

X射线自由电子激光在化学与能源材料科学中的应用

张文凯^{1,†} 孔庆宇^{2,††} 翁祖谦^{3,†††}

(1 北京师范大学物理学系 应用光学北京市重点实验室 北京 100875)

(2 法国SOLEIL光源ODE束线站 法国巴黎 F-91192)

(3 北京高压科学研究中心 上海 201203)

2018-07-30收到

† email: wkzhang@bnu.edu.cn

†† email: qingyu.kong@synchrotron-soleil.fr

††† email: wengzq@shanghaitech.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20180803

Applications of femtosecond X-ray techniques in chemistry and energy materials science

ZHANG Wen-Kai^{1,†} KONG Qing-Yu^{2,††} WENG Tsu-Chien^{3,†††}

(1 Dept. of Physics and Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(2 Beamline ODE, Synchrotron SOLEIL, F-91192 Gif-sur-Yvette cedex, France)

(3 Center for High-Pressure Science & Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China)

摘要 在过去的十多年中, X射线自由电子激光器(X-ray Free Electron Laser, XFEL)的成功研制和快速发展, 极大地推动了超快X射线光谱学实验技术的发展, 并且在物理、化学和生物科学等不同研究领域获得了广泛的应用。通过飞秒激光脉冲对样品的激发, X射线可以在不同时间尺度下, 跟踪固态、液态和气态等各种情况下样品的微观结构动力学过程。X射线吸收和发射光谱, 衍射和散射是探测激光诱导结构变化的典型工具。文章将介绍近年来飞秒X射线技术的发展, 及其在化学与能源材料领域的应用。相信随着上海X射线自由电子激光器的建成, 将使得飞秒X射线技术在更多的科学领域发挥作用。

关键词 X射线自由电子激光装置, 超快X射线光谱学, X射线吸收谱, X射线发射谱, 超快X射线衍射, 超快X射线漫散射

Abstract The rapid development and realization of X-ray Free Electron Laser (XFEL) has advanced the femtosecond X-ray science in many research fields including physics, chemistry, materials science and structural molecular biology. By using the Optical pump/X-ray probe technique, one can track the dynamics of the system at varying timescale upon the excitation. X-ray absorption and emission spectroscopies, X-ray diffraction and scattering are typical X-ray techniques for probing the dynamic changes in electronic and geometric structures. Here we summarized the recent progresses of femtosecond X-ray science in chemistry.

Keywords X-ray free electron laser, ultrafast X-ray spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, X-ray emission spectroscopy, ultrafast X-ray diffraction, ultrafast X-ray diffuse scattering

1 引言

飞秒光谱常被用来研究体系的超快动力学过程, 它能帮助我们理解物质的结构和功能、化学

反应过程、相变, 以及样品中的核运动及物质界面中的许多现象。然而, 由于空间分辨率低, 复杂系统的光学光谱观测往往不能够清楚地反应分子间的结构动力学信息。因此, 长期以来, 研

究人员一直在尝试利用波长在原子间距量级或更短的辐射脉冲代替光探针脉冲。其中, 由于其固有的短波长特性, X射线和电子是最主要的两个选择, 主要的技术难点在于如何产生足够强度的飞秒X射线或电子脉冲。在飞秒电子脉冲方面, 近年来有研究人员已经取得了长足的进步并应用于超快电子散射、衍射和显微镜等技术上^[1]。

飞秒X射线脉冲有两种常见的产生方法: 高增益高次谐波(High Gain Harmonic Generation)光源和自放大自发辐射(Self-Amplified Spontaneous Emission)。高次谐波光源是利用飞秒激光的高次谐波来产生飞秒X射线, 目前产生的光子能量在软X射线范围, 并且这种技术所提供光子通量有限。另一种方法则是基于加速器技术, 同步辐射X射线光源的脉冲宽度通常为50—100 ps。科学家利用激光电子切片方案和low-alpha模式能够获得100 fs的X射线, 但代价是光子通量的极大损失。大约十年前X射线自由电子激光装置(XFEL)的出现是超快X射线领域的一个重要进展。由XFEL产生的飞秒X射线脉冲同时拥有原子纳米空间分辨率和飞秒时间分辨率两大鲜明优势, 从而为我们在原子运动时间尺度上研究体系的结构动力学过程提供了前所未有的技术手段。XFEL的出现不仅提高了现有超快X射线实验方法的研究能力, 而且使得一些新的实验方法成为了可能。因此, 超快X射线科学近年来出现了井喷式的增长^[2]。

到目前为止, 全世界已经有6台XFEL设备投入使用。2005年, 德国建造了世界上第一台软X射线自由电子激光器(FLASH)。2009年, 美国SLAC国家加速器实验室建设了世界上第一台硬X射线自由电子激光装置——直线加速器相干光源(LCLS)。紧接着, 意大利的FERMI于2010年, 日本的SACLA于2011年先后投入运行。随后, 韩国在浦项加速器实验室的PAL-XFEL于2016年投入运行。欧洲X射线自由电子激光器于2017年中出光, 并于同年秋季开放用户实验。除此之外, 许多国家正在建设或计划在不久的将来建设X射线自由电子激光器。中国早年提出建设XFEL的逐步实施规划, 于1993年建成了亚洲第一台红外波段自由电子激光装置(BFEL), 极紫外

波段的大连相干光源(DCLS)和软X射线自由电子激光试验装置(SH-XFEL Test Facility)先后于2017年出光。鉴于国外XFEL装置快速发展, 以及国内科学界的迫切需求, 在国家和上海市大力支持下, 启动试验装置升级为用户装置的改造计划。在此基础上, 高重频硬X射线自由电子激光装置也于2017年4月破土动工。随着这些设备的综合应用, 将为我国超快X射线探测技术发展带来极大的推动力。这也预示着我国超快X射线探测即将迈入一个新纪元。

飞秒X射线方法是以纳米空间分辨率和飞秒时间分辨率直接研究结构动力学的最有力工具之一。这些实验需要四种实验能力的结合: X射线和激光脉冲在样品处的时间和空间耦合, 样品中激发态的制备以及X射线信号的检测。在过去的几年中, 利用飞秒X射线方法进行了许多新的方法开发和科学发现。鉴于本期赵振堂老师的文章将专门讲述X射线自由电子激光装置的原理, 这里不再具体介绍。本文主要介绍基于XFEL的飞秒X射线光谱学的最新进展。众所周知, X射线光谱有很多分类, 例如X射线吸收光谱(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS), X射线发射光谱(X-ray Emission Spectroscopy, XES)等等。对于不同的样品, 不同的反应过程和生物化学结构, 其动态过程的时间尺度是不一样的。所以, 选择合适的探测手段, 对我们研究不同的动力学过程至关重要。同时, 恰当的探测方式不但会提高系统的分辨率, 还可以提高资源的利用效率。本文将主要介绍几种常应用于化学和能源材料科学研究的超快X射线光谱技术基本原理, 并简单阐述其应用范围。重点讨论以下6个主题: 时间分辨技术、飞秒X射线吸收光谱、飞秒X射线发射光谱、飞秒共振非弹性X射线散射(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)、飞秒X射线衍射(X-ray Diffraction)、飞秒X射线漫散射(X-ray Diffuse Scattering, XDS)。

