

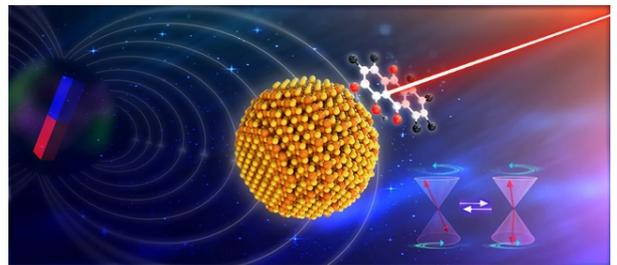
量子点-分子体系三线态光化学过程的量子相干调控

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/31166.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！

量子点-分子体系三线态光化学过程的量子相干调控。



封面图片由中国科学报社科学可视化中心制作

2025年1月6日，中国科学院大连化学物理研究所吴凯丰团队在Nature Materials期刊上发表了一篇题为Coherent manipulation of photochemical spin-triplet formation in quantum dot – molecule hybrids的研究成果。

研究团队在量子点-分子杂化自由基对中直接观测到了单线态与三线态自旋态之间的量子相干拍频，并基于量子相干的原理实现了三线态生成产率的高效磁场调控。

论文通讯作者是吴凯丰研究员；共同第一作者是刘萌博士和朱井义副研究员。

光致电荷分离之后会生成两个自旋关联的自由基，它们被称为自由基对（Radical Pair）。自旋关联自由基对普遍存在于自然界或人工制备的给-受体分子体系中，往往被视为重要的中间态物种，在包含化学、生物学、材料科学、量子物理等学科的交叉领域具有广阔应用前景。在外磁场的作用下，自由基中的自旋态将发生相互转换。Wigner-Witmer规则指出，单线态或三线态的自由基对将分别复合生成单线态或三线态物种。这一规则作为自旋化学的基础原理，指出了利用磁场效应实现自旋化学反应相干调控的可行性。

为了更好地认识和利用自由基对的磁场效应，研究者们对人工制备的有机给-受体分子体系开展了广泛的研究。一般来说，分子体系的磁场效应主要受到以下两个因素影响：超精细相互作用和g机制。随着外磁场的增加，一方面在塞曼效应的影响下， T_+ 、 T_- 与S之间的能极差逐渐增大，由超精细相互作用诱导的系间窜越被抑制；另一方面，g机制的作用强度会随着外磁场的增加而增大，这将促进S与 T_0 的耦合。此外，自由基对的生成和复合时间也至关重要，这导致自由基对的磁场效应十分复杂。利用外加磁场实现化学反应产率的定量调控也因此面临诸多挑战。

胶体量子点是一类低成本的低维半导体材料，得益于独特的量子效应，在能源转化、自旋电子学和量子信息科学领域受到研究者的青睐。量子点与有机分子可以构建无机-有机-杂化体系，其中的光诱导电荷、能量转移过程已被广泛研究。然而，关于量子点-分子杂化自由基对的磁场效应仍有待探索。原则上，该类基于量子点的杂化自由基应当具有其独特的量子优越性。量子点的g因子可以通过组分和限域效应在大范围调节，从而与有机分子产生较大且可调的g，产生可控的磁场效应。此外，量子点与分子之间的交换耦合强度也可以通过限域效应实现定量调控。

在此，研究团队选取CdSe(S)量子点(QD)-茜素分子(AZ)杂化体系，构建了自旋关联自由基对，并系统地研究了该自由基对在磁场中经历的光物理过程。在QD-AZ杂化体系中，通过调控QDs的组成和尺寸，可以获得大范围可调的g(比纯有机体系高出两个数量级)。在巨大g的作用下。研究团队基于磁场调制的飞秒瞬态吸收光谱技术，直接观测到了自由基对量子态间的相干拍频，并进一步实现了三线态生成的相干调控。

