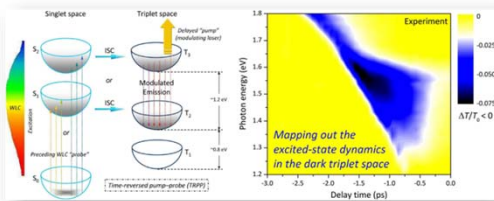


研究进展

分子体系“光学暗态”超快动力学研究取得重要进展

近期,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室罗毅教授研究团队张群教授课题组,在凝聚相分子体系“光学暗态”(自旋禁戒三线态)超快动力学研究方面取得重要进展,相关研究成果发表在《物理化学·化学物理》和《美国化学会志》。

如何有效探测自旋禁戒激发三线态(“光学暗态”)空间的动力学演化,一直是光物理、光化学和光生物研究领域颇为关注的棘手难题。由于存在诸如内转换和分子内振动能量再分布等快速弛豫过程,抽提并刻画发生于“光学暗态”空间的动力学演化十分困难。为此,团队研究人员另辟蹊径,利用高激发的“光学明态”(自旋允许单线态)到“光学暗态”(自旋禁戒三线态)的快速能量转移(系间窜跃),采用一种反常规的“时序反转飞秒泵浦-探测”技术,在模型分子体系(孔雀石绿分子)中实现了对发生在“光学暗态”空间“纯净的”超快动力学演化过程的实时跟踪和刻画。这项非线性光谱技术的发展,为分子发光学、光子学以及量子调控等相关研究打开了一扇新窗。该工作发表在《物理化学·化学物理》[Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 13129-13136 (2015)],得到了审稿人的高度评价:“This work presents a novel experimental scheme that may bring new ideas in a topical field of physical chemistry.”、“This is a very interesting and thought-provoking paper. The readers will find the reading stimulating.”。该论文得到研究团队江俊教授课题组在光谱与动力学模拟方面的大力支持。



“时序反转飞秒泵浦-探测”技术:实时跟踪和刻画纯净“光学暗态”空间的超快动力学演化

团队研究人员循着这条研究思路,与中国科学院化学研究所王春儒研究员课题组合作开展了针对金属内嵌富勒烯分子的超快动力学机理研究。通过选取一类典型的金属



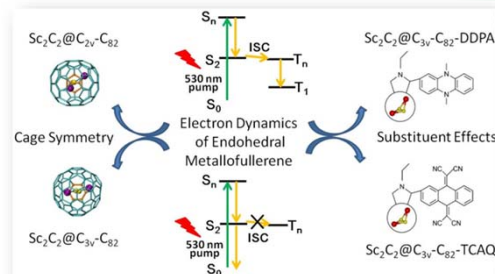
实验室简讯

◆陈仙辉教授荣获2015年马蒂亚斯奖

6月11日,2015年马蒂亚斯奖(Bernd T. Matthias Prize)宣布获奖名单,合肥微尺度实验室陈仙辉教授因发现超导体(Li,Fe)OHFe(Se,S)、 $Yb_x(Me)_yHfNiCl$ (Me= NH_3 和THF)和doped phenanthrene,拓展了超导研究的材料体系,而获此殊荣。这是中国大陆科学家首次获得该奖项。

◆国家973计划青年科学家专题中期总结会召开

合肥微尺度物质科学国家实验室江俊教授领衔的国家973计划项目青年科学家专题“光催化体系界面电子态的耦合与演化规律研究”中期总结会议7月5日在合肥召开。各位专家对项目执行以来取得的成果给予了高度评价,一致肯定了项目组在“理论模拟-精准制备-先进表征”三位一体协同研究模式的探索,并对每个方向提出了针对性的建议,希望下一步研究要进一步聚焦光催化能源体系的应用出口,发挥团队优势,凝练研究亮点,集成成果开发实用的模拟软件,为我国能源材料化学研究做出实质性贡献。