2 飞秒时间分辨技术

大约75%的利用XFEL的实验都需要光学激

光激发来触发样本内的反应或状态，其中绝大多数物理现象(譬如电荷转移、能量转移、电子自旋反转等)发生在飞秒到皮秒时间尺度上，这就意味着实验探测技术需要飞秒时间分辨率。与光学泵浦—探测技术相似，激光泵浦—X射线探测(Optical Pump X-ray Probe)是目前最常用的实验方法：一束超快飞秒泵浦激光脉冲先用来激发样品，另一束飞秒X射线脉冲在设定的时间延迟(time delay)后抵达样品处，用来探测样品在泵浦光影响下结构的超快变化。为了达到飞秒时间分辨率，不仅需要飞秒激光脉冲和飞秒X射线脉冲，并且它们之间的同步也需要控制在飞秒精度以内。

通常的方法是通过电子光学采样来获得电子束相对于直线加速器的相对到达时间。然而，由于XFEL的驱动激光和实验的泵浦激光器不是同一个激光，并且一般相距很远，在100—3000 m的范围，因此，在实验终端站的样品处两束脉冲会造成很大的时间漂移。再加上，高能电子在磁场下自发辐射自放大过程是一个随机(stochastic)过程，所产生光子的时间抖动(time jitter)对实验的精准定时需求形成技术难度。

Gahl 等人在FLASH中建立了一个时间同步诊断工具^[3]，通过测量GaAs上的超快X射线脉冲引起的光反射率变化，这种时间同步诊断工具可以在后期数据分析中将系统的时间分辨率提高到

飞秒级。紧接着，许多相似的技术如啁啾脉冲激光辅助螺旋衰减(CPLAAD)，光电子斑纹和激光诱导透明性已被开发用于直接测量光学激光脉冲与FEL的X射线脉冲之间的时间延迟^[4]。对于前两种方法，光学和X射线光子能量的严格要求以及基本电子光谱仪分辨率限制了它们的实施。第三种是基于共振的X射线技术，这很难与可调X射线源相匹配^[5]。

紧接着，Bionta等人提出了一种光谱编码技术^[6]，用于测量激光脉冲和XFEL脉冲的相对到达时间。该方法借鉴了单脉冲自相关仪测量的原理，通过宽带超连续光将单个X射线脉冲在氮化硅薄膜上不同位点的延迟时间映射到光谱空间中。该实验实现了近乎原位的超短光脉冲和X射线脉冲之间的相对到达时间的单脉冲测量。这种方法将相对时间延迟的误差范围控制在25 fs以内。目前，这种时间同步诊断工具已经广泛应用于XFEL设备的许多激光泵浦X射线探测的实验中。

最近，Hartmann等人利用脉冲宽度约为3 fs的X射线光源，测量了XFEL激光脉冲和光脉冲之间的时间延迟^[7]，进一步将相对时间延迟的误差范围控制在10 fs以内。时间同步技术和时间同步诊断工具的不断进步和发展是飞秒X射线光谱技术发展和应用的根本。只有实现了更高精度的时间同步，才能探测更短更快的过程。

3 飞秒X射线吸收光谱(XAS)

X射线吸收光谱学(XAS)是探测原子内层电子跃迁到上层未占据轨道或电离的吸收光谱(图1)。该吸收过程基本遵守偶极子选择定则(dipole selection rule)，以3d过渡金属为例，K吸收边是从1s轨道到4p轨道多重态的跃迁，L3/L2吸收边对应于2p轨道到3d轨道多重态的跃迁。X射线吸收光谱学具有元素选择性、位点结构对称性、可探测元素价态、电子和结构性质，以及自旋、电荷和轨道自由度等信息，已广泛应用于表征能源材料

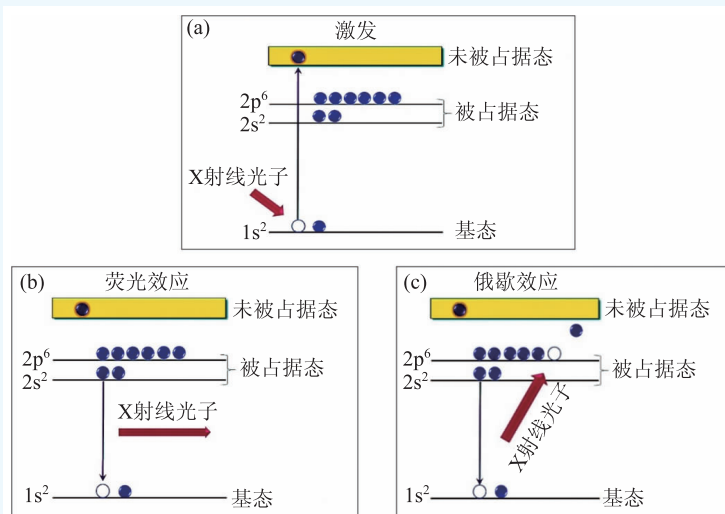


图1 用“单电子轨道”简化说明原子吸收光子的示意图 (a)激发；(b)荧光效应；(c)俄歇效应

的电子结构, 或探测化学反应的中间产物来揭示其机理。

以能量区分, 软X射线(~ 250 eV— ~ 2 keV)的探测深度可依照探测光子/光电子讯号不同, 探测样品表面从埃至微米范围, 对表面的化学环境变化非常灵敏, 适合探测样品表面化学键的变化。硬X射线(>5 keV)的探测深度视样品的元素组成, 可探测由微米深至毫米范围, 适合检测样品整体变化。硬X射线吸收谱有一个明显吸收强度变化称为吸收边(absorption edge), 每个元素有不同的吸收边能量, 可用此特征吸收能量来做元素分析。在吸收边能量前后 ~ 40 eV以内的吸收谱称为X射线近边结构(X-ray absorption near-edge structure, XANES), 在吸收边能量 ~ 50 eV之后的吸收谱称为拓展X射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine-structure, EXAFS)(图2)。XANES常用于探测吸收原子位点周围的几何结构图像, 给出关于局域键合的信息, 如键角、原子不同的氧化态等。EXAFS则包含有关吸收原子位点周围临近原子的键距、种类与数量等信息。相对于X射线衍射给定样品长程有序结构的信息, EXAFS提供的是吸收原子的局域结构信息: 热和结构无序以及第一配位壳层的配位数信息, 可为生物无机样品或有序和无序材料提供结构信息。

