



大连相干光源运行现状及科学应用

杨家岳¹, 董文锐¹, 江凌¹, 袁开军¹, 王方军¹, 吴国荣¹, 乔德志¹, 张未卿^{1*}, 杨学明^{1,2*}

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023

2. 南方科技大学, 化学系/先进光源科学中心, 深圳 518055

*通讯作者, E-mail: weiqingzhang@dicp.ac.cn; xmyang@dicp.ac.cn

收稿日期: 2023-07-25; 接受日期: 2023-09-15; 网络版发表日期: 2023-11-09

国家自然科学基金(编号: 21127902)、国家自然科学基金基础科学中心项目(编号: 22288201)和中国科学院科研仪器研制项目(编号: GJJSTD20220001)资助

摘要 大连相干光源是一台基于常温直线加速器的自由电子激光装置, 是我国第一台高增益自由电子激光用户装置, 是世界上唯一工作在极紫外波段(50~150 nm)的自由电子激光用户装置. 自2017年实现首次出光以来, 大连相干光源一直保持稳定运行, 科学家利用大连相干光源开展科学研究并取得了一系列重要的科研成果. 本文首先介绍了大连相干光源的优异特性、运行及升级现状, 围绕团簇科学、大气科学、分子光化学、能源催化、生命科学、分子激发态超快动力学领域展示大连相干光源的科学应用情况, 主要内容包括基于大连相干光源发展的先进科学实验方法、取得的重要科研成果以及未来的发展方向.

关键词 自由电子激光, 团簇科学, 分子光化学, 生物分子高效解离, 能源催化, 分子激发态超快动力学

1 引言

先进光源在前沿科学研究中发挥着越来越重要的作用. 近年来, 自由电子激光技术的突破为科学家提供了探索未知世界、发现新科学规律、实现技术变革的重要工具. 自20世纪90年代科学家提出利用斯坦福直线加速器产生X射线激光起, 美国和欧洲的几个实验室先后开展了一系列原理验证及关键技术研究^[1], 目前国际上已投入运行的高增益自由电子激光装置有德国的FLASH、意大利的FERMI@Elettra、美国的LCLS、日本的SACLA和韩国的PAL-XFEL^[2]. 2006年3月, 德国的TTF升级为装置FLASH, 实现了13.1 nm 自放大自发辐射(SASE)出光, 两年后, FLASH又实

现6.5 nm SASE出光, 将高增益FEL推进到了软X射线波段; 2009年4月, 美国的LCLS实现了0.15 nm的SASE出光, 标志着FEL正式进入了硬X射线时代; 2011年6月, 日本的SACLA成功实现了0.06 nm SASE出光, 成为目前世界上波长最短的硬X射线激光; 其中, 结合超快激光(皮秒、飞秒)与高增益谐波放大模式(high gain harmonic generation, HGHG)的种子型自由电子激光相干光源, 在光源亮度、超短脉冲和接近傅里叶变换极限的线宽等方面具有极大的优势. 目前, 除了大连相干光源, 运行中的自由电子激光装置主要提供X射线激光, 实验站技术多以X射线应用为目标而发展. 基于X射线的实验技术主要分为两类: 散射和谱学. 散射(其中包括衍射)类的实验, 探测的是样品内电子密度

引用格式: Yang J, Dong W, Jiang L, Yuan K, Wang F, Wu G, Qiao D, Zhang W, Yang X. Scientific research at Dalian coherent light source. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2103-2116, doi: 10.1360/SSC-2023-0159

的分布, 可以获得样品内原子位置的信息; 谱学类的实验, 利用不同元素内壳层电子激发能量不同, 对其进行元素分辨的超快过程研究. 大连相干光源是我国首套基于HGFG模式的、超高亮度且具有超快时间特性的可调极紫外自由电子激光综合实验装置, 也是国际上唯一工作在极紫外的自由电子激光用户装置. 大连相干光源于2014年正式破土动工, 2017年成功实现自由电子激光高增益谐波放大模式出光, 2018年7月装置正式通过验收, 同年纳入中国科学院重大科技基础设施共享服务平台, 正式对外开放^[3]. 与电离探测、质谱和光谱等先进的实验方法紧密结合, 大连相干光源逐步发展成为世界上独特的基础物理化学实验研究平台.

2 大连相干光源运行现状

2.1 大连相干光源介绍

大连相干光源布局如图1所示, 装置总长度为150 m, 由电子直线加速器、自由电子激光辐射放大器、光束线及科学实验站组成. 电子直线加速器包括光阴极注入器、直线加速器两部分, 用于产生电荷量为500 pC的电子束团, 经过S波段微波加速器(L0~L6)以及磁压缩系统, 最终获得能量为300 MeV、峰值流强300 A、归一化发射度为1~2 mm mrad的高品质电子束. 加速段产生的电子束经过束流分配系统传输至两条不同的自由电子激光束线中, 经过种子光调制后, 在辐射段波荡器的作用下产生波长范围为50~150 nm的相干光. 最终, 辐射段产生的自由电子激光在光束线的作用下传输至对应的实验站. 装置的主要参数汇总于表1中.

自从2016年12月实现首次出光, 大连相干光源始终保持平稳运行, 技术指标始终保持在较高的水准,

表1 大连相干光源各项基本性能指标

Table 1 Main parameters of DCLS

主要参数	数值	单位
电荷量	500	pC
电子束能量	300	MeV
波长范围	50~150	nm
脉冲能量	100	μJ
脉冲宽度	~0.1/1	ps
最高重复频率	50	Hz
FEL线宽	接近傅里叶变换极限	-

持续为用户供光, 平均总运行机时为6600 h/a (历年运行机时统计见表2).

2.2 大连相干光源升级

在运行期间, 大连相干光源同时完成了多项重要的技术升级, 装置性能稳步提升. 采用楔形波荡器技术, 输出的自由电子激光脉冲能量最高可达1 mJ (@120 nm), 相关增益曲线如图2所示; 实现了自由电子激光波长大范围连续扫描技术, 为自由基光谱探测提供了必备的条件(图3)^[4]; 实现了双脉冲出光, 在不增加加速器微波系统重复频率的情况下双束团运行, 脉冲时间间隔从0~1 μs可调, 可以支撑双束线不降重频运行, 极大地增加了光源运行效率; 完成了偏转腔系统的研制, 实现了电子束纵向相空间的高分辨测量, 分辨率可达12 fs, 同时也为FEL激光纵向时间分布的测量提供了有效的手段. 在2021年, 大连相干光源完成了第二条自由电子激光束线的安装调试, 并相继实现了第二条波荡器束线的SASE和HGFG模式出光. 相较于第一条自由电子激光束线, 第二条自由电子激光束线采用了椭圆极化波荡器, 可以实现自由电子激光偏振的任意可调谐, 极大地拓展了极紫外自由电子激

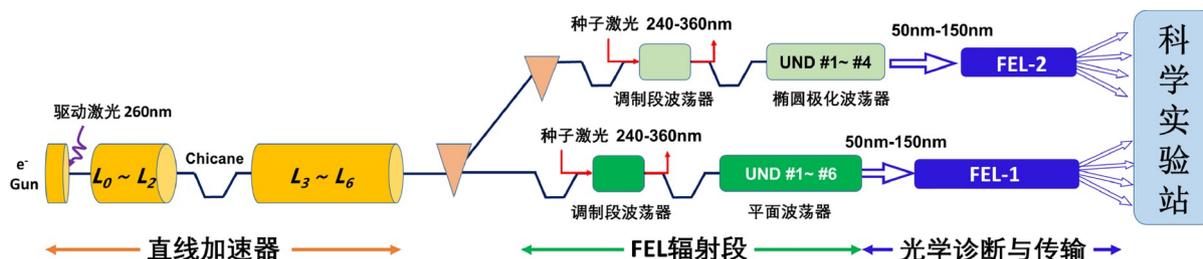


图1 大连相干光源装置布局示意图(网络版彩图)

Figure 1 Layout of Dalian coherent light source (DCLS) (color online).

表2 大连相干光源四年运行机时使用情况

Table 2 Operation time statistics of DCLS

年份	总机时(h)	用户机时(h)	用户机时占比(%)	机时利用率(%)	共享率(%)
2019	7061.5	5726.4	81	76	37
2020	6319.2	5601.8	88.6	97.3	61
2021	5795.4	3028.5	52.3	90	65
2022	7380.2	5897.6	79.9	92.9	63

光的性能, 满足了偏振相关基础科学研究的需要. 同时, 第二条自由电子激光束线在皮秒极紫外激光的基础上, 还可以提供百飞秒级的超短极紫外自由电子激光, 并配备了用户超快激光系统, 为众多科学领域中的超快过程研究提供了崭新的实验方法和技术手段.

