

doi: 10.3788/gzxb20174608.0832002

DMSO 溶剂中 All-trans-astaxanthin 激发态的飞秒时间分辨光谱

蒋礼林¹, 刘伟龙², 陈勤³, 石艳¹, 吴桂容¹

(1 贺州学院 教务处, 广西 贺州 542899)

(2 哈尔滨工业大学 物理系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3 贺州学院 教育与音乐学院, 广西 贺州 542899)

摘 要: 基于飞秒时间分辨瞬态吸收和多元瞬态光栅光谱技术对全反式 Astaxanthin (AXT) 在 DMSO 溶剂中的超快激发态弛豫动力学进行了观测. 结果表明, 光激发后 AXT/DMSO 体系直接发生 $S_0 \rightarrow S_2$ 跃迁, 基态漂白对应光谱范围为 420~550 nm. 由 $S_2 \rightarrow S_1$ 的内转换过程发生的时间常数为 120~160 fs. S_1 态激发态吸收对应的光谱范围为 550~740 nm, 基态漂白恢复过程对应的是 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转换过程, 其时间尺度为 4.50~5.50 ps.

关键词: 飞秒时间分辨; 瞬态吸收; 多元瞬态光栅; 激发态弛豫动力学; 内转移; 时间常量

中图分类号: O433.4; O644.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2017)08-0832002-7

Femtosecond Time-resolved Spectroscopies of the Excited State of the All-trans-astaxanthin in DMSO Solvent

JIANG Li-lin¹, LIU Wei-long², CHEN Qin³, SHI Yan¹, WU Gui-rong¹

(1 Teaching Affairs Office, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542899, China)

(2 Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(3 School of Education and Music, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542899, China)

Abstract: The ultrafast excited state relaxation dynamics of all-trans-Astaxanthin (AXT) in Dimethyl Sulfoxide (DMSO) was investigated using femtosecond time-resolved transient absorption and multiplex transient grating spectroscopies. The results reveal that the $S_0 \rightarrow S_2$ absorption transition directly occurs in the AXT/DMSO system, which corresponds to the ground state bleach in the 420~550 nm spectral region. Internal conversion that is ascribed to $S_2 \rightarrow S_1$ transition takes place on the time constant of 120~160 fs. The excited state absorption of the S_1 state corresponds to the region of the 550~740 nm. The recovery progress of the ground state bleach corresponds to the internal conversion progress, which is attributed to the $S_1 \rightarrow S_0$ transition and occurs on the time scale of 4.50~5.50 ps.

Key words: Femtosecond time-resolved; Transient absorption; Multiplex transient grating; Excited state relaxation dynamics; Internal conversion; Time constant

OCIS Codes: 320.2250; 320.7150; 320.7120

0 引言

Astaxanthin (AXT) 作为类胡萝卜素家庭成员之一, 主要以反式结构广泛存在于包括人类在内的生物

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11304058)、广西自然科学基金(No. 2014GXNSFAA118019)、广西教育厅科研基金(No. ZD2014127)和贺州学院博士启动基金(No. HZUBS201401)资助

第一作者(通讯作者): 蒋礼林(1978-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为光致电子转移及分子振动光谱. Email: jianglilin2009@gmail.com

收稿日期: 2017-03-17; **录用日期:** 2017-04-20

<http://www.photon.ac.cn>

有机体中^[1-2],其家族为自然界中最为丰富的色素之一,具有重要的生理功能^[3-5].即光捕获和光保护.在光合作用中,AXT 不仅能排除具有潜在危险的单线态氧分子,而且还能淬灭叶绿素的单重和三重激发态,从而保护植物免受过量光照的损伤^[4-5].研究表明,AXT 的抗氧化能力是其他类胡萝卜素的 10 倍^[6],因而它被广泛应用于食品工业、医药工业、养殖和饲料等方面,增强生物机体的免疫能力^[4,5,7].科研人员重点关注类胡萝卜素的激发态及其动力学问题,探索它在光合作用等能量传递和光致电子转移过程中发挥重要功能的物理和化学机制^[8-9].刘伟龙博士基于高压稳态和超快光谱研究了 β -胡萝卜素的激发态能量弛豫路径,解释了高压影响能量弛豫过程的速率^[10].翁羽翔团队基于类胡萝卜素光合作用研究了类胡萝卜素应用于太阳能电池中的特殊功效^[11-12].

