

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*

徐卉琳^{1) #} 黄程^{1) #} 魏政荣^{1) 2) †}

1) (湖北大学物理学院, 武汉 430062)

2) (湖北光学基础学科研究中心, 武汉 430074)

(2025 年 7 月 11 日收到; 2025 年 8 月 7 日收到修改稿)

光致异构化是分子光物理与光化学反应的核心, 其量子产率与激发态动力学演化路径相关. 改变分子激发态演化路径以实现光化学反应的精准操控是物理学家、化学家长期以来追求的梦想. 本文采用飞秒泵浦-受激亏蚀-探测 (pump-dump-probe) 光谱技术, 研究了受激亏蚀光脉冲对 1, 1'-二乙基-2, 2'-碘化菁 (1, 1'-diethyl-2, 2'-cyanine iodide, 1122C) 分子光异构化动力学的影响. 在泵浦-探测 (pump-probe) 实验中, 1122C 分子被泵浦光激发之后, 处于激发态的分子以 5.6 ps 的时间常数沿扭转反应坐标发生结构变化, 从反式 (trans-) 构型转变为顺式 (cis-) 构型. 为了对该反应进行人为调控, 本文在传统泵浦-探测光谱的基础上, 引入第 3 束波长为 1030 nm 的飞秒受激亏蚀光. 受激亏蚀光脉冲成功使部分处于激发态的反式构型分子通过受激跃迁直接返回基态, 绕过了原本通向顺式产物的异构化通道. 通过比较顺式产物吸收信号的变化, 计算得出受激亏蚀光作用下顺式构型的产率降低了约 12.1%. 本文研究实现了利用飞秒激光对超快光化学反应路径的主动干预, 展示了飞秒多脉冲光谱技术在调控分子激发态演化路径、优化光异构化反应产率的潜力. 该研究为将来对复杂光化学反应精准操控提供了理论和技术支持.

关键词: 飞秒瞬态吸收光谱, 光异构化, 激发态动力学, 泵浦-受激亏蚀-探测

PACS: 42.65.Re, 78.47.jb, 82.30.Qt

DOI: 10.7498/aps.74.20250909

CSTR: 32037.14.aps.74.20250909

1 引言

光致异构化是分子在吸收特定波长的光后发生构型转变的光物理和光化学反应过程, 其本质是光诱导的化学键旋转或电子重排导致分子空间结构的变化^[1,2]. 光致异构化是自然界中最常见的反应之一, 其广泛存在于生物视觉感知与植物光合作用等关键生命活动中^[3,4]. 基于双键旋转的光致顺反异构是分子在受光激发后, 分子内部的双键

(C=C, C=N 或 N=N) 发生几何构型的变化, 导致顺式 (cis-) 和反式 (trans-) 两种空间构型之间的可逆转换^[5]. 光致双键异构因其具有光控可逆性、超快动力学、分子尺度可操作性等特性, 在分子光开关^[6]、分子马达^[7]、紫外防护^[8]等领域得到应用. 光异构化量子产率是衡量光化学过程效率的核心指标, 异构化产率的高低直接决定了光能向化学能或机械能转化的有效性. 光异构化产率往往由激发态演化路径来决定, 分子在激发态势能面不同的弛豫过程^[9]以及外部溶剂环境^[10]等因素均可能改变最

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074109) 和湖北省创新群体项目 (批准号: 2024AFA038) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: weizhengrong@hubu.edu.cn

终的产物产率.

1, 1'-二乙基-2, 2'-碘化菁 (1, 1'-diethyl-2, 2'-cyanine iodide, 1122C) 分子存在独特的共轭双键结构, 是一类典型的光致异构化分子, 也是为了解光致异构化反应细节的模型化合物 (图 1). 早在 20 世纪 80 年代, Rentsch 和 Dietz [11,12] 利用皮秒时间分辨泵浦-探测 (pump-probe) 瞬态吸收光谱研究了 1122C 分子的光异构化行为, 发现反式构型的激发态寿命非常短 (小于 10 ps), 并且光异构化产物顺式构型的最强吸收波长在 545 nm 附近. 之后, Dietzek 等 [13] 利用飞秒瞬态吸收光谱研究了 1122C 分子的激发态异构化动力学. 研究发现, 1122C 分子在第一激发态 (S_1) 沿扭转反应坐标的运动是一个无势垒的过程. 在光激发后, 产生的反式构型波包沿着激发态势能面快速运动, 随着时间的演化, 波包发生展宽, 反式结构发生扭转, 随后通过无辐射跃迁回到基态 (S_0), 完成从反式到顺式构型的转化. 进一步地, Dietzek 等 [14] 发现 1122C 分子在激发初期 (小于 200 fs) 还存在一个垂直于扭转坐标 (220 cm^{-1} 振动模式) 的运动, 该振动模式的运动能促使分子快速接近锥形交叉区域, 使部分分子通过非绝热跃迁直接回到基态, 导致异构化产率减小. 随后, Dietzek 等 [10] 研究了 1122C 分子在一系列醇类溶剂中的光异构化动力学. 结果表明, 溶剂黏度的增大会使 1122C 分子的反应动力学变慢. 在黏性较弱的甲醇溶剂中, 顺式产物的光异构化产率为 26%, 而在黏性较强的正癸醇溶剂中, 异构化过程受到抑制, 顺式产率仅为 12%. 近年来, 1122C 分子衍生物的光异构化行为也受到了广泛关注, 例如 1, 1'-diethyl-4, 4'-cyanine iodide [15,16] 和 1, 1'-diethyl-2, 2'-carbocyanine iodide (pinacyanol) [17], 二者的激发态动力学行为与 1122C 分子相似, 这类花菁分子在感光剂 [18]、生物成像 [19] 和染料 [20] 等方面有着重要的作用. Ma 和 Yartsev [17] 发现 pinacyanol 分子与 1122C 分子具有相似的激发态寿命, 但前者在甲醇中的光异构化产率仅 3.6%. 研究表明, pinacyanol 分子沿着拉伸模式演化的势能面是无势垒的, 而沿着扭转模式的势能面存在势垒, 该分子在扭转模式下的反式-顺式异构化过程受到抑制, 进而导致顺式产物的产率降低.

