

•知识介绍•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201809018

www.dxhx.pku.edu.cn

值得引入物理化学教材的重要内容：势能面交叉

李全松*, 李泽生*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

摘要: 势能面交叉既是内转换和系间窜越的实际通道, 也是联系光化学和热化学的重要桥梁。势能面交叉引起的非绝热过程广泛存在于各种生物、化学和材料的体系当中。笔者建议将势能面交叉的相关内容引入物理化学课程的教材中, 因为这不只会使教材内容更加丰富和成体系, 而且有利于学生了解科技发展前沿, 激发他们探索未知的兴趣。

关键词: 光化学; 激发态; 势能面交叉; 锥形交叉

中图分类号: G64; O6

An Important Concept Worthy of Introducing to the Textbook of Physical Chemistry: Potential Energy Surface Crossing

LI Quansong*, LI Zesheng*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China

Abstract: Potential energy surface crossing is not only the actual channel for internal conversion and intersystem crossing, but also an important bridge between photochemistry and thermochemistry. Nonadiabatic processes *via* potential energy surface crossings widely exist in various biological, chemical and material systems. The authors suggest introducing the relevant contents of potential energy surface crossing into the textbook of physical chemistry, because it will not only enrich and systematize the textbook, but also help students to be more acquainted with the frontiers of scientific and technological development and motivate their interest in exploring the unknown.

Key Words: Photochemistry; Excited state; Potential energy surface crossing; Conical intersection

1 引言

光化学反应是指可见光或者紫外光参与的反应, 它是地球上最基本的, 也是最重要的化学反应过程之一。绿色植物的光合作用是地球生物赖以生存的物质基础; 核酸的光损伤和光修复关系到人类的生存和繁衍; 有机化合物在紫外线作用下生成的光化学烟雾会对人类健康和生态环境造成巨大危害; 光电功能材料的工作原理包含一系列光诱导的电子传递和能量传递过程^[1]。

光化学是化学类专业物理化学相关教学内容的重要组成部分^[2], 在我国高校和研究所普遍采用的物理化学教材中占有一席之地^[3–5]。光化学领域专业词汇和概念众多, 不少教学论文也有过深入的讨论^[6,7], 然而笔者发现在上述教材中都没有提到势能面交叉这一非常重要的概念, 建议将这个光化学中的关键概念引入到物理化学教科书中。

2 势能面交叉的含义及发现历程

在多原子分子中, 伴随着原子核的运动, 不同电子态会相互靠近, 由此出现势能面交叉或者避

收稿: 2018-09-13; 录用: 2018-10-29; 网络发表: 2018-11-08

*通讯作者, Email: liquansong@bit.edu.cn; zeshengli@bit.edu.cn

基金资助: 北京理工大学化学与化工学院双一流建设经费; 北京理工大学世界一流大学课程对标建设经费; 物理化学双一流课程建设经费

免交叉。在接近交叉的区域,由于不同电子态之间强烈的耦合,体系会快速地从—个电子态“跳跃”到另外一个电子态,发生超快的非绝热跃迁^[8-10]。势能面交叉可分为锥形交叉(conical intersection)和不同自旋态的交叉两种类型。

2.1 锥形交叉^[11]

锥形交叉是指自旋相同的电子态之间的交叉,例如第一激发单态(S_1 态)和第二激发单态(S_2 态)之间可形成(S_1/S_2)交叉点,第一激发三态(T_1 态)和第二激发三态(T_2 态)之间可形成(T_1/T_2)交叉点。在锥形交叉点附近,两个电子态间强烈的耦合会诱发 ps (10^{-12} s)、fs (10^{-15} s)甚至亚飞秒级超快的内转换过程。锥形交叉在很多光化学反应中起到了举足轻重的作用。生物体系(DNA 和蛋白质)的光稳定性、一些功能蛋白体系(荧光蛋白、视觉神经蛋白、某些植物体中生物钟功能蛋白)的光反应、有机共轭分子的光异构化、聚集诱导发光现象等,都与锥形交叉引起的超快内转换过程密切相关。

