促进了非辐射弛豫过程^[22,23]。这一实验规律得到了量子化学计算的支持。理论研究表明, 极性溶剂中分子轨道能级差减小, 直接反映了 ICT 过程的增强, 且溶剂极性的增加会因基态与激发态间偶极矩差的增大而显著提升分子的极化率, 这从电子结构角度进一步证实了溶剂环境对电荷分离的调控作用^[24]。4,4'-二甲酰三苯胺(4,4'-(phenylimino)dibenzaldehyde, PIDB)分子以经典的三苯胺为核心骨架, 其中心氮原子通过单键连接三个苯环, 形成螺旋扭曲结构, 其中两个处于对位(4 位与 4'位)的苯环上各连接有一个甲酰基(-CHO), 其结构如图 1 所示。PIDB 的这一结构使其成为构建具有聚集诱导发光性质功能分子的理想前体^[25]。同时, 其甲酰基可与氨基反应生成希夫碱, 为构建兼具配位能力与光电活性的共轭大环或聚合物开辟了

重要的合成路径^[26]。此外，苯环与氮原子间的单键旋转赋予分子的构象柔性，而对位甲酰基的引入改变了母体三苯胺的对称性。中心对称的星形三苯胺衍生物，其激发态弛豫过程通常伴随典型的 TICT 态，即苯环绕 C–N 键快速扭转形成近垂直的态，导致荧光淬灭^[27]。而对位双甲酰基取代使分子对称性降低，这种结构修饰可能会影响其激发态结构弛豫^[28]。

尽管三苯胺衍生物的激发态动力学研究已取得重要进展，然而 PIDB 这一兼具强给电子能力与高合成应用价值的中间体分子，其激发态超快动力学过程仍缺乏系统研究。该分子的三苯胺骨架是强给电子单元，而对位甲酰基的引入则可能诱导激发态的结构弛豫与电荷重新分布。阐明其光诱导电荷转移机制，不仅有助于深化对该类“供体-受体”分子关于其结构和性能的理解，也对设计高性能的三苯胺基光敏染料与光电材料至关重要。为此，本研究采用飞秒时间分辨瞬态吸收光谱和量子化学计算方法，系统探测了 PIDB 分子在不同溶剂中的激发态动力学过程，旨在揭示其激发态演化路径和电荷转移特性，从而为相关分子的设计和应用拓展提供依据。

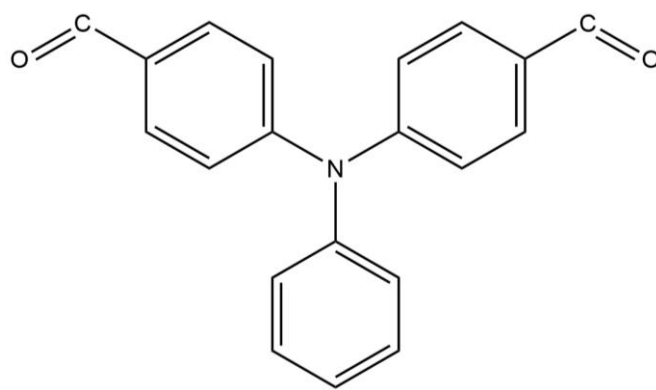


图 1 4,4'-二甲酰三苯胺分子结构。

Fig. 1. Molecular structure of 4,4'-(phenylimino)dibenzaldehyde.

2 实验与方法

实验所用PIDB样品粉末及甲醇(MeOH)和乙二醇(EG)均购自上海麦克林生化科技有限公司，且均为分析纯级别，未进一步提纯。MeOH和EG的溶剂极性参数

分别为6.6和6.9，黏度分别为0.54 mPa·s和16.1 mPa·s。将PIDB分别溶于上述两种溶剂，配制成浓度为1mmol/L的溶液用于实验。样品的稳态吸收光谱和稳态发射光谱分别使用紫外可见分光光度计(Macy, UV-1500)和荧光光谱仪(PerkinElmer, LS55)测量得到。

瞬态吸收光谱实验系统采用PHAROS飞秒激光器(Light Conversion)作为光源。该激光器输出中心波长为1030 nm、脉冲宽度为160 fs、重复频率为10 kHz、最大脉冲能量为2 mJ的飞秒脉冲。本实验采用380 nm波长的激光对样品进行光激发，该泵浦光通过NOPA输出的760 nm光束进行二倍频获得。实验测得760 nm基频光输出脉冲能量为6.7 μ J，输出功率为67 mW，经二倍频后380 nm泵浦光功率为5.7 mW，泵浦光能量约为0.6 μ J。激光脉冲经分束器分成两束：一束通过ORPHEUS光参量放大器(Light Conversion)产生760 nm的输出脉冲，经BBO晶体倍频后得到380 nm的泵浦光；另一束直接导入Harpia-TA瞬态吸收光谱系统，并通过蓝宝石晶体产生350 nm-500 nm的超连续白光作为探测光。泵浦光与探测光在样品上重合，二者之间的延迟时间由电动位移平台控制，其最大延迟时间为3 ns。实验中，泵浦光与探测光的偏振方向夹角设定为54.7°。整套系统的仪器响应时间约为200 fs。

