

专题: 超快原子分子谱学仪器与测量方法

液相磁瓶式光电子谱仪及其在超快动力学领域中的应用*

任百惠¹⁾²⁾ 于尧²⁾ 闫鹏宇¹⁾ 王孟阳¹⁾ 孟胜¹⁾²⁾ 张鹏举^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2025年8月22日收到; 2025年9月25日收到修改稿)

液相是化学和生物反应的关键环境, 由于溶剂化效应的存在, 液相分子的化学、生物反应动力学表现出显著区别于气相孤立分子的演化行为. 深入地研究液相分子的超快激发态动力学对于揭示复杂化学和生物过程的微观机制具有重要意义. 分子激发态的制备与演化通常发生在阿秒至皮秒的时间尺度, 光电子能谱不仅能够表征激发态分子的电子结构, 对分子构型的演化也很敏感, 被广泛用来研究激发态分子的超快动力学过程. 磁瓶式光电子谱仪、液体微束装置与高次谐波技术的结合, 可以在高真空条件下直接测量出射电子的能量分布及动力学演化信息, 是液相光电子能谱研究的核心手段. 本文系统地总结了该技术在液相超快动力学研究领域的最新进展, 详细地介绍了磁瓶式谱仪的基本工作原理、液体微束靶的制备方法; 讨论了其在生物分子激发态动力学演化、液相分子激发态非绝热过程、分子间库仑衰变和芳香族化合物水溶液的气-液界面性质等研究中的典型应用; 最后对技术瓶颈以及未来发展方向进行了探讨.

关键词: 液相体系, 磁瓶式光电子谱仪, 超快时间分辨, 激发态电子动力学**PACS:** 42.65.Re, 79.60.-i, 07.81.+a, 32.80.-t**DOI:** 10.7498/aps.74.20251130**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251130

1 引言

液相体系作为化学反应、生物过程和催化循环最普遍的环境, 其光电子能谱研究是揭示溶剂化效应下电子结构演化规律的关键手段. 分子电子态的溶剂化调控直接决定了液相环境中电荷转移速率^[1,2]及激发态弛豫路径^[3,4]等核心科学问题. 然而, 由于液相靶在实验过程中存在挥发速率高及电子散射严重等问题, 在超高真空条件下开展液相实验面临极大挑战. 1988年 Faubel 等^[5]提出了液体微束技术 (Microjet), 该技术通过在真空中生成稳定的液体微束并结合低温冷阱能够有效地改善液

体挥发对背景真空的影响, 推动了液相体系在光电子能谱等研究中的应用^[6]. 近年来, 极紫外 (extreme ultraviolet, XUV) 阿秒脉冲激光的出现推动了液相超快光谱的发展. 将液体微束与 XUV 脉冲泵浦-探测技术相结合的时间分辨光电子能谱 (time resolved photoelectron spectroscopy, TRPES) 不仅能够直接解析溶液分子飞秒甚至阿秒分辨的动力学演化, 还为揭示溶剂效应对非绝热过程的调控机制提供了实验依据, 为液相体系物理化学性质的探测提供了新的实验手段^[7,8].

光电子能谱 (photoelectron spectroscopy, PES) 是用来探究气相及凝聚相等体系电子结构与动力学特性的核心实验方法. 测得的光电子能谱中, 光

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474261, 12450401) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengju.zhang@iphy.ac.cn

电子动能 E_{kin} 与电离能 I_p 及光子能量 $E_{h\nu}$ 满足能量守恒关系:

$$E_{\text{kin}} = E_{h\nu} - I_p. \quad (1)$$

其中 E_{kin} 能够反映电子初态势能面的结构信息, 为了实现 E_{kin} 的精确测量和分辨, 发展了多种电子能谱测量方法, 包括半球型能量分析器 (hemispherical energy analyzer, HEA)^[9]、速度成像谱仪 (velocity map imaging, VMI)^[10]、反应显微谱仪 (reaction microscope, REMI)^[11] 及磁瓶谱仪 (magnetic bottle time of flight, MB-TOF)^[12] 等. 根据不同谱仪的成像和结构特性, 其适用的实验对象各有特点. 例如, HEA 因其高能量分辨率和角分辨能力, 常用于探测动能较高的电子发射过程; VMI 具有良好的速度空间成像能力, 广泛应用于研究中低能电子的角分布与能谱结构; REMI 可实现离子与电子三维动量的符合测量, 适合于研究多粒子关联动力学; 而 MB-TOF 具有结构简单、收集效率高的特点, 适用于对能量分布宽的电子信号进行探测, 从而能够有效地跟踪电子和核波包的超快演化过程.

MB-TOF 谱仪常与超短激光脉冲结合用于 TRPES 及液相时间分辨光电子能谱 (liquid-jet time resolved photoelectron spectroscopy, LJ-TRPES) 实验测量^[3,13-17]. TRPES 是解析超快激发态波包动力学的重要手段, 如图 1 所示, 泵浦光将电子从基态 S_0 激发到 S_2 激发态, 通过扫描探测光的延时时间能够得到从 S_2 经势能面锥型交叉 (conical intersection, CI) 至 S_1 态演化过程中光电子的动能分布, 从而获得激发态动力学的信息^[3]. 借助阿秒至飞秒时间尺度的激光脉冲可探测电子跃迁、电荷迁移等电子动力学信息^[18-20]; 飞秒至皮秒时间尺度则对应非绝热弛豫、振动冷却等核主导的物理过程^[21]. 结合飞秒甚至阿秒脉冲的 TRPES 不仅能够解析激发态到中间态再到基态的完整弛豫路径, 还为解析分子光化学与光物理的时间尺度提供了实验依据.

MB-TOF 与超短激光脉冲的结合不仅推动了气相体系的超快科学研究, 也为液相体系激发态动力学的精确测量提供了坚实技术基础. 近年来国际多个课题组 (如瑞士苏黎世联邦理工学院、美国南加州大学、日本京都大学等) 依托该技术在 LJ-TRPES 方面取得了系列研究工作^[22-32]. 例如 Riley 等^[22] 结合气相和液相光电子能谱研究了苯

酚的电子结构与激发态动力学演化过程. 实验结果表明, 液相环境导致了苯酚第一激发态的垂直电离能的降低, 并且改变了 $\pi\pi^*$ 与 $\pi\sigma^*$ 态之间的相对能量, 影响了激发态分子的非绝热弛豫路径. 尤其在液相中当激发能量接近圆锥交叉区域时出现了超快溶剂化电子的生成, 体现了溶液环境在激发态弛豫路径调控中的重要作用. 2020 年 Jordan 等^[24] 首次实现了液态水的阿秒时间分辨光电子谱测量, 结合液相 MB-TOF 与双光子阿秒拍频重构 (reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions, RABBITT) 技术测量了边带电子能量随延时时间的变化, 给出了液相水价层电子的光电离延迟. 与气相水的结果进行对比表明, 由于凝聚相环境下的多体相互作用、极化屏蔽及非弹性散射等效应, 液相中电子发射延迟较气相显著增加 50—70 as. 该工作不仅将阿秒光谱技术拓展至液相体系, 还揭示了溶剂化环境对电子初始发射动力学的本征调控机制, 为理解溶液中超快电子过程和能量转化提供了重要实验依据. 这些研究不仅在时间分辨光谱技术上实现了从气相到液相的延伸, 还揭示了溶剂化对电子-核动力学的调控等超快机制. 基于上述背景, 本文将围绕磁瓶式光电子谱仪在液相测量中的设计构型、关键技术及典型应用等方面展开. 全文结构安排如下: 第 2 节回顾磁瓶式光电子谱仪的实验方法及液体靶技术; 第 3 节介绍其在液相体系研究中的典型应用; 第 4 节对液相光电子能谱技术的发展方向进行了展望.