尽管前人对 1122C 分子及其衍生物的光异构化动力学进行了许多研究 [21-23], 揭示了其在 S_1 态势能面反式-顺式异构化路径上的演化过程, 建立

了其量子产率与溶剂环境的关系. 但是这些实验工作主要基于传统的双脉冲泵浦-探测技术, 虽然能观测到其激发态演化过程, 但无法主动干预反应进程. 飞秒多脉冲技术在调控光异构化行为与量子产率方面具有显著优势 [14,16], 如何通过多脉冲技术主动调控其异构化路径与量子产率仍有待进一步探索. 本文利用飞秒泵浦-受激亏蚀-探测 (pump-dump-probe) 瞬态吸收光谱技术, 研究了飞秒受激亏蚀光脉冲对 1122C 分子激发态动力学的影响, 成功观察到了受激亏蚀光对光异构化产率的改变, 为调控光化学反应提供了新的实验手段.

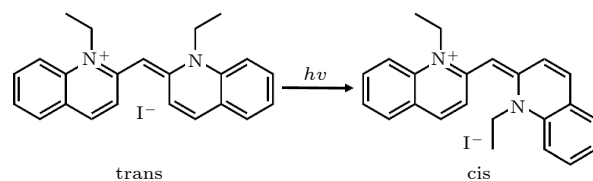


图 1 1122C 分子光致异构化示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the photo-isomerization process for 1122C.

2 实验样品与实验方法

研究所使用的 1122C 分子样品采购于麦克林试剂公司, 分析纯级别的甲醇溶剂购自国药集团化学试剂公司, 二者均未经进一步纯化处理. 实验中, 将 1122C 粉末溶解在甲醇溶剂中, 样品浓度约为 1 mmol/L. 所有实验均在室温下进行.

使用 UV-1500 分光光度计 (MACY) 测量 1122C 分子在甲醇溶剂中的稳态吸收光谱. 利用 Harpia-TA 和 Harpia-TB 瞬态吸收光谱系统 (Light Conversion) 记录双脉冲 (泵浦-探测) 和三脉冲 (泵浦-受激亏蚀-探测) 超快瞬态吸收光谱 (如图 2 所示). 实验中, 飞秒激光器 (PHAROS) 输出的基频光脉冲 (1030 nm, 170 fs, 10 kHz) 经过 9:1 的分束镜后分成两束. 其中一束 90% 的基频光经过一个光学参量放大器 (ORPHEUS) 转换成波长为 900 nm 的飞秒光脉冲, 然后再经过一个二倍频 BBO 晶体产生波长为 450 nm 飞秒激光, 作为泵浦光. 另外一束 10% 的基频光再经过一个 6:4 的分束镜后分成两束. 其中一束较弱的基频光聚焦到一个蓝宝石晶体上产生波长范围为 490—910 nm 的白光, 作为探测光. 泵浦光与探测光之间的时间延迟通过 Harpia-TA 中的精密电动位移平台控制. 对于

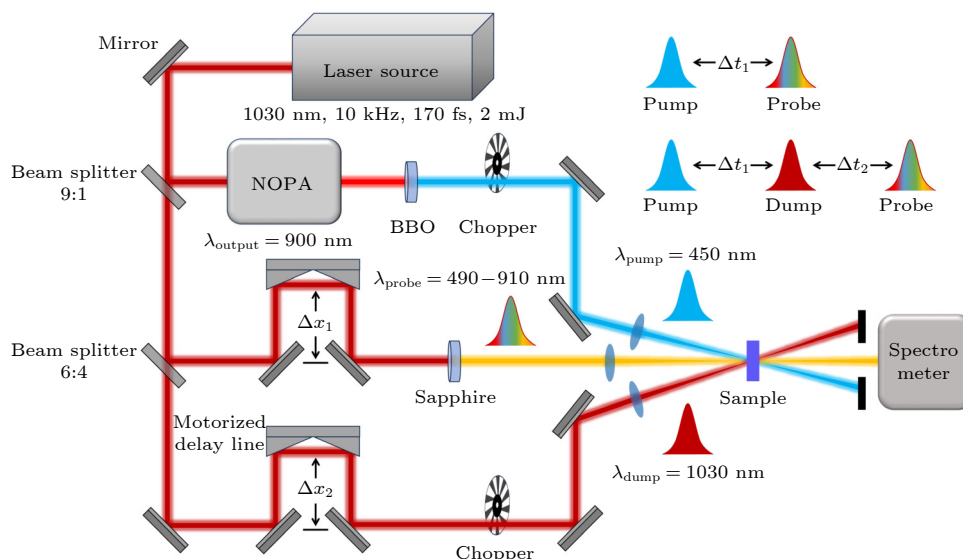


图 2 泵浦-探测和泵浦-受激亏蚀-探测实验光路图

Fig. 2. Diagram of pump-probe and pump-dump-probe experiments.