为选取适用于PIDB体系的理论方法，我们分别使用B3LYP^[29]、CAM-B3LYP^[30,31]和 ω B97XD^[32]密度泛函结合6-31G(d)基组^[33,34]对PIDB分子进行了结构优化，并利用可极化连续模型(IEFPCM)^[35]考虑了溶剂环境的影响。通过比较各泛函计算的垂直激发能与紫外-可见吸收光谱，发现B3LYP泛函的计算结果与实验观测最为一致，详细参数列在表1中。这表明了所选泛函B3LYP/6-31G(d)及溶剂模型的合理性，保证了分子结构、电子跃迁及偶极矩等关键结果的可靠性。基于此，后续系统的理论分析(包括垂直激发能、吸收光谱及分子轨道)主要基于B3LYP/6-31G(d)方法展开。此外，本研究对PIDB利用构象搜索的方法，找到了这个极小值。

再经结构优化，所有的计算结果均无虚频，表明当前优化结构是势能面上的稳定极小点。本工作中的量子化学计算是在Gaussian 16^[36]和GaussView^[37]软件中进行的。

3 结果与讨论

3.1 稳态光谱

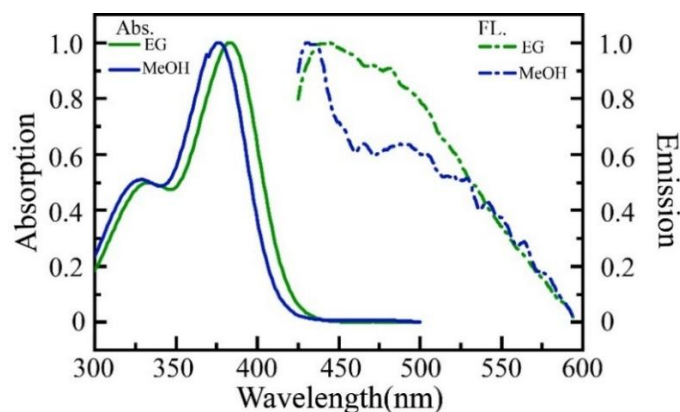


图 2. PIDB 的稳态吸收光谱和稳态荧光光谱。

Fig.2. Steady-state absorption spectra and steady-state fluorescence spectra of PIDB.

PIDB 在 MeOH 和 EG 中的稳态吸收光谱与荧光光谱如图 2 所示。其吸收光谱在 375 nm 和 330 nm 附近分别呈现一个强吸收峰和一个弱吸收峰。EG 的极性略高于 MeOH，黏度为 MeOH 的 33 倍。PIDB 吸收峰的位置随溶剂极性的增加发生红移，这表明该分子具有电荷转移特征。PIDB 的稳态荧光光谱由 380 nm 光激发获得，其荧光发射峰位于 440 nm 和 480 nm 附近，且峰位随溶剂极性变化表现出明显的斯托克斯位移。双发射峰的出现反映分子存在至少两个不同的发射态。440 nm 处的发射峰对应分子被激发后早期形成的 ICT 态。根据前人的研究结果，对于具有柔性结构的三苯胺类分子^[38]，480 nm 处的发射峰可能对应结构进一步弛豫后的电荷转移态，其更大的斯托克斯位移可能表明该态具有更大的偶极矩与更显著的结构扭曲。此外，通过计算获得了其激发态的垂直激发能、振子强度及偶极矩，详细的结果见表 1。计算结果表明吸收谱在 375 nm 的吸收峰归属于 S_0 到 S_1 态的跃迁。通过分子轨道分析进一步发现 340 nm-425 nm 和 310 nm-340 nm

左右的能带分别对应于最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)至最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)和 HOMO 至 LUMO+1 的跃迁, 其分子轨道如图 3 所示。实验中, 我们使用波长为 380 nm 的泵浦光将 PIDB 激发到了 S_1 态。分子轨道揭示了位于三苯胺骨架的电荷(HOMO)部分转移到了吸电子基团甲酰(LUMO)上, 表明 PIDB 分子可能发生 ICT 过程。偶极矩的计算也为此提供了支撑, 在所有溶剂中 S_0 态的偶极矩均为 2.17 Debye, S_1 态的偶极矩相比于其 S_0 态的明显增加了, 这符合电荷转移的特性 [39,40]。

表1. PIDB分子的垂直激发能与振子强度。

Table 1. The vertical excitation energies and oscillator strengths of PIDB.

