
二苯乙烯光致异构化在气液两相下均高度相干

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19583.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

二苯乙烯光致异构化在气液两相下均高度相干。2022年8月11日，瑞士苏黎世联邦理工大学Hans Jakob Wöhrner教授团队和捷克布拉格化工大学的Petr Slavíček教授团队在Nature Chemistry上发表一篇题为Different timescales during ultrafast stilbene isomerization in the gas and liquid phases revealed using time-resolved photoelectron spectroscopy的研究成果。

该成果报道了气相和液相二苯乙烯（Stilbene）分子的光致异构化过程的对比研究，发现了异构化在气、液两相情况下均是高度相干的过程，并佐证了液相分子间的摩擦效应是导致其异构化过程的时间尺度明显变长的部分原因，为今后理解液体环境下的光致化学反应过程提供了新的思路。

论文通讯作者是张鹏举、Petr Slavíček、Hans Jakob Wöhrner；第一作者是王春成、Max Water、张鹏举。

碳双键周围的光致异构化过程是人类眼睛感光的重要机制。视觉是人类的主要感知之一，因此就要求该异构化过程必须是可逆的，能够在人类一生中快速且可重复发生。这些因素意味着此类化学反应具备高度方向性和相干性，协同的分子运动驱动激发态分子沿着可预测的反应路径回到基态。为了能够高效地将分子从电子激发态退激至电子基态，需要电子运动和核运动的强耦合，从而将光吸收过程中引入的势能转换为动能，并被实验检测到。这种强耦合导致了不同电子态之间形成了锥形交叉点，使激发态的布局能够在不同电子态之间相干、快速地传输。

针对二苯乙烯的光致异构化过程，人们开展了大量的研究工作，并对气相分子反应路径有了较清晰的认识。然而我们知道，大部分化学反应发生在液相环境中，因此，基于相同的可观测量，对比研究气液两相的分子异构化过程，从而讨论液体环境对光致化学反应的影响就变得十分必要。

图1：实验方案的示意图。

在这项工作中，W ö rner教授团队基于桌面式（table-top）的高次谐波（high-order harmonic generation）技术产生极紫外激光脉冲，针对气体实验，利用266nm的紫外光（UV）激发二苯乙烯分子，结合光电子速度成像谱仪，记录了其时间分辨光电子谱（图2）；针对液体实验，结合液体微束靶传输技术，利用266nm的紫外光激发液态二苯乙烯分子，并利用高分辨光电子谱仪记录了其时间分辨光电子谱（图3）。布拉格化工大学的Petr Slav í cek教授利用非绝热分子动力学方法分别对气体和液体的时间分辨光电子谱进行了模拟，为实验结果提供了强有力的理论支撑。