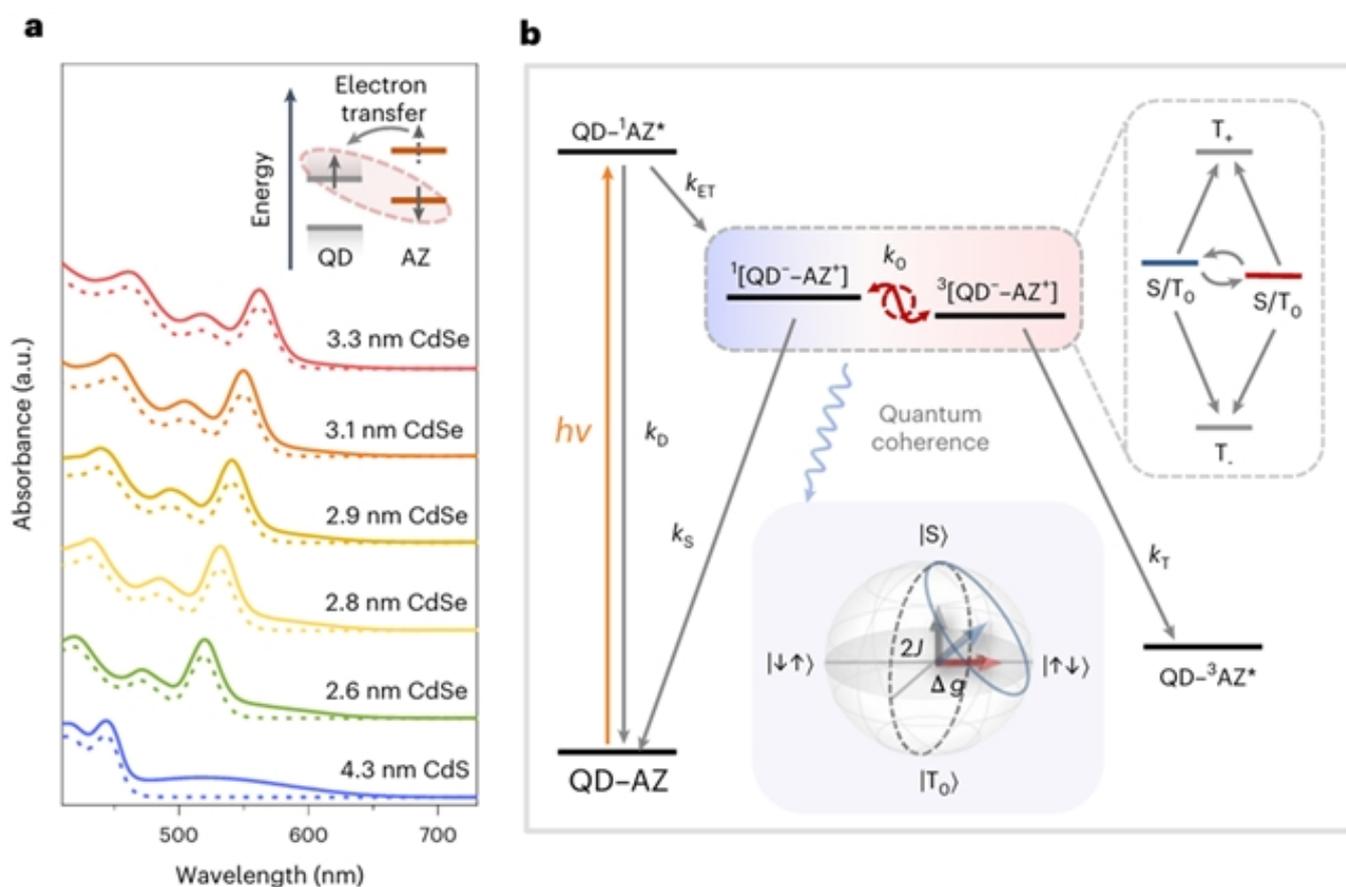


图1：CdSe(S) QD-AZ杂化体系的光谱表征与动力学过程。(a) 不同尺寸的CdSe QD与CdS QD与AZ杂化前后的稳态吸收光谱；(b) 在外磁场的作用下，激发AZ后QD-AZ体系经历的动力学过程。