	Solvent	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{exp}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{cal}}$ (nm)	垂直激发能 (eV)	振子强度	偶极矩 (Debye)
S_1	MeOH	377	391	3.17	0.67	18.45
	EG	383	393	3.15	0.69	21.09
S_2	MeOH	329	338	3.66	0.24	--
	EG	334	339	3.65	0.25	--

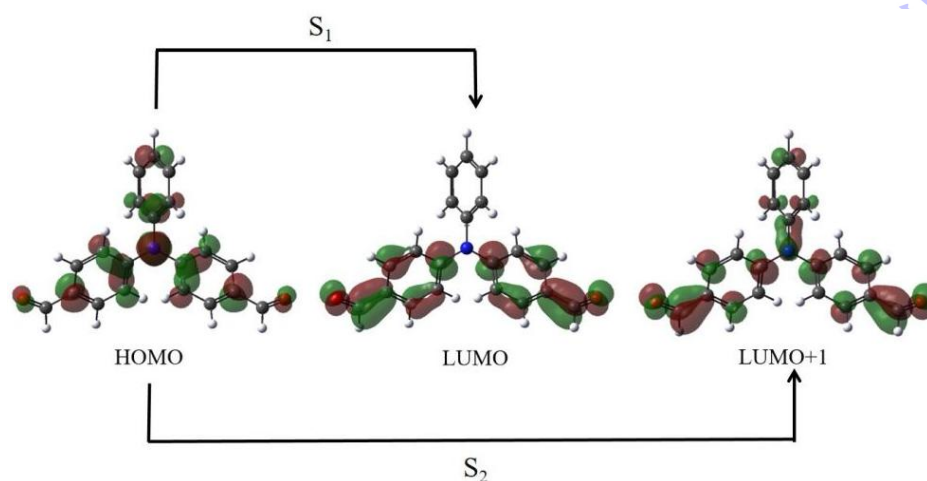


图 3. PIDB 在 MeOH 中的分子轨道。

Fig.3. Molecular Orbitals of PIDB in MeOH.

3.2 瞬态吸收光谱

我们利用飞秒瞬态吸收光谱进一步探究了 PIDB 分子的激发态动力学过程, 其典型延迟下的吸收谱如图 4 所示。在 MeOH 溶液中, PIDB 分子被 380nm 泵浦

光激发后，在 410 nm-430 nm 波长范围内立刻出现正的激发态吸收信号 (Excited State Absorption, ESA)。同时，在 430 nm-510 nm 波段出现一个宽的负信号，由于其与荧光峰的波长位置一致，将其归因于受激辐射(Stimulated Emission, SE)。随着时间延迟的增加，430 nm-450 nm 处的 SE 由 ESA 取代，而 450 nm-510 nm 处的 SE 信号持续增强，这说明这两个波段的 SE 信号可能对应于不同的态。430 nm-450 nm 和 450 nm-510 nm 的 SE 分别与 440 nm 和 480 nm 附近的荧光峰对应。随后，ESA 和 SE 均开始衰减。此外，在同一时间内 440 nm 处 ESA 信号的增强与 480 nm 处 SE 信号的增强，这可能对应于能态的转变。根据前人对三苯胺超快动力学过程的研究，PIDB 的激发态可能涉及结构扭转，为了进一步研究其激发态结构扭转过程，本文选择将 PIDB 溶于极性与 MeOH 相似，但黏度显著增长的 EG 中。

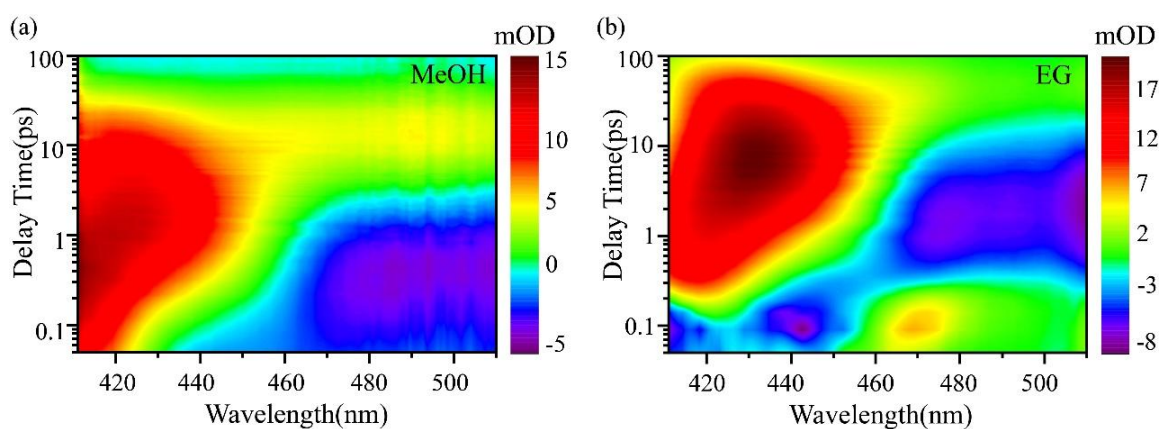


图 4. PIDB 在 MeOH (a)和 EG (b)的瞬态吸收光谱
Fig.4. Transient absorption spectra of PIDB in MeOH (a) and EG (b).