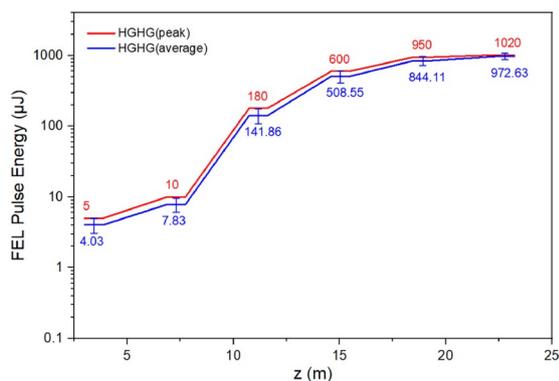


图2 采用楔形波荡器技术, FEL-1的能量增益曲线, 最高单脉冲能量可达1 mJ (@120 nm) (网络版彩图)

Figure 2 Gain curve of FEL-1 with tapered undulator. The highest single pulse energy can reach 1 mJ (@120 nm) (color online).

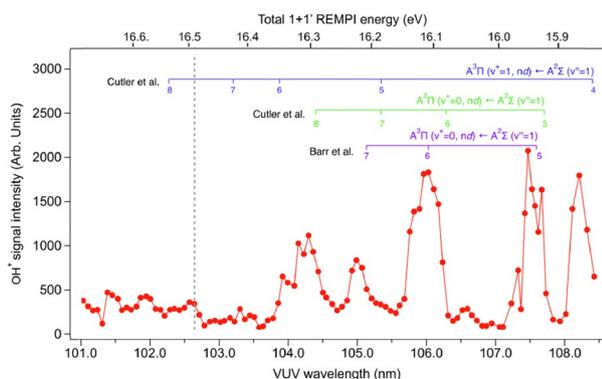


图3 OH自由基(1+1')REMPI谱. 自由电子激光波长实现大范围连续扫描^[4] (网络版彩图)

Figure 3 1+1' REMPI spectra of OH. The FEL wavelength is continuously tunable in a wide range, which is essential to get the spectra of radicals [4] (color online).

3 大连相干光源实验站以及科学应用成果

3.1 分子光化学研究

分子光化学是研究分子吸收光子发生碎片化或异构化的过程, 是研究化学反应机理的基础, 也是星际化学、大气化学、燃烧化学等的支撑学科. 分子光化学过程产生的高活性原子、分子或者自由基是星际和行星大气链式反应的“发动机”, 对星云和行星的演化有重要作用. 过去40年来, 分子光化学动力学研究取得了很大进展, 几乎所有小分子在紫外波段(200~400 nm)的光化学行为都有大量文献报道^[5]. 但是由于缺乏高亮度、可调谐的极紫外光源以及实验探测的困难, 分子光化学在极紫外波段(50~150 nm)鲜有研究. 尤其是宇宙早期存在的重要小分子, 如H₂O、CO₂、CH₄、CO、H₂等, 其电子吸收谱都位于极紫外波段, 这些分子在极紫外光驱动下的光化学反应是理解宇宙早期分子演化和生命起源的关键, 然而它们的光化学信息非常缺乏. 因此, 星际小分子极紫外光化学是目前分子光化学领域科学家角逐的重点方向. 过去几年来, 基于大连相干光源输出的高亮度、可调谐、无背景光干扰的极紫外激光, 结合高灵敏和高分辨的探测技术, 袁开军等^[6]研制了星际分子光化学实验站(图4a), 实现了星际小分子光化学产物全波段、全通道动力学的精准测量.

H₂O在星云、彗星和行星大气中被广泛观测到, 但是其在宇宙物质演化和生命起源过程所起的作用目前还知之甚少. 利用大连相干光源, 袁开军等^[7]研究了H₂O在115.2 nm附近的光化学(图4b), 通过测量高分辨的氢原子飞行时间谱得到H+OH产物量子态分布信息. 实验发现, 解离产物OH(X)主要分布在非常高的转动激发态上, 部分OH的转动能甚至超过了OH键的解离能, 称为“超级转子”. 这些超级转子具有独特的物理化学性质, 对自由基化学和物理领域的研究具有重要

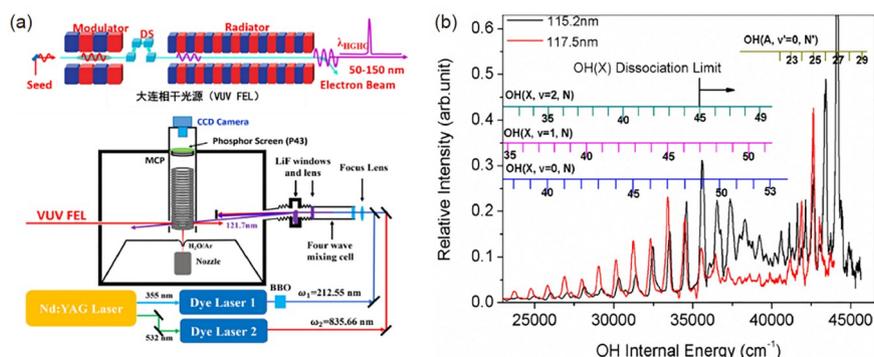


图 4 (a) 基于大连相关光源的分子光化学实验站示意图^[6]; (b) 水分子在115.2和117.5 nm光解的OH产物内能谱^[7] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The schematic diagram of the VUV FEL based molecular photochemistry station [6]; (b) the OH internal energy distribution from the H_2O photodissociation at 115.2 and 117.5 nm [7] (color online).

意义。同时,水光解产生的高转动激发OH是天文观测在金牛座星系发现的超热OH的唯一来源,对理解星际OH谱线以及探寻星际水的分布有很大帮助。 H_2O 光解的三体解离通道($\text{O}+\text{H}+\text{H}$)虽然早已被理论预测,但是长期以来缺乏精准的实验测量,导致这个通道在星际化学模型里被忽略。袁开军等^[8]利用大连光源对 H_2O 在90~110 nm波段进行了系统的光化学研究,发现波长短于107.5 nm时三体解离是主要的解离过程。通过分析早期太阳光谱强度、水分子吸收谱和波长相关的三体解离量子产率,得到水光解产氧的平均产率是21%。氧原子碰撞复合会产生氧气,因此水光解三体产氧可能是星云、彗星和地球早期大气中氧气的重要来源。该工作阐明了星际空间水和氧气的直接关联,突破了对当前大气模型的认识,对地外生命的探索有重要意义。 H_2O 光解的氢气产物通道($\text{O}+\text{H}_2$)过去几十年一直没有被实验观测到,其原因是可调极紫外光源和高灵敏探测手段缺乏。袁开军等^[9]利用大连光源和时间切片离子成像技术首次观测到 $\text{O}(^1\text{S})+\text{H}_2$ 产物通道。在光解波长100~112 nm范围,产物 H_2 集中分布在振动激发态 $v=2\sim 4$ 的能级上。此前天文观测发现星际空间存在大量的振动激发态 H_2 ,星际模型认为这些氢气主要来自于恒星附近的激波加热和荧光辐射。实验观测到水光解产生振动激发态 H_2 ,证明水的光化学是星际空间激发态氢气新的来源,需要加入到星际化学模型。

H_2S 是太阳星云最重要的分子之一,其光化学过程是天文观测SH自由基和S单质的重要来源。此前,星际观测到SH自由基丰度远小于星际硫化学模拟的预测值,这个差异被认为来自于 H_2S 分子的光化学。但是

由于可调极紫外光源的缺乏以及 H_2S 二次解离带来的背景信号干扰, H_2S 的极紫外光化学信息非常稀少。袁开军等^[10]利用大连光源结合里德堡氢原子飞行时间谱和离子成像技术,实现了 H_2S 分子强吸收带(120~155 nm)的光解离研究,测量出分子在不同电子激发态解离产生SH自由基的总量子产率为0.26,与W49恒星形成区观测的SH自由基丰度相符合,证实天文观测值是正确的。同时实验阐明星际硫化学模型存在较大偏差,需要进行修正。在上述实验基础上,利用高分辨实验技术在量子态分辨的水平上同时测量了 H_2S 分子光解离所有产物通道($\text{H}+\text{SH}$ 和 $\text{S}+\text{H}_2$)的图像^[11],提供了在单个电子激发态下分子转动激发和核自旋依赖的产物量子态分布,揭示了 H_2S 分子两种预解离机制。该工作提供了多原子分子光解离所有产物通道量子态分辨的完整图像,突破了当前光化学研究只能实现特定波长、特定产物通道测量的水平,对星际硫化学模拟具有非常重要的意义。

CO_2 是温室气体分子,也是地球早期大气和火星大气主要的气体成分。文献表明, CO_2 光解离是早期大气中氧气的主要来源之一。科研人员利用大连相干光源结合离子成像技术研究了 CO_2 分子在104~108 nm附近的光解动力学。产物 $\text{O}(^1\text{S})$ 的离子影像分析表明, CO 产物主要布居在高振动能态上,空间角分布阐明母体分子主要经历平行跃迁和快速的解离^[12]。 CO_2 在极紫外光照射下还存在直接解离产生氧气的通道, $\text{C}(^3\text{P})+\text{O}_2$ 。Lu等^[13]在101~107 nm光解 CO_2 确认了该产物通道的生成,并测量了该通道的量子产率约为0.05。利用大连相干光源袁开军团队进一步测量了 CO_2 光解生成氧气的

通道, 得到氧气的振动态分布和角分布. CO_2 分子光化学产生氧原子和氧气的过程对理解地球早期氧气的起源有重要作用, 对早期大气化学模型的构建提供了科学依据^[14].