泵浦-受激亏蚀-探测瞬态吸收光谱系统, 另一束较强的基频光通过 Harpia-TB 中的电动位移平台后, 作为受激亏蚀光 (1030 nm, 170 fs, 1 μ J). 最终, 3 束激光脉冲聚焦在样品上, 同时实现时间和空间的重合. 探测光透过样品后, 用 ANDOR 光谱仪 (Kymera 193 i) 记录泵浦光与受激亏蚀光作用前后样品吸光度的变化. 实验中泵浦光相对于探测光的偏振夹角为 54.7° , 受激亏蚀光的偏振与泵浦光平行. 在泵浦-探测和泵浦-受激亏蚀-探测的实验中, 均采用有效光程为 1 mm 的流动循环样品池, 避免光产物的累积. 本瞬态吸收光谱系统的响应时间约为 170 ps.

3 实验结果与分析

3.1 1122C 分子在甲醇溶液中的泵浦-探测瞬态吸收光谱

图 3 为 1122C 分子在甲醇溶液中的稳态吸收光谱, 可知 1122C 分子的光吸收主要位于 523 nm (19120 cm^{-1}) 附近, 并在 490 nm (20420 cm^{-1}) 和 460 nm (21740 cm^{-1}) 处有两个具有振动结构特性的肩峰, 该振动来自于一个约 1300 cm^{-1} 的特征振动, 可能与分子两侧的 C—N 键伸缩振动有关^[24]. 除此之外, 1122C 分子在 320 nm 附近存在一个紫外吸收带, 对应于更高激发态的吸收. 为了更好地观察 1122C 分子的激发态衰减动力学, 在瞬态吸收光谱中获得完整的基态漂白 (ground

state bleaching, GSB) 信号, 本文选择的泵浦光波长为 450 nm.

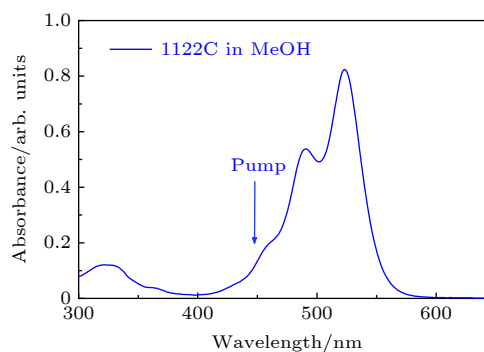


图 3 1122C 分子甲醇溶液的稳态吸收光谱图 (蓝色箭头表示瞬态实验的激发波长 450 nm)

Fig. 3. Steady-state absorption spectrum of 1122C in methanol (the blue arrow indicates the 450 nm is selected as the excitation wavelength for the following transient experiment).

为了更好地理解 1122C 分子的光异构化行为, 利用泵浦-探测瞬态吸收光谱对该分子在甲醇溶液中的激发态动力学进行研究, 如图 4 所示. 图 4(a) 显示其二维瞬态吸收光谱, 光谱存在 3 个明显可区分的信号带, 即 525 nm 附近的基态漂白 (GSB)、光激发初期形成在 550—910 nm 的受激辐射 (stimulated emission, SE) 以及几皮秒时间延迟后 545 nm 附近的光异构化顺式产物的热基态吸收 (hot ground excited absorption, HGSA). 图 4(b) 为不同延迟时刻下的瞬态吸收光谱. 在光激发的瞬间 (延迟时刻为 0.2 ps), 光谱特征包含一个覆盖范

围从 490—550 nm 的 GSB 和一个覆盖范围从 550—910 nm 的 SE, Dietzek 等^[13]甚至在探测波长为 1000 nm 处观察到光激发后的 SE 信号, 这表明 1122C 分子基态和激发态势能面之间的能量间隔随着异构化反应的进行快速减少. 在前 50 ps 的时间延迟内, SE 信号迅速消失, 取而代之的是出现在 560 nm 附近的 HGSA 信号, 并伴随着其峰值蓝移至 545 nm. 在更长的延迟时间后 (大于 50 ps), 瞬态吸收光谱由 GSB 信号和 HGSA 信号占主导, 二者随着延迟时间的变长同时衰减, 衰减时间大于 400 ps. 本文实验结果与 Dietzek 等^[10,13]使用 523 nm 激发得到的瞬态吸收光谱特征一致.