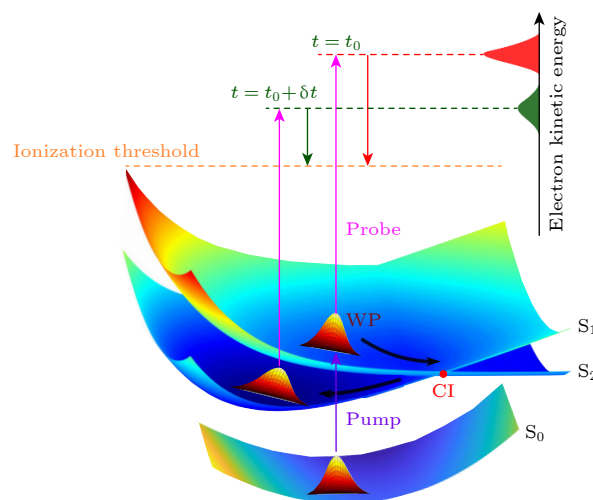


图 1 TRPES 测量原理和光电子动能分布示意图

Fig. 1. Schematic illustration of TRPES and photoelectron kinetic energy distribution.

2 磁瓶式光电子谱仪实验方法

磁瓶谱仪 (MB-TOF) 最早由 Kruit 与 Read^[33] 提出, 其设计在相互作用区施加特斯拉 (T) 量级的非均匀强磁场, 并在飞行时间管道中叠加毫特斯拉 (mT) 量级的均匀弱磁场, 从而形成如图 2 所示的瓶状磁场分布. 这种磁场结构可显著地扩大电子的有效收集立体角 (接近 4π), 并引导电子沿理想轨迹进入飞行时间分析器. 此后, MB-TOF 被广泛用于结合飞秒激光开展气相分子的时间分辨动力学研究, 不仅提升了探测效率, 还显著地改善了光电子能谱的能量分辨率^[34-36]. 进入 21 世纪, 随着自由电子激光和桌面式高次谐波等高亮度超短脉冲光源的应用, 其时间分辨能力已扩展至飞秒乃至阿秒量级. 伴随液相谱学的快速发展, MB-TOF 与液体微束技术逐步实现集成, 使得在液态环境下开展轨道能级测量、溶剂化效应分析及超快动力学研究成为可能.

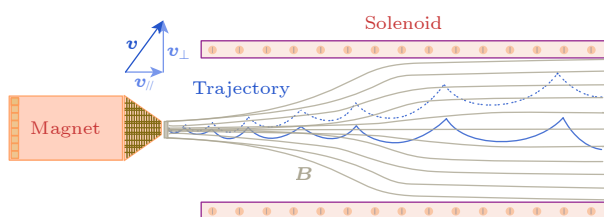


图 2 磁瓶谱仪的磁感线分布示意图

Fig. 2. Magnetic field line distribution in a magnetic bottle spectrometer.

2.1 液相磁瓶式谱仪

图 3 展示了液相体系光电子能谱探测的典型谱仪构型, 这里以 Wörner 课题组^[37] 2018 年报道的装置为例进行介绍. 谱仪主要由左侧的相互作用腔 (interaction chamber) 与右侧的光电子飞行时间管道 (flight tube) 组成, 中间通过可更换孔径的镀金锥孔 (skimmer) 实现差分隔离. 前方安装在三维位移台上的永磁体可产生 T 量级的非均匀磁场. 聚焦光斑一般为几十到百微米量级, 实验时在 skimmer 入口正前方位置. 为实现靶与激光的高精度空间重合, 液体微束系统 (motorized jet) 安装在具备微米级精度的多维位移台上. 真空系统需保持作用腔真空好于 10^{-3} mbar ($1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$) 以减小光电子谱测量的散射影响. 在相互作用区域的上方和下方分别安装了两个液氮冷阱 (LN₂ trap 和 catcher). 底部冷阱在液体射出时捕获并立即将其冻结, 从而减少捕获液体大表面积的发量. 上方冷阱能够凝结并捕获向上扩散的水汽或溶剂蒸气, 降低背景气压, 改善真空条件. 通过 skimmer 小孔可以实现作用腔和 TOF 腔的差分, 在 TOF 腔下方和末端可以另外安装分子泵 (TMP), 以优化 TOF 腔的真空达到低于 10^{-5} mbar 的真空环境.

在 TOF 腔内, 螺线管线圈 (solenoid) 产生 mT 量级的均匀弱磁场, 与相互作用区永磁体提供的强非均匀磁场相叠加, 实现对光电子的高效收集与传输. 来自作用区的光电子在洛伦兹力作用下沿

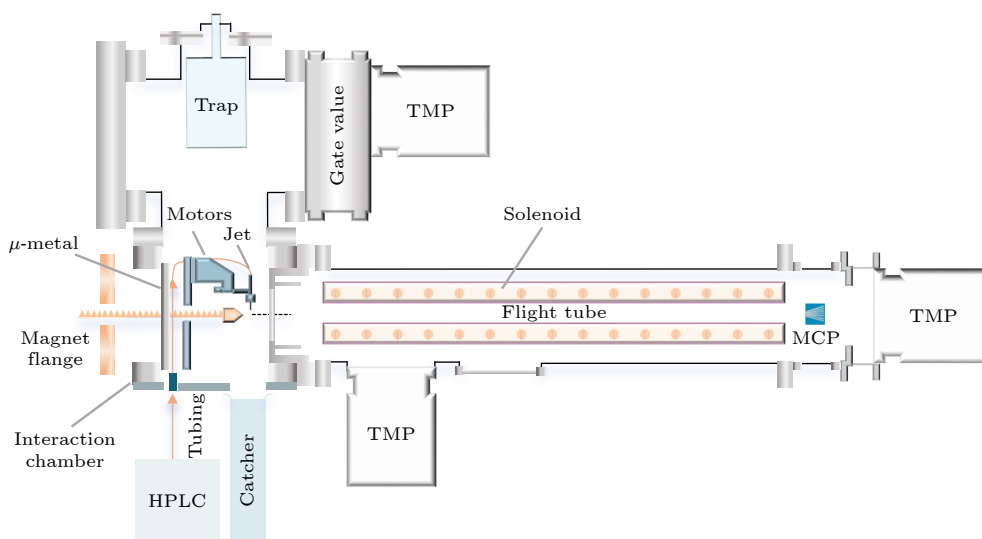


图 3 磁瓶式光电子谱仪示意图, 其中液体靶及相关部分以蓝色显示

Fig. 3. Schematic overview of the time-of-flight spectrometer with magnetic-bottle operation. The liquid target and related components are highlighted in blue.

磁力线做螺旋运动. 当电子由入口的强磁场区域进入飞行管内的弱磁场区域时, 磁感应强度的减弱会伴随其螺旋轨迹横截面积的增加, 使电子的运动方向逐渐趋近于飞行管轴向, 从而显著地提升收集效率. 通过调节螺线管的电流可优化管内的弱磁场强度, 能够进一步改善电子的传输与收集效果. 为实现最高收集效率, 实验过程中永磁体产生的强磁场磁力线需与螺线管感应的弱磁场磁力线精确对准. 在 TOF 管末端安装微通道板探测器 (microchannel plate, MCP) 与金属阳极, 用于记录光电子的飞行时间信号. 对于低能电子, 可以通过在 MCP 前安装栅网并施加电压对电子进行适度加速, 提升 MCP 对电子的探测效率^[7]. 此外, 为降低地磁场及其他外部磁场对光电子动能的影响, 作用区及 TOF 管外侧均用 μ 金属进行磁场屏蔽.

通过优化谱仪的磁场分布, 光电子谱的测量可实现 meV 量级能量分辨. Wörner 等^[37] 设置谱仪作用区锥形 SmCo 永磁体为 1 T, TOF 管长度为 0.5 m, 螺线管电流为 0.5 A (产生 mT 量级均匀磁场), 实验中用到 MCP 有效直径 27 mm, 数据采集卡实时采样率为 2 GS/s, 光电子能量大于 20 eV 时能量分辨 $\Delta E/E=0.03$. 2021 年 Suzuki 课题组^[35] 搭建了 1.3 m 长且 TOF 管道可延长的磁瓶光电子谱仪, 采用约 1 T 永磁体和 mT (3 A \approx 0.9 mT) 量级螺线管组合, 当光电子能量大于 100 eV 时分辨率 $\Delta E/E \approx 0.02$. 我们基于 COMSOL Multiphysics 有限元分析, 参考本课题组磁瓶光电子能谱仪结构, 系统分析了电子在磁场中的飞行轨迹特性. 设置发射区域为有限点源, 出射方向为 4π 立体角范围内各向同性分布, 模拟电子初始动能为 10, 30, 50 与 100 eV 时在 TOF 管道中的轨迹. 前端永磁体设置为锥形分布, 后表面半径为 15 mm, 前表面半径 4 mm, 高度 10 mm, 磁感应强度 0.5 T. 电子发射点距离永磁体表面及 skimmer 距离分别设置为 1 mm 和 3 mm. TOF 管螺线管电流设定为 1 A, 产生约 0.84 mT 的均匀磁场. 携带不同初始动能的电子在 TOF 管中的飞行时间 T_0 及展宽 Δt 模拟结果如表 1 所列, 得到能量分辨率分别为 0.038, 0.036, 0.038 与 0.056. 同时可得到不同初始动能电子收集立体角均为 3π sr 左右, 该磁瓶结构能够同时实现较好的能量分辨和收集效率.