基于大连相干光源的分子光化学实验站已广泛开展 H_2O ^[7-9,15-18]、 H_2S ^[10,11]、 CO_2 ^[12,14]、 C_2H_6 ^[19]、 OCS ^[20]、 CS_2 ^[21]等分子的光化学研究, 波长范围涵盖了绝大多数小分子的强吸收带, 能够进行高灵敏的极紫外单光子共振电离探测. 该实验装置为开展小分子光化学产物全波段、全通道的高分辨测量打开了大门, 对大气化学和星际化学等领域的基础科学研究具有重要意义.

3.2 大气科学研究

从单个分子到气溶胶是雾霾成核的关键步骤, 精确测量气溶胶新粒子的化学成分和成核机制对理解雾霾的形成和生长机理具有指导意义^[22,23]. 目前气溶胶新粒子的研究主要基于成核速率和前驱体的浓度关系来推断成核机理, 由于缺乏高灵敏的测量技术, 难以获得成核过程关键中间体和临界晶核团簇的化学组分及其随环境变化的动态信息. 气溶胶质谱方法通常采用266 nm激光、电子轰击或化学电离对雾霾粒子实现电离, 缺点是容易产生难以控制的碎片, 导致难以研究雾霾颗粒的原始组分. 最佳的实验方法是在尽量不破坏雾霾粒子的情况下, 精确测量粒子的尺寸、结构、化学成分等特性. 大连相干光源的波长范围(50~150 nm)涵盖了绝大多数中性气溶胶颗粒的第一电离势, 可实现单光子阈值电离, 减少碎片, 提高电离效率, 非常适合用于气溶胶颗粒的高灵敏度和高时间分辨的探测和研究.

为了比较极紫外自由电子激光(VUV-FEL)和桌面激光四波混频(FWM)的电离效率, 江凌等^[24]利用自主研制的气溶胶质谱实验装置, 测量了典型挥发性有机物(VOCs)-香草醛(vanillin)的质谱(图5). 结果表明, 在桌面激光四波混频电离测得的质谱中, 香草醛的分子离子峰较弱. 利用极紫外自由电子激光(118 nm)电离, 香草醛的分子离子峰的强度增加约6倍. 把极紫外自由电子激光的波长调至135 nm时(此时极紫外光子能量低于溶剂异丙醇的电离能122 nm), 异丙醇的分子离子峰及碎片峰均消失, 得到干净的香草醛分子离子峰. 实验结果体现了极紫外自由电子激光电离中性物种的高灵敏度和高选择性.

天然源VOCs约占大气总VOCs的90%, 其氧化过程是大气二次有机气溶胶的主要来源之一^[25]. 臭氧是大气的主要氧化物种, 在白天和夜晚都具有较高的浓度. 天然源VOCs和臭氧的反应一直是SOA研究的热点. 江凌等选取蒎烯(大气中含量最高的天然源萜类VOC)为研究体系, 利用基于大连相干光源的气溶胶质谱实验方法, 测得了蒎烯与臭氧反应产物的质谱(图6). 结果表明, 实验发现了 $m/z=114$ 这个新物质, 与量子化学理论计算相结合, 揭示了蒎烯VOC的臭氧化反应机制, 为理解高浓度蒎烯产生的重度雾霾提供了新思路.

三甲胺在大气中的含量非常高, 三甲胺的氮原子孤对电子可以与水、醇等溶剂分子形成较强的氢键, 对雾霾颗粒的形成和生长起着重要作用. 由于氢原子质量小, 对氢键的研究一直是业界难点. 江凌等^[26,27]

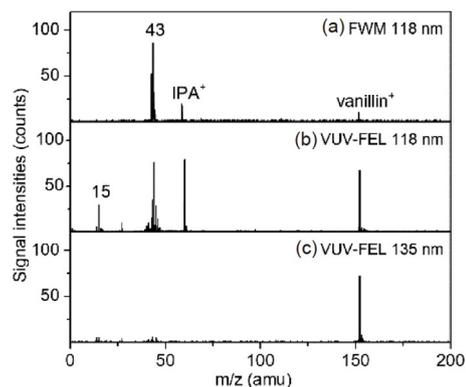


图5 香草醛电离质谱对比. (a) FWM (118 nm); (b, c) VUV-FEL (118 and 135 nm)

Figure 5 Comparison of mass spectra of vanillin ionized by the tabletop (a) FWM (118 nm) and (b, c) the VUV-FEL (118 and 135 nm).

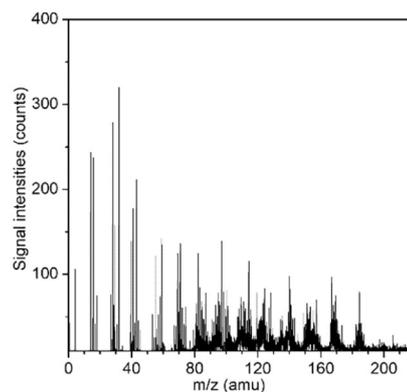


图6 蒎烯臭氧化反应产物的极紫外自由电子激光电离质谱

Figure 6 Photoionization mass spectrum of the compounds generated from the reactions of α -pinene ozonolysis by VUV-FEL.

测得了中性甲醇-三甲胺和水-三甲胺团簇的高分辨红外光谱。在甲醇-三甲胺红外光谱中,较宽的OH伸缩振动峰劈裂为2个;在水-三甲胺团簇红外光谱中,意外发现了6组氢键结合的OH伸缩振动峰,这说明后者的氢键波动比前者更剧烈。研究表明,在水-三甲胺团簇中,氢键结合的OH伸缩振动与水的多种运动模式(平动、摇摆和弯曲)发生了强烈的费米共振,从而产生了异常复杂的多组OH伸缩振动谱峰。在甲醇-三甲胺中,甲醇绕着氢键的旋转速度比水分子慢,这大幅降低了OH伸缩振动与甲醇的费米共振程度,从而简化了OH伸缩振动谱峰。这类研究揭示了多种分子振动耦合产生剧烈费米共振的氢键作用本质,对理解雾霾颗粒物等复杂分子体系的形成机制具有重要意义。

利用基于大连相干光源的气溶胶质谱实验方法,对气溶胶和雾霾颗粒实现单光子软电离,有助于直接观测新粒子生成过程中成核前驱体、临界晶核团簇、气溶胶颗粒的化学组成及其动态变化,探测气溶胶成核以及生长速率。深入研究大气化学过程中重要化学反应速率和光化学反应机理,探测雾霾如何从小分子一步步成长为团簇,揭示雾霾成因的深层次机制,可为雾霾的防控提供可靠的科学依据。

3.3 生命科学研究

脉冲紫外激光在生物分子的组成、结构分析及光化学修饰等领域应用广泛,具有光激发选择性强、速率快、效率高等特点。目前在生命科学研究中应用的紫外激光波长通常大于200 nm,虽然具有较小的对生物分子光损伤优势,但也存在光子能量较低的问题,限制了其在光解离结构分析和难激发分子光化学修饰等方面的应用。依托大连相干光源极紫外自由电子激光大科学装置,王方军等探索了200 nm内紫外激光在生物分子高效解离、序列和结构分析,以及对常规光惰性物质高效激发和生物分子光化学修饰中的应用。

极紫外激光被认为是进行蛋白质气相质谱解离最理想的光源,高能光子可在飞秒-皮秒尺度进行蛋白质骨架超快激发,在碎片离子中保留更丰富的蛋白质高级结构和非共价相互作用信息。王方军等在大连光源搭建了50~150 nm可调波长极紫外光解离-串联质谱装置,并兼容193 nm等准分子桌面激光器(*ultraviolet photodissociation-tandem mass spectrometry, UVPD-MS/MS*),实现了皮秒-纳秒脉冲激发,解离激发速率较