图1展示了QD-AZ杂化体系的稳态光谱及光生自由基对在磁场中的动力学过程。光激发分子后，生成 $^1\text{AZ}^*$ 。伴随着电子由AZ的LUMO向QD导带的转移， $^1[\text{QD}^-\text{AZ}^+]$ 形成。受到外磁场的扰动， $^1[\text{QD}^-\text{AZ}^+]$ 不再是定态，将与 $^3[\text{QD}^-\text{AZ}^+]$ 之间发生相互转化。遵循Wigner-Witmer规则， $^1[\text{QD}^-\text{AZ}^+]$ 将以速率 k_S 复合回到基态(QD-AZ)， $^3[\text{QD}^-\text{AZ}^+]$ 将以速率 k_T 复合生成分子三线态(T_0)。

QD-3AZ^{*})。也就是说，这一自由基对之间的自旋量子拍频也会导致这两个光化学路径之间的相互转换。通过对体系的k_S、k_T、两个量子态之间拍频的频率进行调制，可以实现对光化学活性产物QD-3AZ^{*}的生成速率与产率的相干调控。

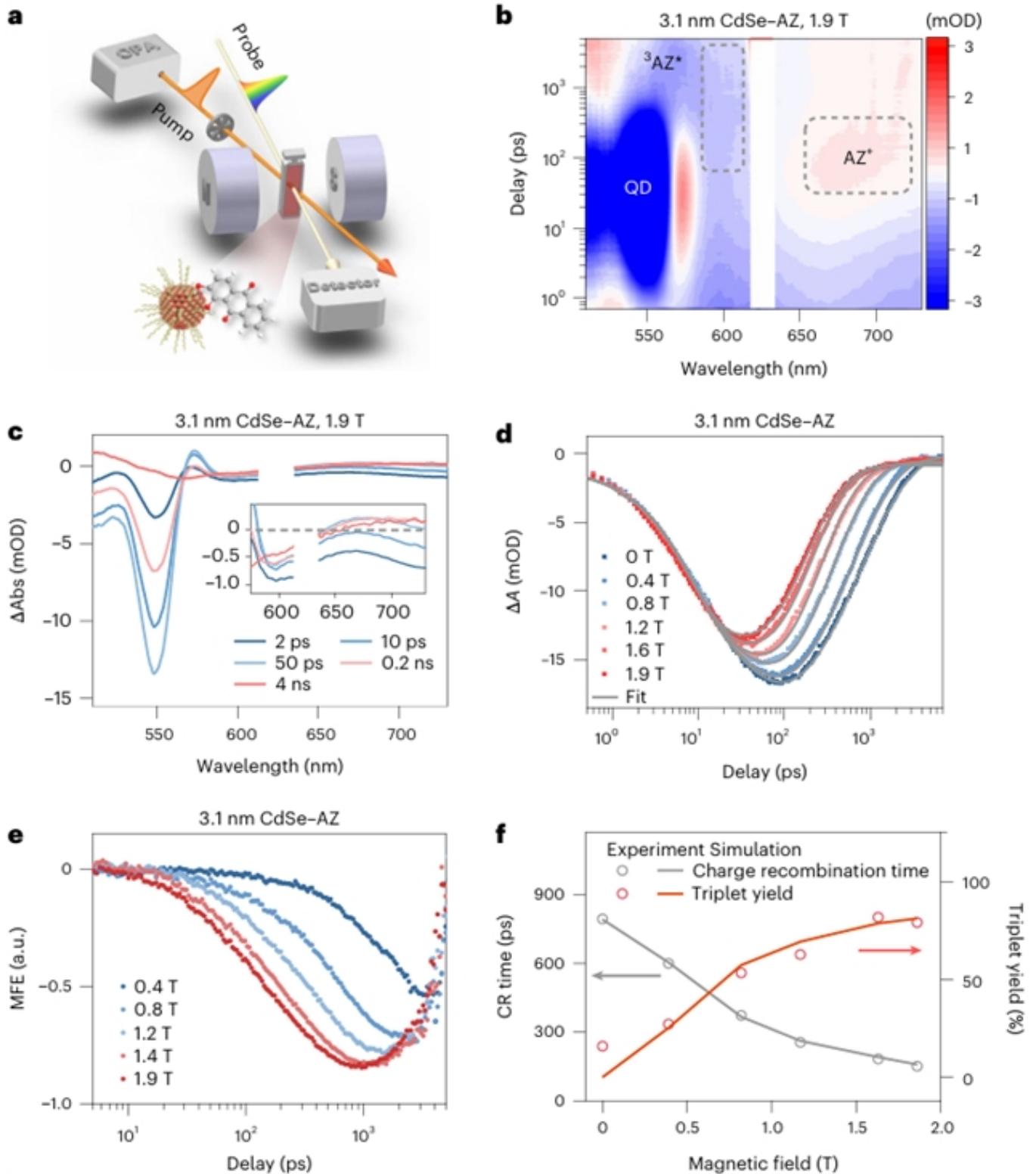


图2：3.1nm CdSe QD-AZ体系磁场效应的观测及动力学分析。(a) 磁场调制的瞬态吸收光谱的光路示意图；(b) 在625nm激发、外磁场强度为1.9T的条件下，3.1nm CdSe QD-AZ体系瞬态吸收光谱的二维彩图；(c) 特定延迟时间下的瞬态吸收光谱；(d) 在不同磁场强度下，体系电荷分离与电荷复合的动力学及理论模拟结果；(e) 在不同磁场强度下，体系随时间变化的磁场效应；(f) 磁场强度依赖的电荷复合时间及三线态产率。

如图2所示，在3.1nm QD-AZ杂化体系中，随着磁场的增加，体系中电荷复合动力学显著加快，相应的，分子三线态 $3A_2^*$ 信号也愈发明显。若以三线态复合产率来衡量QD-AZ杂化体系中的磁场效应，团队在室温下对这一杂化自由基对三线态复合过程相干调控的提升程度高达400%。