为了更加精确描述各个成分随时间的演化, 图 4(c) 为不同探测波长对应的 SE 动力学轨迹. 可以看出, 随着探测波长从可见光到近红外光, 对应信号的上升过程明显变慢, 这与 1122C 分子沿着激发态势能面的运动有关^[13]. 激发态波包在势能面上的运动导致激发态和基态能量间隔的变化, 进而引起 SE 信号的上升时间随 SE 波长的红移而变慢, 表明 1122C 分子激发态势能面是无能垒的. 为了进一步获得 1122C 分子光异构化的时间信息, 对探测波长为 550 nm 的动力学曲线进行指数拟

合, 拟合结果展示在图 4(d) 中. 动力学曲线由 3 个时间成分组成, 其中 t_1 为 5.6 ps, t_3 为 433 ps, 二者分别代表 1122C 分子反式构型的激发态寿命以及顺式构型的基态寿命 (顺式-反式基态异构化时间), 这与 Wei 等^[16]的研究结果一致. 除此之外, 动力学曲线还存在 $t_2 = 11$ ps 的衰减成分, 这在之前的研究中并没有被报道. 长延迟下 (大于 20 ps), 550 nm 附近的正信号表现出明显的蓝移特性, 在 20—50 ps 的延迟时间窗口内, 该信号其峰值约从 550 nm 蓝移至 540 nm. 这是振动弛豫的标志, 表明该信号很有可能来自于热基态产物的吸收. 这部分从激发态返回基态的 1122C 分子具有额外的能量, 通过振动弛豫冷却. 该过程往往伴随着分子从较高的振动能级衰减至较低的振动能级, 从而导致 HGSA 信号的蓝移, 所以 11 ps 成分应该是基态分子的振动冷却过程.

综上所述, 泵浦-探测瞬态吸收光谱清晰地展示了 1122C 分子的超快光异构化行为, 其激发态演化动力学如图 5 所示. 1122C 分子在光激发下从 S_0 态跃迁至 S_1 态, 处于 S_1 态的分子在几皮秒内迅速发生结构变化, 从反式转变为顺式构型, 处于基态的顺式构型不稳定, 其会缓慢地发生反向顺

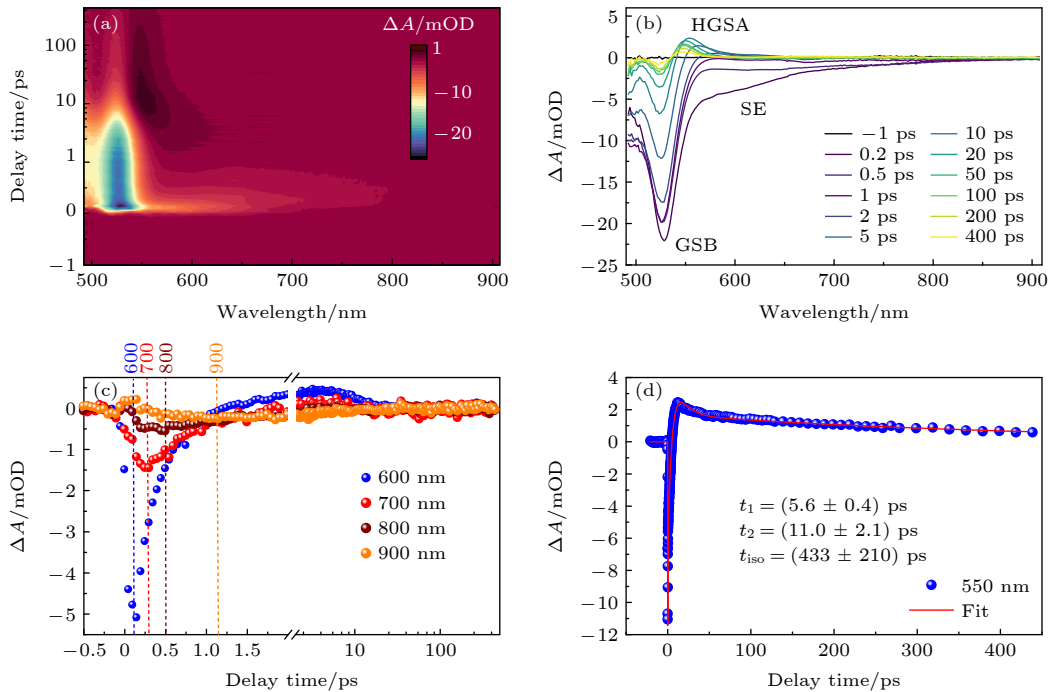


图 4 1122C 分子甲醇溶液的 Pump-Probe 实验结果 (a) 二维瞬态吸收光谱图 (激发波长为 450 nm); (b) 不同延迟时刻下的瞬态吸收光谱; (c) 几个具有代表性的不同探测波长的动力学轨迹; (d) 探测波长为 550 nm 的动力学轨迹以及拟合结果

Fig. 4. (a) Two-dimensional Pump-Probe transient absorption spectrum of 1122C in methanol (pump = 450 nm); (b) time-resolved transient absorption in the different delay times; (c) representative transient absorption kinetic trace for various probe wavelengths; (d) the kinetic curve and fitted results at 550 nm.

式-反式异构化, 最终返回到更稳定的反式构型, 完成一个光循环过程^[10-14].

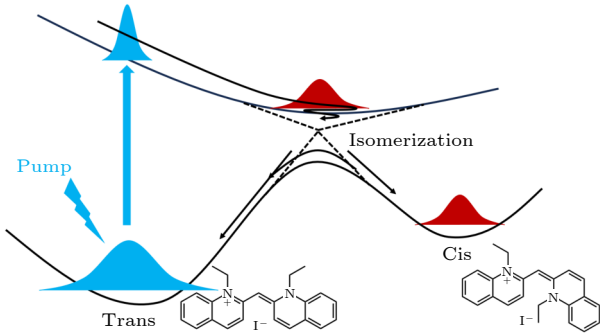


图 5 1122C 分子激发态波包演化动力学示意图.