AXT 的光学性质主要取决于自身 C-C 键主链的 π 电子共轭程度以及一个 C=O 和两个 O-H 功能团^[13-15].由于 AXT 的基态 S_0 和第一单重激发态 S_1 具有相同的对称性,这两个电子态之间的跃迁光学禁止,通常认为 AXT 被光激发后直接跃迁到第二激发单重态 S_2 ,因而提出了 $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 的能量内转换 (Internal Conversion, IC) 路径^[16],主要包括基态漂白 (Ground State Bleaching, GSB)、基态恢复 (Ground State Recovery, GSR)、激发态吸收 (Excited State Absorption, ESA) 受激发射 (Stimulated Emission, SE) 几个不同过程.确定 AXT 激发态弛豫过程中 IC 和 GSR 发生的时间尺度,以及 GSB、GSR 和 ESA 的相关特性信息,对探索类胡萝卜素在光合作用等过程中的能量传递功能的物理机制和光化学具有重要意义^[8].

稳态光谱技术(如共振喇曼^[17]和稳态荧光光谱技术)不能探测体系激发态变化的相关信息,通常采用飞秒时间分辨光谱技术研究其激发态动力学过程,如飞秒时间分辨瞬态吸收光谱 (Transient Absorption, TA)、荧光上转换光谱和四波混频光谱 (Four Wave Mixing, FWM) 等^[8,18-19].荧光上转换光谱技术能够揭示早期体系激发态的动力学信息^[20],但是由于该项技术需采用荧光上转换方法才能实现飞秒量级高时间分辨测量,使得本已微弱的荧光信号在与基频光和频后,可测信号进一步减弱,特别是对于许多荧光量子效率很低的体系,该方法具有非常大的局限性.TA 光谱技术不足之处是不能探测超快过程中低消光系数的瞬态物种.然而,使用超辐射白光作为探测光的 (Multiple Transient Grating, MTG) 光谱技术比 TA 技术更加灵敏,这由于它可实现无背底探测,而且衍射光栅强度与光致吸光度和光致折射率变化的平方成正比^[21-25],更适用于探测低消光系数的瞬态物种.另外,Takeji Tahara 等基于飞秒瞬态冲击喇曼光谱技术 (Transient Impulsive Raman spectroscopy)^[26]探测到 Stilbene 分子的光致异构化超快过程^[27],然而该技术将时域的瞬态吸收信号通过傅里叶变换得到低波数振动模式,并且要求激光脉冲宽度小于振动模式的振动周期,故仅能探测低波数的振动模式.因此,TA 和 MTG 两种飞秒时间分辨超快光谱技术的相结合能较好地获得 AXT 激发态充分可信的动力学信息.

1 实验

1.1 试剂与仪器

研究所使用的胡萝卜素 AXT (全反式) 购于 Sigma-Aldrich,使用的二甲基亚砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 购于 Aladdin (GR 高级纯).测试设备包括飞秒激光器 (Spectra Physics, Ti: Sapphire, 美国)、光谱仪 (Bruker Chromex 500 is/sm, 美国)、电荷耦合装置 CCD (Andor DU440, 美国) 及可见分光光度计 (720PC 型, 上海).

1.2 TA 和 MTG 超快光谱实验

TA 和 MTG 超快光谱技术已在先前的研究工作中进行了详细描述^[28-32].在 TA 实验中,由 OPA 产生的 530 nm 的飞秒脉冲作为激发光,800 nm 飞秒脉冲聚焦在流动水池中所产生的连续白光 (White Light Continuum, WLC) 被分为光强相等的两束光,其中一束白光作为参考光,而另一束白光作为探测光,其频谱范围约为 420~750 nm.实验中,泵浦光的偏振方向相对于探测光的偏振方向为魔角 (54.7°).