表 1 不同初始动能电子的能量分辨模拟结果

Table 1. Simulated energy resolution at different initial electron kinetic energies.

E/eV	T_0/ns	$\Delta t/\text{ns}$	$\Delta E/E$
10	821.0	15.6	0.038
30	493.0	8.8	0.036
50	382.5	7.3	0.038
100	275.0	7.7	0.056

2.2 液体微束技术

液体微束技术是 LJ-TRPES 实验的核心, 需要在真空条件下产生稳定、连续喷出的液体射流, 为泵浦-探测实验提供可控且稳定的分子靶环境. 典型液体微束系统由高压输送单元、喷嘴组件及差分抽气系统构成. 液体样品通过高压泵 (通常为 HPLC 泵) 输送至石英或不锈钢喷嘴, 喷口直径一般为数十至百微米. 喷嘴结构如图 4 所示, 包括液体传输毛细管 (PEEK tubing)、石墨涂层外部支架 (holder) 及石英喷嘴 (quartz micro nozzle) 等. 如图 4 左图所示, 在部分装置中喷嘴支架上配置有双靶系统: 一侧为液体靶, 另一侧为气体靶, 可通过切换实现液-气两相体系的对比测量.

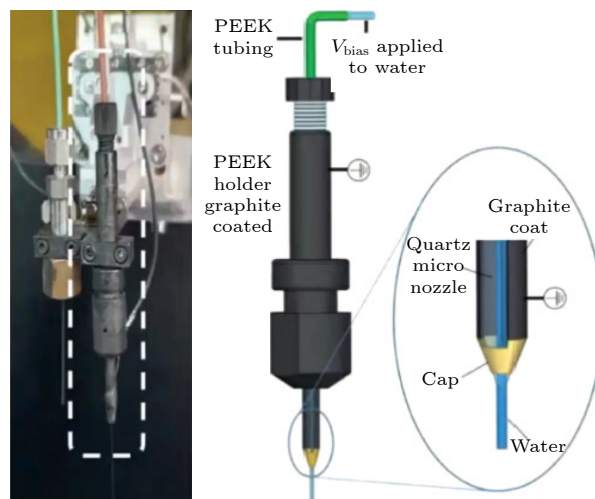


图 4 Nozzle 喷嘴的实物图和示意图 (出自文献 [38], 已获得授权)

Fig. 4. Physical diagram and schematic diagram of nozzle, reproduced with permission from Ref. [38].

由于液体在真空中的高蒸气压会导致真空环境恶化, 喷嘴下方通常配置液氮冷阱用于快速冻结喷射液体, 降低蒸发负载. 冷阱形状与位置经优化后可最大限度捕获液体, 同时避免遮挡光路或影响电子传输. 对于挥发性较高的有机溶剂或低温条件

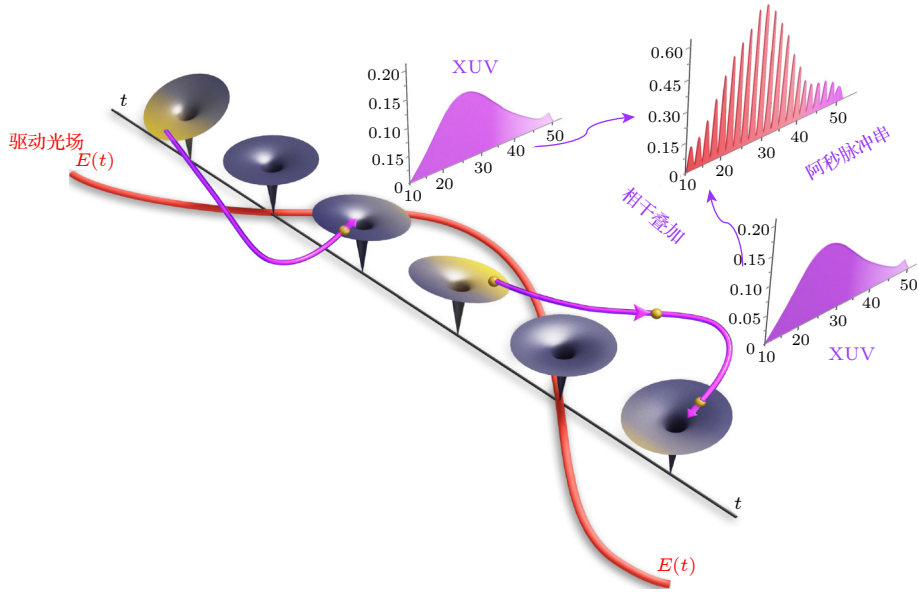


图 5 气体高次谐波产生的三步模型原理示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the principle of gas high-harmonic generation.

下易结冰的水溶液, 还需配合防冰装置 (如机械刮冰或加热系统) 以防止冰柱沿射流方向生长并阻塞喷嘴. 例如, 可在冷阱表面安装与旋转电机相连的小型加热棒, 沿冷阱平面运动以抑制冰的积累. 液体微束与磁瓶谱仪结合, 可在超高真空条件下直接获取液相体系的价带结构、溶剂化电子形成过程及激发态弛豫动力学等信息.

2.3 XUV 脉冲产生和单色仪技术

气体高次谐波的产生 (high-harmonic generation, HHG) 是用来获得极紫外 (XUV) 飞秒乃至阿秒脉冲的常用方法, 其物理机制可由图 5 所示的三步模型进行简单描述: 在强场飞秒激光作用下, 价电子通过隧穿效应逃逸至连续态; 随后电子在激光振荡电场的驱动下被加速并反向返回母核; 最终当电子与母核复合时释放出高能光子, 形成一系列离散的奇次谐波. 谐波光谱通常表现为低阶衰减区、平台区和截止区, 即在最开始的少阶次的谐波中, 谐波的强度随阶次的增加而急剧下降, 随后谐波谱进入平台区. 在平台区内的所有谐波强度几乎一致, 直到截止频率处. 随后谐波谱又进入到下降区域. 谐波的截止能量可表示为 $E_{\text{cutoff}} = I_p + 3.17U_p$, 其中 I_p 为原子的电离势, $U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega^2}$ 为电子在强场中的有质动能, e 是电子电荷, E_0^2 是激光电场幅值, m 是电子质量, ω 是激光角频率 [39,40].

在 LJ-TRPES 等需要高能光子和高时间分辨的实验中, 常结合惰性气体介质和半无限气室 (semi-infinite gas cell) 实现桌面 XUV 脉冲的产生. 如图 6 所示, 为常用的半无限气室结构 [41], 驱动激光从气室的 EW 端输入, 聚集到小孔 P1 附近, 在第一个 HP 腔室内充入稀有气体 (如氙气、氬气等) 产生高次谐波, 通过 P2 和 P3 小孔后出射. HP 高压区提供较高气体密度以增强谐波产率, 通过针孔与真空相连, DP1 和 DP2 为低压区, 这样的设计能够优化谐波产生的相位匹配, 减少谐波的再吸收, 并且保持后续设备真空的稳定性.