PIDB 在 EG 中的瞬态吸收光谱与其在 MeOH 中的非常相似。在 EG 溶液中，PIDB 经光激发后，在 410 nm-425 nm 和 450 nm-510 nm 波长范围内立刻出现两个 ESA，以及中心波长 440 nm 处的 SE。随着时间延迟的增加，450 nm-510 nm 处的 ESA 由一个负信号取代，因其仍在荧光谱范围内，将其归因于 SE。同一时间尺度内 440 nm 处的 SE 转变为 ESA。在同一时间尺度内，425 nm-460 nm 处的

ESA 和 460 nm-510 nm 处的 SE 均增强。随后两者均开始衰减。在 EG 中，PIDB 的激发态动力学过程似乎变慢了。

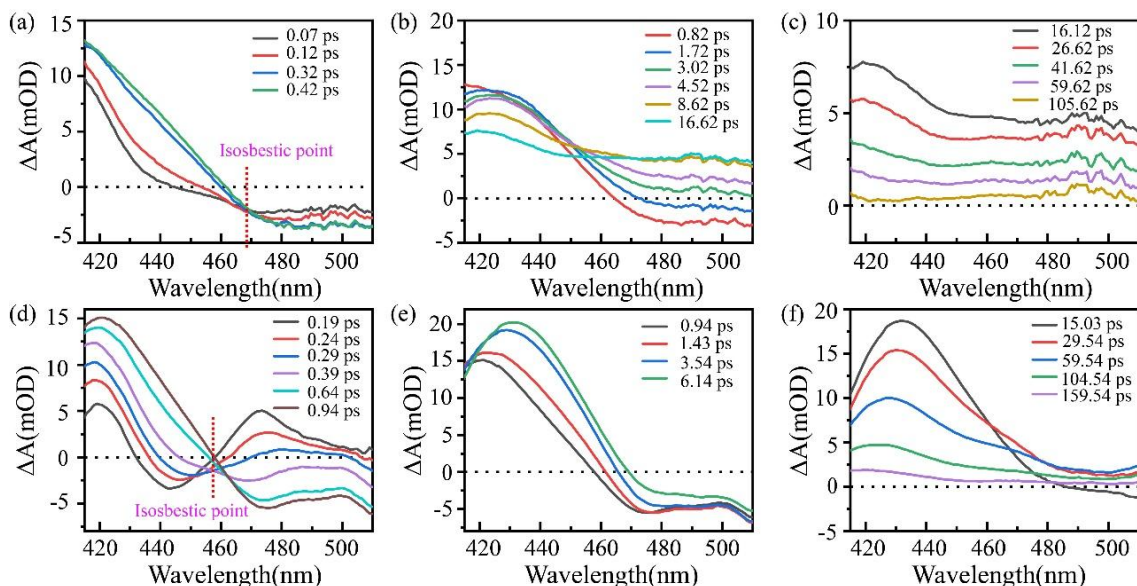


图 5 PIDB 在 MeOH (a-c)和 EG (d-f)不同延迟时间下的吸收光谱。

Fig. 5. Absorption spectra of PIDB in MeOH (a-c) and EG (d-f) at different delay times.

为了更加具象的观察这一过程绘制了不同延迟时间下的吸收光谱，如图 5 所示。图 5(a-c)为 PIDB 在 MeOH 中不同延迟时间下的吸收光谱。PIDB 在 MeOH 溶液中，在极短时间内 440 nm 处的 SE 完全消失。在 0.5 ps 内 410 nm-425 nm 的 ESA 强度达到最大。同时 460 nm-510 nm 处的 SE 增强，在 468 nm 处有一个等吸收点。之后 ESA 和 SE 均开始逐渐衰减。在 5 ps 内，460 nm-510 nm 的 SE 信号逐渐衰减，并演化为一个 ESA 信号。随后全波段均为 ESA，并开始衰减，直至 100 ps 完全衰减至基线。PIDB 在 EG 中的瞬态吸收光谱的演化特征与 MeOH 中相似。在 10 ps 内，410 nm-425 nm 处的 ESA 信号持续增强。随后的时间尺度 ESA 开始逐渐衰减，直到 200 ps 左右衰减至基线。与此对应，在 1 ps 内 440 nm 左右的 SE 信号快速消失。同时，450 nm-510 nm 波段的 ESA 信号也在此时间尺度内完全衰减，随后被一个中心波长为 480 nm 的 SE 取代。在 458 nm 处似乎有一个

等吸收点，且 430 nm-450 nm 处的 SE 带表现出轻微红移，这暗示着可能存在能态之间的转化过程。450 nm-510 nm 的 SE 信号在 2 ps 左右达到最大，随后开始逐渐衰减，直至 15 ps 左右衰减至基线。该处的 SE 信号完全衰减后演化为 ESA 信号，在后续的时间尺度内，全波段的 ESA 开始逐渐衰减，直到 200 ps 左右衰减至基线。通过对比两种溶剂下的瞬态吸收谱发现，PIDB 不同态之间的转化随着溶剂黏度的增加而变慢，揭示了溶剂黏度对激发态动力学过程的调控作用。