除了电子储存环特殊运行模式可产生 ~ 5 ps X射线脉冲或者利用激光切片产生亚皮秒X射线脉冲以外, 第三代同步辐射光源X射线脉冲宽度约为100 ps左右, 这限制了泵浦—探测实验的时间分辨率。由于第四代光源X射线自由电子激光装置实验技术快速发展, 极大地推动了在飞秒时间尺度的化学反应中研究电子和原子核的结构的过程。结合XFEL的飞秒X射线脉冲和XAS实验技术方法, 飞秒XAS是在飞秒时间尺度下研究电子和核结构的最可靠的方法。飞秒XAS的独特性质, 使其成为了研究化学反应过程中物质结构活动和材料内部特性的重要手段。也由于这种性质, 这一技术被广泛应用于许多科学领域, 如化学、物理、生物学、材料科学、环境科学和地质

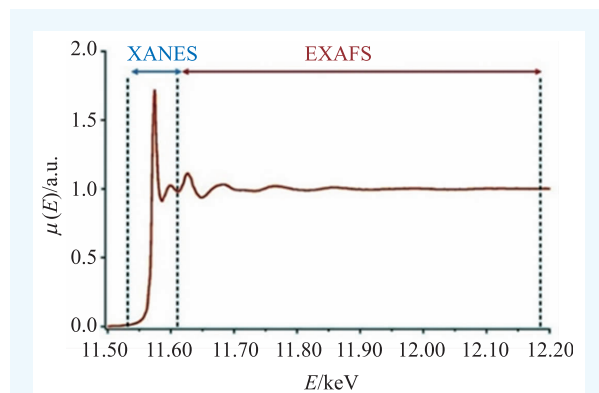


图2 X射线吸收光谱示意图, 又细分为X射线吸收近边结构和扩展X射线吸收精细结构

学。下面简要讨论几个飞秒XAS的应用。

由于可探测位点的电子结构以及周围原子构型, 飞秒XANES适合研究化学和生物样品以及它们的溶液。比如, 与飞秒可见光谱相结合, 研究人员利用飞秒偏振XANES研究了维生素B12(氰钴胺)水溶液中光激发态结构的变化过程。飞秒XAS在研究过渡金属配合物(Transition Metal Complex)激发态的电子和结构特性方面发挥了非常重要的作用。作为光敏剂的过渡金属配合物中的电荷转移态(Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT)在光催化或光伏过程中具有非常显著的影响。最近, Harlang等人使用长寿命的电子自旋三重态(3 MLCT)将铁络合物用作与二氧化钛(TiO_2)相连的光敏剂。他们利用了TR-XAS, 电子顺磁共振, 瞬态太赫兹光谱和量子化学计算, 并且研究了通过注入 3 MLCT状态的铁配合物在 TiO_2 的导带中产生量子产率为92%的光电子。研究人员利用飞秒XAS技术探测了Ni配合物的结构和电子学的动态过程, 其实验的时间分辨率达到了100 fs。

由于SASE XFEL光源的特性, X射线脉冲的能量分布宽度约为0.5%, 每一个脉冲的强度分布都不一样, 为了解决同时检测整个频谱分布, Katayama和Obara等人^[8]提出了一种新的双光束色散XAS方案, 利用透射光栅将入射光分为两束, 分别经椭圆镜聚焦后再散焦, 一束经样品, 另一束作为参考光源, 两者由平晶分光至面探测器成像来解析脉冲能谱分布。Feng和Zhu等人^[9]则利用透射式布拉格弯晶, 以背散射的几何构

型，将部分入射X射线脉冲衍射至面探测器，来解析入射光的能谱分布，而透射的X射线脉冲经样品后，再由另一个单脉冲X射线光谱仪来解析透射光的能谱分布，两者的强度相差即为单脉冲XAS光谱。

未来，通过结合XAS和XFEL技术，科学家可以研究更多复杂系统和未知材料的动力学过程。

4 飞秒X射线发射光谱(XES)

X射线吸收光谱探测的是芯能级(core level)电子与未占据轨道的信息，而X射线发射光谱(XES)则反映了芯能级电子空穴与占据轨道的信息。XES是一个光进/光出(photon-in/photon-out)^[10]的过程，是一个与XAS互补的过程。根据入射光子的能量，XES可以进一步分为两类：如果入射X射线光子的能量足够大，可以激发一个芯能级电子电离，那么就会产生非共振的X射线发射光谱(Non-resonant XES)；如果入射X射线光子的能量与未占据的激发态共振，那么共振X射线发射光谱(Resonant XES, RXES)就会产生。在这两种情况下，激发态电子的弛豫都会随着X射线光子的发射而发生。当入射光子能量的一部分被转移到系统中，使得光进—光出过程中的光子输入和

光子输出能量彼此不同时，就会发生RIXS过程。我们将在下一节单独讨论飞秒RIXS，它可以提供大量关于电子和结构性质^[11]，包括电子自旋与轨道耦合、电荷和轨道自由度以及许多样品的光激发和动态演化的信息。

当原子内层电子吸收X射线跃迁至连续态而电离，留下的电子空穴可以通过三种过程衰减：第一种是X射线荧光，在这种情况下，高能级电子向下填充原子内核空穴的过程中光子被发射出来；第二种情况是俄歇(Auger)效应，高能级电子填充内核空穴并使得处于其他能级上的电子发射，在该过程中，不会有光子产生；第三种是非辐射式衰减。对使用硬X射线来探测的过渡金属体系中，主要发生的过程是X射线荧光。

在实验上探测XES信号，主要是使用弯晶分析器的高能量分辨光谱仪。依照其分析器的采谱模式，可分为波长扫描型(罗兰圆几何构型)与能量色散型(von Hamos几何构型)两种。其中，可以一次性测量整个发射光谱的能量色散型光谱仪更适合用于动力学研究。

皮秒时间分辨的X射线发射光谱(XES)最初由Vankó等人用来研究多联吡啶铁配合物的光诱导自旋状态变化^[12]。随后，Haldrup等人利用高重复频率飞秒激光(3.26 MHz)和硬X射线XES方法在10—100 ps的时间范围内用K α 和K β 发射线重复