常规HCD提升7~10个数量级。指标和功能领先于SOLEIL、European XFEL等国际同步辐射和自由电子激光大科学设施中的光电离-解离质谱装置。该装置可对大分子量团簇、多肽和蛋白质等进行高效解离和组成及结构表征^[28],实现了复杂样品组学分析,已实现单次液质联用UVPD分析鉴定8749个不同序列多肽分子^[29]。

除常规质谱碰撞诱导解离(HCD/CID)产生的b-、y-碎片外,UVPD还可产生a-、c-、x-、z-等更多类型碎片离子,可提供更为丰富的组成和结构信息。UVPD对具有更大吸光截面积(CCS)的大分子量蛋白质具有更大优势。由于高能紫外激光单脉冲激发速率(皮秒-纳秒)快于蛋白质构象变化(微秒-毫秒),位点光解离碎片产率与其原位非共价作用和微观结构密切相关。通过超快脉冲的解离激光可获取蛋白质瞬态结构和相互作用信息。通过蛋白质电荷分布和位点光解离碎片产率分析,可探测到肌红蛋白非变性电喷雾离子化(*native electrospray ionization, nESI*)过程中氨基酸侧链电荷发生分子内溶剂化的具体位点以及对蛋白质瞬态结构影响的分子机制^[30]。在单脉冲超快UVPD过程中,蛋白质分子内溶剂化的氢键质子可保留于骨架羰基位点,并表现为a-、x-系列碎片离子的价态分布。王方军、田瑞军等^[31]采用光亲和质谱法发现,免疫共受体CD28磷酸化胞质端与激酶PKC θ 的C2结构域特异性结合,进一步利用UVPD-MS/MS对C2结合前后进行了全序列覆盖位点光解离效率的差异分析,揭示了光解离效率显著下降的三个关键结合区域和核心识别位点K49、H63、R68。

高能光子可以实现常规光惰性物质的高效激发,为拓展生物分子光化学修饰反应路径提供了更多的可能。王方军等^[32,33]发现了一种氯离子(Cl⁻)介导的无需过氧化物的蛋白质原位光化学氧化路径,并建立了毛细管流通池光化学氧化装置,通过单脉冲(193 nm)紫外激光(10 ns)照射生物兼容磷酸盐缓冲液(PBS)实现了蛋白质8种以上主要氨基酸的原位氧化标记(*peroxide-free photochemical oxidation of proteins, PPOP*)和溶剂可及性分析。PPOP位点氧化效率与所处微观结构和溶剂可及性密切相关,能够探测人血清蛋白(HSA)上小分子药物华法林的结合界面,是一种研究蛋白质动态结构及蛋白-药物作用机制的原创结构质谱技术^[32]。

溴化和碘化是蛋白质结构-功能探测和调控的重要策略,通常需要苛刻的反应条件或通过蛋白质工程

引入非天然卤化氨基酸. 王方军等^[33]利用193 nm激光激发生物兼容水溶液中的Br⁻和I⁻离子, 直接实现了蛋白质选择性溴化和碘化, 避免了使用氧化剂、催化剂或者有机溶剂. 溴化位点包括Trp、His、Tyr, 碘化位点包括His、Tyr, 卤代位点对蛋白结构具有高选择性. 由于标记在10 ns内完成, 蛋白质结构和活性得以保留, 可以有效降低对蛋白质的光损伤, 卤代位点及标记效率也实现了对HSA-药物识别界面的探测. 由于水溶液对193 nm光子吸收弱, 高单光子能量可高效激发水溶液中的常规光惰性物质Cl⁻、Br⁻和I⁻, 诱发自由基反应实现蛋白质原位氧化或卤化修饰.

基于大连相干光源的可调波长极紫外光解离-串联质谱装置已成功应用于蛋白质气相质谱解离, 获得了更丰富的蛋白质序列、高级结构和非共价相互作用信息, 实现了复杂样品组学分析. 高能脉冲激光与微流控反应装置的组合有效拓展了生物分子光化学修饰反应及应用范围, 为后续将100~180 nm的极紫外自由电子激光应用于生物分子光化学修饰奠定了研究基础.

3.4 能源催化研究

燃烧和催化过程研究是能源领域科学研究的重要研究课题, 在实际燃烧和催化过程中, 反应活性中间体对化学反应的发生起着至关重要的作用. 负载型贵金属催化剂广泛应用于各种多相催化反应中, 由于中毒、积碳和烧结等原因经常会导致金属纳米颗粒(NPs)失活, 其中NPs通过奥斯特瓦尔德的熟化过程发生聚集是其失活的重要原因之一^[34-36]. 分散贵金属NPs来逆转烧结过程的常用方法, 如氧化还原法^[37,38]、氯化法及氧氯化法^[39,40]、卤代烃热处理法^[41-45]等操作条件通常比较苛刻, 大多数贵金属缺乏通用而简单的分散方法, 由于奥斯特瓦尔德熟化效应的限制, 分散的程度普遍不够高. 自由基反应活性强、浓度低, 因此灵敏探测痕量自由基需要极紫外激光具有高单脉冲能量, 确认自由基物种需要测量其光电离效率曲线, 即需要激光波长可调. 结合大连相干光源极紫外波段波长可调及脉冲能量高的特点, 董文锐等研制了基于大连相干光源的反射式飞行时间质谱装置(图7).

利用CO/CH₃I热处理, 可实现活性炭高负载量(5 wt%)的Rh、Ir、Pt、Pd、Ru和Ag等贵金属纳米颗粒的单原子级分散. 结合大连相干光源及反射式飞行时间质

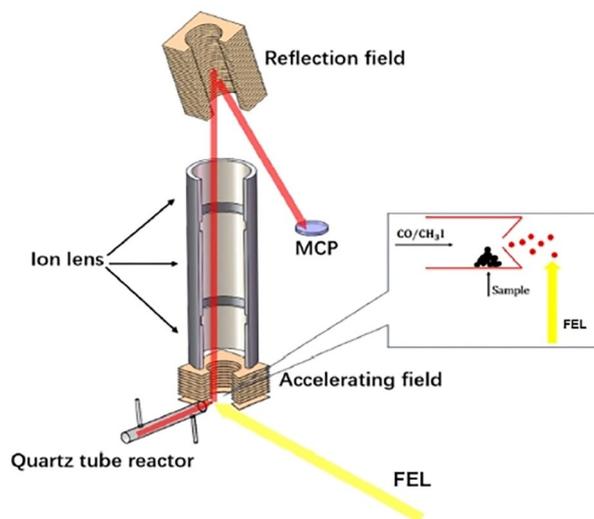


图7 反射式飞行时间质谱装置示意图(网络版彩图)

Figure 7 Schematics of reflection time-of-flight mass spectrometer at DCLS (color online).

谱技术, 通过探测催化剂作用下活性炭负载贵金属纳米颗粒单原子级分散过程中不同催化条件下碘自由基(I⁻)、甲基自由基(CH₃·)浓度的变化, 董文锐等^[46]深入研究了Rh纳米颗粒的分散过程和分散机理. 研究发现, 适当的温度、CO/CH₃I和含氧官能团对Rh纳米颗粒的完全单分散至关重要. 相同条件下, 单独的CO或CH₃I, 或较低的温度, 或失去表面氧官能团的活性炭载体都不能实现单原子级分散. 在合适的催化条件及CO/CH₃I作用下, CH₃I会在金属纳米颗粒表面均裂产生碘自由基(I⁻), I⁻和CO协同作用可促进Rh纳米颗粒表面金属原子间的Rh-Rh键断裂和Rh(CO)_xI_y(O-AC)的形成, 从而实现Rh纳米颗粒的逐渐减小和逐步分散, 载体表面的氧官能团为分散后的Rh单核络合物提供锚定位点(图8).