Fig. 5. Schematic wavepacket motion in the 1122C photoisomerization reaction.

3.2 1122C 分子在甲醇溶液中的泵浦-受激亏蚀-探测瞬态吸收光谱

为了探究对 1122C 分子光异构化反应的调控, 在泵浦-探测技术中引入了额外一束波长为 1030 nm 的飞秒激光脉冲 (受激亏蚀). 引入的 1030 nm 飞秒激光处于 1122C 分子的受激辐射 (SE) 区域, 有可能使激发态的分子通过受激辐射返回基态. 需要说明的是泵浦-探测瞬态吸收光谱在该波长并没有

展现出明显的激发态吸收信号, 因此, 由受激亏蚀光对处于激发态分子的二次激发过程可以忽略不计. 另外从实验的角度, 选择 1030 nm 的受激亏蚀光, 可以尽可能的降低受激亏蚀光的散射对瞬态吸收光谱的影响. 1122C 分子的泵浦-受激亏蚀-探测瞬态吸收光谱的实验结果如图 6 所示. 图 6(a) 为二维泵浦-受激亏蚀-探测瞬态吸收光谱彩图, 在 1 ps 延迟时间, 可以清楚看到受激亏蚀光对瞬态吸收光谱的影响. 图 6(b), (c) 比较了有/无受激亏蚀光时, 1122C 分子在特定时间延迟下的瞬态吸收光谱. 从延迟时刻为 2 ps (即受激亏蚀光作用后 1 ps) 的瞬态光谱中可以清楚地看到, GSB(490—580 nm) 信号强度显著减弱, 表明在受激亏蚀光的作用下, 基态反式构型的粒子数得到恢复. 进一步分析延迟时刻为 78 ps (即受激亏蚀光作用后 77 ps) 的瞬态光谱发现, 反式构型的 GSB 信号强度 (位于 525 nm 附近) 和顺式构型的 HGSA 信号强度 (位于 545 nm 附近) 均明显减弱, 这显示了基态顺式构型产物粒子数的减少. 这一现象表明, 实验中受激亏蚀光通过受激辐射跃迁成功使激发态的分子直接返回基态反式构型, 由于这一部分粒子无法到达位于 S_1/S_0 势能面交叉点处的异构化通道, 从而有效减少了异构化产物的生成 (即基态顺式构型的粒子数变少).

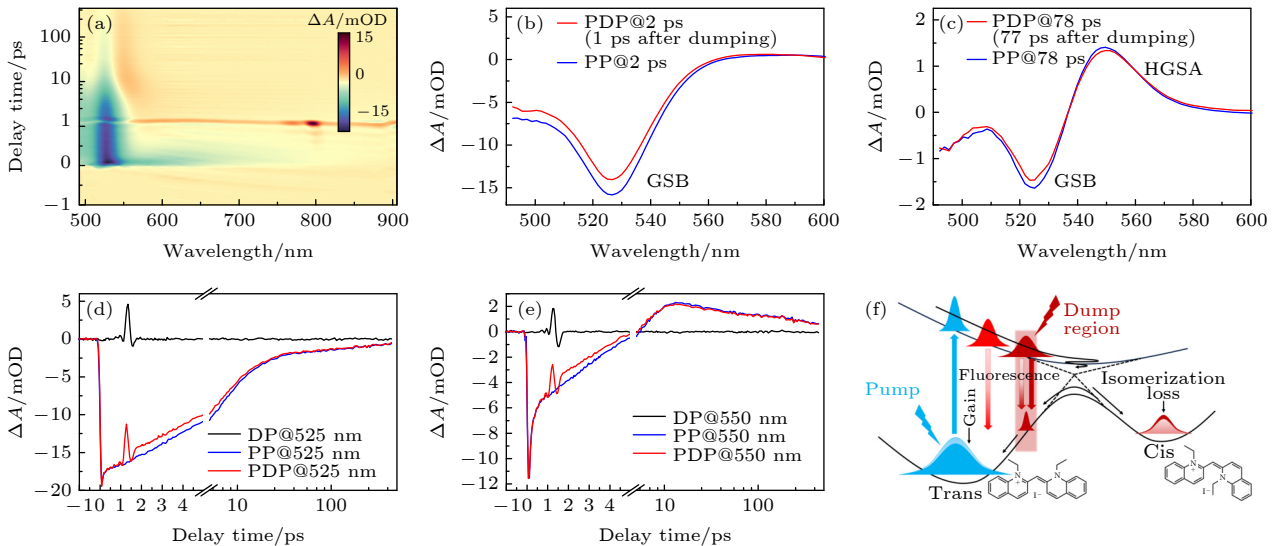


图 6 1122C 分子甲醇溶液的泵浦-受激亏蚀-探测实验结果 (a) 二维瞬态吸收光谱图 (激发波长为 450 nm, 受激亏蚀延迟为 1 ps, 受激亏蚀波长为 1030 nm); (b), (c) 2 ps 和 78 ps 延迟时刻下受激亏蚀光作用前后的瞬态吸收光谱图 (PP 为泵浦-探测, PDP 为泵浦-受激亏蚀-探测); (d), (e) 探测波长为 525 nm 和 550 nm 的 DP, PP 和 PDP 动力学曲线 (DP 为受激亏蚀-探测); (f) 1122C 分子在受激亏蚀光作用下波包运动示意图

Fig. 6. Pump-dump-probe transient absorption of 1122C in methanol: (a) Two-dimensional spectrum (pump: 450 nm, dump: 1030 nm, and dump at 1 ps delay time); (b), (c) transient absorption spectra at the 2 ps and 78 ps delay times in the presence (PDP) and absence (PP) of a dump pulse; (d), (e) selected DP, PP and PDP kinetic traces at 525 nm and 550 nm; (f) schematic wavepacket motion of 1122C in the pump-dump-probe experiment.