该实验。随着高重复频率激光和X射线光源的应用，XES的灵敏度显著提高，得以检测3d轨道中的不成对电子。最终，张文凯等人利用基于XFEL的飞秒XES完整地跟踪了多联吡啶铁配合物电子激发态的超快弛豫动力学过程^[13]，首次发现电荷转移激发态在200 fs内从低自旋态经过配位场三重态中间态最

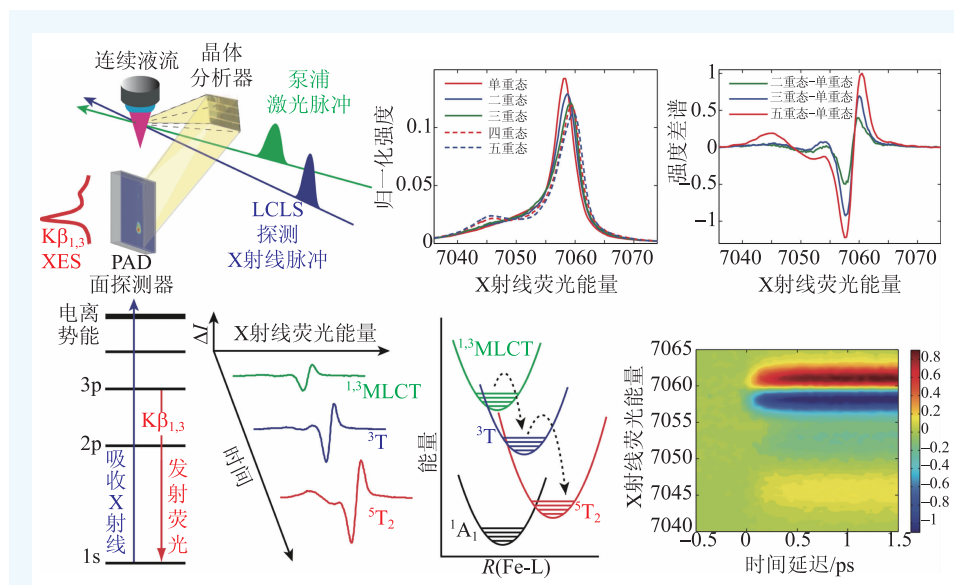


图3 利用飞秒X射线发射谱研究联吡啶铁配合物电子激发态的超快弛豫动力学过程

后弛豫到高自旋的配位场五重态(图3)。这是配位场三重态中间态存在的第一个直接的实验证据。基于这个动力学机理,作者推测调整配位场三重态中间态和电荷转移激发态的相对能量关系就有可能改变电荷转移激发态的弛豫动力学,并进一步系统地研究了一系列混合配体铁配合物的激发态弛豫过程。

细胞色素c(cytochrome c)通过调节血红素铁与甲硫氨酸之间的结合,在电子传输和细胞凋亡中起着关键作用。2017年, Mara 等人^[14]在LCLS利用飞秒X射线脉冲,通过对亚铁细胞色素c中Fe—S键的光谱探测, Fe K-edge XAS和K β XES,观测Fe—S键的光解过程,实验确定该铁硫键的焓值比没有蛋白质限制下铁硫键的焓值态高约4 kcal/mol,成功证明了生物系统如何利用化学键的熵状态来调节其化学功能。简言之,未来XFEL光源的进步将允许XES技术应用于许多其他新方向和未经研究的光物理、光化学和光生物学领域的样品。

5 飞秒共振非弹性X射线散射(RIXS)

共振非弹性X射线散射光谱(RIXS)主要用来探测传输到目标材料的光子的动量、能量和偏振等的变化。这种技术结合了XAS和XES,是一种光进—光出(photon-in/photon-out)过程(图4),因此RIXS可以探测占据和未占据轨道的电子状态。在RIXS中,入射光子的能量和其中一个电子跃迁的能量以相同的能量共振,非弹性散射截面由于共振得到极大增加。RIXS原理如图4所示,入射光能量 E_1 与出射光能量 E_2 的大小

不一,存在能量差的原因就是能量在入射到样品后在中间态发生了非弹性散射的过程,导致部分能量被系统所吸收。RIXS可以用来探测样品的原子轨道、电荷、电子自旋与轨道耦合和磁自由度等信息。

最近,由于X射线的产生技术不断更新,超快RIXS成为了探测各相样品的基本激发过程的有效手段。无论是气态、液态还是固态的分子和化合物,都可以利用RIXS进行测量。这也令RIXS技术的应用范围变得越来越广,可以在化学、生物、物理等不同学科中发挥重要的作用。