金属羰基化合物在费托反应和醇合成等能源催化过程中起着重要作用^[47,48]. 激光溅射是制备金属羰基化合物最有效的方法之一, 周鸣飞等用该方法得到的产物通常是同质金属羰基化合物M(CO)_n. 离子型金属羰基化合物比较容易制备和质量选择, 研究最为广泛. 然而中性金属羰基化合物由于缺乏电荷难以探测和质量选择, 因此实验研究非常困难. 为实现对中性金属羰基化合物的精准探测和结构解析, 江凌等^[49]研制了高通量的激光溅射团簇源, 建立了基于大连相干光源的红外+极紫外(IR+VUV)双共振中性金属团簇红外光谱实验方法, 实现了金属化合物的高灵敏探测及结构表

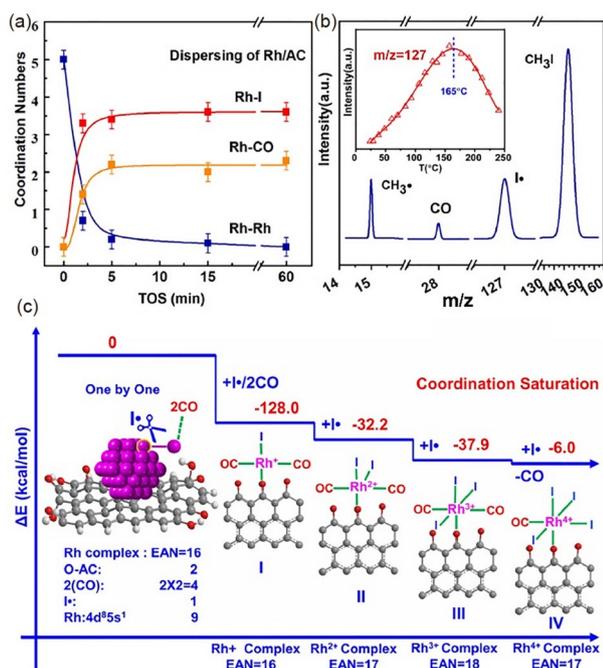


图8 活性炭表面的铑纳米粒子经CO/CH₃I处理的原子分散过程及结构特征. (a) Rh-Rh、Rh-I和Rh-CO的配位数变化. (b) 不同反应物和自由基物种的质谱. (c) 基于16Σ18有效原子数规则, 通过一一对应的机制建立Rh纳米粒子的原子分散模型^[46] (网络版彩图)

Figure 8 Structure characterization and model for the atomically dispersive process of Rh NPs on AC by CO/CH₃I treatment. (a) Coordination number variation of Rh-Rh, Rh-I and Rh-CO. (b) The representative 5 mass spectra of species detected from the *in-situ* reaction between Rh/AC and CO/CH₃I at 240 °C. (c) The atomic dispersion model of Rh NPs *via* one-by-one mechanism based on the 16Σ18 effective atomic 10 number (EAN) rule ^[46] (color online).

征研究. 江凌等利用该方法研究了中性金属钛与一氧化碳的反应机理, 结果表明所测产物均含有新颖的OTiCCO(CO)_{n-2}结构(图9). 该工作意外发现了碳-碳偶联的CCO基元, 揭示了CO活化的新机制, 突破了人们对激光溅射只能制备同质金属羰基化合物的认知, 为研究单金属中心插入CO的微观机理提供了新的思路, 对CO活化和转化等基础和应用研究具有重要意义^[50].

硫中毒是大多数金属纳米粒子(NPs)催化剂面临的一个挑战. 微量的硫污染物会导致金属纳米粒子催化剂的活性急剧下降, 甚至产生不可逆转的失活. 硫的强烈吸附和Rh-S钝化层的形成被认为是导致铑纳米颗粒硫中毒的重要原因.

丁云杰等^[51]在工业化的单Rh位点催化剂(Rh1/POPs)上展示了硫中毒和自我恢复过程. 在1000 ppm H₂S共进料的乙烯羰基化反应中, Rh1/POPs的转化频

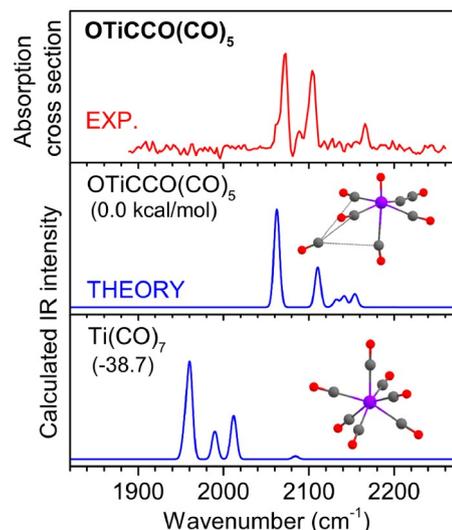


图9 OTiCCO(CO)₅实验与理论红外光谱比较(理论计算方法是B2PLYP-D3/def2-TZVPP)^[50] (网络版彩图)
Figure 9 Comparison of the experimental and calculated IR spectra of OTiCCO(CO)₅. Calculations were carried out at the B2PLYP-D3/def2-TZVPP level of theory ^[50] (color online).

率从4317降至318 h⁻¹, 但在撤除H₂S后, 其自我恢复至4527 h⁻¹, 而铑纳米颗粒表现出较差的活性和自我恢复能力. 董文锐等运用原位FEL飞行时间质谱对单铑位点/多孔有机高分子的乙烯羰基化反应产物进行探测(图10). 反应产物C₂H₅CHO (m/z=58)信号强度随温度变化关系表明了H₂S的存在对反应过程的抑制作用. H₂S降低了单个Rh原子的电荷密度, 并降低了其吉布斯自由能, 形成了非活性的(SH)Rh(CO)(PPh₃-frame)₂. 在撤除H₂S后其可以再生为活性的HRh-(CO)(PPh₃-frame)₂. 这项工作揭示了硫中毒及自我修复机理和与硫相关的结构-活性关系, 加深了单原子催化剂在乙烯羰基化和硫中毒再生方面的理解^[51].

H₂S是常规工业催化剂中的有害毒物, 在原料气和反应中往往残留有ppm级H₂S, 原料净化脱硫成本很高. 丁云杰等提出的异质单金属位催化剂由于其多功能的配位结构, 有望解决这一问题. 进一步实验发现单金属位点Rh1/AC催化剂对痕量H₂S具有抗硫及反应促进特性. 利用大连相干光源, 董文锐等对Rh1催化剂的抗硫及H₂S促进反应机理进行研究. 运用反射式飞行时间质谱, 通过探测催化过程产生的中间体及反应产物, 以及探测不同催化剂成分和不同催化条件下的反应产物, 结合其他表征手段及密度泛函理论计算, 能够解释Rh1催化剂的抗硫及H₂S促进反应的机理^[52].

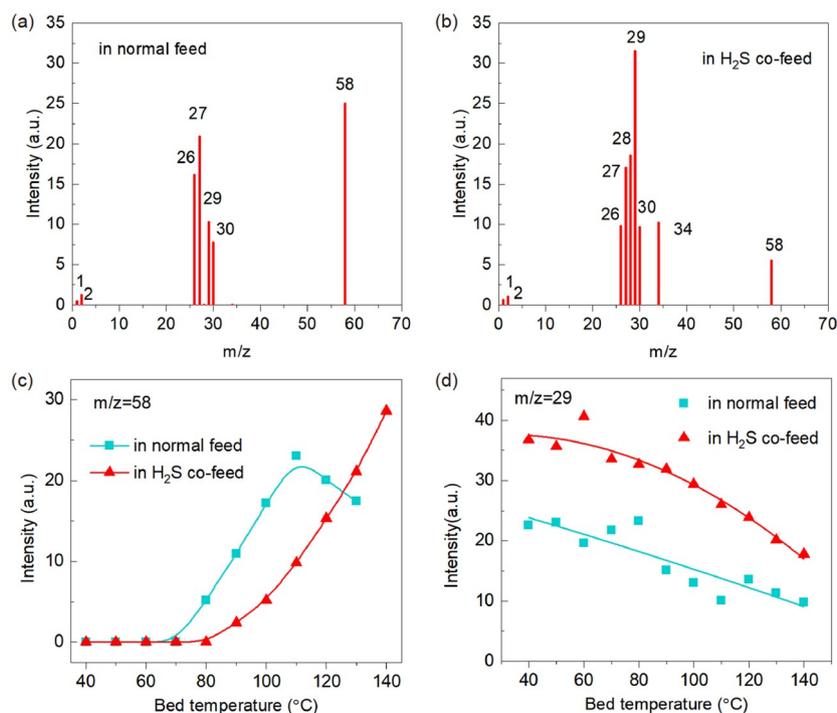


图 10 原位FEL飞行时间质谱用于单铑位点/多孔有机高分子的乙烯羟基化反应(网络版彩图)
Figure 10 *In-situ* FEL TOF-MS of Rh₁/POPs for ethylene hydroformylation reaction (color online).