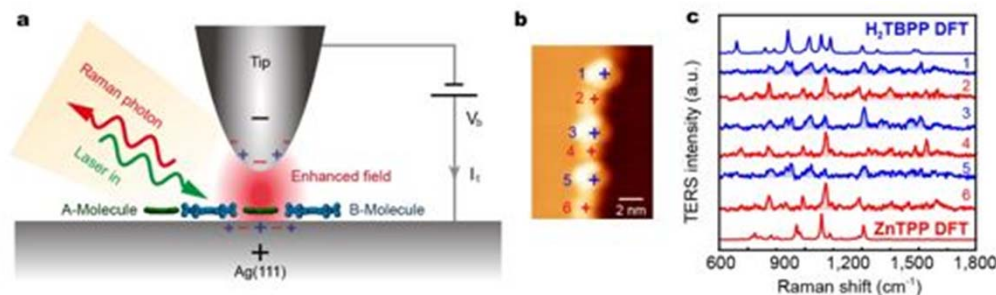


金属内嵌富勒烯分子体系:“光学暗态”电子动力学行为机制的细致刻画

内嵌富勒烯分子 $Sc_2C_2@C_{82}$,采用飞秒时间分辨的超快光谱测量技术,系统考察了三种不同碳笼对称性(C_6 、 C_{2v} 、 C_{3v})以及相同碳笼对称性而笼外修饰分子基团电子特性不同(电子给/受体)等情形下的可见光激发电子动力学行为。结合第一性原理计算,首次发现了该分子体系中三线态通道的开启与富勒烯碳笼对称性以及笼外修饰分子基团电子特性之间的高度关联性,进而揭示出“光学暗态”在操控其光激发电子动力学演化中的决定性作用。这些研究发现,为基于金属内嵌富勒烯分子体系、面向太阳能可见光利用的光电转换方面的研发工作提供了具有普适意义的机理层面新思路。该工作发表在《美国化学会志》[J. Am. Chem. Soc. 137, 8769-8774 (2015)]。

分子化学识别再获重要进展

纳米尺度上的化学识别对于微观结构的设计与功能调控至关重要,而实现相邻不同分子的化学识别则代表着识别技术的一种极限挑战。最近,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室单分子科学团队的董振超研究小组朝着这一极限目标又迈出了重要的一步,他们继2013年成功实现亚纳米分辨的单分子拉曼光谱成像之后(工作发表在《自然》杂志上),又在国际上首次展示了紧邻的不同分子的实空间拉曼光谱识别,在高空间分辨的化学识别领域再获重要进展。该成果于7月27日在国际权威学术期刊《自然·纳米技术》杂志上在线发表(AOP)。审稿者称赞“这是一项非常令人惊讶的前所未有的工作,它实现了分析化学领域的终极目标之一,即在分子分辨水平上实现不同分子及其化学状态的识别。”



图注: a. TERS的原理示意图。b. 交替吸附在Ag台阶上并处于范德华接触距离(约0.3 nm)的两种不同卟啉分子的STM图像。c. 在b图中相应分子中心位置采集的TERS光谱以及理论模拟光谱。

纳米尺度上不同物质的化学识别一直是纳米技术的一个重要目标。拉曼散射光中包含了丰富的分子振动结构的信息,不同的分子具有不同“指纹”特征的拉曼光谱,因此拉曼光谱技术已经成为物理、化学、材料、生物等领域研究物质组成和结构的重要手段。但常规拉曼技术受限于光学衍射极限,无法在分子水平上识别微观物质的组成与结构。针尖增强拉曼(TERS)技术是一种新兴的表面分析技术,它结合了拉曼光谱技术高化学灵敏度和扫描探针显微术高空间分辨的双重优势。该研究团队在前期工作中通过精巧的频谱匹配调控将非线性过程融入到TERS中,在孤立的单个分子体系实现了亚纳米分辨的化学识别。然而,实际的微观体系常由不同的分子所组成,识别相邻的不同分子具有更为重要的实际应用价值。但TERS技术是否能够克服相邻不同分子的拉曼信号的干扰?相邻分子的结构相似度和之间的距离可以达到什么样的识别水平?都是亟待澄清和解决的关键问题。

针对以上挑战,他们选取了两种结构相似的卟啉衍生物分子。研究结果表明,即便二者同属卟啉分子家族,利用超高分辨的非线性TERS技术,仍然可以对接触距离在范德华相互作用范围内(约0.3 nm)的相邻不同卟啉分子进行清晰的化学识别,所测得的拉曼光谱具有各自特征的振动“指纹”,能够明显区分分子的“身份”和结构。结合简单的理论模型和计算,他们还进一步推测了分子在表面上的吸附构型。这项工作所展示的结果是化学识别极限能力的一个重要进展,对于任何需要在分子尺度上对材料的成分和结构进行识别的领域,都具有极其重要的科学意义和实用价值,有可能在未来的表面反应、异相催化、分子器件、甚至包括DNA、蛋白质测序在内的生物分子无标记高分辨识别等研究中得到广泛的应用。