Wernet 等人在XFEL的帮助下,利用飞秒

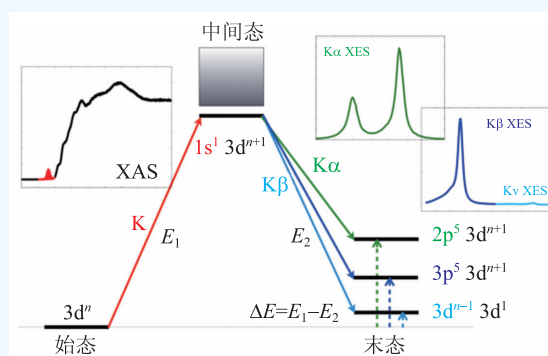


图4 共振非弹性X射线散射的光进/光出过程的能级示意图。系统从始态吸收一光子(能量 E_1)至中间态,再发射出一光子(能量 E_2)后,弛豫至末态

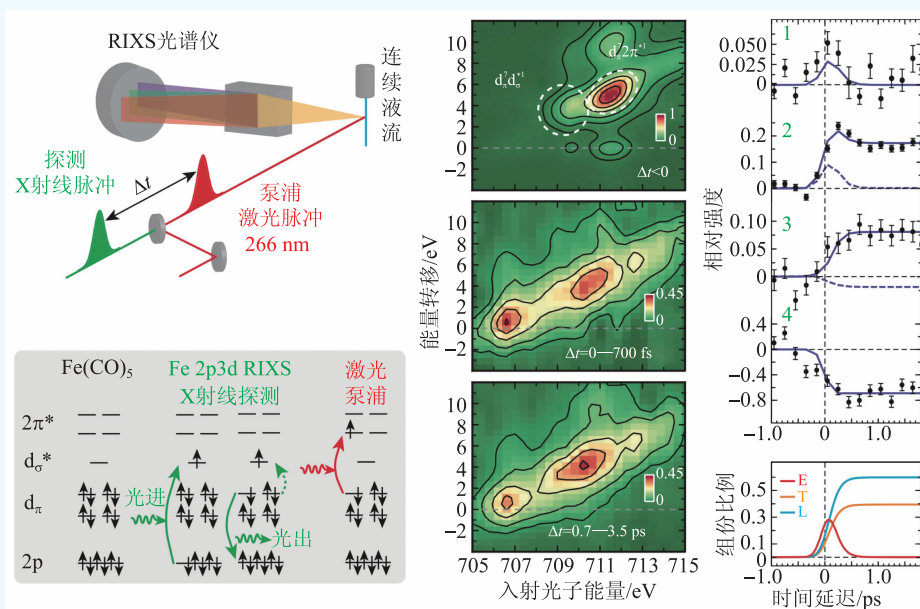


图5 利用飞秒共振非弹性X射线散射谱研究过渡金属配合物的结构动力学

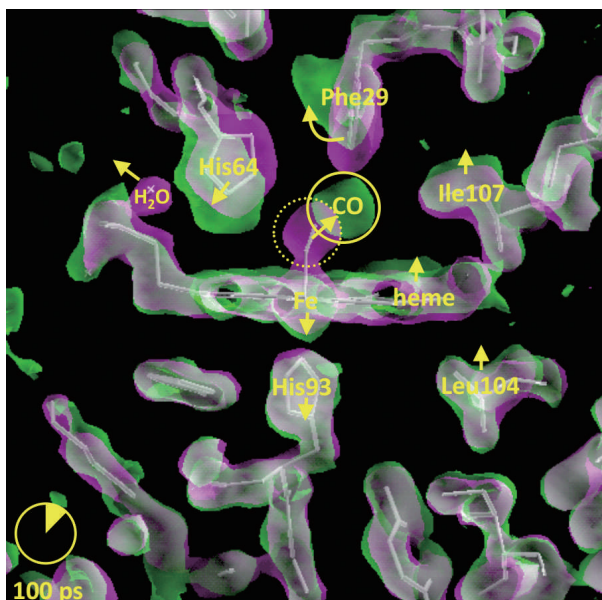


图6 衍射点经过傅里叶变换后得到的电子密度谱

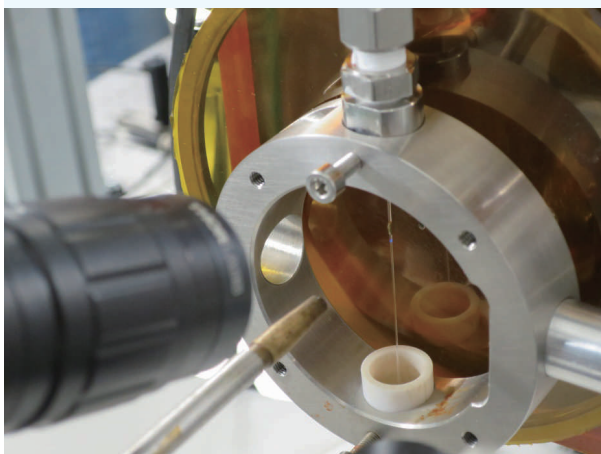


图7 直径300 μm的液柱

RIXS技术探测了 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的价电子结构在乙醇溶液中的变化^[15],跟踪了其中复杂的激发态动力学过程(图5)。他们的工作显示了超快RIXS技术在研究过渡金属配合物的结构动力学方面的巨大潜力。过渡金属配合物非常适合用于研究基本的化学反应过程以及太阳能电池能量转化过程。对金属离子与配体间电荷转移以及电子激发等过程进行调控,可以使过渡金属配合物的自旋态和电子状态发生相应的动态变化,从而达到优化TMC的效果。

Norell等人利用基于XFEL的飞秒软X射线

RIXS研究了光激发态 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的LMCT的弛豫动力学过程^[16]。

我国筹建过程中的高重复频率硬X射线自由电子激光器的建成将使得飞秒硬X射线RIXS实验变得可行,所以超快RIXS的应用前景非常巨大。

随着XFEL的进步,未来的飞秒RIXS将能够更详细地研究金属配合物的电子自旋反转(spín cross-over)现象和电子及结构动力学性质。

6 飞秒X射线衍射(XRD)

由于许多材料可以形成晶体,如盐、金属、矿物、半导体等,X射线衍射是众多科学领域的研究基础。在最初的几十年里,这种方法决定了原子的大小、化学键的长度和类型,以及各种材料中原子尺度的差异,尤其是矿物和合金。该方法还揭示了许多生物分子的结构和功能,包括维生素、药物、蛋白质和DNA等。在单晶体X射线衍射测量中,晶体被安装在测角仪上。测角仪用于将晶体放置在选定的方向上。晶体被一束精细聚焦的单色光束所照亮,产生了有规律间隔点的衍射图案。利用傅里叶变换的数学方法,将二维图像转化为晶体内电子密度的三维模型,并与样本中已知的化学数据相结合就可以得出晶体的三维结构(图6)。如果晶体太小,或者晶体内部不够均匀,就会导致较低的图像分辨率(模糊)甚至是错误。如果不能获得足够大的单晶体,就需要应用其他的X射线方法获得更多的详细信息。这些方法包括纤维衍射、粉末衍射和小角度X射线散射(SAXS)。

由于同步加速器的不断发展,皮秒XRD技术已经可以为分析各种动态过程中分子的结构信息提供强有力的支持,同时也可以探测体积更小的晶体结构。F. Schotte等在三代同步辐射光源利用100 ps X光脉冲在蛋白质晶体(myoglobin)中观察到CO分子由于激光激发从heme基团中Fe原子上脱落和在晶体当中的传输过程,以及整个蛋白质晶体相应的结构变化^[17]。图6是在100 ps的电子

密度谱。Trigo 等人^[18]利用超快 XRD 技术，第一次在皮秒尺度下，得到了光致激发半导体（如 InSb, GaAs）中非平衡状态下声子的结构图像。之后，利用飞秒 XRD 技术，Henighan 等人^[18]在双脉冲激发的条件下，成功将相同半导体中声子的相干态和压缩态进行了区分。飞秒 XRD 在过渡金属氧化物领域也发挥了巨大的作用。最近，Driel 等人利用飞秒 XRD 研究了光激发态下分子体系 $[\text{Ir}_2(\text{dimen})_4]^{2+}$ 的溶剂化和结构动力学。研究发现，其光激发溶剂化动力学测量与其他传统飞秒光谱技术有机染料的光激发测量有显著不同。飞秒 XRD 提供了测量溶质—溶剂对分布函数 (solute-solvent pair distribution function) 的直接方法，可清楚地表征催化活性铱周围环境中的溶剂化和分子动力学。