此外,从铑纳米颗粒到单铑位点的硫逆转可以扩展到其他金属,如Pd、Ir和Pt。

上述工作有助于理解单金属位点催化剂的结构-功能关系,为解决金属催化剂的硫中毒问题提供了新的视角。

基于大连相干光源的反射式飞行时间质谱装置和红外+极紫外(IR+VUV)双共振中性金属团簇红外光谱实验方法,有助于科研人员开展CO活化和转化等基础和应用研究,探索和解决金属催化剂的硫中毒问题。未来科研人员将做进一步的探索研究,将反射式飞行时间质谱、极紫外自由电子激光光源与桌面红外激光光源相结合,通过激光光解的方法产生自由基,并观察自由基与红外光的作用获得自由基的光谱信息,该实验方法能够应用于能源催化等过程中自由基的原位探测,将有助于区分复杂催化过程自由基的同分异构体。

3.5 团簇科学研究

团簇是介于原子/分子与宏观物质之间的聚集体,是关联宏观性质和物质微观结构的理想模型,对深刻认识和理解物质转化的规律具有重大意义^[53]。气相团

簇化学的关键科学问题就是探索团簇的结构及其演化机制,揭示构效关系和尺寸效应等化学反应特性。离子团簇由于带有电荷,易于探测和质量选择,研究最为广泛。中性团簇由于缺乏电荷,难以探测和质量选择,实验研究非常困难。IR-VUV是用于研究中性团簇光谱的有效方法。此前由于缺乏能够用于电离的高性能极紫外光源,使得该方法有很大的局限性。利用大连相干光源的波长可调、范围宽、脉冲能量高等优点,可以有效克服IR-VUV的普适性差和灵敏度低等缺点。鉴于上述情况,江凌等^[54]发展了基于大连相干光源的中性团簇红外光谱实验方法,用于质量选择中性团簇的高灵敏探测、结构表征和性能研究。

由于水分子间的氢键不停地断裂和生成,水构成了所有凝聚相中最为复杂的体系之一。因此,Science将“水的结构是什么”列为本世纪125个最具挑战性的科学问题之一。研究水团簇结构的演化,特别是小的水团簇如何从平面骨架构型演化成为立体的构型,是水结构研究的重要科学问题,对理解水的微观结构和奇特特性至关重要。江凌等^[55-57]利用自主研制的基于大连相干光源的中性团簇红外光谱实验方法,重点测量

了一系列质量选择中性水团簇的红外光谱. 测定的中性水团簇(H_2O) $_n$ ($n = 2\sim 8$)的红外光谱如图11所示, 发现5个水分子团簇(H_2O) $_5$ 在3500~3600 cm^{-1} 区间出现显著的OH伸缩振动, 具有三维立体水团簇结构的特征峰. 作者结合高精度的量子化学理论方法, 计算出水团簇的各种稳定结构和红外光谱, 理论与实验高度吻合. 研究表明, 在有限温度条件下(H_2O) $_5$ 的二维结构(图12的5A)和三维结构(图12的5B和5C)可以共存, 三维立体结构的形成是引起红外光谱显著变化的根本原因^[55]. 利用三中心二电子(3 center-2 electron)氢键模型, 该团队精准分析了水团簇网络结构的形成机制. 该研究揭示了由5个水分子组成的水团簇已经开始呈现液态水的立体结构和光谱特征, 突破了人们长期以来对最小水滴是六个水分子团簇的认知. 测得的水分子八聚体(H_2O) $_8$ 红外光谱呈现了冰的光谱特征. 研究表明, (H_2O) $_8$ 存在5个稳定的立方体结构, 其中3个水立方体结构是被实验所观测到, 这些结构中的水分子均以三配位的方式结合在立方体的顶角. 更有趣的是, 在冰的表面确实存在着这种三配位的水分子团簇. (H_2O) $_8$ 立方体结构与立方烷(C_8H_8)具有类似的电子结构, 这些特殊结构的优异稳定性源于大量的离域三中心二电子氢键作用. 基于大连相干光源的中性团簇红外光谱实验方法所取得的研究结果为揭开水的微观结构演化的奥秘提供了新的思路.

大连相干光源的波长范围涵盖了绝大多数中性团簇的第一电离势, 具有很好的普适性. 除了水分子团簇以外, 该中性团簇红外光谱实验方法也被成功用于胺等中性团簇以及中性金属羰基化合物的研究中^[27,54-57], 为开展多种类中性团簇的红外谱学和结构研究打开了大门.

3.6 分子激发态超快动力学研究

当分子在可见到紫外波段单光子吸收时, 通常引起价键电子的跃迁, 分子被激发到电子激发态. 分子从光子得到的能量会通过各种各样的过程弛豫掉, 包括化学键的断裂、同分异构化、内转换、系间穿越、电荷转移、质子转移、荧光或磷光等过程. 研究分子光激发后的动力学行为, 对这些超快动力学过程进行超高时间分辨率的测量和控制, 是近几十年来科学家们一直在不断探索的科学研究方向. 得益于飞秒激光的出现以及相关技术的发展, 飞秒时间分辨的泵浦-探

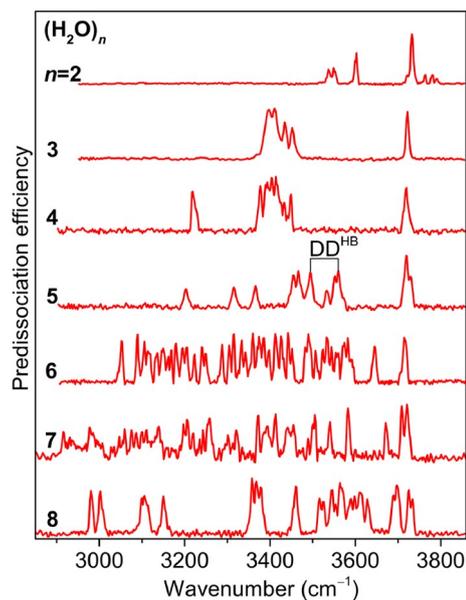


图 11 (H_2O) $_n$ ($n = 2\sim 8$)的实验红外光谱(网络版彩图)
Figure 11 Experimental IR spectra of (H_2O) $_n$ ($n = 2\sim 8$) (color online)

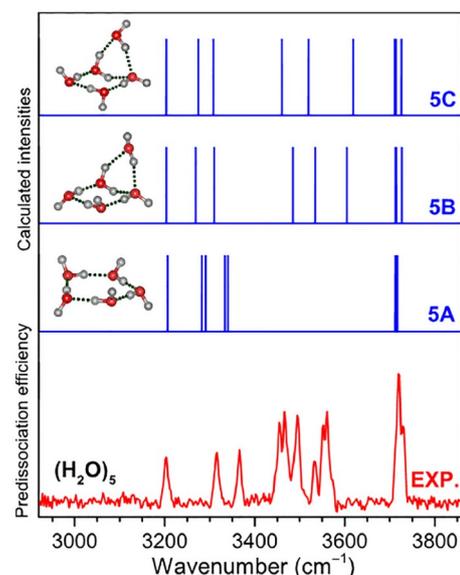


图 12 (H_2O) $_5$ 实验与理论红外光谱比较(网络版彩图)
Figure 12 Comparison of the experimental and calculated IR spectra of (H_2O) $_5$ (color online).

测技术成为分子激发态超快过程研究最有效和直接的实验手段之一. 1999年, 美国加州理工大学的艾哈迈德·泽维尔教授因在飞秒化学领域先驱性的工作^[58-60]而获得了诺贝尔化学奖.

大连相干光源产生的极紫外自由电子激光具有高

脉冲能量、波长50~150 nm可调、超短脉冲等优点,在分子激发态超快动力学研究中具有独特的应用.目前受限于极紫外波段超短脉冲激光的缺乏,对分子激发态动力学的研究工作多集中在第一电子激发态或者一些低的价电子态和里德堡态,而对高电子激发态和超激发态的动力学缺少系统性的实验研究.50~150 nm的极紫外自由电子激光非常适合作为泵浦激发光源,有望拓宽分子激发态动力学的研究范畴,在实验上观测到一些新颖的动力学现象.另一方面,极紫外激光作为单光子电离探测光源,不仅能高效电离处于激发态的分子,还有机会电离演化到基电子态的分子或光解生成的中性产物.通过仔细选择极紫外激光的波长,可以实时跟踪分子从光激发、到在激发态势能面上波包的演化、再到基电子态或者生成光解产物的整个过程,从而获得分子激发态完整的动力学信息,这有助于理解分子光化学过程更全面清晰的物理图像.

通过搭建光电子/离子速度成像实验系统^[61],并基于商业化的桌面型钛宝石飞秒激光器,吴国荣、贺志刚、陈志超等^[62-64]已利用紫外光泵浦-紫外光探测的实验方法开展了部分模型分子的激发态超快动力学研究工作,如水分子电子激发态的超快动力学、吡咯及其取代衍生物分子低电子激发态的超快动力学^[65-68]等.下一步,科研人员将结合大连相干光源的极紫外自由电子激光开展飞秒时间分辨泵浦-探测实验,继续深入研究分子激发态的超快光化学过程,希望从时间分辨实验视角探索未知的科学问题.