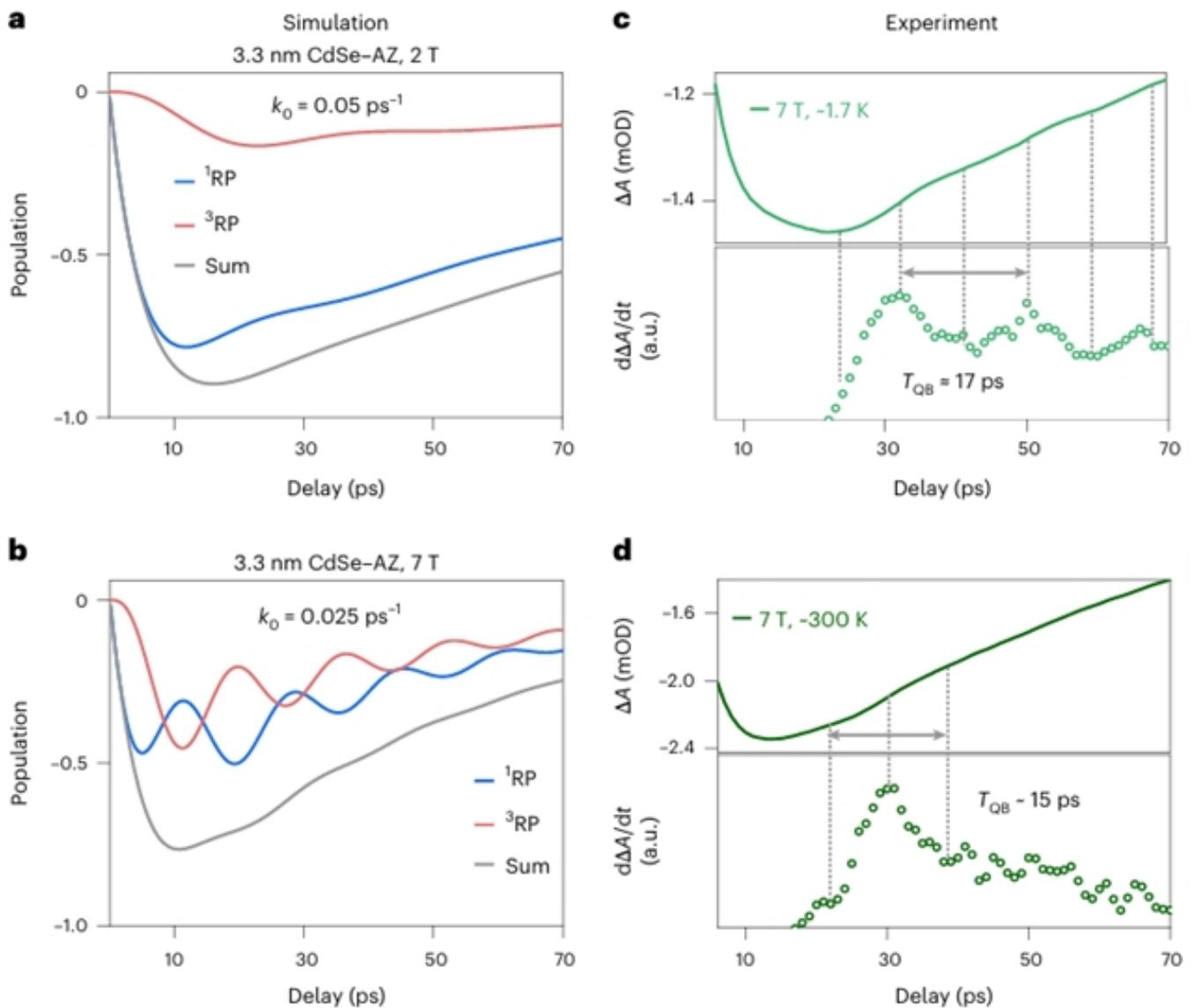


图3：量子拍频的理论模拟及实验观测。以3.3nm CdSe QD-AZ体系为例，杂化自由基对中自旋单线态、三线态与二者的加和随时间的分布：(a) 外磁场为2T，退相干速率 $k_0 = 0.05\text{ps}^{-1}$ ；(b) 外磁场为7T，退相干速率 $k_0 = 0.025\text{ps}^{-1}$ ；3.3nm CdSe

QD-AZ体系在 (c)7T、1.7K与 (d) 7T、300K条件下的电荷复合的动力学（上图）及动力学信号的求导（下图）。强磁场下，团队在液氦温度与室温均观测了体系的拍频信号。

基于刘维尔-冯诺依曼方程，团队建立的量子动力学模型不仅可以定量描述上述磁场依赖的动力学过程（图2d），还预测了单线态与三线态自旋态之间的相干量子拍频（图3a-图3b）。更高的磁场强度、更长的相干时间、更快的电子转移速率均有利于拍频信号的读出。在量子动力学模型的指导下，团队在瞬态吸收测试中直接观测到QD-AZ自由基对中的量子拍频（图3c-图3d）。这不仅证明了量子动力学模型的准确性，也证实了这一体系的量子相干过程。