在 MTG 实验中,800 nm 激光脉冲经过 BS_1 分束片 (9:1) 分成两束,其中一束脉冲 (90%) 注入到 OPA 中,使其输出中心波长为 530 nm 的飞秒脉冲.该脉冲被分束片 BS_2 (1:1) 分成能量相等的两束光 (k_{pu1} 和 k_{pu2}),它们作为 MTG 的泵浦光.另一束 (10%) 800 nm 的光脉冲经过透镜聚焦到 Al_2O_3 晶体上产生 WLC,它作为 MTG 系统的探测光 (k_{pr}),其频谱范围大约在 510~610 nm 之间.在该实验中三束光的

偏振方向为水平偏振,衍射光谱信号在满足相位匹配条件 $k_s = -k_{P_{u1}} + k_{P_{u2}} + k_{P_r}$ 的方向上收集. 为了避免损伤样品,需要光程为 1 mm 的样品池在步进电机上以一定速度做往返运动. 在 MTG 和 TA 实验中,测量了 DMSO 溶剂的 Kerr 效应,以用于校准探测白光的色散.

2 结果与讨论

2.1 AXT 分子结构和稳态吸收光谱

如图1所示为全反式AXT的分子结构示意图,分子主链两侧的两个终端紫罗酮环上对称地分布着

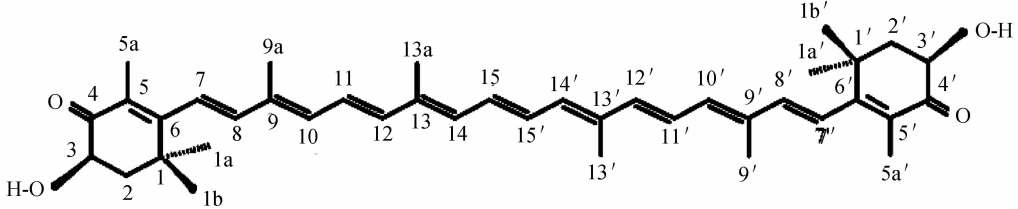


图1 AXT 的分子结构示意图

Fig. 1 Schematic of molecular structure of AXT

C=O 和 H-O 功能团,这是 AXT 区别于类胡萝卜素其他家庭成员的主要特性. AXT 在 DMSO 溶剂 (AXT/DMSO) 中的稳态吸收光谱如图 2 所示. 493 nm 处的吸收最大值对应着 $S_0 \rightarrow S_2$ 的跃迁,这是由于类胡萝卜素 $S_0 \rightarrow S_1$ 的跃迁为对称禁止^[33-36]. 研究表明:在 AXT 分子中由于共轭性由主链延伸到终端紫罗酮环上以及 C=O 和 H-O 功能团的存在,能导致构象异构体的宽分布和吸收光谱振动结构的加宽^[8-9].

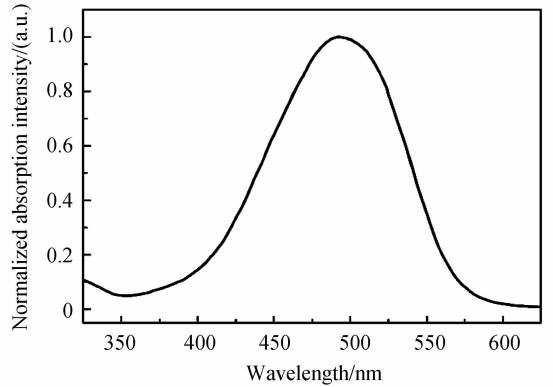
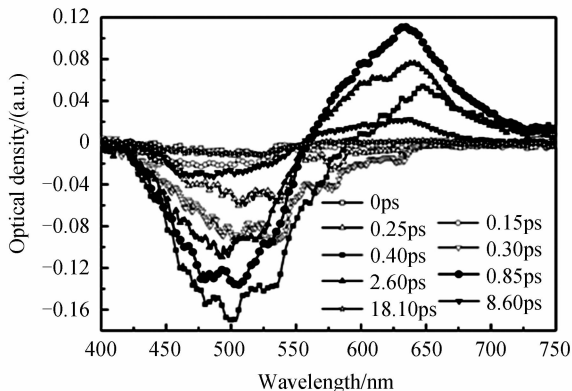