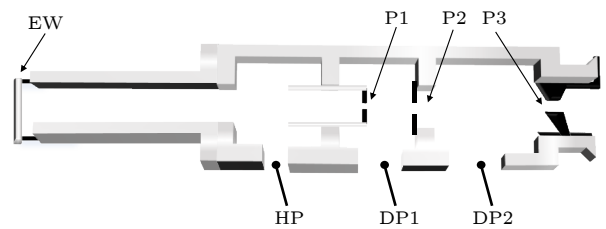


图 6 高次谐波产生气室示意图. EW 为激光入射窗, 聚集到接近小孔 P1 处. 在高压区 HP 注入气体, 通过两个小孔 P2 和 P3 及 DP1 和 DP2 差分泵保持低真空

Fig. 6. Schematic diagram of the high-harmonic generation gas cell. The fundamental beam is focused through the entrance window EW such that the focus is located close to pinhole P1. The high-pressure region HP is separated from the experiment by two differential pumping stages DP1 and DP2. The corresponding pinholes are P2 and P3.

产生的高次谐波脉冲在频域上表现为一系列离散的奇数倍基频的谱线, 其相邻两条谱线的能量

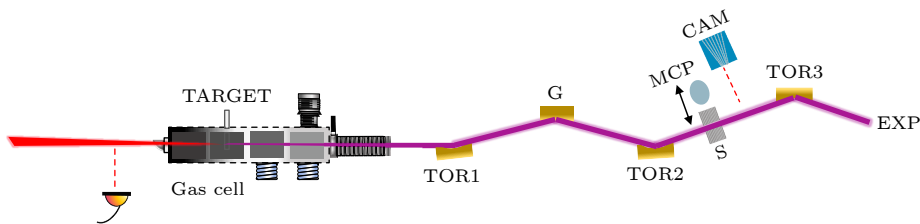


图 7 单色仪的光学布局示意图

Fig. 7. Optical layout of the monochromator.

间隔为两倍基频光子的能量. 这种宽带谱结构不满足 LJ-TRPES 对窄带、可调谐 XUV 脉冲的需求, 因此需要借助单色仪技术选择目标谐波, 实现对谱宽和中心能量的控制. 目前常用的 XUV 单色化方法包括金属滤光片^[42]、多层膜反射镜^[43]及衍射光栅^[41]等. 其中, 基于金属滤光片的方式虽结构简单, 但光谱选择范围固定; 多层膜反射镜可在特定能区提供高反射率, 但波段覆盖有限. 相比之下, 衍射光栅方法具有波段可调、选择性强等优势, 更适合于需要频繁调节探测光能量的 TRPES 实验. 单色仪光束线主要光路如图 7 所示, XUV 光经过轮胎镜 TOR1 形成平行光, 传播到光栅 G 分离为不同谐波, 通过 TOR2 聚焦到选择平面上. 通过狭缝 S 可以选择由光栅分离的不同级次谐波, 再由轮胎镜 TOR3 成像到 LJ-TRPES 作用区域. 实验过程中可以交替使用微通道板和荧光屏代替狭缝 S, 通过相机 CAM 对打到 MCP 和荧光屏上的 XUV 进行成像.

平面闪耀锥形衍射光栅 (blazed off-plane grating) 是单色仪的核心元件^[44]. 在掠入射条件下, 入射光照射到光栅表面后出射的衍射光沿圆锥面分布, 不同波长满足锥形条件下的光栅方程: $m\lambda\sigma = (\sin\theta + \sin\theta')\sin\gamma$. 其中 m 为衍射级次, λ 为波长, σ 为光栅刻线密度, θ 和 θ' 分别为入射角与衍射角, γ 表示光栅刻线与入射光束之间的夹角. 如图 8 所示, 入射的高次谐波光束包含一系列离散的奇次谐波, 通过调节光栅旋转角度改变 θ 和 θ' 的组合, 可以控制不同波长衍射光在圆锥面上的传播方向, 将不同级次的高次谐波在空间上分开. 进一步将目标谐波调节到选择狭缝位置, 使其他阶次偏离光路并被阻挡, 能够实现对特定波长的筛选.

图 9 所示为实现液相光电子谱测量的典型光路^[38], 其中 XUV 光由气体高次谐波腔室产生, 经单色仪进行能量筛选后进入光电子谱仪腔室打到液体靶上作为探测光; 另一路中, 800 nm 的基频光

经多个非线性晶体可输出 800, 400 和 266 nm 三种波长作为泵浦光, 以激发液相分子到不同激发能级. 在本实验室, 搭建了泵浦光路采用非共线光参量放大 (noncollinear optical parametric amplification, NOPA) 系统的 LJ-TRPES 谱仪, 能够实现可调谐的宽范围泵浦波长, 为探测不同分子激发态的超快动力学提供更加灵活的手段.

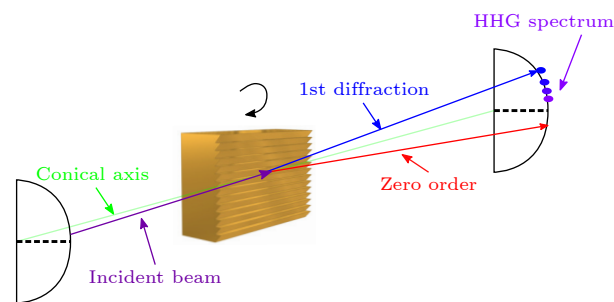


图 8 锥形衍射光栅原理示意图

Fig. 8. Conical diffraction scheme.

综上所述, 基于 XUV 高次谐波光源、单色仪筛选、液体微束系统及磁瓶谱仪构成的液相光电子谱平台, 能够在飞秒乃至更短时间尺度上解析分子体系的电子态演化和非绝热过程. 这一实验框架为探究溶剂化效应、电子-核耦合及多电子过程等提供了可靠手段. 近年来液相时间分辨光电子能谱在揭示溶液中电子动力学方面取得了诸多进展, 以下将对部分典型研究成果进行讨论.

3 液相体系光电子谱的研究进展

液相体系激发态动力学的探索不仅是理解辐射化学、光化学过程的关键, 也为阐明生物分子的光物理机制提供了重要依据. 尽管众多研究表明溶剂化效应对分子势能面形貌有显著的调控, 但液体环境对超快动力学的影响, 尤其是电子演化和激发态动力学弛豫等仍缺少明确的解释. 近年来, 得益

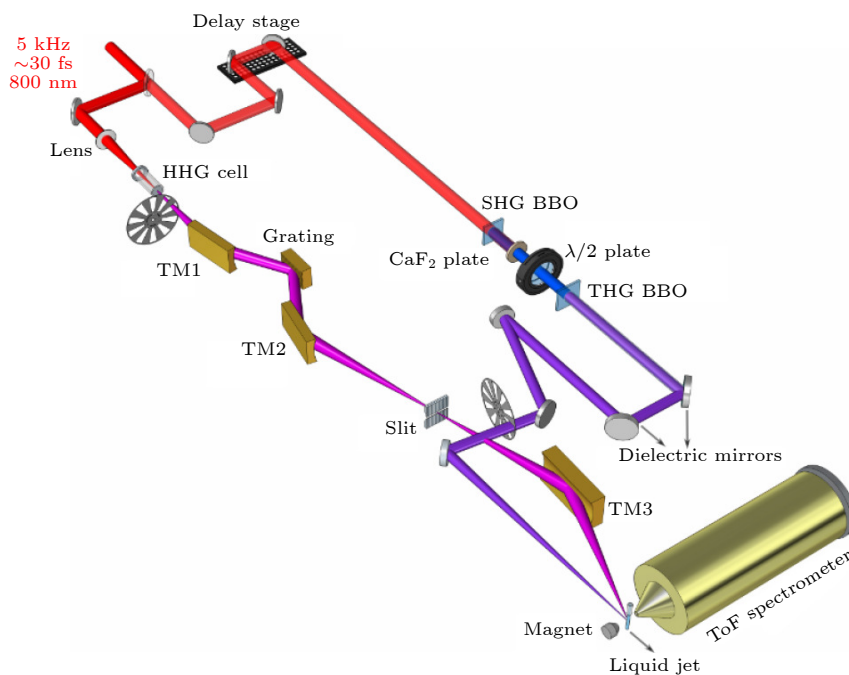


图 9 LJ-TRPES 泵浦-探测实验示意图 (出自文献 [38], 已获得授权)

Fig. 9. Schematic diagram of the LJ-TRPES pump-probe experiment, reproduced with permission from Ref. [38].