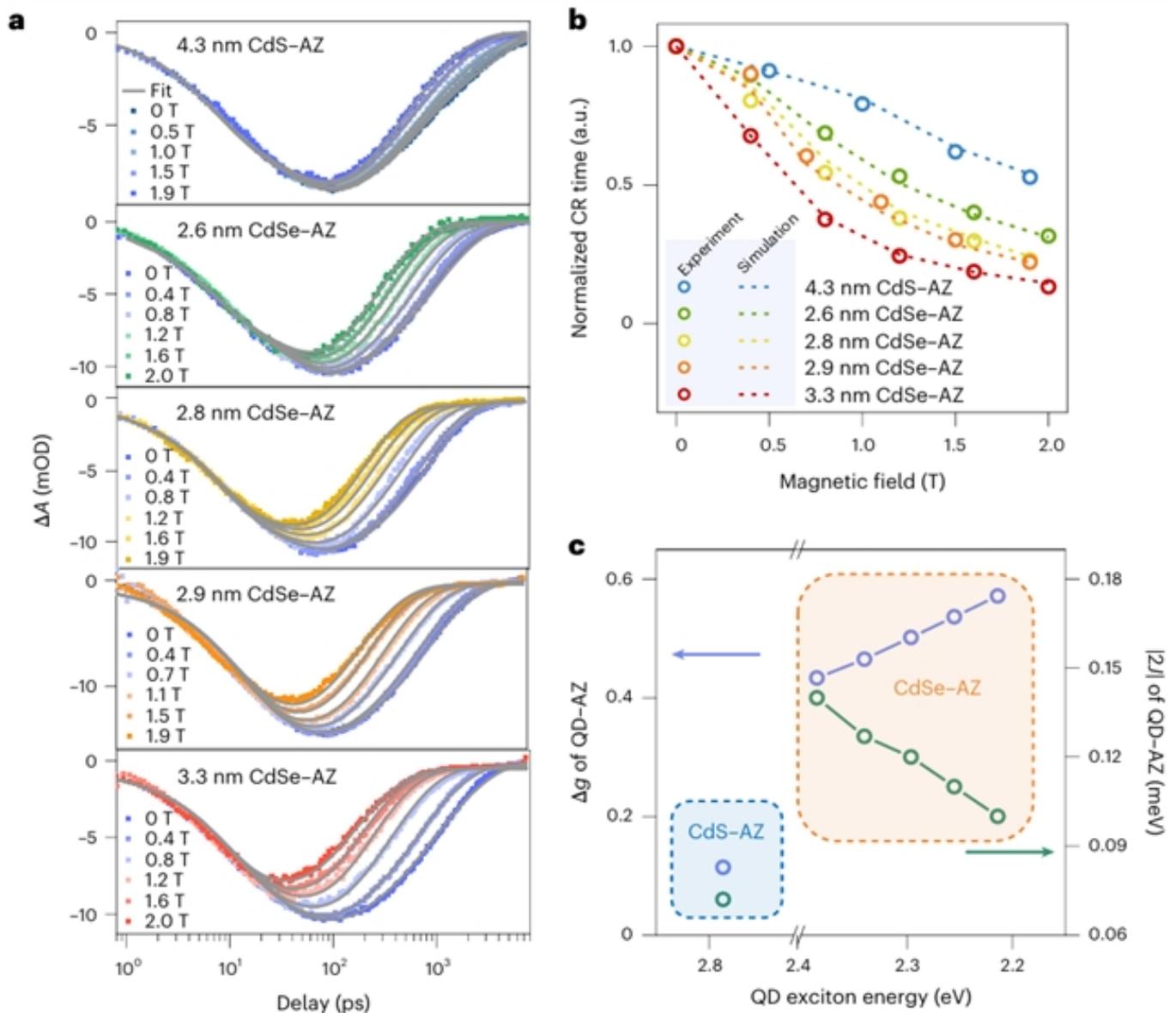


图4：通过改变QDs的尺寸和组成对杂化自由基对磁场效应的调控。(a) 不同尺寸CdSe(S) QDs与AZ分子构成的杂化自由基对磁场依赖的电荷分离与电荷复合的动力学及理论模拟结果；(b) 磁场强度依赖的电荷复合时间；(c) 不同尺寸CdSe(S) QD-AZ杂化自由基对的 Δg 与 $2J$ 。

团队指出，相比于纯有机自由基对，QD-分子杂化自由基对的一大优势是，通过对QDs尺寸、组成的调节，可以实现杂化自由基对中 g 和 $2J$ 的大范围调控，进而实现磁场效应的相干调控。利用磁场调制的瞬态吸收光谱，团队对一系列尺寸的CdSe(S) QD-AZ的磁场效应开展了系统测试（图4）。磁场依赖的电荷复合速率呈现出明显的随QDs尺寸、组成变化的依赖关系。