为进一步阐明PIDB激发态的演化路径，我们选取全波段信号进行全局拟合，结果如图6所示。量子化学计算表明PIDB被激发后电荷由三苯胺转移到取代基基团，PIDB会发生电荷转移如图3所示。这表明PIDB分子首先被380 nm光激发至局域激发态(Localized Excitation, LE)，随后会快速的弛豫到ICT态^[29]。该过程在瞬态光谱上对应于440 nm处SE完全衰减，且480 nm处ESA衰减后生成SE的过程。这可能是由于LE态完全弛豫至ICT态，LE态对应的ESA和SE消失和ICT态对应的SE出现。由实验数据拟合得到PIDB在MeOH由LE态弛豫至ICT态的时间为0.2 ps，该过程接近仪器响应时间。其在EG中这一过程对应的时间为0.8 ps。本文将LE弛豫至ICT态过程的时间设为 τ_1 。从瞬态吸收光谱上来看，10 ps内的时间对应于440 nm处ESA信号的持续增长以及480 nm处ESA信号的增长。PIDB在MeOH中动力学曲线468 nm处有一个等吸收点。这表明该过程存在从一个态到另一个态的转变。Eléna Ishow及其同事对三苯胺衍生物的研究发现了类似的现象，认为这是由于分子通过结构扭曲弛豫到了ICT'态^[41]。相较于中心对称的三苯胺衍生物，PIDB因引入双对位甲酰基强吸电子基团，降低了三苯胺母体的对称性，促进HOMO与LUMO的电荷分离，使分子激发态偶极矩发生明显改变，弛豫路径不再是简单的对称扭转状态，而是形成偶极矩更大的ICT'态。因此，PIDB在MeOH中全局拟合得到的第二个时间常数4.7 ps归属于ICT态到ICT'态的跃迁，即分子扭转的过程。

本文将此过程对应的时间设为 τ_2 。值得注意的是，PIDB在EG中该过程对应的时间 τ_2 为15.7 ps，约为其在MeOH中的3倍，即随着溶剂黏度增加而 τ_2 增加。这表明 τ_2 过程受到溶剂黏度的显著影响，进一步说明了该过程主要为PIDB的激发态结构扭转，这与前人的研究结果一致^[41,24]。Benjamin A. Dalton等人通过分子动力学模拟，结合广义朗之万方程(generalized Langevin equation, GLE)计算了在不同黏度溶剂中，溶质分子结构扭转过程中的二面角旋转摩擦力。结果表明二面角旋转摩擦与溶剂黏度呈线性关系，即溶剂黏度增大，分子二面角旋转摩擦力增大^[42]。PIDB激发态由ICT态向ICT'态的演化依赖苯环绕C-N键的大角度扭转，该过程需持续克服溶剂分子的黏滞阻力。在高黏度的EG中，分子间摩擦力更大，激发态结构扭转的能垒越高，弛豫速率越慢，对应时间常数 τ_2 显著增大^[43]。