于 LJ-TRPES 技术的发展, 能够实现飞秒甚至阿秒时间尺度上电子波包演化的直接观测, 这为深入地解析溶剂效应并揭示溶液环境中超快激发态动力学机制提供了可能. 此外, 基于液膜技术的气-液界面电子能谱测量研究, 不仅能够帮助理解界面选择性并为后续时间分辨研究提供了稳态参照. 本节主要介绍液相体系光电子谱探究的相关工作进展, 包括液相生物分子的激发态弛豫动力学、液相环境对激发态分子非绝热弛豫过程的调控、液相环境中的 ICD 及芳香族化合物水溶液的气-液界面等研究.

激发态的非绝热动力学是近年来原子分子物理及超快科学领域的重要研究方向, 在内转换、系间窜越以及光化学反应等过程中发挥着重要作用 [45,46]. 与气相体系相比, 液相中电子的产生、迁移与弛豫等过程不仅受分子内部结构的调控还会受到溶液环境的显著影响. 氢键网络、电荷转移等溶剂化效应会改变溶剂分子结构、电子态分布、弛豫通道等物理性质, 影响激发态动力学演化过程 [47,48].

为了探究生物分子激发态动力学弛豫路径, 2019 年 Neumark 课题组 [27] 结合 UV 光和 LJ-TRPES 技术测量了液相胸腺嘧啶 (T)、胸苷 (Thd) 和磷酸胸苷 (TMP) 等胸腺嘧啶的 UV(4.7—5.2 eV) 泵浦

和 UV(6.2 eV) 探测的光电子谱. 得到来自 S_n 态及 $\pi\pi^*$ 态弛豫过程的光电子能谱峰值分别在 0.8 和 1.5 eV, 其中在 T/Thd 体系中 $\pi\pi^*$ 态的弛豫寿命为 360—410 fs, 而 TMP 的寿命明显更长在 600 fs 左右且受泵浦能量调控, 这主要归因于 TMP 构型变化导致. S_n 态呈现迅速回落至 $\pi\pi^*$ 态再回到基态的演化过程. 全程未见皮秒量级的 $n\pi^*$ 长寿命信号, 表明水溶液中主要弛豫通道应为 $\pi\pi^* \rightarrow S_0$ 态.

二苯乙烯 (stilbene) 的光致顺式-反式异构化反应是研究非绝热动力学及溶剂效应的重要模型. 2022 年, Wörner 课题组 [49] 利用 XUV 光和 LJ-TRPES 技术对比了气相与液相二苯乙烯的光致异构化动力学. 通过 266 nm 超短紫外泵浦脉冲将分子激发至 S_1 态的 Franck-Condon 区, 随后通过 XUV 光电离并探测光电子能谱, 测量跟踪了激发态波包从激发到最终产物的完整反应路径, 观察到了气相和液相分子中的相干激发态振动动力学, 表征了 S_1 - S_0 锥形交叉的非绝热弛豫过程, 如图 10 所示. 与气体相比, 液相体系中弛豫时间尺度明显增加, 另外液相光电子谱整体向低束缚能方向红移约 1 eV, 反映了溶剂极化对激发态能级的稳定作用. 该结果详细地描述了在光化学反应中液体环境对电子和结构动力学的影响, 为探索溶液环境对激发态动力学的调控提供了重要参考.

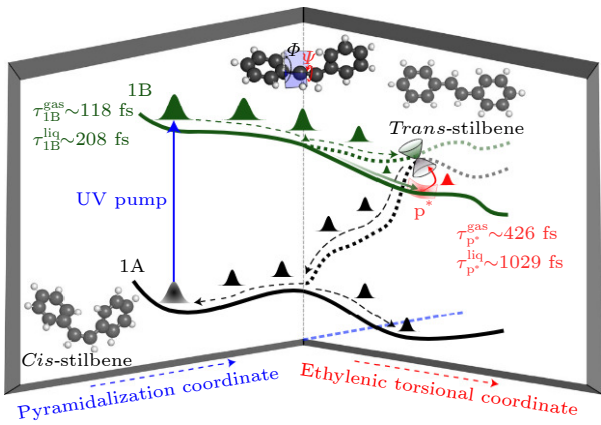


图 10 顺式二苯乙烯非绝热弛豫示意图 (出自文献 [49], 已获得授权)
 Fig. 10. Schematic for non-adiabatic relaxation in cis-stilbene, reproduced with permission from Ref. [49].

在液相环境中若高能光子激发或电离可在内价轨道产生局域空穴, 该空穴可以通过库仑相互作用向近邻分子无辐射转移能量, 并伴随发射低能电子, 这一过程被称为分子间库仑衰变 (intermole-

cular Coulombic decay, ICD)^[50,51]. ICD 普遍存在于氢键液体和溶液体系中, 所释放的低能电子能够诱导生物组织 DNA 链的断裂^[52], 在辐射损伤反应中具有重要意义. 自 1997 年 Cederbaum 等^[50] 提出了 ICD 过程的理论预测, ICD 过程已在范德瓦耳斯团簇^[53-58]、氢键团簇^[59-61]、纳米液滴^[62,63] 等多个体系中被观测到. 相比范德瓦耳斯团簇, 在溶液水环境中由于氢键的影响, 其衰减机制可能更为复杂, 例如, 在发生 ICD 的同时可能存在质子转移过程的竞争.

2022 年, 张鹏举等^[64] 提出了液相光电子-二次电子符合测量方法, 首次观察到了液态水中内价层 ICD 的发生. 如图 11 所示, 结合桌面高次谐波产生装置及单色仪技术, 实现了液体水的内价层光电离实验, 通过磁瓶谱仪首次给出了水溶液中 ICD 电子的定量能量分析, 重构了液体水 $2a_1$ 内价层电子的 ICD 过程. 该水溶液中 ICD 过程及出射电子能量的测量对生物组织中辐射损伤的模拟及其对癌症治疗的适用性评估提供了重要参考.

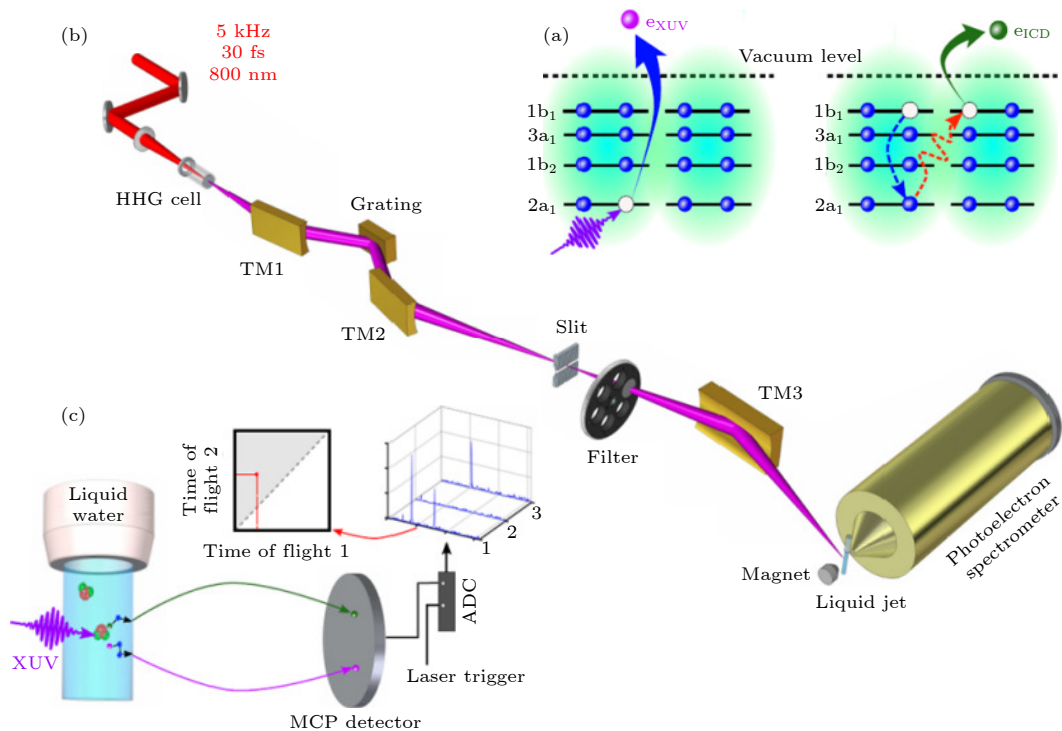


图 11 (a) 由水二聚体中 $2a_1$ 轨道电离引发的 ICD 过程的示意图. 内价层空位是由 XUV 光子的吸收产生的; 外价电子通过向相邻的水分子释放额外的能量来填充内价空位, 导致其外价轨道进一步电离; (b) 光电子测量实验装置示意图; (c) 数据采集和分析示意图. 出自文献 [64], 已获得授权

Fig. 11. (a) Schematic representation of the ICD process initiated by inner-valence ionization of $2a_1$ orbital in water dimer. The inner-valence vacancy is created by the absorption of an XUV photon; an outer-valence electron fills up the inner-valence vacancy via releasing the extra energy to the neighboring water molecule causing a further ionization in its outer-valence orbital; (b) the experimental setup for the photoelectron measurement; (c) schematic diagram of data acquisition and analysis, reproduced with permission from Ref. [64].