为了更直观地展示受激亏蚀光对瞬态吸收光谱的影响, 图 6(d), (e) 分别展示了探测波长为 525 nm 和 550 nm 的动力学轨迹. 在受激亏蚀光作用前 (1 ps 延迟时刻前), 泵浦-受激亏蚀-探测动力学曲线与泵浦-探测完全重合. 在受激亏蚀光作用时 (1 ps), 观察到了强烈的振荡信号, 可能和受激亏蚀光与探测光重合时产生的啁啾信号有关. 在受激亏蚀光作用之后, 525 nm 处的 GSB 信号下降反映了基态反式构型粒子数的恢复, 550 nm 曲线在长延迟下的 HGSA 信号下降则反映了基态顺式构型粒子数的减少. 基于泵浦-受激亏蚀-探测瞬态吸收光谱的实验结果, 可清晰地揭示第 3 束受激亏蚀光对 1122C 分子超快光异构化行为的影响, 其激发态演化动力学过程如图 6(f) 所示. 在 1 ps 延迟时刻, 飞秒受激亏蚀光使激发态的分子在基态和激发态能级间隔为 9709 cm^{-1} (1030 nm) 处发生受激跃迁返回基态, 这一过程使得部分反式构型粒子绕过了原本通向顺式产物的非绝热弛豫通道, 直接返回基态反式构型. 利用受激亏蚀光可以人为地促进反式构型粒子数恢复, 从而减少顺式构型的粒子数, 降低了光异构化产率.

为了准确估算受激亏蚀光作用前后光异构化产物产率的变化, 根据 Dietzek 等^[13] 的研究, 1122C 分子的光异构化产率可按下面的公式计算:

$$\Phi_{\text{iso}} = \frac{\Delta A(\lambda_{\text{pr}}) \exp(t_{\text{D}}/t_{\text{iso}})}{\varepsilon_{\text{cis}}(\lambda_{\text{pr}}) - \varepsilon_{\text{trans}}(\lambda_{\text{pr}})} N_{\text{A}} \times 10^{-3} \frac{h\nu(\pi d^2/4)}{E(1 - 10^{-A\lambda_{\text{ex}}})}$$

其中, $\Delta A(\lambda_{\text{pr}})$ 为延迟时刻在 78 ps 的 545 nm 处的瞬态吸收信号强度; 实验测得顺式构型在基态的衰变时间为 433 ps, 引入 $\exp(t_{\text{D}}/t_{\text{iso}})$ 项, 因为测量产率是在激发后的 78 ps 时刻进行; $\varepsilon_{\text{cis}}(\lambda_{\text{pr}})$ 和 $\varepsilon_{\text{trans}}(\lambda_{\text{pr}})$ 分别为顺式和反式构型在 545 nm 处的消光系数; N_{A} 为阿伏伽德罗常数; $h\nu$ 为激发光子能量; $\pi d^2/4$ 为激发光束的光斑面积; E 为激发光能量; $A(\lambda_{\text{ex}})$ 为 1122C 样品在 450 nm 处的吸收强度.

基于上述公式, 考虑在引入受激亏蚀光后, 与产率相关的参数 $\exp(t_{\text{D}}/t_{\text{iso}})$, $\varepsilon_{\text{cis}}(\lambda_{\text{pr}})$, $\varepsilon_{\text{trans}}(\lambda_{\text{pr}})$, $\pi d^2/4$, E , $A(\lambda_{\text{ex}})$ 均保持不变, 因此, 受激亏蚀光作用前后量子产率的变化可简化为

$$\frac{\Delta\Phi_{\text{isoPDP}}}{\Delta\Phi_{\text{isoPP}}} = \frac{\Delta A_{\text{PDP}}(545\text{ nm})}{\Delta A_{\text{PP}}(545\text{ nm})}$$

其中, $\Delta A_{\text{PDP}}(545\text{ nm})$, $\Delta A_{\text{PP}}(545\text{ nm})$ 分别为探测波长在 545 nm 处 (延迟时刻在 78 ps) 的泵

浦-受激亏蚀-探测和泵浦-探测瞬态吸收信号强度. 基于此, 可以发现顺式构型产率的变化即等于受激亏蚀光作用前后 545 nm 处的 HGSA 信号强度之比. 图 7 展示了泵浦-受激亏蚀-探测实验中的 HGSA 信号明显小于泵浦-探测实验, 证实了受激亏蚀光的作用使顺式产率降低. 经过计算, 泵浦-受激亏蚀-探测实验中的光异构化产物产率为泵浦-探测实验中的 87.9%, 得到顺式构型产率的变化率约为 $12.1\% \pm 2\%$. 即在波长为 1030 nm 的飞秒受激亏蚀光作用下顺式产率减小了约 12.1%, 这一结果为利用飞秒激光脉冲调控超快光化学反应提供了实验支撑.