势能面的锥形交叉是理论科学家提出的一个重要概念。如图 1 所示,相交的两个势能面显示了双锥形的拓扑结构特征,因此被称为锥形交叉。一个 N 原子的复杂体系共有 $f = 3N - 6$ 个振动自由度。在锥形交叉点时,相交的两个态在 $(f - 2)$ 个维度上的能量都是简并的,只在能量梯度差矢量(GD)和导数耦合矢量(DC)两个相互正交的方向上才能分开^[12]。英国的 Robb 教授和他的合作者们^[13]在参考从头算水平上发展了锥形交叉面上极小能量结构的全原子优化算法,并且预示了锥形交叉在烯烃、偶氮和羰基化合物的经典光化学反应中的重要作用。美国的 Yakony 教授课题组^[14]从量子力学的基本原理出发,在理论上严格证明了玻恩-奥本海默势能面上锥形交叉存在的可能性,建立了描述交叉点拓扑结构的方法,奠定了势能面锥形交叉的理论基础。在 Robb 和 Yarkony^[8,9,14]关于势能面的锥形交叉做出原始创新性的工作之后的 20 多年内,大量的电子结构理论计算和非绝热动力学模拟让势能面锥形交叉的概念被人们所熟知。

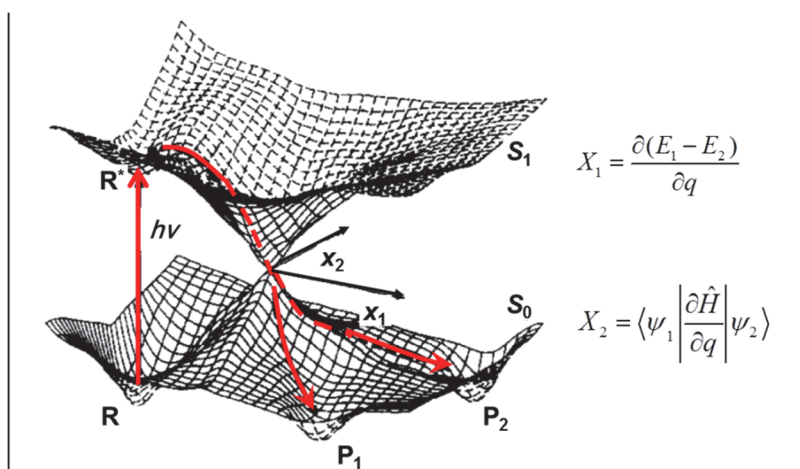


图 1 通过锥形交叉点的光化学过程示意图

X_1 和 X_2 代表能量梯度差矢量和导数耦合矢量, 其中 E_1 和 E_2 分别为 S_0 态和 S_1 态的能量, q 为任意大小的位移, $\hat{H}$ 为哈密顿算符; R 代表反应物, P 代表产物, 加*的物种表示处于激发态

势能面的锥形交叉不仅仅是理论上的推测, 实验上也给出了有说服力的证据。由于锥形交叉点附近的激发态衰减是一个非常快的过程, 时间尺度一般在飞秒到皮秒之间, 早期的实验观测不到这样的超快过程。2010 年, Garavelli 等^[15]采用超快时间分辨光谱(分辨率 < 20 ps)与分子动力学模拟相结合的方法研究了视紫红质中的发色基团的光异构化过程。在该实验中, 如图 2 所示, 当反应物顺式-视紫红质被光激发时(0 时刻), 能检测到一个最大强度在 650 nm 左右的发光信号, 这被指认为是反应物被激发后的荧光信号。随后该荧光信号(如图 2 中蓝色向下箭头所示)逐渐变弱, 但波长不断变长直至 1000 nm 左右, 此时(75 fs)荧光信号已经微弱到几乎探测不到, 但另一个很弱的、波长