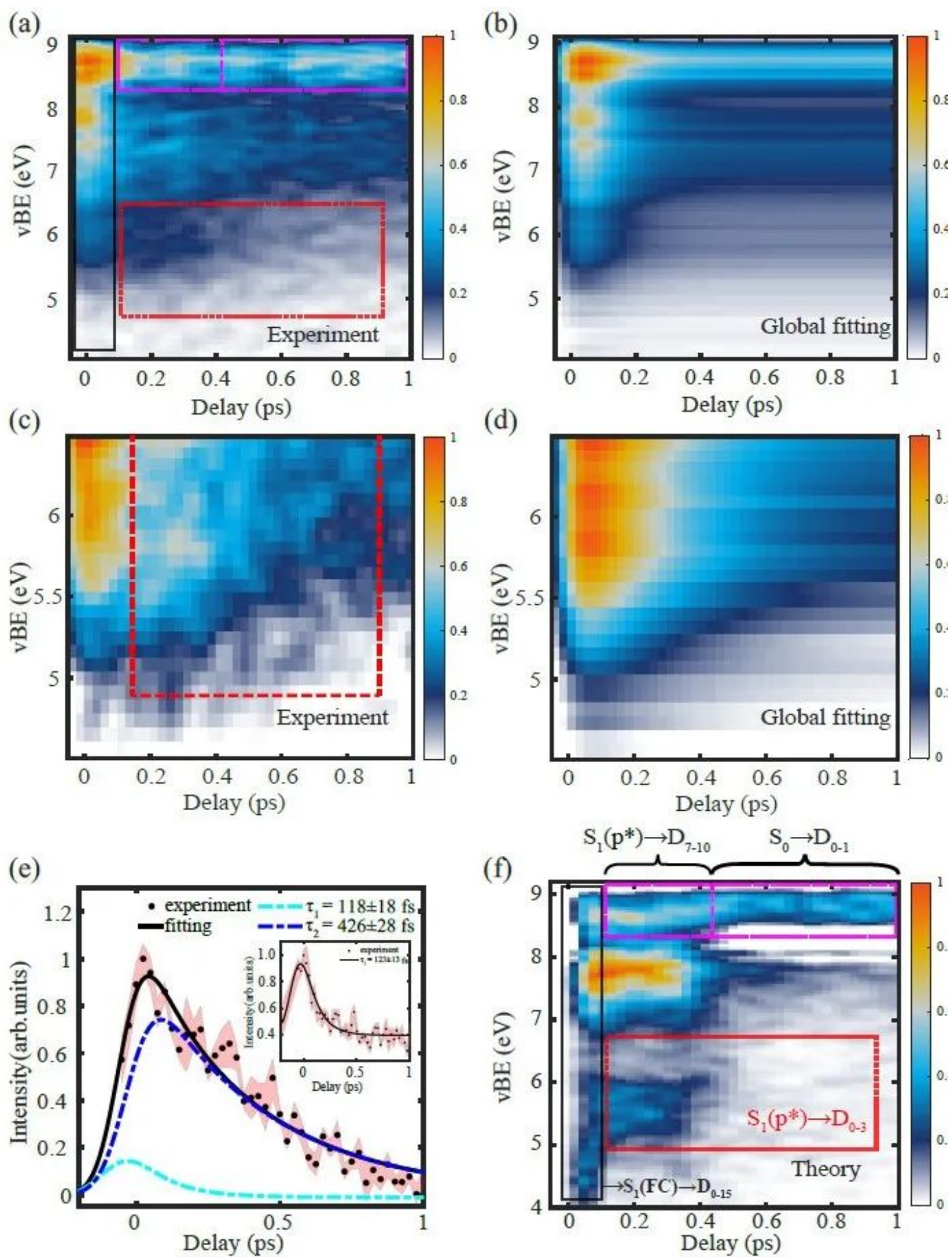


图2：气相二苯乙烯的时间分辨光电子谱。

实验和理论结合研究表明，通过UV光激发二苯乙烯分子，实现了从基态到第一激发态的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，从而改变了烯键碳原子的杂化特性。激发过程导致分子内部的氢原子离面运动模式被开启，这个超快过程促使烯键的碳原子做圆锥化运动，从而将整个系统退激至势能曲面的平坦区域（图五p*）。在这个平坦区域，系统开始以烯键为轴发生旋转。以上两种运动的结合促使整个化学反应经过势能曲面的锥形交叉区域，将激发态的布局从第一激发态相干传输至基态，完成了异构化过程。