未来，随着 X 射线辐射源如同步加速器或 XFEL 的不断发展，飞秒 XRD 将能够以前所未有的解决方案揭示化学、物理、生物和材料科学领域中的未知现象。

7 X射线漫散射(XDS)

X 射线漫散射(也称为 X 射线非弹性散射)是研究非晶(无长程有序)系统结构的一个有效的方法，特别是杂质原子、结构缺陷、有序固溶体等。由于许多生物和化学反应都发生在溶液当中，目前大多数时间分辨 X 射线非弹性散射的研

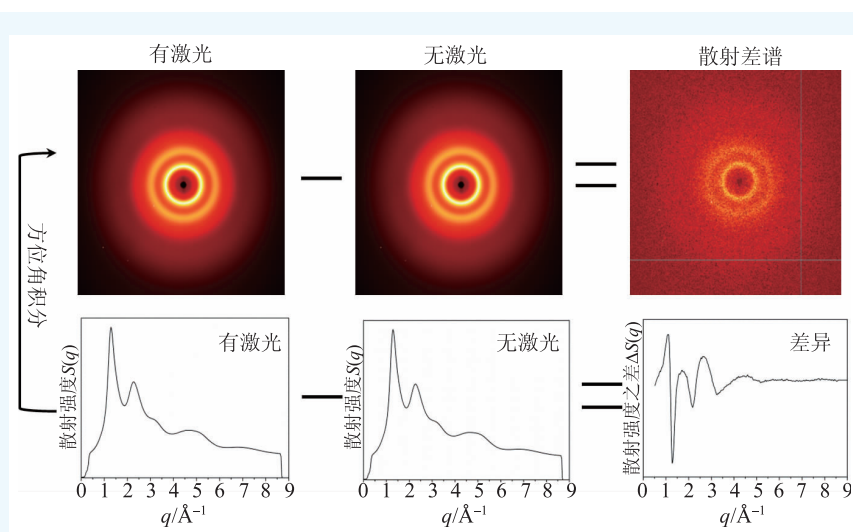


图8 二维X射线散射图像(上)和一维散射强度(下)

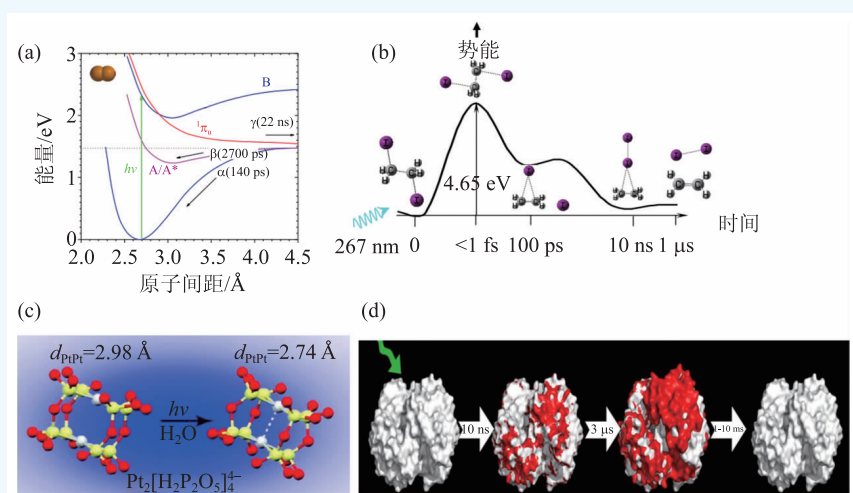


图9 时间分辨X光散射对溶液中的光化学反应研究

究对象是溶液中的超快动力学过程：来准确确定反应中间体的结构，追踪反应过程，探测溶质和溶剂间的相互作用，并且探测不同溶剂对化学反应方向的影响。实验中通常利用循环泵和喷嘴产生稳定的液面或液柱(图7)，激光和X光聚焦到液面，并且在液面实现空间和时间重叠。由于溶液分子不停运动，没有像晶体一样具有长程有序的结构，溶液X射线非弹性散射得到的是散射环(图8)。对散射环方位角积分就得到样品的散射强度(图8)。为了突出激光激发产生的激发态的信号，实验通常交替采集没有激光和有激光激发的散射谱，然后两者归一化后相减得到散射差谱(图8)。

泵浦探测激光光谱, 包括瞬态吸收和荧光光谱以及时间分辨红外和拉曼光谱, 是研究溶液中光致反应动力学的常用手段^[19]。受益于近代激光技术的发展, 激光光谱的时间分辨率可达飞秒。但由于激光波长在几百个纳米, 只能与原子的外层

电子相互作用, 激光光谱所测量的是外层价电子的能量变化, 很难直接得到所研究对象的结构信息。时间分辨X光散射可以在原子尺度上获取研究对象的结构信息, 在过去的十几年里基于三代同步辐射光源的时间分辨X光散射技术获得了较大的进展。时间分辨X光散射的研究对象包括简单双原子分子在激发态势能面上的弛豫和重组(图9(a)^[20]), 多原子分子在光解离势能面上的动力学过程(图9(b)^[20]), 多原子分子激发态结构的准确测量(图9(c)^[21]), 以及生物大分子在水溶液中的光致反应动力学(图9(d))^[22]。

限于100 ps的时间分辨率, 基于同步辐射的X光散射无法观察到最初的光化学反应, 例如发生在飞秒时间尺度的化学键的断裂和形成。XFEL技术的发展和大量飞秒X光脉冲的产生使得对早期光化学反应的研究得以实现。Adachi和Ihee等人用飞秒X光散射成功观察到Au—Au金属键在水溶液中的形成过程^[23], Canton等人利用飞秒X射线发射谱和X光散射观察到由于分子内部电荷转移引起的非平衡态的动力学过程^[24], Biasin等利用飞秒X光散射在水溶液中观察到 $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ 离子中Co—N化学键的相干振荡^[25]。

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (图10(a))作为催化剂被广泛应用于光催化反应, 并且在光合成反应中作为最基本的结构单元, 因此它的光化学反应被作为过渡金属羟基化合物的原型而得到广泛的研究^[26]。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 有两个吸收峰(图10(b)), 390 nm的吸收对应于电子在金属键之间的转移($4d\sigma \rightarrow 4d\sigma^*$)会导致Ru—Ru金属键的断裂, 而238 nm的吸收对应于电子在金属与羟基之间的转移(MLCT)会导致羟基的脱离。这种选择性化学键断裂的特征对于人为控制光催化或光合成反应的方向具有重要意义。