4 总结

大连相干光源作为目前世界上唯一工作在极紫外

波段(50~150 nm)的自由电子激光用户装置,自从验收通过以来,连续多年稳定运行,为用户提供高质量的极紫外光源,在总运行机时、用户机时、用户机时占比等方面均已达到国际先进水平.大连相干光源聚焦世界科技前沿和人民生命健康,开展了前瞻性科学研究.科学用户利用大连相干光源独特的性质,相继发展了高分辨氢原子高里德堡态标记飞行时间质谱、基于极紫外电离的中性团簇红外光谱、双共振中性金属团簇红外光谱、气溶胶质谱、极紫外光解离-生物大分子质谱等先进的实验方法与技术.利用这些方法,在星际科学中心的分子光化学、水结构演化机制研究、能源催化相关机理研究、生命物质分子结构解析等领域取得了一系列重要科研成果.

在国际交流合作方面,大连相干光源吸引国外高水平科学家利用大连相干光源开展科学实验.其中,大连光源科学研究所与马克斯-普朗克多学科科学研究所Wodtke教授团队开展了长期并且卓有成效的合作研究,建立的表面散射实验站成功开展了高速氧原子在表面散射的实验.

同时,在持续稳定运行的基础上,大连相干光源不断进行技术探索和升级,装置性能稳步提升.随着2021年大连相干光源第二条自由电子激光束线的安装调试成功,相继实现了第二条波荡器束线的自放大自发辐射(SASE)和高增益谐波放大(HGHG)模式出光.大连相干光源已具备极紫外自由电子激光装置双束线共用加速器并行出光运行的能力,在第一条光束线实验站稳定运行的基础上,将围绕能源化学、表面催化、星际化学、大气化学、生物医药等领域规划建设4~6个实验站,未来会极大的提升大连相干光源对科学实验研究的支撑能力,更多地丰富和拓展光源的应用场景.

参考文献

- 1 Zhao ZT, Wang D. *Physics*, 2015, 44: 2 (in Chinese) [赵振堂, 王东. 物理, 2015, 44: 2]
- 2 Zhao ZT, Wang D, Yin LX, Fang GP, Gu Q, Gu M, Leng YB, Liu B, Zhou QG, Shen LR, Zhang M, Deng HX, Chen JH, Chen JH, Chen ZH, Ding JG, Fang WC, Feng C, Gu D, Hu X, Huang DZ, Huang MM, Jiang ZQ, Li B, Lin GQ, Liu YY, Sun S, Wang GH, Wang XT, Wang Z, Wu YQ, Yu LY, Yuan QB, Zhang W, Zhong SP, Xia XB, Tang CX, Huang WH, Du YC, Yan LX. *Acta Opt Sin*, 2021, 41: 0114006 (in Chinese) [赵振堂, 王东, 殷立新, 方国平, 顾强, 谷鸣, 冷用斌, 刘波, 周巧根, 沈立人, 张猛, 邓海啸, 陈家华, 陈建辉, 陈志豪, 丁建国, 方方程, 冯超, 谷端, 胡晓, 黄大章, 黄毛毛, 蒋志强, 李宾, 林国强, 刘以勇, 孙森, 王光宏, 王兴涛, 王震, 吴衍青, 俞路阳, 袁启兵, 张伟, 钟少鹏, 夏晓彬, 唐传祥, 黄文会, 杜应超, 颜立新. 光学学报, 2021, 41: 0114006]
- 3 Yu Y, Li QM, Yang JY. *China Laser*, 2019, 1: 8 (in Chinese) [余永, 李钦明, 杨家岳. 中国激光, 2019, 1: 8]
- 4 Quan J, Chang Y, Li Z, Zhao Y, Luo Z, Wu Y, Zhang S, Chen Z, Yang J, Yuan K, Yang X, Krüger BC, Schwarzer D, Wodtke AM, Park GB. *J*

- Mol Spectr*, 2021, 380: 111509
- 5 Ashfold MNR, et al. *Advances in Photochemistry*. Neckers DC, Volman DH, Von Büнау G, eds. New York: Wiley Press, 1996
 - 6 Chang Y, Yu S, Li Q, Yu Y, Wang H, Su S, Chen Z, Che L, Wang X, Zhang W, Dai D, Wu G, Yuan K, Yang X. *Rev Sci Instrum*, 2018, 89: 063113
 - 7 Chang Y, Yu Y, Wang H, Hu X, Li Q, Yang J, Su S, He Z, Chen Z, Che L, Wang X, Zhang W, Wu G, Xie D, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X. *Nat Commun*, 2019, 10: 1250
 - 8 Chang Y, Yu Y, An F, Luo Z, Quan D, Zhang X, Hu X, Li Q, Yang J, Chen Z, Che L, Zhang W, Wu G, Xie D, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X. *Nat Commun*, 2021, 12: 2476
 - 9 Chang Y, An F, Chen Z, Luo Z, Zhao Y, Hu X, Yang J, Zhang W, Wu G, Xie D, Yuan K, Yang X. *Nat Commun*, 2021, 12: 6303
 - 10 Zhou J, Zhao Y, Hansen CS, Yang J, Chang Y, Yu Y, Cheng G, Chen Z, He Z, Yu S, Ding H, Zhang W, Wu G, Dai D, Western CM, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X. *Nat Commun*, 2020, 11: 1547
 - 11 Zhao Y, Luo Z, Chang Y, Wu Y, Zhang S, Li Z, Ding H, Wu G, Campbell JS, Hansen CS, Crane SW, Western CM, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X. *Nat Commun*, 2021, 12: 4459
 - 12 Zhou J, Luo Z, Yang J, Chang Y, Zhang Z, Yu Y, Li Q, Cheng G, Chen Z, He Z, Che L, Yu S, Wu G, Yuan K, Yang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 6260–6265
 - 13 Lu Z, Chang YC, Yin QZ, Ng CY, Jackson WM. *Science*, 2014, 346: 61–64
 - 14 Chang Y, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X. *Nat Sci Rev*, 2023, 10: nwad158
 - 15 Luo Z, Zhao Y, Chen Z, Chang Y, Zhang S, Wu Y, Yang J, Cheng Y, Che L, Wu G, Xie D, Yang X, Yuan K. *Sci Adv*, 2021, 7: eabg7775
 - 16 Chang Y, Li Q, An F, Luo Z, Zhao Y, Yu Y, He Z, Chen Z, Che L, Ding H, Zhang W, Wu G, Hu X, Xie D, Plane JMC, Feng W, Western CM, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 9086–9092
 - 17 Chang Y, An F, Li Q, Luo Z, Che L, Yang J, Chen Z, Zhang W, Wu G, Hu X, Xie D, Yuan K, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 7617–7623
 - 18 Chang Y, Chen Z, Zhou J, Luo Z, He Z, Wu G, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4209–4214
 - 19 Chang Y, Yang J, Chen Z, Zhang Z, Yu Y, Li Q, He Z, Zhang W, Wu G, Ingle RA, Bain M, Ashfold MNR, Yuan K, Yang X, Hansen CS. *Chem Sci*, 2020, 11: 5089–5097
 - 20 Chen W, Zhang L, Yuan D, Chang Y, Yu S, Wang S, Wang T, Jiang B, Yuan K, Yang X, Wang X. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4783–4787
 - 21 Li Z, Zhao M, Xie T, Luo Z, Chang Y, Cheng G, Yang J, Chen Z, Zhang W, Wu G, Wang X, Yuan K, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 844–849
 - 22 Zhang R, Khalizov A, Wang L, Hu M, Xu W. *Chem Rev*, 2012, 112: 1957–2011
 - 23 Ehn M, Thornton JA, Kleist E, Sipilä M, Junninen H, Pullinen I, Springer M, Rubach F, Tillmann R, Lee B, Lopez-Hilfiker F, Andres S, Acir IH, Rissanen M, Jokinen T, Schobesberger S, Kangasluoma J, Kontkanen J, Nieminen T, Kurtén T, Nielsen LB, Jørgensen S, Kjaergaard HG, Canagaratna M, Maso MD, Berndt T, Petäjä T, Wahner A, Kerminen VM, Kulmala M, Worsnop DR, Wildt J, Mentel TF. *Nature*, 2014, 506: 476–479
 - 24 Zang X, Zhang Z, Jiang S, Zhao Y, Wang T, Wang C, Li G, Xie H, Yang J, Wu G, Zhang W, Shu J, Fan H, Yang X, Jiang L. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 16484–16492
 - 25 Nozière B, Kalberer M, Claeys M, Allan J, D’Anna B, Decesari S, Finessi E, Glasius M, Grgić I, Hamilton JF, Hoffmann T, Iinuma Y, Jaoui M, Kahnt A, Kampf CJ, Kourtev I, Maenhaut W, Marsden N, Saarikoski S, Schnelle-Kreis J, Surratt JD, Szidat S, Szmigielski R, Wisthaler A. *Chem Rev*, 2015, 115: 3919–3983
 - 26 Zhang B, Huang QR, Jiang S, Chen LW, Hsu PJ, Wang C, Hao C, Kong X, Dai D, Yang X, Kuo JL, Jiang L. *J Chem Phys*, 2019, 150: 064317
 - 27 Zhang B, Yang S, Huang QR, Jiang S, Chen R, Yang X, Zhang DH, Zhang Z, Kuo JL, Jiang L. *CCS Chem*, 2021, 3: 829–835
 - 28 Liu Z, Li Z, Li G, Wang Z, Lai C, Wang X, Pidko EA, Xiao C, Wang F, Li G, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 5987–5991
 - 29 Sun B, Liu Z, Fang X, Wang X, Lai C, Liu L, Xiao C, Jiang Y, Wang F. *Anal Chim Acta*, 2021, 1155: 338340
 - 30 Zhou L, Liu Z, Guo Y, Liu S, Zhao H, Zhao S, Xiao C, Feng S, Yang X, Wang F. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 1285–1291
 - 31 Chen X, Ji S, Liu Z, Yuan X, Xu C, Qi R, He A, Zhao H, Song H, Xiao C, Gao W, Chen PR, Luo R, Li P, Wang F, Yang X, Tian R. *Cell Chem Biol*, 2022, 29: 1024–1036.e5
 - 32 Luo P, Liu Z, Zhang T, Wang X, Liu J, Liu Y, Zhou X, Chen Y, Dong W, Xiao C, Jin Y, Yang X, Wang F. *Anal Chem*, 2022, 94: 1135–1142
 - 33 Luo P, Liu Z, Zhang T, Wang X, Liu J, Liu Y, Zhou X, Chen Y, Hou G, Dong W, Xiao C, Jin Y, Yang X, Wang F. *Chem Commun*, 2021, 57:

11972–11975

- 34 Voorhees PW. *J Stat Phys*, 1985, 38: 231–252
- 35 Challa SR, Delariva AT, Hansen TW, Helveg S, Sehested J, Hansen PL, Garzon F, Datye AK. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20672–20675
- 36 Hansen TW, DeLaRiva AT, Challa SR, Datye AK. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1720–1730
- 37 Chong FK, Anderson JA, Rochester CH. *J Catal*, 2000, 190: 327–337
- 38 Nagai Y, Dohmae K, Ikeda Y, Takagi N, Tanabe T, Hara N, Guilera G, Pascarelli S, Newton M, Kuno O, Jiang H, Shinjoh H, Matsumoto S. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9303–9306
- 39 Birgersson H, Boutonnet M, Klingstedt F, Murzin DY, Stefanov P, Naydenov A. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 65: 93–100
- 40 Lambrou PS, Polychronopoulou K, Petalidou KC, Efstathiou AM. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 111–112: 349–359
- 41 Goguet A, Hardacre C, Harvey I, Narasimharao K, Saih Y, Sa J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6973–6975
- 42 Sá J, Goguet A, Taylor SFR, Tiruvalam R, Kiely CJ, Nachtegaal M, Hutchings GJ, Hardacre C. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8912–8916
- 43 Sá J, Taylor SFR, Daly H, Goguet A, Tiruvalam R, He Q, Kiely CJ, Hutchings GJ, Hardacre C. *ACS Catal*, 2012, 2: 552–560
- 44 Duan X, Tian X, Ke J, Yin Y, Zheng J, Chen J, Cao Z, Xie Z, Yuan Y. *Chem Sci*, 2016, 7: 3181–3187
- 45 Morgan K, Burch R, Daous M, Delgado JJ, Goguet A, Hardacre C, Petrov LA, Rooney DW. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 729
- 46 Feng S, Song X, Liu Y, Lin X, Yan L, Liu S, Dong W, Yang X, Jiang Z, Ding Y. *Nat Commun*, 2019, 10: 5281
- 47 Zhou M, Andrews L, Bauschlicher CW. *Chem Rev*, 2001, 101: 1931–1962
- 48 Yoon B, Hakkinen H, Landman U, Worz AS, Antonietti JM, Abbet S, Judai K, Heiz U. *Science*, 2005, 307: 403–407
- 49 Li G, Wang C, Li Q, Zheng H, Wang T, Yu Y, Su M, Yang D, Shi L, Yang J, He Z, Xie H, Fan H, Zhang W, Dai D, Wu G, Yang X, Jiang L. *Rev Sci Instrum*, 2020, 91: 034103
- 50 Wang C, Li Q, Kong X, Zheng H, Wang T, Zhao Y, Li G, Xie H, Yang J, Wu G, Zhang W, Dai D, Zhou M, Yang X, Jiang L. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 1012–1017
- 51 Feng S, Jiang M, Song X, Qiao P, Yan L, Cai Y, Li B, Li C, Ning L, Liu S, Zhang W, Wu G, Yang J, Dong W, Yang X, Jiang Z, Ding Y. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304282
- 52 Feng S, Mu J, Lin X, Song X, Liu S, Shi W, Zhang W, Wu G, Jiayue Y, Dong W, Yang X, Li J, Jiang Z, Ding Y. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 325: 122318
- 53 Castleman AW Jr, Keesee RG. *Acc Chem Res*, 1986, 19: 413–419
- 54 Zhang B, Yu Y, Zhang Z, Zhang YY, Jiang S, Li Q, Yang S, Hu HS, Zhang W, Dai D, Wu G, Li J, Zhang DH, Yang X, Jiang L. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 851–855
- 55 Zhang B, Yu Y, Zhang YY, Jiang S, Li Q, Hu HS, Li G, Zhao Z, Wang C, Xie H, Zhang W, Dai D, Wu G, Zhang DH, Jiang L, Li J, Yang X. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 15423–15428
- 56 Li G, Zhang YY, Li Q, Wang C, Yu Y, Zhang B, Hu HS, Zhang W, Dai D, Wu G, Zhang DH, Li J, Yang X, Jiang L. *Nat Commun*, 2020, 11: 5449
- 57 Zhang YY, Wang C, Li G, Zang X, Yu Y, Hu HS, Yang J, Zhang W, Dai D, Wu G, Jiang L, Yang X, Li J. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3: 100748
- 58 Dantus M, Rosker MJ, Zewail AH. *J Chem Phys*, 1987, 87: 2395–2397
- 59 Zewail AH. *Science*, 1988, 242: 1645–1653
- 60 Mokhtari A, Cong P, Herek JL, Zewail AH. *Nature*, 1990, 348: 225–227
- 61 He Z, Chen Z, Yang D, Dai D, Wu G, Yang X. *Chin J Chem Phys*, 2017, 30: 247–252
- 62 He Z, Yang D, Chen Z, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 29795–29800
- 63 Min Y, Yang D, He Z, Chen Z, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 15040–15045
- 64 Yang D, Min Y, Chen Z, He Z, Chen Z, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X. *Chin J Chem Phys*, 2019, 32: 53–58
- 65 Yang D, Chen Z, He Z, Wang H, Min Y, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 29146–29152
- 66 Yang D, Min Y, Chen Z, He Z, Yuan K, Dai D, Yang X, Wu G. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 15015–15021
- 67 Yuan W, Yang D, Feng B, Min Y, Chen Z, Yu S, Wu G, Yang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 17625–17633
- 68 Yuan W, Feng B, Yang D, Min Y, Yu S, Wu G, Yang X. *Chin J Chem Phys*, 2021, 34: 386–392

Scientific research at Dalian coherent light source

Jiayue Yang¹, Wenrui Dong¹, Ling Jiang¹, Kaijun Yuan¹, Fangjun Wang¹, Guorong Wu¹,
Dezhi Qiao¹, Weiqing Zhang^{1*}, Xueming Yang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy Sciences, Dalian 116023, China

² Center for Advanced Light Sources, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

*Corresponding authors (email: weiqingzhang@dicp.ac.cn; xmyang@dicp.ac.cn)

Abstract: A free electron laser with high brightness, and ultrafast laser pulses in the vacuum ultraviolet (VUV) wavelength region is an ideal light source for the excitation of valence electrons and ionization of molecular systems with very high efficiency. It is quite helpful for studies of important dynamic processes in physical, chemical and biological systems. Dalian coherent light source (DCLS), as the unique VUV light source from 50–150 nm in the world, has delivered bright optical beams in picoseconds or 100 femtoseconds for such researches 24 h per day since first lasing in 2017. After 5 years operation DCLS has become a highly distinctive facility with high brightness and short pulse in the VUV range, which enables researchers from diverse fields to carry on scientific research. This article focused on the typical method and research at DCLS.

Keywords: free electron laser, cluster, photochemistry, biomolecule photodissociation, energy catalysis, ultrafast excited state molecular dynamics

doi: [10.1360/SSC-2023-0159](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0159)