近期张鹏举等^[65]进一步探究了伴随液体水中 ICD 发生的质子转移及非绝热弛豫等过程, 分析了不同弛豫通道的时间尺度和相对分支比. 通过结合单色化高次谐波及液体微束的符合测量技术及从头算分子动力学方法系统地研究了 H₂O/D₂O 的 ICD 动力学. 实验结果表明, 两种体系中均存在显著的 ICD 信号, 但其相对产额分布为 $\gamma(\text{H}_2\text{O})/\gamma(\text{D}_2\text{O}) = 0.86 \pm 0.03$. 如图 12 所示, 这一同位素差异揭示了核量子效应对弛豫路径的调控作用, D₂O 中较慢的质子转移速率 (约 50 fs) 使得 ICD 通道的开放时间窗口延长, 而 H₂O 中快速的质子转移 (<30 fs) 则更易导致 ICD 通道关闭. 该工作提出了溶剂化与核动力学共同调控的分支比模型, 为辐射损伤中低能电子的来源提供了微观解释, 也为生物体系中氘代溶剂的辐射保护效应 (如 D₂O 延缓 DNA 损伤) 奠定了机制基础.

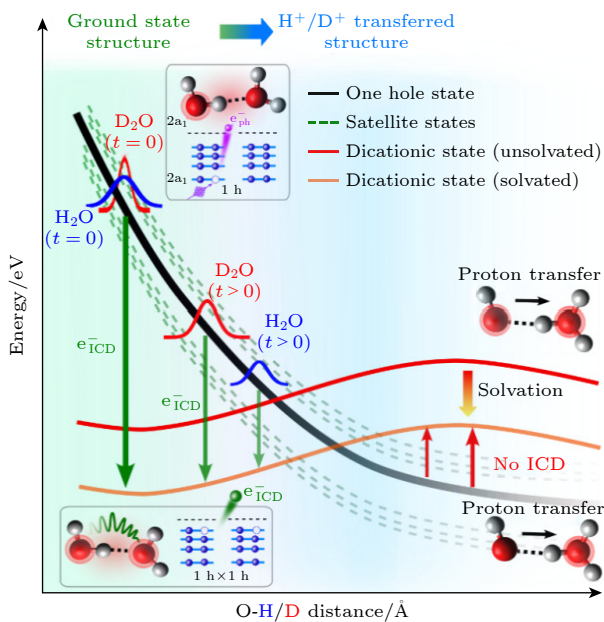


图 12 液态水中 ICD 和质子转移的简化示意图 (出自文献^[65], 已获得授权)
 Fig. 12. A simplified schematic diagram of ICD and proton transfer in liquid water, reproduced with permission from Ref. ^[65].

气-液界面体系结构和动力学的探究对界面、环境和大气化学等领域具有重要的基础和实际意义^[66-68]. 近来, Suzuki 课题组^[69]结合极紫外光电子能谱和分子动力学模拟研究了含有苯酚和相关芳香族化合物水溶液的气-液界面. 基于液膜技术和 MB-TOF 测量了含苯酚、苯胺与 4-硝基苯酚的水溶液随浓度变化的能量位移, 定量得到了各体系

的表面电位变化. 实验结果表明苯酚、苯胺与 4-硝基苯酚等中性溶质的表面电位随浓度单调为负, 苯酚酸钠其表面电位随着浓度的增加先增加后降低. 通过可极化力场的动力学模拟显示, 该反转源于电双层取向与溶质诱导极化的竞争. 该工作为理解界面选择性与电势重排提供了可量化的实验基础.

4 液相光电子能谱技术的发展方向探索

目前, 液相磁瓶光电子谱仪结合传统圆柱状液体微束在高分辨 LJ-TRPES 测量中仍受到多种技术发展的限制, 例如液体的持续蒸发导致作用区真空恶化、增大低能散射背景; 圆柱束横截面小, 受喷嘴微漂移影响, 导致作用体积与对准位置随时间波动, 从而降低信噪比与能量分辨; 泵浦波长单一导致激发通道混杂; 空间电荷效应在强泵浦光条件下显著等问题. 为了解决传统谱仪在高分辨测量中的技术瓶颈, 在这里我们讨论两种可能的发展方向.

4.1 液膜在液相光电子能谱中的应用

近年来, 液膜 (Flatjet) 技术发展迅速并被逐步应用于液相光电子能谱实验测量中^[70-72]. 液膜的生成通常通过两股圆柱液流在真空中对撞, 在垂直于碰撞轴的方向形成液体薄片, 宽度能够达到毫米量级, 厚度在纳米至微米量级可调节^[70,73]. 相比传统圆柱射流, 液膜具有更大的横截面积, 从而实现与入射光束更优的空间重叠, 能够显著地提升光电子信号的收集效率与空间分辨能力. 2023 年, Stemer 等^[31]将液膜技术应用于液相光电子能谱实验, 不仅证明了液膜在真空条件下运行稳定性, 还给出了液膜几何结构在探测方面的独特优势. 实验过程中前后两个表面均可用于光电子探测, 有助于优化实验布局和信号收集, 为界面选择性研究提供了可能性. 近期, Koga 等^[71,72]推动了液膜技术在 LJ-TRPES 探测中的应用. 在 2024 年的工作中^[71], 利用 XUV 光源结合液膜技术, 成功获得了腺嘌呤、腺苷和腺苷单磷酸等典型生物分子的液相光电子谱, 不仅验证了液膜在生物分子溶液体系中的适用性, 还展示了其在能量分辨率和信噪比方面的显著优势. 随后在 2025 年, 该团队^[72]通过优化液膜

几何结构并结合单色化 XUV 脉冲, 实现了对水溶液超快非绝热动力学过程的飞秒分辨探测, 液膜的应用不仅获得了更高的信噪比, 还有效地减弱了空间电荷效应.

4.2 NOPA 驱动的气相-液相对比实验

气相-液相对比研究已成为 LJ-TRPES 的重要方向. 在相同实验条件下对比同一分子的气相与液相动力学过程, 可以有效地区分分子本征激发态的演化与溶剂环境的调控作用. 以往研究表明, 液相体系中非绝热弛豫寿命往往显著延长, 反映了溶剂效应在激发态演化中的重要作用^[24,49,74]. 因此, 进行气-液对比实验不仅有助于理解溶剂化效应在超快分子动力学中的作用机制, 也为未来液体界面选择性研究奠定了实验基础.

另外, 结合 NOPA 技术能够拓宽 LJ-TRPES 实验中泵浦光源的波长可调性. 与传统固定波段 (800, 400, 266 nm) 相比, NOPA 可实现宽范围的可调谐输出, 实验过程中能够根据具体分子体系选择性激发不同电子态, 从而更加精确地控制激发通道, 这显著提升了 LJ-TRPES 在复杂溶液体系超快动力学研究中的适用性^[75,76].

综上, 液膜技术及 NOPA 光路的引入能够为液相光电子能谱的发展开辟新的方向. 与传统圆柱液射流相比, 液膜在信号收集效率、能量分辨率以及空间电荷效应抑制方面展现出显著优势, NOPA 提供宽范围可调谐泵浦, 使对目标电子态的激发更具选择性. 作为该方向的探索之一, 本课题组搭建了结合 NOPA 与单色化 XUV 光源的 LJ-TRPES 实验平台, 用以实现气相与液相体系的对比测量, 探究溶剂化环境对分子激发态演化的影响. 这一探索能够为后续液相光电子能谱在更复杂体系中的应用与方法拓展提供有效参考.