孔庆宇等人早期用同步辐射光源100 ps X光散射研究 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 在溶液中的光解离反应, 首次观察到一个

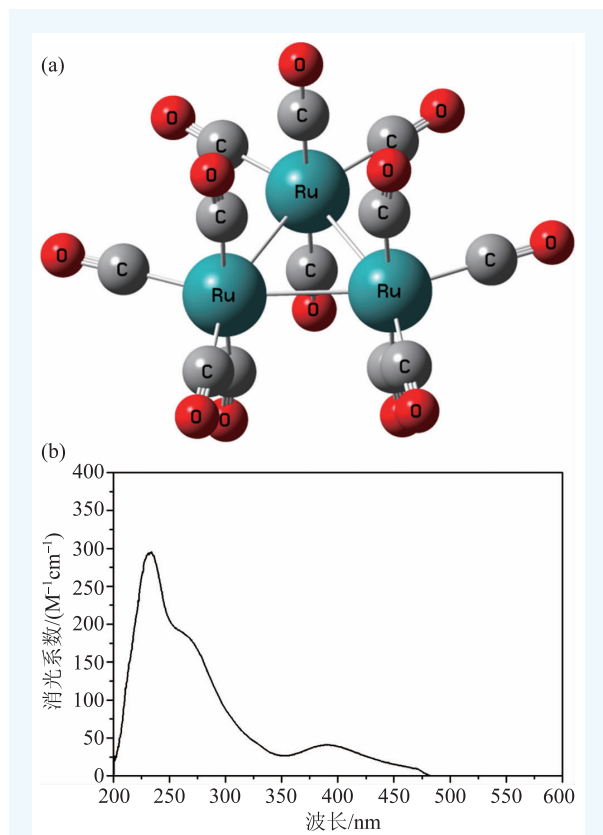


图10 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 结构(a)和UV/vis吸收谱(b)

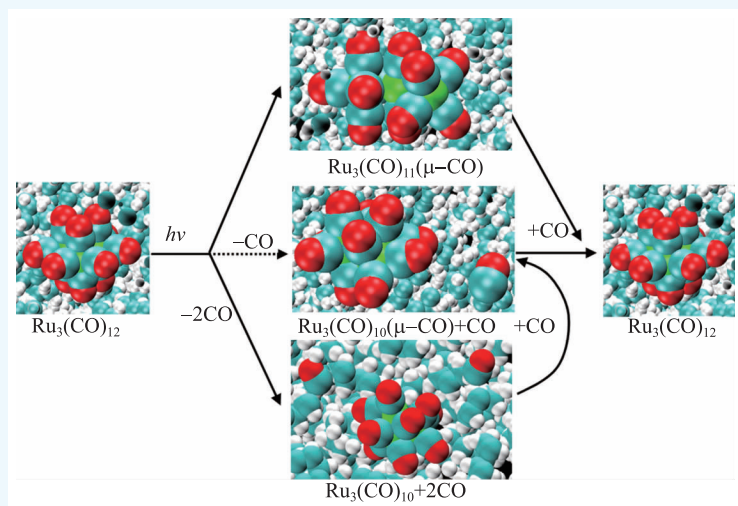


图11 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 在溶液中的光解离反应

新的中间体并追踪了其反应动力学过程(图 11)^[27]。但是由于化学键的断裂和形成通常发生在飞秒时间尺度, 100 ps 时间分辨率无法观察到 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 中选择性化学键的断裂, 也无法确定新中间体的形成过程, 而自由电子激光的飞秒 X 光脉冲使得直接观察 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 光化学反应中化学键的断裂成为可能。

他们在 LCLS 利用飞秒 X 光散射观察到 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 中 Ru—Ru 金属键的断裂, 测量 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 环己烷溶液从 100 fs 到 50 ps X 光散射强度。飞秒 X 光散射(图 12)使我们清楚看到 400 nm 激光激发选择性地打断 Ru—Ru 金属键, 并且对 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的光化学反应得到更完整的认识^[28]。

8 飞秒 X 射线技术的挑战和展望

通过上文的介绍可以发现, 相比于简单的 X 射线光谱, 飞秒 X 射线光谱主要的优势是, 其可以探测时间尺度更短、发生过程更快的反应或者过程。而为了实现这个目标, 人们一般会利用飞秒光谱中最基本的泵浦探测技术。结合了超快光谱技术和 X 射线自由电子激光的飞秒 X 射线光谱技术具有非常高的应用价值。它不但可以探测物质本身的结构, 同时能够很好地揭示光致激发产生的结构动力学变化信息。

在当今对结构和功能的科学研究中, 科学家们面临着三个重要的挑战, 即更快、更小、更复杂。更快指的是探测技术能够测量更短时间内的动力学过程; 更小和更复杂则指的是能够探测足够小、结构足够复杂的材料。这三个挑战十分重要, 因为纳米技术将会在分子大小的尺度上操纵和测量样品, 而效率更好的新型材料需要从复杂材料中获得。这些材料和样品的动态行为研究需要飞秒尺度的脉冲。X 射线的应用是实现这些目标的首要因素。由于 X 射线光源技术的不断发展, 例如同步辐射光源和 X 射线自由电子激光装置的不断革新(比如超导加速器技术), X 射线光源的平均亮度和峰值亮度的提高将很快显现出来, 使我们能够更加容易得到超快、能量超高的

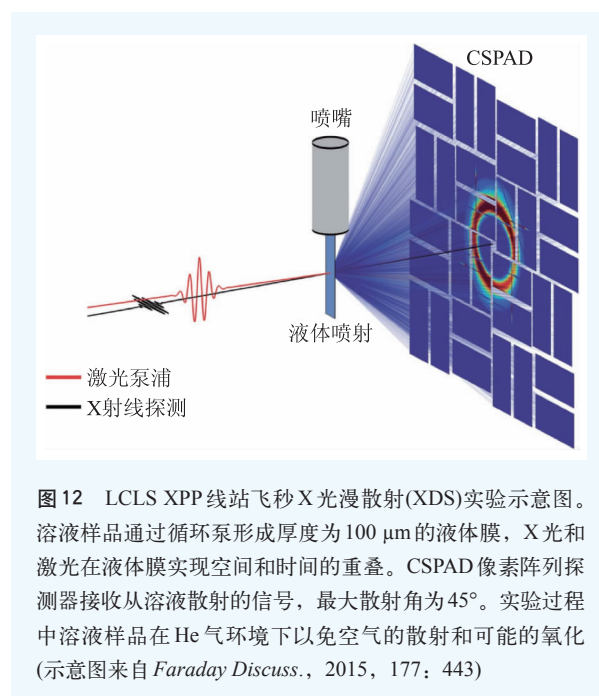


图 12 LCLS XPP 线站飞秒 X 光漫散射(XDS)实验示意图。溶液样品通过循环泵形成厚度为 100 μm 的液体膜, X 光和激光在液体膜实现空间和时间的重叠。CSPAD 像素阵列探测器接收从溶液散射的信号, 最大散射角为 45°。实验过程中溶液样品在 He 气环境下以免空气的散射和可能的氧化(示意图来自 *Faraday Discuss.*, 2015, 177: 443)