1000 nm 左右的吸收光谱信号被探测到。随后, 该吸收光信号(如图 2 中红色向上箭头所示)的强度不断变大且蓝移, 直到 200 fs 时稳定在 560 nm 左右, 这就意味着生成了异构化反应的产物反式-视紫红质, 因为产物的吸收光谱最高峰就在 560 nm 处。该实验中观测到的反应物部分荧光发射波长逐渐红移, 以及随后的产物部分吸收光谱不断蓝移的现象与动力学模拟所揭示的通过势能面锥形交叉点的光诱导反应路径非常吻合(见图 2), 而且实验观测和理论模拟的时间尺度也是一致的。上述原子尺度上的细节和飞秒时间分辨率中的发现构成了迄今为止光化学中锥形交叉点存在和重要性的最有力证据^[15]。

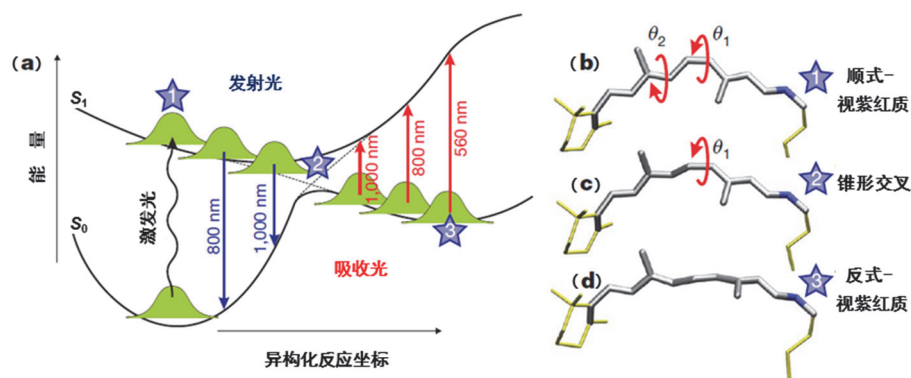


图 2 视紫红质的光异构化反应示意图^[15]

(a) 基态(S_0)和第一激发单态(S_1)势能面, 其中波浪线表示光激发过程, 向下的蓝色箭头表示发射光,

向上的红色箭头表示吸收光; (b) 反应物结构; (c) 锥形交叉点结构; (d) 产物结构

电子版为彩图

2.2 不同自旋态的交叉

两个不同自旋的电子态由于存在自旋-轨道耦合作用, 也可能形成势能面的交叉, 例如 S_1/T_1 交叉点。在不同自旋态的交叉点附近, 被激发的电子可能发生自旋翻转, 体系发生从一个自旋态到另一个自旋态的系间窜越。系间窜越是自旋禁阻的过程, 但在自旋-轨道耦合作用较强的体系中, 例如过渡金属配合物, 发生的几率也会比较大。

需要指出的是, 还有可能存在多个不同电子自旋态的混合交叉。方维海教授课题组^[16]在研究芳香族羰基化合物光异构和光解离反应时优化得到了 S_1 、 T_2 和 T_1 三个电子态的势能面极小能量交叉结构, 并且发现三面交叉是芳香族羰基化合物光化学反应的共同拓扑结构特征, 具有普遍性。三面交叉点的发现合理解释了常规的吸收和发射光谱实验难以检测的暗态产生的途径和原因, 随后被超快电子衍射实验所证实, 这在探讨芳香族羰基化合物反应机理中具有里程碑式的意义。

3 势能面交叉的重要地位

众所周知, 过渡态是热反应速率理论的核心概念, 在理解基态反应机理和动力学过程中扮演着极为重要的作用。与之对应, 不同电子态势能面的交叉结构是探索非绝热光化学反应机理和动力学的关键所在。如图 3 所示, 过渡态起源于两个电子态的避免相互作用^[11]。当两个电子态之间的耦合很弱至可以忽略时, 化学反应就变成了绝热过程; 而当这种耦合很强时, 就可能产生势能面的锥形交叉。过渡态是玻恩-奥本海默势能面上的鞍点, 对应的反应坐标连接了相同电子态上唯一的反应物和产物; 势能面锥形交叉点分别连接了两个电子态的不同起点和终点, 在很多情况下, 反应物和产物并不唯一。如图 1 所示, 由一个反应物出发, 经过交叉点可以得到多个不同的产物。