随着超快光源、探测手段及液体靶技术的不断发展, 液相光电子能谱有望在时空分辨、探测效率与体系多样性等方面取得进一步提升, 为揭示分子层面的超快化学过程提供更有力实验手段. 该方向的进一步研究有助于溶剂化效应与界面反应机制的深入理解, 并为复杂体系中的能量转移与化学反应过程等探索提供新的途径.

参考文献

[1] Heitele H 1993 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** 359

- [2] Muchová E, Gopakumar G, Unger I, Öhrwall G, Céolin D, Trinter F, Wilkinson I, Chatzigeorgiou E, Slavíček P, Hergenahn U, Winter B, Caleman C, Björneholm O 2024 *Nat. Commun.* **15** 8903
- [3] Suzuki T 2012 *Int. Rev. Phys. Chem.* **31** 265
- [4] Venkatraman R K, Orr-Ewing A J 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 4383
- [5] Faubel M, Schlemmer S, Toennies J P 1988 *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* **10** 269
- [6] Winter B, Faubel M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1176
- [7] Jordan I, Huppert M, Brown M A, van Bokhoven J A, Wörner H J 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 123905
- [8] Improta R, Santoro F, Blancafort L 2016 *Chem. Rev.* **116** 3540
- [9] Tusche C, Chen Y J, Schneider C M, Schneider C M, Kirschner J 2019 *Ultramicroscopy* **206** 112815
- [10] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [11] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt L Ph H, Schmidt-Böcking H 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463
- [12] Tsuboi T, Xu E Y, Bae Y K, Gillen K T 1988 *Rev. Sci. Instrum.* **59** 1357
- [13] Eland J H D, Vieuxmaire O, Kinugawa T, Lablanquie P, Hall R I, Penent F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 053003
- [14] Stolow A, Bragg A E, Neumark D M 2004 *Chem. Rev.* **104** 1719
- [15] von Conta A, Tehlar A, Schletter A, Arasaki Y, Takatsuka K, Wörner H J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3162
- [16] Zhang P, Hoang V H, Wang C, Luu T T, Svoboda V, Le A T, Wörner H J 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 153201
- [17] Stolow A 2003 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** 89
- [18] Krausz F, Ivanov M 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 163
- [19] Nisoli M, Decleva P, Calegari F, Palacios A, Martín F 2017 *Chem. Rev.* **117** 10760
- [20] Worth G A, Cederbaum L S 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 127
- [21] Calegari F, Ayuso D, Trabattini A, Belshaw L, De Camillis S, Anumula S, Frassetto F, Poletto L, Palacios A, Decleva P, Greenwood J B, Martín F, Nisoli M 2014 *Science* **346** 336
- [22] Riley J W, Wang B, Woodhouse J L, Assmann M, Worth G A, Fielding H H 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 678
- [23] Rijs A M, Backus E H G, De Lange C A, Westwood N P C, Janssen M H M 2000 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **112** 151
- [24] Jordan I, Huppert M, Rattenbacher D, Peper M, Jelovina D, Perry C, von Conta A, Schild A, Wörner H J 2020 *Science* **369** 974
- [25] Seidel R, Thürmer S, Winter B 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 633
- [26] Faubel M, Siefermann K R, Liu Y, Abel B 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 120
- [27] Erickson B A, Heim Z N, Pieri E, Liu E, Martinez T J, Neumark D M 2019 *J. Phys. Chem. A* **123** 10676
- [28] Nishitani J, Karashima S, West C W, Suzuki T 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 144503
- [29] West C W, Nishitani J, Higashimura C, Suzuki T 2021 *Mol. Phys.* **119** 1748240
- [30] Perry C F, Jordan I, Zhang P, von Conta A, Nunes F B, Wörner H J 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2990
- [31] Sterner D, Buttersack T, Haak H, Malerz S, Schewe H C, Trinter F, Mudryk K, Pugini M, Credidio B, Seidel R, Hergenahn U, Meijer G, Thürmer S, Winter B 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 234202
- [32] Nishitani J, West C W, Suzuki T 2017 *Struct. Dyn.* **4** 044014

- [33] Kruit P, Read F H 1983 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 313
- [34] Neumark D M 2001 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** 255
- [35] Kurahashi N, Thürmer S, Liu S Y, Yamamoto Y, Karashima S, Bhattacharya A, Ogi Y, Horio T, Suzuki T 2021 *Struct. Dyn.* **8** 034303
- [36] Borne K, O'Neal J T, Wang J, Isele E, Obaid R, Berrah N, Cheng X, Bucksbaum P H, James J, Kamalov A, Larsen K A, Li X, Lin M F, Liu Y, Marinelli A, Summers A M, Thierstein E, Wolf T J A, Rolles D, Walter P, Cryan J P, Driver T 2024 *Rev. Sci. Instrum.* **95** 125110
- [37] Jordan I, Jain A, Gaumnitz T, Ma J, Wörner H J 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 053103
- [38] Perry C F 2021 *Ph. D. Dissertation* (Zurich: ETH Zurich)
- [39] Popmintchev T, Chen M C, Arpin P, Murnane M M, Kapteyn H C 2010 *Nat. Photonics* **4** 822
- [40] Winterfeldt C, Spielmann C, Gerber G 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 117
- [41] von Conta A, Huppert M, Wörner H J 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 073102
- [42] Wang H, Xu Y, Ulonska S, Robinson J S, Ranitovic P, Kaindl R A 2015 *Nat. Commun.* **6** 7459
- [43] Yang Y, Neumann T, Hengster J, Mainz R E, Elsner J, Mücke O D, Kärtner F X, Uphues T 2024 *Photonics* **11** 525
- [44] Poletto L, Frassetto F 2010 *Appl. Opt.* **49** 5465
- [45] Nelson T R, White A J, Bjorggaard J A, Sifain A E, Zhang Y, Nebgen B, Fernandez-Alberti S, Mozyrsky D, Roitberg A E, Tretiak S 2020 *Chem. Rev.* **120** 2215
- [46] Bircher M P, Liberatore E, Browning N J, Brickel S, Hofmann C, Patocz A, Unke O T, Zimmermann T, Chergui M, Hamm P, Keller U, Meuwly M, Woerner H J, Vaníček J, Rothlisberger U 2017 *Struct. Dyn.* **4** 061510
- [47] Harris S J, Murdock D, Zhang Y, Oliver T A A, Grubb M P, Orr-Ewing A J, Greetham G M, Clark I P, Towrie M, Bradforth S E, Ashfold M N R 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 6567
- [48] Heim Z N, Neumark D M 2022 *Acc. Chem. Res.* **55** 3652
- [49] Wang C, Waters M D J, Zhang P, Suchan J, Svoboda V, Luu T T, Perry C, Yin Z, Slavíček P, Wörner H J 2022 *Nat. Chem.* **14** 1126
- [50] Cederbaum L S, Zobeley J, Tarantelli F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4778
- [51] Jahnke T, Czasch A, Schöffler M S, Schössler S, Knapp A, Kász M, Titze J, Wimmer C, Kreidi K, Grisenti R E, Staudte A, Jagutzki O, Hergenbahn U, Schmidt-Böcking H, Dörner R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 163401
- [52] Alizadeh E, Orlando T M, Sanche L 2015 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** 379
- [53] Marburger S, Kugeler O, Hergenbahn U, Möller T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 203401
- [54] Jahnke T, Czasch A, Schöffler M, Schössler S, Kász M, Titze J, Kreidi K, Grisenti R E, Staudte A, Jagutzki O, Schmidt L Ph H, Weber T, Schmidt-Böcking H, Ueda K, Dörner R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 153401
- [55] Sakai K, Stoychev S, Ouchi T, Higuchi I, Schöffler M, Mazza T, Fukuzawa H, Nagaya K, Yao M, Tamenori Y, Kuleff A I, Saito N, Ueda K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 033401
- [56] Schnorr K, Senftleben A, Kurka M, Rudenko A, Foucar L, Schmid G, Broska A, Pfeifer T, Meyer K, Anielski D, Boll R, Rolles D, Kübel M, Kling M F, Jiang Y H, Mondal S, Tachibana T, Ueda K, Marchenko T, Simon M, Brenner G, Treusch R, Scheit S, Averbukh V, Ullrich J, Schröter C D, Moshhammer R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 093402
- [57] Iskandar W, Matsumoto J, Leredde A, Flécharde X, Gervais B, Guillous S, Hennecart D, Méry A, Rangama J, Zhou C L, Shiromaru H, Cassimi A 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 033201
- [58] Yan S, Zhang P, Stumpf V, Gokhberg K, Zhang X C, Xu S, Li B, Shen L L, Zhu X L, Feng W T, Zhang S F, Zhao D M, Ma X 2018 *Phys. Rev. A* **97** 010701
- [59] Jahnke T, Sann H, Havermeier T, Kreidi K, Stuck C, Meckel M, Schöffler M, Neumann N, Wallauer R, Voss S, Czasch A, Jagutzki O, Malakzadeh A, Afaneh F, Weber T, Schmidt-Böcking H, Dörner R 2010 *Nat. Phys.* **6** 139
- [60] Ren X, Wang E, Skitnevskaya A D, Trofimov A B, Gokhberg K, Dorn A 2018 *Nat. Phys.* **14** 1062
- [61] Zhou J, Jia S, Skitnevskaya A D, Wang E, Hähnel T, Grigoricheva E K, Xue X, Li J X, Kuleff A I, Dorn A, Ren X 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 4272
- [62] Shcherbinin M, LaForge A C, Sharma V, Devetta M, Richter R, Moshhammer R, Pfeifer T, Mudrich M 2017 *Phys. Rev. A* **96** 013407
- [63] Kazandjian S, Rist J, Weller M, Wiegandt F, Aslitürk D, Grundmann S, Kircher M, Nalin G, Pitters D, Vela Pérez I, Waitz M, Schiwietz G, Griffin B, Williams J B, Dörner R, Schöffler M, Miteva T, Trinter F, Jahnke T, Sisourat N 2018 *Phys. Rev. A* **98** 050701
- [64] Zhang P, Perry C, Luu T T, Matselyukh D, Wörner H J 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 133001
- [65] Zhang P, Trester J, Dubský J, Kolorenč P, Slavíček P, Wörner H J 2025 *Nat. Commun.* **16** 6732
- [66] Jungwirth P, Tobias D J 2006 *Chem. Rev.* **106** 1259
- [67] Tobias D J, Stern A C, Baer M D, Levin Y, Mundy C J 2013 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** 339
- [68] Knipping E M, Lakin M J, Foster K L, Jungwirth P, Tobias D J, Gerber R B, Dabdub D, Finlayson-Pitts B J 2000 *Science* **288** 301
- [69] Yamamoto Y I, Hirano T, Ishiyama T, Morita A, Suzuki T 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 4026
- [70] Menzi S, Knopp G, Al Haddad A, Augustin S, Borca C, Gashi D, Huthwelker T, James D, Jin J, Pamfilidis G, Schnorr K, Sun Z, Wetter R, Zhang Q, Cirelli C 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 105109
- [71] Koga M, Kang D H, Heim Z N, Meyer P, Erickson B A, Haldar N, Baradaran N, Havenith M, Neumark D M 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 13106
- [72] Koga M, Kang D H, Heim Z N, Haldar N, Neumark D M 2025 arXiv: 2503.16840
- [73] Ekimova M, Quevedo W, Faubel M, Wernet P, Nibbering E T J 2015 *Struct. Dyn.* **2** 054301
- [74] Kumar G, Roy A, McMullen R S, Kutagulla S, Bradforth S E 2018 *Faraday Discuss.* **212** 359
- [75] Tzankov P, Zheng J, Mero M, Polli D, Manzoni C, Cerullo G 2006 *Opt. Lett.* **31** 3629
- [76] Liebel M, Schnedermann C, Kukura P 2014 *Opt. Lett.* **39** 4112