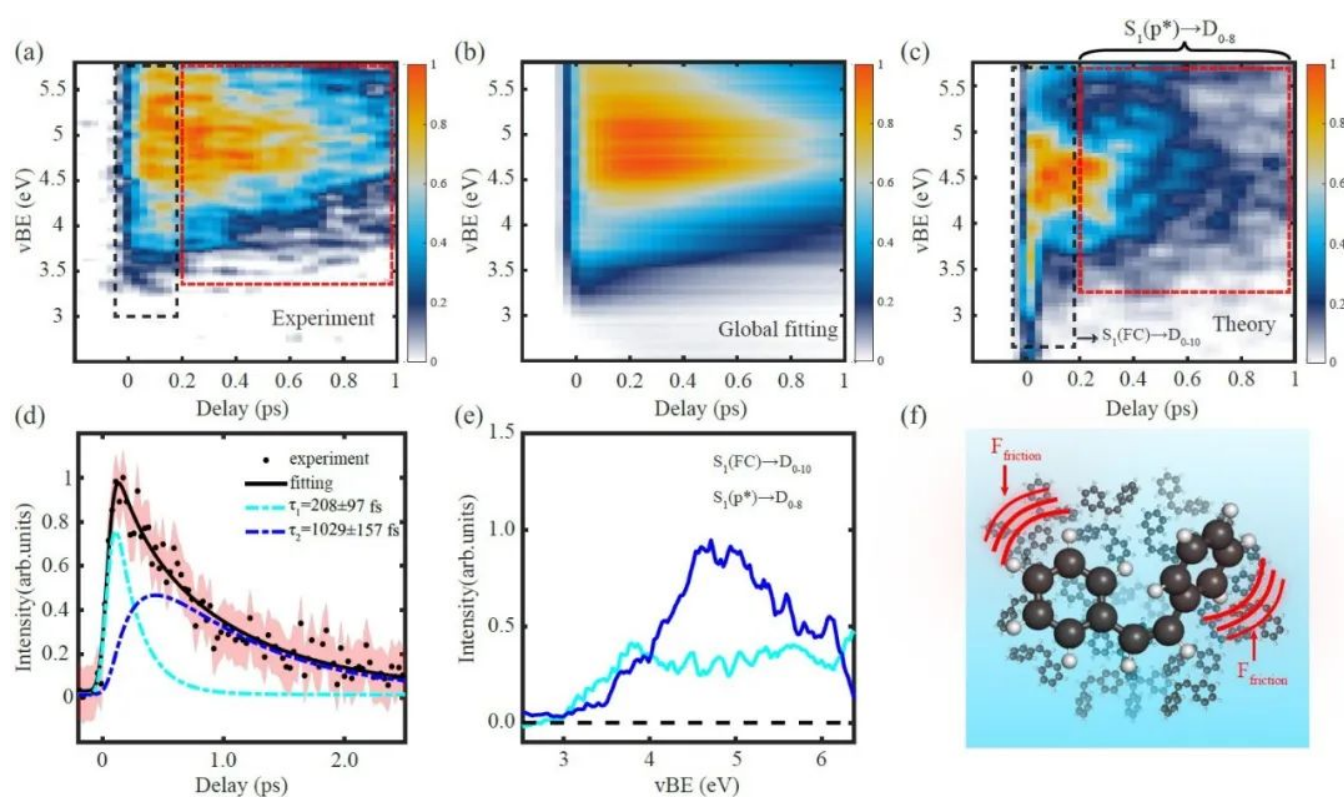


图3：液相二苯乙烯的时间分辨光电子谱。

由于核运动导致的电离几率的变化，以及激发态分子演化过程中的垂直电离能的变化均在实验中被观测。更重要的是，通过对实验结果的傅里叶变换分析（图4），与烯键扭转运动相关的特征频率均被实验证实，且液相的特征频率发生了红移。这表明扭转运动在液相环境下变得更慢，考虑到苯环的大幅度运动，作者提出了液相环境的摩擦效应是导致化学反应变慢的假设。理论计算通过在分子动力学模拟中考虑一个时间依赖的摩擦系数，较好地还原了液相的实验结果，从而佐证了溶剂化效应对分子大幅度运动的减速是化学反应变慢的一个可能原因（图3）。尽管存在摩擦效应，该研究表明异构化过程在液相环境中仍然保持了高度的相干性，这部分解释了为什么视紫红质被天然选择为参与视觉过程的重要成分。同时，在相同的实验条件下，利用时间分辨光电子谱技术一对一研究气、液分子的激发态动力学，为人们理解溶剂化效应对光致化学反应的影响提供了全新的思路。

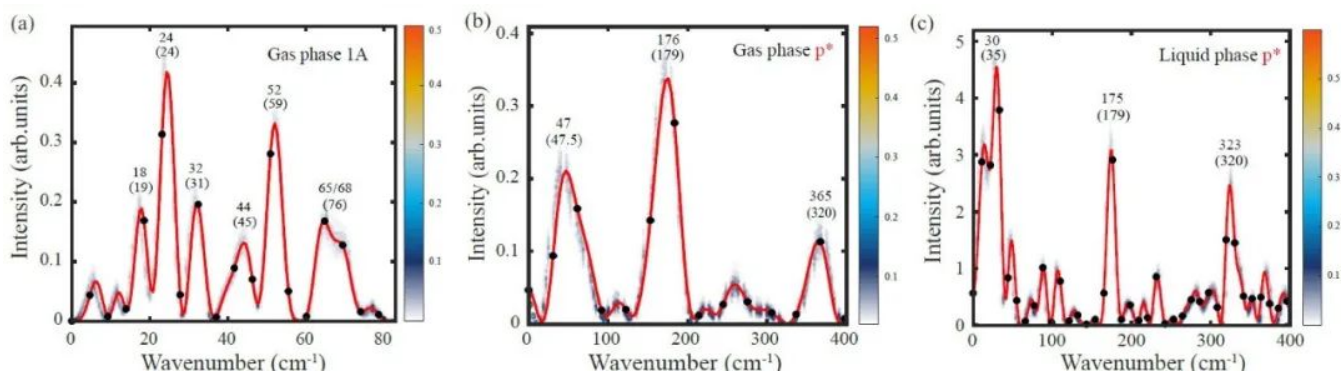


图4：时间分辨光电子谱的傅里叶变换分析结果。

图5：激发态动力学过程示意图。

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-022-01012-0>

作者：张鹏举等 来源：《自然-化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发