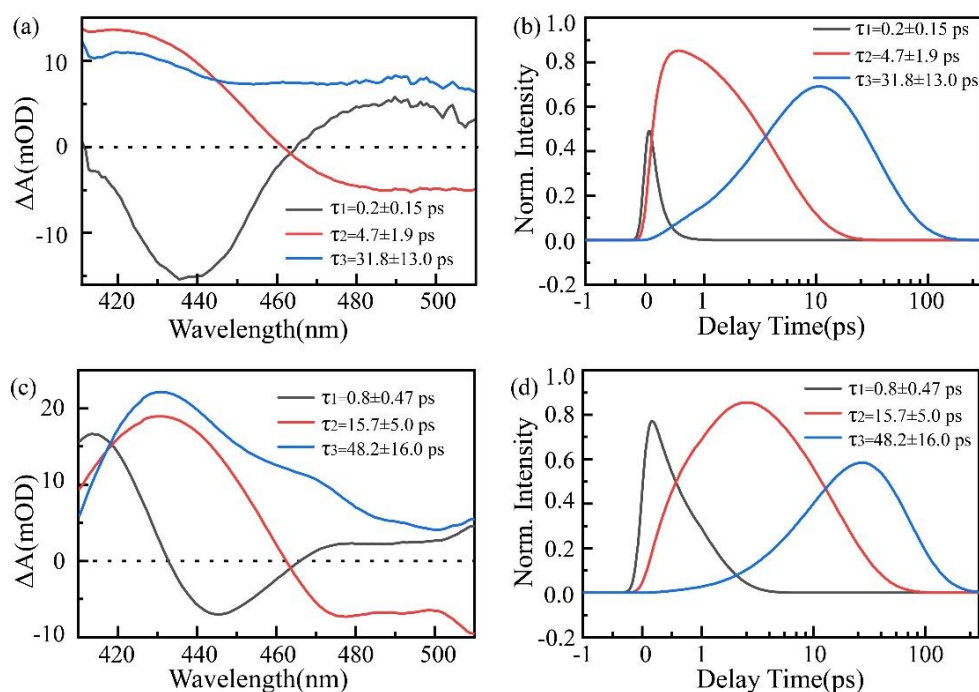


图6 全局拟合得到PIDB在MeOH(a, b)与EG(c, d)中的物种相关差分光谱(SADS)及三个主要组分的归一化动力学曲线。

Fig. 6. Global fitting yields the Species-associated difference spectra (SADS) and normalized kinetic curves of the three principal components for PIDB in MeOH (a, b) and EG (c, d).

对于时间常数 τ_3 在光谱上表现为全局的 ESA 衰减至基线，这种光谱演化意味着激发态的猝灭。PIDB 在两种溶剂中的 τ_3 受黏度的影响较小，这可能表明该分子通过非辐射的内转换(internal conversion, IC)弛豫回到基态。物种相关差分光谱(Species-associated difference spectra)展示了三个主要动力学组分，PIDB 在 MeOH 中时间常数分别为 0.2 ps、4.7 ps 和 31.8 ps，如图 6(a, b)。其在 EG 中的时间常数分别为 0.8 ps、15.7 ps 和 48.2 ps，如图 6(c, d)。初始光谱(黑线)在 440 nm 处立即出现源自 LE 态结构 SE 信号的负贡献，进一步说明 LE 态至 ICT 态的弛豫过程是极快的(MeOH 中为 0.2 ps、EG 中为 0.8 ps)。随后的光谱演变(红线)显示，440 nm 处 SE 转变为 ESA 与 480 nm 处 ESA 转变为 SE 同步发生，其第二个组分对应于 ICT 态经结构扭转弛豫至 ICT'态(MeOH 中为 4.7 ps、EG 中为 15.7 ps)。而 31.8 ps 和 48.2 ps 组分则为激发态寿命。因此，PIDB 被 380 nm 光激发至 LE 态后，在仪器响应时间内弛豫至 ICT 态，随后分子经结构扭转弛豫至 ICT'态，最终经内转换(internal conversion, IC)回到基态。其激发态动力学过程如图 7 所示。

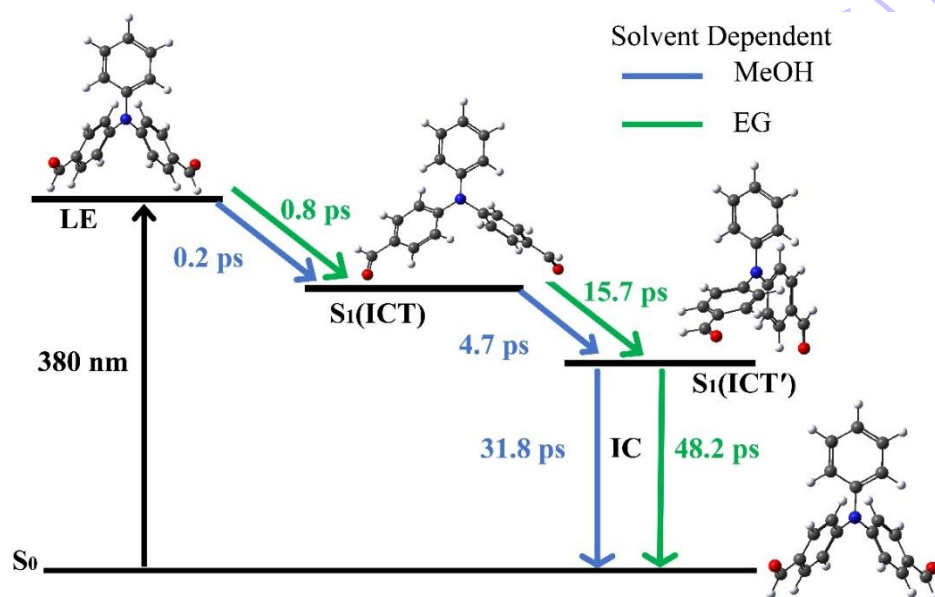


图 7. PIDB 的激发态动力学过程。

Fig.7. Excited-state dynamics of PIDB.