图2 AXT 的稳态吸收光谱

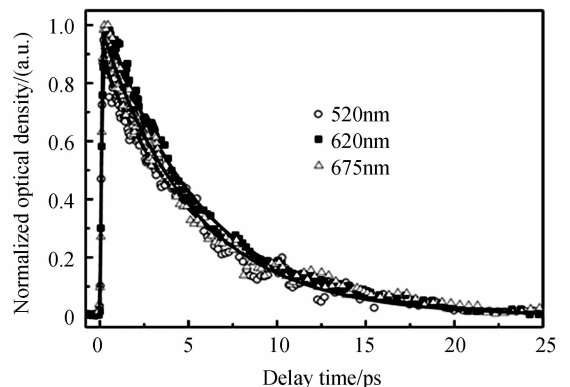
Fig. 2 Steady-state absorption spectrum of AXT in DMSO solvent

2.2 AXT 激发态特性的 TA 光谱

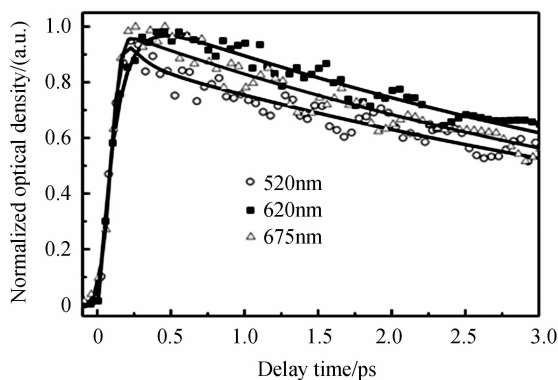
采用 530 nm 飞秒激光激发 AXT/DMSO 体系后,在不同延时处测量的 TA 光谱如图 3(a) 所示. AXT/DMSO 体系的 TA 光谱先表现为 420~550 nm 之间的 GSB 光谱带,以及随后的 GSR 光谱带也处于该光谱范围内,前者对应着由基态 S_0 到第二激发单重态 S_2 的跃迁 ($S_0 \rightarrow S_2$),后者对应着由第一激发态 S_1 到基态 S_0 的衰减 ($S_1 \rightarrow S_0$). 位于 550~740 nm 之间的 ESA 光谱带,主要对应于从第一单重激发态 S_1 向更高激发单重态的跃迁 ($S_1 \rightarrow S_N$).



(a) TA spectra of AXT/DMSO system measured at different delays times upon excitation at 530nm



(b) Time profiles of the TA optical density at three different wavelengths and best multi-exponential fits
The kinetic data at 500nm was inverted



(c) Time profiles of the TA optical density at three different wavelengths for the same data with a short time scale

图3 AXT/DMSO体系在不同延时处测量的TA光谱和在三个不同波长处的TA光学密度的时间演化过程
Fig. 3 TA spectra measured at different delay times and time profiles of the TA optical density at three different wavelengths for the AXT/DMSO system

三个不同波长处TA光学密度随时间演化规律如图3(b)所示(其中,图3(c)为同一数据在较短时间尺度内的动力学演化过程),对应于各个波长的动力学的最佳拟合参量如表1所示.显然,AXT/DMSO体系的激发态粒子数呈现不同的超快衰减过程.500 nm波长处的特性对应着体系的GSB过程,其衰减的时间常量为 $\tau_2 = 5.58$ ps.在620 nm波长处ESA的衰减动力学可用两个 e 指数函数拟合,它揭示了两个过程,即时间常量分别为 $\tau_1 = 120$ fs的上升成分和 $\tau_2 = 5.41$ ps衰减成分.值得注意的是: $\tau_1 = 120$ fs的时间常量是光激发后,体系发生 $S_2 \rightarrow S_1$ IC的时间尺度,即由 S_2 到 S_1 的IC时间常量,对应着初始激发态 S_2 的衰减寿命^[8-9,14-15].位于675 nm波长处AXT/DMSO的GSR动力学(其时间常量分别为 $\tau_2 = 5.19$ ps)表明了体系由 S_1 回到 S_0 衰减过程.