如图 3 所示, 基态和激发态上都可能存在过渡态^[8], 而势能面的交叉点则存在于两个电子态之间。锥形交叉点是非绝热光化学过程的重要特征。

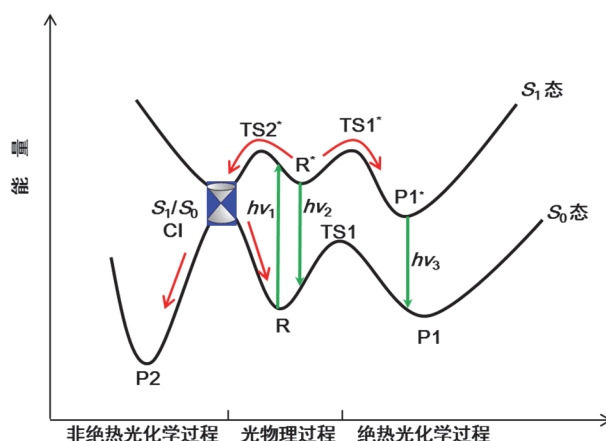


图3 光物理和光化学过程示意图

R 代表反应物, P 代表产物, TS 代表过渡态,

CI 代表势能面锥形交叉点, 加*的物种表示处于激发态

4 结语

实验上, 随着超快时间分辨光谱技术的发展, 人们可以观测到许多快速的激发态过程以及势能面交叉引起的非绝热现象。理论上, 研究人员通过理论计算, 可以确定势能面交叉点的分子结构, 计算非绝热跃迁的速率。笔者认为, 当前应该把势能面交叉的概念以及相关应用引入物理化学教材, 这样不但有助于学生更好地掌握光化学反应的动力学, 理解光化学和热化学之间的联系和区别, 而且能够使学生了解更多的科技发展前沿, 激发他们探索未知的兴趣。

参 考 文 献

- [1] 樊美公, 姚建年, 佟振合. 分子光化学与光功能材料科学. 北京: 科学出版社, 2009.
- [2] 张树永, 侯文华, 刁国旺. 大学化学, **2017**, 32 (2), 9.
- [3] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [4] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [5] 朱志昂, 阮文娟. 物理化学. 第6版. 北京: 科学出版社, 2018.
- [6] 王新平, 王旭珍, 王新葵, 程茜, 杜艺, 王晓晨. 大学化学, **2012**, 27 (2), 14.
- [7] 刘国杰, 黑恩成. 大学化学, **2015**, 30 (3), 61.
- [8] Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H. *Conical Intersections I: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*; World Scientific: Singapore, 2004.
- [9] Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H. *Conical Intersections II: Theory, Computation and Experiment*; World Scientific: Singapore, 2011.
- [10] 胡德平, 谢宇, 黄静, 杜利凯, 郑杰, 兰峥岗. 中国科学: 化学, **2015**, 45 (8), 777.
- [11] 黎乐民, 方维海, 高加力, 高毅勤, 蒋鸿, 刘剑, 刘文剑, 邵久书, 帅志刚, 吴云东, 杨金龙, 杨伟涛, 张增辉. 中国科学发展战略·理论与计算化学. 北京: 科学出版社, 2016: 346–361.
- [12] Klessinger, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 549.
- [13] Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 321.
- [14] Yarkony, D. R. *Rev. Mod. Phys.* **1996**, 68, 985.
- [15] Polli, D.; Altoe, P.; Weingart, O.; Spillane, K. M.; Manzoni, C.; Brida, D.; Tomasello, G.; Tomasello, G.; Orlandi, G.; Kukura, P.; Mathies, R. A.; Garavelli, M.; Cerullo, G. *Nature* **2010**, 467, 440.
- [16] Fang, W. H. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 452.