

# 利用X射线对分子动态成像

(北京大学 王树峰 编译自 Martin Centurion. *Physics*, June 22, 2015)

如果想把光转化成化学能或者机械能，第一步就是要分子吸收光，于是分子的结构也会随之变化。人们一般很容易了解分子在吸收光之前和之后的形态，但是却很难抓住它们之间的过渡态，因此这一过程如何发生一直令人困惑，目前只能依靠理论模拟来解析动态结构变化。而这些过渡态的信息对于理解分子反应如何进行非常重要，并且也有助于开发新的工具对反应进行控制。来自于加州SLAC国家加速器实验室的Michael Minitti及其同事向这一领域迈出了重要一步。他们利用飞秒高能X射线脉冲来为这些过渡态成像，从而实现几百飞秒的化学反应过程的探测。

在飞秒化学领域，人们以飞秒脉冲激光作为光源，用光谱学的方法来研究分子反应。这种方法可以测量分子中的能量随时间的变化。如果能够将其用于直接确定单个分子在反应中的结构变化，这种方法就会变得更加有效。但是，目前存在的挑战是如何同时获得亚埃量级的空间分辨率，从而描绘出原子的位置，以及低于100 fs的时间分辨率以观察其动态过程。利用电子或X射线的衍射实验可以实现分子结构的测量。这些电子或光子从分子中不同原子处散射，在探测器上可以观测到彼此的干涉。通过分析这些干涉图样，人们可以获得原子的间距。以前，由于在相似波长下，电子的散射截面比X射线大很多，因此电子脉冲曾经被用于识别气态分子的过渡态结构。但

是，最近发展的具有极高亮度的硬X射线自由电子激光器已经从原理上让X射线衍射获得原子级分辨率成为可能。

Minitti及其同事用飞秒硬X射线脉冲在1,3-cyclohexadiene(CHD)分子上实现了时间分辨X射线衍射实验(见图)。实验用的X射线脉冲是由SLAC实验室的Linac相干光源产生。这种CHD分子具有一个环状结构，在约100 fs的时间内，环吸收一个紫外光子后展开。该研究小组运用“泵浦—探测”的方法对化学反应进行探测。首先用飞秒紫外脉冲(泵浦)触发反应，随后用与飞秒光同步的X射线脉冲加以探测。X射线脉冲在样品上发生散射并被探测器记录下来。作者通过改变这两束光的延时不断重复实验，从而获得不同反应时刻的衍射图样。

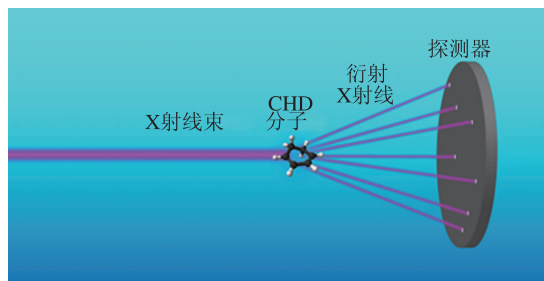
X射线自由电子激光脉冲具有约30 fs的脉冲宽度以及8.3 keV电子伏的光子能量，对应波长为1.5 Å。脉冲的波长很重要，这是因为能获得最大的空间分辨率与波长相仿。该实验中的波长仍然太长，无法直接从衍射图样中获得原子排布结构。但研究组运用了一种替代方案，他们利用已知的反应初始态，用数值模拟来计算吸收紫外光子后一系列可能的反应路径，从而确定反应的中间态。

Minitti 与同事

计算了所有这些路径对应的衍射图样，并与实验加以对比。利用一种叫做非线性最小二乘法优化的数学方法，他们发现只有很少的一些路径才能与实验结果相对应。随后，他们从最符合实验的模拟路径中推导出原子排布结构，利用这些结构就可以描绘出分子反应的动态过程，并确定发生反应时间在80 fs以内。这个反应时间与先前的光谱测量方法一致，但这一方法同时提供了中间态如何随时间演化的信息。

这些结果展示了一个呈现分子电影的新的努力方向。当时间分辨电子衍射实验拥有更好的空间分辨率和更好的时间分辨能力，我们就可以更好地去追踪原子在分子反应中的运动。飞秒硬X射线衍射技术的下一个挑战在于进一步提升空间分辨率，从而获得分子结构的更多细节，而这需要更高的能量(更短的波长)以及更高的光束强度。

更多内容详见：Minitti M P et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114: 255501。



Minitti 和同事利用飞秒硬X射线脉冲探测1,3-cyclohexadiene (CHD)分子的过渡态，这种分子的环状结构在吸收了一个紫外光子后会打开。X射线脉冲在分子上发生散射，散射图样被记录在探测器平面上