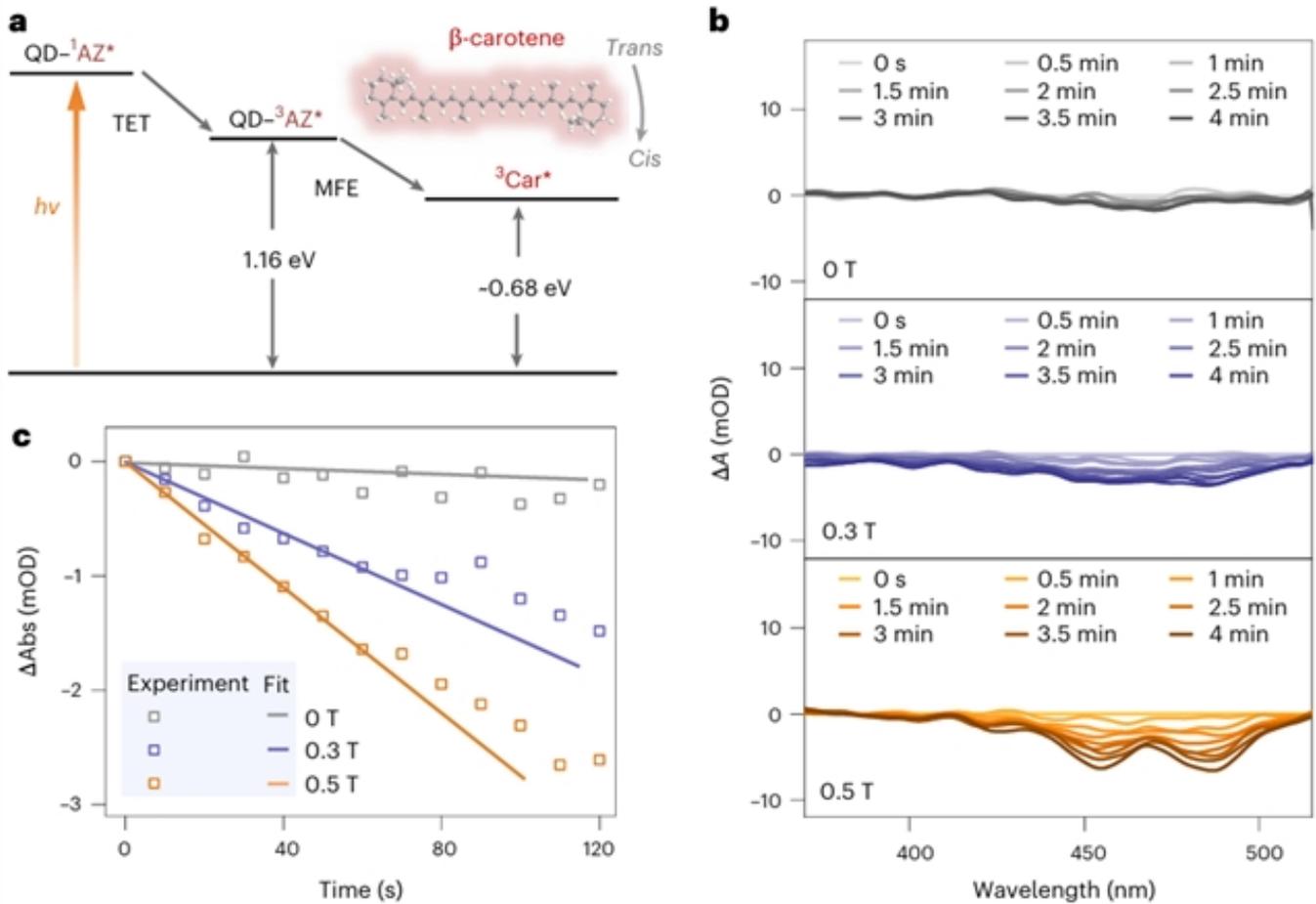


图5：磁场调控的稳态光化学反应。(a) 基于QD-AZ磁场效应调控 - 胡萝卜素光异构化的示意图；(b) 在QD-AZ体系的调控下， - 胡萝卜素光异构化在不同磁场强度下稳态吸收光谱随时间的变化；(c) 不同磁场强度下， - 胡萝卜素光异构化对应稳态吸收随时间变化的具体数值。

更进一步，团队构建了QD-AZ// -胡萝卜素光反应体系，利用杂化自由基对的磁场效应驱动稳态光化学反应，实现了稳态光化学反应的磁场调控，也实现了理论模拟结果、磁场调制的瞬态动力学与三线态产率、稳态光化学反应速率三者的有机统一。

研究团队在本工作中清晰阐述了QD-分子杂化自由基对在磁场调制的光化学反应中的量子优越性。在光化学与光物理交叉领域中，这种可以通过调节QD尺寸和组分就能轻易调控的磁场效应，不仅为自旋化学提供了新的研究方向，在新兴的量子传感等领域也存在巨大的应用潜力。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-024-02061-1>

作者：吴凯丰等 来源：《自然-材料》

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](http://www.iikx.com)转发