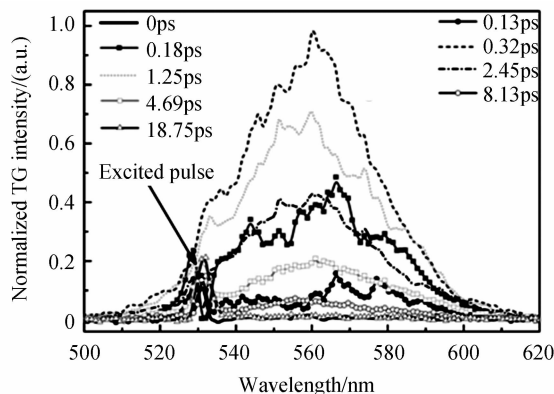
表1 通过对AXT/DMSO体系TA光学密度的时间演化分析获得的最佳拟合时间常量(τ)

Table 1 Best-fit time constants (τ) obtained from the analysis of the TA optical density intensity time profiles of the AXT/DMSO system

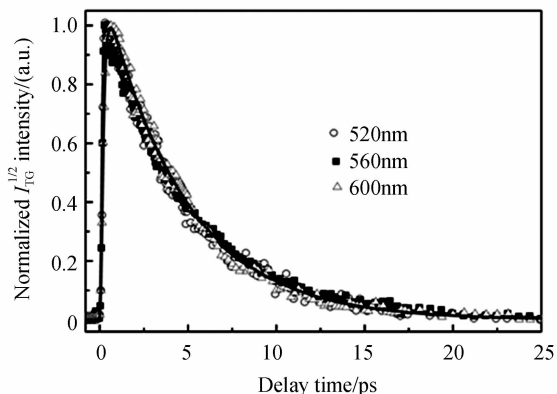
Wavelength/nm	τ_1 /fs	τ_2 /ps
500	-	5.58
620	120(-Amp)	5.41
675	-	5.19

2.3 AXT激发态特性的MTG光谱

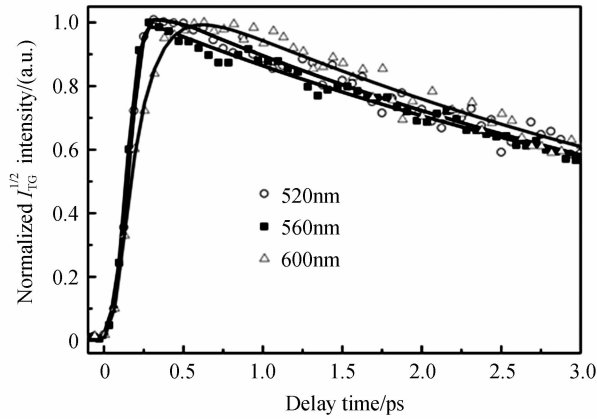
如图4所示为AXT/DMSO体系的MTG光谱及其强度平方根的时间演化(其中,图4(c)为同一数据在较短时间尺度内的动力学演化过程).所选择的探测波长分别为520 nm、560 nm和600 nm,且它们分别位于AXT的TA光谱中的GSB和ESA光谱带,在这些波长处测得的动力学能够提供有关AXT/DMSO体系GSB、GSR和IC过程的重要信息.图4(a)所示为AXT/DMSO体系在不同延时处的MTG光谱.由于



(a) MTG spectra of AXT/DMSO obtained at different time delays after excitation at a wavelength of 5350 nm



(b) Time evolutions of the square root of the MTG intensity at three different wavelengths and best multi-exponential fits



(c) Time evolution of the square root of the MTG intensity at three different wavelengths for the same data with a short time scale

图4 AXT/DMSO体系在不同延时处获得的MTG光谱和在三个不同波长处(MTG强度)的时间演化过程

Fig. 4 MTG spectra obtained at different time delays and time evolutions of the square root of the MTG intensity at 3 different wavelengths for the AXT/DMSO system