SPECIAL TOPIC—Instrumentation and metrology for ultrafast atomic and molecular spectroscopy

Design and application of liquid-phase magnetic-bottle time resolved photoelectron spectroscopy*

REN Baihui¹⁾²⁾ YU Yao²⁾ YAN Pengyu¹⁾ WANG Mengyang¹⁾
MENG Sheng¹⁾²⁾ ZHANG Pengju^{1)2)†}

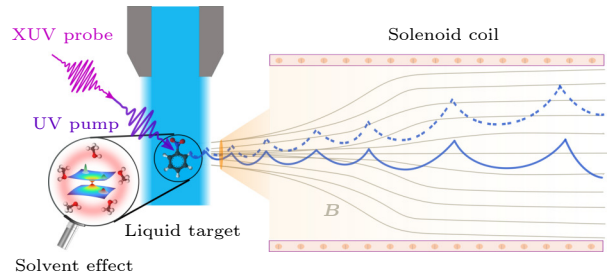
1) (*National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 22 August 2025; revised manuscript received 25 September 2025)

Abstract

The liquid phase serves as a critical environment for chemical and biological reactions. The chemical and biological reaction dynamics of molecules in liquids exhibit evolution behaviors that are significantly different from those of isolated molecules in the gas phase. The in-depth investigation of the ultrafast excited-state dynamics of liquid-phase molecules is of great importance for uncovering the microscopic mechanisms underlying complex chemical and biological processes. Photoelectron spectroscopy not only reveals the electronic structure of excited-state molecules but also exhibits high sensitivity to structural changes, making it a powerful tool for studying the relaxation dynamics. Liquid-phase time-resolved photoelectron spectroscopy utilizes a liquid microjet within a high vacuum. In this pump-probe technique, an initial pump pulse excites the liquids to initiate dynamics, followed by a delayed probe pulse that ionizes the evolving system. The time-dependent energy distribution of the resulting photoelectrons, which encodes the ultrafast dynamics, is measured by a magnetic-bottle time-of-flight (MB-TOF) analyzer. This review systematically summarizes recent advancements in the time-resolved liquid-phase photoelectron spectroscopy technology for studying ultrafast dynamics in liquids, detailing the fundamental working principles of magnetic-bottle spectrometers and the preparation techniques for liquid microjet targets. Furthermore, typical applications are discussed, concluding with an analysis of current technical challenges and future research directions.



Keywords: liquid-phase systems, magnetic-bottle photoelectron spectrometer, ultrafast time resolution, electronic excited-state dynamics

PACS: 42.65.Re, 79.60.-i, 07.81.+a, 32.80.-t

DOI: 10.7498/aps.74.20251130

CSTR: 32037.14.aps.74.20251130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474261, 12450401).

† Corresponding author. E-mail: pengju.zhang@iphy.ac.cn

液相磁瓶式光电子谱仪及其在超快动力学领域中的应用

任百惠 于尧 闫鹏宇 王孟阳 孟胜 张鹏举

Design and application of liquid-phase magnetic-bottle time resolved photoelectron spectroscopy

REN Baihui YU Yao YAN Pengyu WANG Mengyang MENG Sheng ZHANG Pengju

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 244204 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251130

CSTR: 32037.14.aps.74.20251130

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251130>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

飞行时间光电子谱仪在超快光学测量实验中的应用

Applications of time-of-flight photoelectron spectrometers in ultrafast optical experiments

物理学报. 2025, 74(15): 154202 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250698>

苯乙炔分子电子激发态超快动力学研究

Ultrafast dynamics of electron excited states of phenylacetylene

物理学报. 2021, 70(5): 053302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201473>

高能量分辨光电子干涉仪研究进展

Research progress of high-energy-resolution photoelectron interferometer

物理学报. 2025, 74(15): 150702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250534>

阿秒瞬态吸收光谱: 揭示电子动力学的超快光学探针

Attosecond transient absorption spectroscopy: an ultrafast optical probe for revealing electron dynamics

物理学报. 2025, 74(15): 153302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250546>

层状镍基超导体的电子结构和超快动力学

Electronic structure and ultrafast dynamics of nickel-based high-temperature superconductors

物理学报. 2025, 74(17): 177402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250856>

机器学习在光电子能谱中的应用及展望

Application and prospect of machine learning in photoelectron spectroscopy

物理学报. 2024, 73(21): 210701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240957>