4 结 论

本文通过瞬态吸收光谱和量子化学计算研究了 PIDB 分子的激发态动力学过程。PIDB 分子经 380 nm 光激发至 LE 态，在极短的时间内弛豫至 ICT 态，随后在 τ_2 时间尺度内，由 ICT 态经结构扭转弛豫至新的 ICT'态。研究发现随溶剂黏度的增强， τ_2 显著增加，这说明溶剂黏度影响了 ICT 态跃迁至 ICT'态。在极性与 MeOH 相似但黏度更大的 EG 中， τ_2 显著增大，这阐明了溶剂黏度增大阻碍了电子受体和供体部分的扭转，ICT'态具有大幅度的结构扭曲。最终 ICT'态经内转换弛豫至基态。中心对称的三苯胺衍生物倾向于形成典型 TICT 态；而 PIDB 因不对称吸电子取代，形成了 ICT'态。这种差异体现了不对称取代对三苯胺衍生物激发态弛豫路径的关键调控作用，为非对称型有机光电染料的结构设计提供了重要实验依据。本工作探究了 PIDB 分子的激发态动力学过程，为后续合成光电性能更好，荧光量子产率更高与稳定性更高的三苯胺衍生物分子提供可行的分子设计策略。

参考文献

- [1] Ma K, Hsu S N, Gao Y, Wei Z, Jin L, Finkenauer B P, Huang L, Boudouris B W, Mei J, Dou L 2021 *Small Science* **1** 2000024
- [2] Tailor N K, Saini S K, Kumar M, Satapathi S 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 11165
- [3] Hansen T, Židek K, Zheng K, Abdallah M, Chábera P, Persson P, Pullerits T 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1157
- [4] Fan X B, Shin D W, Lee S, Ye J, Yu S, Morgan D J, Arbab A, Yang J, Jo J W, Kim Y, Jung S M, Davies P R, Rao A, Hou B, Kim J M 2023 *Nanoscale Horiz.* **8** 522
- [5] Zhang Z, Wang Y, Guo T, Hu P 2025 *Catalysts* **15** 651
- [6] Mandal I, Paul S, Venkatramani R 2018 *Faraday Discuss.* **207** 115
- [7] Anémian R, Morel Y, Baldeck P L, Paci B, Kretsch K, Nunzi J M, Andraud C 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 2157
- [8] Grozema F C, Candeias L P, Swart M, Van Duijnen P Th, Wildeman J, Hadziioanou G, Siebbeles L D A, Warman J M 2002 *The Journal of Chemical Physics* **117** 11366
- [9] Li Y, Liu T, Liu H, Tian M Z, Li Y 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1186
- [10] Zhu H, Li M, Hu J, Wang X, Jie J, Guo Q, Chen C, Xia A 2016 *Sci Rep* **6** 24313
- [11] Pradhan Tuhi, Gazi H A R, Guchhait B, Biswas R 2012 *J Chem Sci* **124** 355
- [12] Rettig W 1986 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** 971

- [13] Grätzel M 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1788
- [14] Liang M, Xu W, Cai F, Chen P, Peng B, Chen J, Li Z 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 4465
- [15] Wiberg J, Marinado T, Hagberg D P, Sun L, Hagfeldt A, Albinsson B 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 14358
- [16] Petrella A, Cremer J, De Cola L, Bäuerle P, Williams R M 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 11687
- [17] El-Khouly M E, Ryu J B, Kay K Y, Ito O, Fukuzumi S 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15444
- [18] Grabowski Z R, Rotkiewicz K, Siemiarczuk A 1979 *Journal of Luminescence* **18–19** 420
- [19] Lian X, Zhao Z, Cheng D 2017 *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **648** 223
- [20] Naito H, Nishino K, Morisaki Y, Tanaka K, Chujo Y 2017 *Angew Chem Int Ed* **56** 254
- [21] Liu H, Yang Q L, Qin C C, Yang Y G, Liu Y F 2024 *Opt. Lett.* **49** 6045
- [22] Ishow E, Guillot R, Buntinx G, Poizat O 2012 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **234** 27
- [23] Ishow E, Brosseau A, Clavier G, Nakatani K, Pansu R B, Vachon J J, Tauc P, Chauvat D, Mendonça C R, Piovesan E 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8970
- [24] Nadeem S, Anwar A, Khan M U, Hassan A U, Alrashidi K A 2024 *RSC Adv.* **14** 32482
- [25] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, Lam J W Y, Tang B Z 2015 *Chem. Rev.* **115** 11718
- [26] Segura J L, Mancheño M J, Zamora F 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 5635
- [27] Peckus D, Matulaitis T, Franckevičius M, Mimaitė V, Tamulevičius T, Simokaitienė J, Volyniuk D, Gulbinas V, Tamulevičius S, Gražulevičius J V 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 3218
- [28] Würthner F, Meerholz K 2010 *Chemistry A European J* **16** 9366
- [29] Ramakrishna G, Goodson T 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 993
- [30] Yanai T, Tew D P, Handy N C 2004 *Chemical Physics Letters* **393** 51
- [31] Hariharan P C, Pople J A 1973 *Theoret. Chim. Acta* **28** 213
- [32] Kozuch S, Martin J M L 2013 *J. Chem. Theory Comput.* **9** 1918
- [33] Hugo V V V, Alejandro H S M, María V S A, María R H, Antonio L R M, Guadalupe P O M, Antonio M G M, Fernando A H, Víctor A, Diego C A, Ángeles E 2019 *Computational Chemistry* **07** 1
- [34] Bloino J, Biczysko M, Crescenzi O, Barone V 2008 *The Journal of Chemical Physics* **128** 244105
- [35] Cancès E, Mennucci B, Tomasi J 1997 *The Journal of Chemical Physics* **107** 3032
- [36] 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.)
- [37] Neese F 2018 *WIREs Comput Mol Sci* **8** e1327
- [38] Bordeau G, Lartia R, Metge G, Fiorini-Debuisschert C, Charra F, Teulade-Fichou M P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16836
- [39] Sinha H K, Yates K 1991 *Can. J. Chem.* **69** 550
- [40] Paetow L, Neugebauer J 2025 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27** 16354
- [41] Ishow E, Clavier G, Miomandre F, Rebarz M, Buntinx G, Poizat O 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 13922
- [42] Dalton B A, Kiefer H, Netz R R 2024 *Nature Communications.* **15** 3761
- [43] Paez-Perez M, Kuimova M K 2024 *Angewandte Chemie.* **136** e202311233