探测光 WLC 的不同, MTG 测得的光谱范围与 TA 获得的光谱有区别,其波长范围为 500~620 nm. 虽然两个实验的光谱响应范围存在差异,但是对所测体系激发态的动力学过程没有任何影响,实验数据能够反映 AXT 激发态动力学的弛豫过程. 三个不同波长处动力学过程的最佳拟合参量如表 2 所示. 显然,对于处于 GSB 区域内的 520 nm 和 560 nm 波长,两者都表现为超快和强的 e 指数函数衰减,对应着体系基态漂白的寿命 ($\tau_2=4.67\sim 4.98$ ps). 然而,对 AXT/DMSO 体系在 600 nm 处特征动力学的分析揭示了两个动力学过程:时间常量为 $\tau_1=160$ fs 的上升成分,以及时间常量分别为 $\tau_2=4.50$ ps 的衰减成分. 这一超快上升成分 ($\tau_1=160$ fs) 被确认为由于体系由 S_2 到 S_1 的 IC 时间常量,对应着 S_2 的寿命^[9,14-15]. 另一衰减成分为 S_1 激发态回到基态 S_0 的衰减寿命 ($\tau_2=4.50$ ps). 通过分析可知,TA 和 MTG 两个超快光谱实验结果一致,很好地阐述了 AXT/DMSO 体系的激发态弛豫动力学过程.

表 2 通过对 AXT/DMSO 体系 MTG 强度的时间演化分析所得的最佳时间常量 (τ)

Table 2 Best-fit time constants (τ) obtained from the analysis of the MTG intensity time profiles of the AXT/DMSO system

Wavelength/nm	τ_1 /fs	τ_2 /ps
520	-	4.67
560	-	4.98
600	160 (-Amp)	4.50

3 AXT 激发态的弛豫机制

在 AXT/DMSO 体系中超快激发态弛豫的机制如图 5 所示. 该体系起始于 AXT 的基态 S_0 , 530 nm 飞秒激光直接把 AXT 激发到第二单重激发态 S_2 , GSB 光谱范围为 420~550 nm; 紧接着发生超快时间尺度为 $\tau_1=120\sim 160$ fs 从 S_2 到第一单重激发态 S_1 的 IC 过程, ESA 光谱范围为 550~740 nm; 最后,通过时间尺度为 $\tau_2=4.50\sim 5.50$ ps 的 GSR 过程体系由 S_1 态又回到基态 S_0 .

4 结论

本文通过采用飞秒时间分辨 TA 和 MTG 光谱

技术,研究了 AXT 在 DMSO 溶剂中的超快激发态弛豫动力学过程,实验结果表明,当用 530 nm 飞秒激光

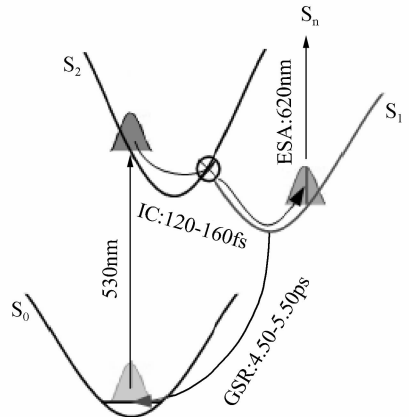


图5 AXT/DMSO体系的能级示意图和动力学弛豫过程

Fig. 5 Energy level scheme and dynamical relaxation process of the AXT/DMSO system

激发该体系时,直接发生 $S_0 \rightarrow S_2$ 吸收跃迁,GSB 对应光谱范围为 420~550 nm;与 $S_2 \rightarrow S_1$ 跃迁相一致的 IC 过程发生的时间常量为 $\tau_1 = 120 \sim 160$ fs,即 S_2 态的寿命;ESA 光谱范围为 550~740 nm,其中 620 nm 处动力学过程可获得 IC 和 GSR 过程的动力学信息;最后,通过时间尺度为 $\tau_2 = 4.50 \sim 5.50$ ps 的 GSR 过程体系由 S_1 态又回到基态 S_0 . 对 AXT/DMSO 体系激发态过程的深入研究,有助于正确理解动力学的弛豫机制,对探索类胡萝卜素在光合作用过程中的能量传递功能具有一定意义.