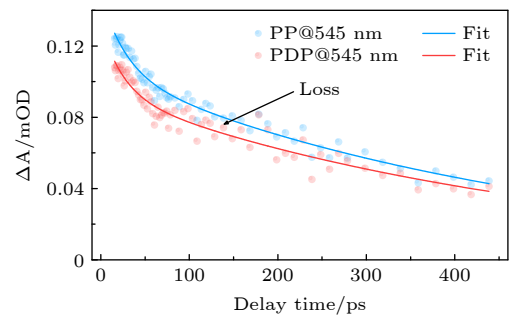


图 7 泵浦-探测和泵浦-受激亏蚀-探测吸收谱在 545 nm 的动力学轨迹以及拟合曲线

Fig. 7. Kinetic traces and fitting curves at 545 nm of pump-probe and pump-dump-probe spectra.

本工作利用飞秒泵浦-受激亏蚀-探测技术实现了对 1122C 分子超快光异构化反应的调控, 同时也验证了其现有的光异构化反应模型. 该分子被泵浦光激发后, 分子沿着无能垒的激发态势能面快速演化. 在 1 ps 的延迟时刻, 受激亏蚀光选择性地使部分处于激发态的分子通过受激跃迁直接返回基态, 人为地减少了激发态受激亏蚀区域的分子数目. 该区域的选择与受激亏蚀光的光子能量有关, 只有受激亏蚀光的光子能量与分子基态-激发态的能级间隔一致, 受激辐射发生的可能性才最大. 这部分激发态分子由于受激亏蚀光的影响而无法到达位于激发态能量最低点的 S_1/S_0 锥形交叉点. 激发态分子通过该交叉点生成顺式基态产物或返回反式构型. 受激亏蚀光通过减少发生异构化的分子数目, 从而实现对光异构化产率的调控. 光异构化产率的降低与受激亏蚀光的效率相关. 泵浦-受激亏蚀时间延迟、受激亏蚀光波长和受激亏蚀光强度均可能会影响最终的光异构化产率的变化. 选择受激亏蚀时间在 SE 信号最大值的时刻、受激亏蚀光波长处于 SE 信号较强区域、增强受激亏蚀光强度

都可能使发生受激跃迁的粒子数增多,进而更有效地降低光异构化产率.通过优化这些参数,光异构化产物的产率有望进一步降低.

4 结 论

本文通过泵浦-受激亏蚀-探测瞬态吸收光谱研究了 1122C 分子在甲醇溶液中的光异构化动力学,阐明了受激亏蚀光脉冲对光异构化路径以及产率的调控机制.泵浦-受激亏蚀-探测实验结果表明,受激亏蚀光在激发后 1 ps 延迟时刻诱导激发态反式分子发生受激跃迁,直接返回基态反式构型,从而抑制了顺式产物的生成.受激亏蚀光作用使顺式构型产率降低了约 12.1%,这揭示了多脉冲技术对激发态动力学路径的主动干预能力.相较于传统手段,泵浦-受激亏蚀方法通过选择性耗散反式构型激发态粒子数,有效地绕过了光异构化通道,为光化学反应产率的优化提供新思路.

参考文献

- [1] Takeuchi S, Ruhman S, Tsuneda T, Chiba M, Taketsugu T, Tahara T 2008 *Science* **322** 1073
- [2] Kukura P, McCamant D W, Yoon Sangwoon, Wandschneider D B, Mathies R A 2005 *Science* **310** 1006
- [3] Ernst O P, Lodowski D T, Elstner M, Hegemann P, Brown L S, Kandori H 2014 *Chem. Rev.* **114** 126
- [4] Kuramochi H, Takeuchi S, Yonezawa K, Kamikubo H, Kataoka M, Tahara T 2017 *Nat. Chem.* **9** 660
- [5] Quick M, Dobryakov A L, Gerecke M, et al. 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 8756
- [6] Nguyen D T, Freitag M, Gutheil C, et al. 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 13651
- [7] Roy P, Sardjan A S, Danowski W, Browne W R, Feringa B L, Meech S R 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 074504
- [8] Shi Y N, Zhao X Y, Wang C, et al. 2020 *Chem. Asian J.* **15** 1478
- [9] Dietzek B, Brüggemann B, Pascher T, Yartsev A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 258301
- [10] Dietzek B, Tarnovsky A N, Yartsev A 2009 *Chem. Phys.* **357** 54
- [11] Rentsch S K 1982 *Chem. Phys.* **69** 81
- [12] Dietz F, Rentsch S K 1985 *Chem. Phys.* **96** 145
- [13] Dietzek B, Yartsev A, Tarnovsky A N 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 4520
- [14] Dietzek B, Brüggemann B, Pascher T, Yartsev A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13014
- [15] Dietzek B, Pascher T, Yartsev A 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 6034
- [16] Wei Z, Nakamura T, Takeuchi S, Tahara T 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8205
- [17] Ma F, Yartsev A 2016 *RSC Adv.* **6** 45210
- [18] Levitus M, Ranjit S 2011 *Q. Rev. Biophys.* **44** 123
- [19] Sun W, Guo S, Hu C, et al. 2016 *Chem. Rev.* **116** 7768
- [20] Shapovalov S A 2022 *Colorants* **1** 165
- [21] Dietzek B, Christensson N, Pascher T, Pullerits T, Yartsev A 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 5396
- [22] Muramatsu S, Tokizane T, Inokuchi Y 2022 *J. Phys. Chem. A* **126** 8127
- [23] Hart S M, Banal J L, Bathe M, Schlaue-Cohen G S 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 5000
- [24] Guo C, Aydin M, Zhu H, Akins D L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5447