X 射线脉冲。

自低重复频率 XFEL 装置(如 LCLS 和 SACLA)运行以来, 已为各个领域例如化学、生物学、物理学、材料学等学科的科学家创造了很多探究物质世界的新机会, 而使用新型电子源、超导直线加速器(SCRF LINAC)和新型波荡器技术的新一代 XFEL 装置, 可运行于高重复频率, 进一步将 X 射线空间相干光子通量和时间相干光子通量提高 3 至 4 个数量级^[29]。国际上的高重复频率 XFEL 装置中, 目前欧洲 X 射线自由电子激光装置(EXFEL)的运行是突发模式(Burst mode), 对升级为连续模式已有初步的讨论。兴建中的美国 LCLS-II(重复频率 1 MHz), 也加快其升级计划, 计划将装置电子能量由 4 GeV 提高至 8 GeV 从而将其最高光子能量从 5 keV 延展至 13 keV。我国今年初破土动工的 SHINE 装置, 重复频率可达 1 MHz, 光子能量将涵盖 0.3—25 keV 波段, 这将大大提高探测效率, 可观测到罕见事件, 并得以实现先进谱学方法: 譬如利用多维度 X 射线光谱能够跟踪电荷和能量在原子间的传输过程, 以及双色 X 射线受激拉曼光谱可以研究原子选择的电荷转移过程, 还有双色 X 射线相关光谱可以研究不同原子的内层电子之间的关

联, 这些技术的实现需要依赖高重复频率自由电子激光的建造。

未来, 我们预期随着X射线自由电子激光用户装置持续的推进与实现, 将促进飞秒X射线技

术的革新, 引领重大科学发现并带动先进技术的发展, 从而使人类对物质世界的认识登上一个崭新的台阶。

参考文献

- [1] Srinivasan R, Lobastov R A, Ruan C Y *et al.* *Helv. Chim. Acta*, 2006, 86: 1763; Zhu P, Zhu Y, Hidaka Y *et al.* *New J. Phys.*, 2015, 17:063004
- [2] Bostedt C, Boutet S, Fritz D M *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2016, 88: 15007
- [3] Gahl C, Azima A, Beye M *et al.* *Nat. Photonics*, 2008, 2: 165
- [4] Saes M, Bressler C, Abela R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 047403; Gawelda W, Pham V T, Benfatto M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98:057401; Pham V T, Gawelda W, Zaushitsyn Y *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129:1530
- [5] Khalil M, Marcus M A, Smeigh A L *et al.* *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 38; Huse N, Khalil M, Kim T K *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.*, 2009, 148: 012043; Zhang X, Smolentsev G. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2: 628
- [6] Bionta M R, Lemke H T, Cryan J P *et al.* *Optics Express*, 2011, 19: 21855
- [7] Hartmann N, Helml W, Galler A *et al.* *Nat. Photonics*, 2014, 8: 706
- [8] Katayama T, Inubushi Y, Obara Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103: 131105; Obara Y, Katayama T, Ogi Y *et al.* *Optics Exp.*, 2014, 22: 1105
- [9] Feng Y, Zhu D, Feldkamp J M *et al.* *Proc. SPIE*, 2012, 8504: 85040S; Zhu D, Marco C, Feldkamp J M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101: 034103
- [10] Glatzel P, Weng T C, Kvashinina K *et al.* *J. Electron. Spectrosc.*, 2013, 188: 17
- [11] Glatzel P, Bergmann U. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249: 65
- [12] Vankó G, Glatzel P, Pham V T *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49: 5910
- [13] Zhang W, Alonso-Mori R, Bergmann U *et al.* *Nature*, 2014, 509: 345
- [14] Mara M W, Hadt R G, Reinhard M E *et al.* *Science*, 2017, 356: 1276
- [15] Wernet P, Kunnus K, Josefsson I *et al.* *Nature*, 2015, 520: 78
- [16] Norell J, Jay R M, Hantschmann M *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20: 7243
- [17] Schotte F, Lim M, Jackson T A *et al.* *Science*, 2003, 300: 1944
- [18] Trigo M, Chen J, Vishwanath V H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82: 235205; Henighan T, Trigo M, Chollet M *et al.* *Phys. Rev. B*, 2016, 94: 020302
- [19] Fleming G R. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1986, 37: 81; Zhang L, Wang L, Kao Y T *et al.* *PNAS*, 2007, 104: 18461; Nibbering E T J, Fiddler H, Pines E *et al.* *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, 56: 337; Kukura P, McCamant D W, Mathies R A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58: 461
- [20] Plech A, Wulff M, Bratos S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 125505; Ihee H, Lorenc M, Kim T K *et al.* *Science*, 2005, 309: 1223
- [21] Christensen M, Haldrup K, Bechgaard K *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(2): 502
- [22] Cammarata M, Levantino M, Schotte F *et al.* *Nat. Methods*, 2008, 5: 881
- [23] Kim K H, Kim J G, Nozawa S *et al.* *Nature*, 2015, 518: 385
- [24] Canton S E, Kjær K S, Vankó G *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6359
- [25] Biasin E, van Driel T B, Kjær K S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117: 013002
- [26] Bentsen J G, Wrighton M S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 4530; Johnson B F G, Lewis J, Twigg M V. *J. Organometallic Chem.*, 1974, 67: C75; Glascoe E A, Kling M F, Shanoski J E *et al.* *Organometallics*, 2006, 25: 775
- [27] Kong Q, Lee J H, Plech A *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 5550
- [28] Kong Q, Weng T C *et al.* submitted
- [29] LCLS-II High Energy (LCLS-II HE) response to the U.S. Department of Energy (DOE) Basic Energy Scientific Advisory Committee (BESAC) Request for Information (RFI)