参考文献

- [1] FRANK H A, COGDELL R. J. Carotenoids in photosynthesis[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1996, **63**(3): 257-264.
- [2] EDGE R, MCGARVEY D J, TRUSCOTT T G. The carotenoids as anti-oxidants- a review [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1997, **41**(3): 189-200.
- [3] HIGUERA-CIAPARA I, FÉLIX-VALENZUELA L, GOYCOOLEA F M. Astaxanthin: A review of its chemistry and applications[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2006, **46**(2): 185-196.
- [4] SCHOLES G D, FLEMING G R, A OLAYA-CASTRO, *et al.* Lessons from nature about solar light harvesting[J]. *Nature Chemistry*, 2011, **3**(10): 763-774.
- [5] POLÍVKA T, FRANK H A. Molecular factors controlling photosynthetic light harvesting by carotenoids[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, **43**(8): 1125-1134.
- [6] NAGUIB Y M. Antioxidant activities of astaxanthin and related carotenoids[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2000, **48**(48): 1150-1154.
- [7] ZAMORA R, HIDALGO F J, TAPPEL A L. Comparative antioxidant effectiveness of dietary beta-carotene, vitamin E, selenium and coenzyme Q10 in rat erythrocytes and plasma[J]. *Journal of Nutrition*, 1991, **121**(1): 50-56.
- [8] POLÍVKA T, SUNDSTRÖM V. Ultrafast dynamics of carotenoid excited states-from solution to natural and artificial systems[J]. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(4): 2021-2071
- [9] ILAGAN R P, CHRISTENSEN R L, CHAPP T W, *et al.* Femtosecond time-resolved absorption spectroscopy of astaxanthin in solution and in α -crustacyanin[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**(14): 3120-3127.
- [10] LIU W L, ZHENG Z R, DAI Z F, *et al.* Effect of solvent on absorption spectra of all-trans- β -carotene under high pressure[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, **128**(12): 124501-1-7.
- [11] WENG Y X, LI L, LIU Y, *et al.* Surface-binding forms of carboxylic groups on nanoparticulate TiO₂ surface studied by the interface-sensitive transient triplet-state molecular probe[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(18): 4356-4362.
- [12] ZHANG L, YANG J, WANG L, *et al.* Direct observation of interfacial charge recombination to the excited-triplet state in all-trans-retinoic acid sensitized TiO₂ nanoparticles by femtosecond time-resolved Difference absorption spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(49): 13688-13697.
- [13] KACZOR A, TURNAU K, M BARANSKA. In situ Raman imaging of astaxanthin in a single microalgal cell[J]. *Analyst*, 2011, **136**(6): 1109-1112.
- [14] FUCIMAN M, DURCHAN M, ŠLOUF V, *et al.* Excited-state dynamics of astaxanthin aggregates[J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, **568-569**(3): 21-25.
- [15] AMARIE S, FÖRSTER U, GILDENHOFF N, *et al.* Excited state dynamics of the astaxanthin radical cation[J]. *Chemical Physics*, 2010, **373**(1): 8-14.
- [16] SCHULTEN K, KARPLUS M. On the origin of a low-lying forbidden transition in polyenes and related molecules[J]. *Chemical Physics Letters*, 1972, **14**(3): 305-309.
- [17] JIANG Li-lin. Influence of photoinduced electron transfer on Raman spectroscopic characteristic of alizarin dye-sensitized TiO₂ nanoparticles[J]. *Acta Photonics Sinica*, 2014, **43**(2): 0230002.
蒋礼林. 光致电子转移对 Alizarin 敏化 TiO₂ 纳米粒子 Raman 光谱特性的影响[J]. 光子学报, 2014, **43**(2): 0230002.
- [18] FRONTIERA R R, MATHIES R A. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy[J]. *Laser Photonics Reviews*, 2011, **5**(1): 102-113.
- [19] RHINEHART J M, MEHLENBACHER R D, McCAMANT D. Probing the charge transfer reaction coordinate of 4-(Dimethylamino) benzonitrile with femtosecond stimulated Raman spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, **114**(45): 14646.
- [20] FÜRSTENBERG A, JULLIARD M D, DELIGEORGIEV T G, *et al.* Ultrafast excited-state dynamics of DNA fluorescent intercalators: New insight into the fluorescence enhancement mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(23): 7661-7669.
- [21] VAUTHEY E. Direct measurements of the charge-recombination dynamics of geminate ion pairs formed upon electron-transfer quenching at high donor concentration[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**(2): 340-348.
- [22] HÖGEMANN C, PAUCHARD M, VAUTHEY E. Picosecond transient grating spectroscopy: The nature of the diffracted spectrum[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1996, **67**(10): 3449-3453.