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

XU Huilin^{1) #} HUANG Cheng^{1) #} WEI Zhengrong^{1) 2) †}

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

²⁾ (Hubei Optical Fundamental Research Center, Wuhan 430074, China)

(Received 11 July 2025; revised manuscript received 7 August 2025)

Abstract

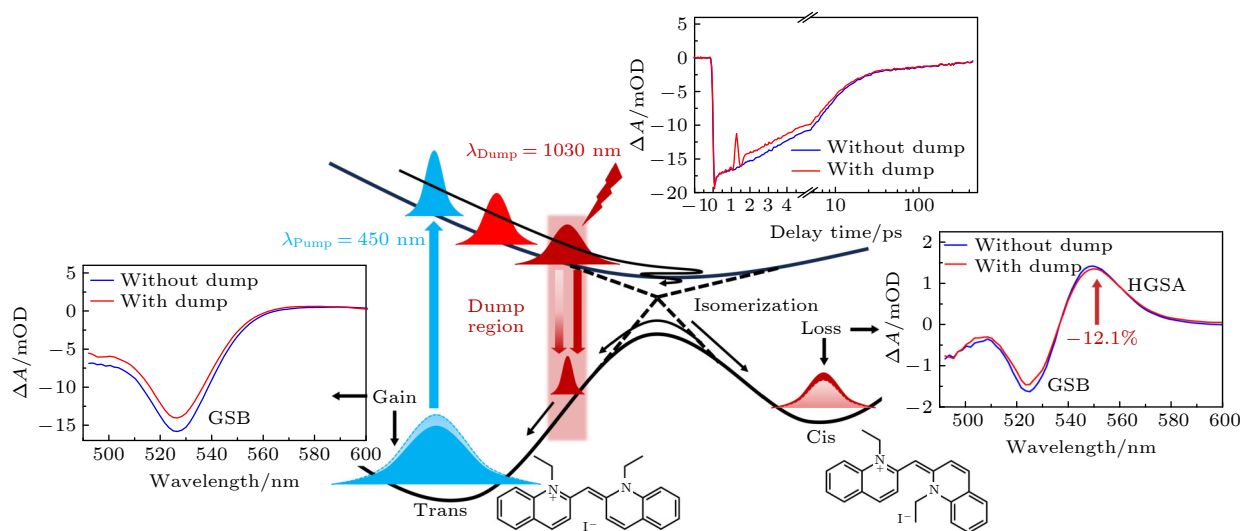
Photoisomerization is a prototypical photophysical and photochemical reaction, and the reaction quantum yield depends on its excited-state dynamic. Changing the evolution path of molecular excited states to achieve

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074109) and the Innovation Group Program of the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2024AFA038).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: weizhengrong@hubu.edu.cn

precise control over photochemical reactions has long been a dream pursued by physicists and chemists. To investigate the effect of femtosecond laser pulse on the ultrafast reaction, the ultrafast photoisomerization of 1, 1'-diethyl-2, 2'-cyanine iodide (1122C) in methanol is studied using pump-dump-probe spectroscopy. A third femtosecond pulse (Dump) at 1030 nm, which is delayed by 1 ps relative to the initial pump pulse, is introduced into the traditional pump-probe experiment. The recovery of ground state bleaching (GSB) and decrease of the cis product are observed in the pump-dump-probe experiment. It indicates that the dump pulse successfully promotes the initial transform: skipping the trans-cis isomerization pathway in the excited state and returning to the ground state directly through stimulated emission. It is found that the cis yield is reduced by approximately 12.1% under irradiation of the dump pulse. Our research shows that the quantum yields of a typical ultrafast photoisomerization reaction is successfully regulated by using femtosecond laser pulse, demonstrating the potential of femtosecond multi-pulse spectroscopy in modifying excited-state evolution pathways and optimizing photochemical reaction yields. This study provides theoretical and technical support for precisely controlling complex photochemical reactions in the future.



Keywords: femtosecond transient absorption spectroscopy, photoisomerization, excited state dynamics, pump-dump-probe

PACS: 42.65.Re, 78.47.jb, 82.30.Qt

DOI: [10.7498/aps.74.20250909](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250909)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250909](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.74.20250909)

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

徐卉琳 黄程 魏政荣

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

XU Huilin HUANG Cheng WEI Zhengrong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 194204 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250909

CSTR: 32037.14.aps.74.20250909

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250909>

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

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>

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>

凝聚态体系中激发态载流子动力学研究

Investigation of *ab initio* nonadiabatic molecular dynamics of excited carriers in condensed matter systems

物理学报. 2021, 70(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210626>

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>

基于泵浦强度调制的超快光纤激光器中孤子分子光谱脉动动力学研究

Spectral pulsation dynamics of soliton molecules in ultrafast fiber lasers based on pump intensity modulation

物理学报. 2024, 73(1): 014202 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231030>

苯乙炔分子电子激发态超快动力学研究

Ultrafast dynamics of electron excited states of phenylacetylene

物理学报. 2021, 70(5): 053302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201473>