录用稿件，非最终出版稿

Study on Excited-State Dynamics of 4,4'-(phenylimino)dibenzaldehyde

LI Zhenzhen¹, ZHANG Xu¹, WANG Jilong¹, ZHANG Song², CHENG Yuan^{1,†}, LI

Duoduo^{1,†}, WEI Zhengrong^{1,2,†}

¹ Department of Physics, Hubei University, Wuhan 430062, China

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

³ Hubei Optical Fundamental Research Center, Wuhan 430074, China

Abstract

4,4'-(Phenylimino)dibenzaldehyde (PIDB), exhibits excellent photoelectronic properties and holds significant promise for applications in functional dyes, photovoltaic devices, and biosensing. This study systematically investigates the excited-state dynamics of PIDB by integrating time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations with femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy. Theoretical computations were performed using the Gaussian software package at the B3LYP/6-31G(d) level, incorporating the IEFPCM solvation model for molecular structure optimization and excited-state energy calculations. The results reveal that upon excitation to the S₁ state, PIDB undergoes a pronounced intramolecular charge transfer (ICT) process, characterized by the directional transfer of electron density from the triphenylamine donor skeleton to the formyl acceptor groups. To elucidate the underlying dynamical evolution pathways, femtosecond transient absorption spectroscopy experiments were further conducted to systematically probe the ultrafast excited-state dynamics of PIDB in methanol (MeOH) and ethylene glycol (EG). Global fitting of the transient absorption spectra yielded species-associated difference spectra (SADS), confirming that the excited-state evolution comprises three characteristic kinetic components. Kinetic analysis indicates that following 380 nm pump excitation, PIDB is initially populated into the localized excitation (LE) state and rapidly relaxes to the ICT-characterized S₁ state

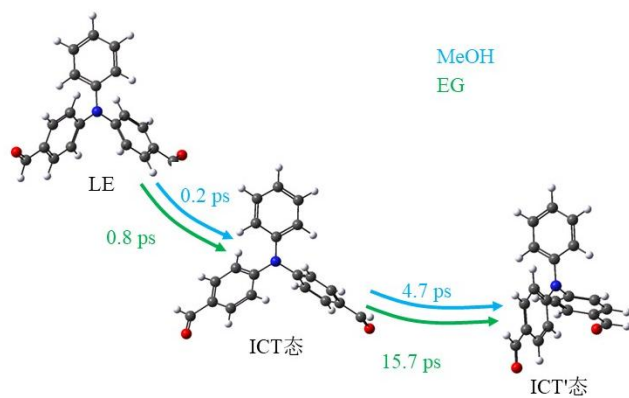
within the instrument response time (0.2 ps). Subsequently, the molecule undergoes further relaxation to the ICT' state via structural twisting on a 4.7 ps timescale. This structural twisting process exhibits a marked dependence on solvent viscosity, with the relaxation rate decreasing as viscosity increases; specifically, the twisting relaxation time extends to 15.7 ps in more viscous EG. Ultimately, the population in the ICT' state decays back to the ground state via internal conversion with time constants of 31.8 ps in MeOH and 48.2 ps in EG. The findings demonstrate that elevated solvent viscosity enhances intermolecular interactions and steric hindrance, thereby suppressing large-amplitude structural twisting of the excited state, reducing the relaxation rate, and prolonging the structural twisting time. This work clarifies the solvent effects and structural twisting dynamics governing the excited-state relaxation of PIDB on an ultrafast timescale, providing crucial theoretical and experimental insights for the molecular design, performance optimization, and photoelectric modulation of triphenylamine-based photo-functional molecules.

Keywords: transient absorption, excited-state, intramolecular charge transfer

PACS: 78.47.jb, 78.47.da, 87.15.ht

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

† Corresponding author. chengyuan@hubu.edu.cn, lидуодuo@hubu.edu.cn, weizhengrong@hubu.edu.cn



录用稿件，非最终出版稿