- [23] MORANDEIRA A, FÜRSTENBERG A, VAUTHEY E. Fluorescence quenching in electron-donating solvents. 2. Solvent dependence and product dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(40): 8190-8200.
- [24] PAGÈS S, LANG B, VAUTHEY E. Ultrafast spectroscopic investigation of the charge recombination dynamics of ion pairs formed upon highly exergonic bimolecular electron-transfer quenching: Looking for the normal region[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(4): 549-555.
- [25] PAGÈS S, LANG B, VAUTHEY E. Ultrafast excited state dynamics of the perylene radical cation generated upon bimolecular photoinduced electron transfer reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, **110**(24): 7547-7553.
- [26] WENDE T, LIEBEL M, SCHNEIDERMAN C. Population-controlled impulsive vibrational spectroscopy: Background- and baseline-free Raman spectroscopy of excited electronic states[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, **118**(43): 9976-9984.
- [27] TAKEUCHI S, RUHMAN S, TSUNEDA T, *et al.* Spectroscopic tracking of structural evolution in ultrafast stilbene photoisomerization[J]. *Science*, 2008, **322**(5904): 1073-1077.
- [28] JIANG L L, LIU W L, SONG Y F, *et al.* Photoinduced intermolecular electron transfer and non-resonance Raman characteristics of rhodamine 101/N,N-diethylaniline[J]. *Chemical Physics*, 2014, **429**(2): 12-19.
- [29] JIANG L L, LIU W L, SONG Y F, *et al.* Photoinduced electron transfer of rhodamine 6G/N,N-diethylaniline revealed by multiplex transient grating and transient absorption spectroscopies[J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2014, **116**(2): 271-277.
- [30] JIANG L L, LIU W L, SONG Y F, *et al.* Photoinduced intramolecular electron transfer and intramolecular vibrational relaxation of rhodamine 6G in DMSO revealed by multiplex transient grating spectroscopy[J]. *Chinese Physics B*, 2014, **23**(10): 107802.
- [31] JIANG Li-lin, LIU Wei-long, SONG Yun-fei, *et al.* Fluorescence and Raman spectroscopic characteristics of the photoinduced electron transfer of coumarin 343 dye-sensitized TiO₂ nanoparticles[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(28): 2953-2957.
蒋礼林, 刘伟龙, 宋云飞, 等. 香豆素 343 敏化 TiO₂ 纳米粒子光致电子转移的荧光和 Raman 光谱[J]. *物理化学学报*, 2012, **28**(28): 2953-2957.
- [32] LIU W L, ZHENG Z. R, ZHANG J P, *et al.* White-light continuum probed femtosecond time-resolved absorption spectroscopic measurement of β -carotene under high pressure[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, **532**(4): 47-51.
- [33] CHRISTENSEN R L, BARNEY E A, BROENE R D, *et al.* Linear polyenes: Models for the spectroscopy and photophysics of carotenoids. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2004, **430**(1): 30-36.
- [34] HUDSON B, KOHLER B. Linear polyene electronic structure and spectroscopy[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1974, **25**(25): 437-460.
- [35] NING Zhang-lei, YANG Dan-dan, LEI Xi-ting, *et al.* Room temperature synthesis of Samarium Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylate coordination polymers via a fast precipitation method and their luminescent properties[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(8): 906-911.
宁张磊, 杨丹丹, 雷晰婷, 等. 室温快速液相沉淀法制备吡嗪四甲酸钐配合物及其光致发光性能研究[J]. *发光学报*, 2016, **37**(8): 906-911.
- [36] LIEBEL M, SCHNEIDERMAN C, WENDE T, *et al.* Principles and applications of broadband impulsive vibrational spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, **119**(36): 9506-9517.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (No. 11304058), the Guangxi Natural Science Foundation (No. 2014GXNSFAA118019), the Research Foundation of Education Bureau of Guangxi (No. ZD2014127), and the Doctoral Foundation of Hezhou University (No. HZUBS201401)