



星际水分子光化学研究进展

杨帅康^{1,2}, 王兴安¹, 袁开军^{2,3*}, 杨学明^{2,3,4}

1. 中国科学技术大学化学与材料科学学院化学物理系, 合肥 230026

2. 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, 大连光源科学研究所, 大连 116023

3. 合肥国家实验室, 合肥 230088

4. 南方科技大学理学院化学系和先进光源中心, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: kjyuan@dicp.ac.cn

2024-11-14 收稿, 2024-12-25 修回, 2025-01-03 接受, 2025-01-06 网络版发表

国家自然科学基金(22241304)、中国科学院科研仪器设备研制项目(GJJSTD20220001)和大连化学物理研究所创新基金项目(DICPI202112)资助

摘要 分子光化学是研究化学反应机理的基础, 是星际化学和理论化学的支撑学科. 宇宙演化早期, 很多重要小分子的电子吸收谱主要位于极紫外波段(50~200 nm), 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. 此外, 分子的极紫外光解离往往涉及高电子激发态, 包含复杂的非绝热效应, 是推动理论化学发展不可多得的实验佐证体系. 过去几十年来, 由于高亮度、可调谐的极紫外光源的缺乏, 以及高分辨实验探测的困难, 分子的极紫外光化学鲜有研究. 在大连建成的极紫外自由电子激光-大连相干光源, 为气相小分子的极紫外光化学研究提供了机会. 本文重点关注大连相干光源在星际水分子光化学研究中的应用, 系统地介绍水分子高电子激发态的解离动力学, 阐明水分子新的解离产物通道对于理解星际化学和宇宙分子演化的潜在影响, 并展望大连相干光源在未来一些研究领域的可能应用.

关键词 极紫外光化学, 光解离, 自由电子激光, 星际化学

在大爆炸后宇宙的演化早期, 原子分子与光的相互作用在星云和星际物质的形成过程中起着关键作用, 开展原子分子光化学反应的研究对了解星云和恒星的演变、探索生命起源以及探测类地行星具有重要意义. 近年来, 我国在星际探索方面发展迅速, 如天文观测站和天文望远镜的建设、神舟系列飞船的探月计划以及天宫号空间站的建立等, 为太空资源的探索提供了保障. 目前星际分子反应过程的特征光谱是行星生成年代和行星资源环境勘探的重要手段, 因而星际光化学显得越来越重要. 众所周知, 宇宙中分布着大量的原子、分子、离子等星际物质, 早期地球生命的出现也被认为与这些星际物质有着密切的关系. 因此, 探索星际中广泛存在的原子、分子、离子等物质, 对于揭示

生命起源和生命演化具有重要意义. 迄今为止, 人类已经在星空中发现并确认了几百种原子、分子和离子, 但是, 其中多数星际物质的光化学性质和元素丰度等依然是未知数. 伴随着宇宙辐射, 星际物质的组成以及如何演化等问题都亟待科学家给出正确的答案. 尽管人们在理论上进行了很多预测, 但是实验数据的缺失还是给星际演化模型的建立带来很多不确定性. 星际化学的研究需要天文观测、理论模拟和实验室研究相结合. 近年来我国在天文观测和理论模拟方面进展迅速, 但是实验室模拟研究方面还很欠缺, 尤其是星云和行星大气的分子光谱和光化学研究非常匮乏.

分子吸收光子导致一个或多个化学键断裂的光解离过程是分子光化学的重要分支. 氧气(O₂)在太阳真空

引用格式: 杨帅康, 王兴安, 袁开军, 等. 星际水分子光化学研究进展. 科学通报

Yang S, Wang X, Yuan K, et al. Advances in the photochemistry of interstellar water molecules (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/TB-2024-1221](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1221)

紫外辐射下的光解离, 以及臭氧(O_3)在低海拔地区的光解离, 都是解释地球平流层大气中臭氧层结构的关键因素. 地球上的生命得以生存, 依赖于臭氧层阻止波长短于300 nm的太阳辐射到达地表.

大多数星际空间缺乏类似地球大气的保护层, 来自太阳的短波辐射(如真空紫外或极紫外光(vacuum ultraviolet, VUV))引发的分子光解离被认为是彗星的挥发中原子和小分子物种的重要来源. 当分子吸收单个VUV光子后, 会跃迁至高激发态, 处于该状态的分子可能迅速发生直接解离, 或缓慢进行预解离, 由此产生的光碎片产物通常比母体分子具有更高的反应活性, 为复杂分子的形成提供了驱动力. 光解过程被视为理解和模拟诸如早期太阳的浓密云层边缘、原行星盘表层、演化恒星周围包层以及巨分子云等天体物理区域中普遍存在的化学现象的关键. 当前, 以光解离为主要分子破坏形式的气体和尘埃云被称为光解离区域或光子主导区域(photodissociation or photon-dominated regions, PDRs)^[1]. 在这些区域, 了解光化学反应产物通道及其量子产率尤为重要. 随着高亮度、可调谐的VUV光源的出现, 相关领域的科学研究得以快速开展^[2].

蓬勃发展的天体化学领域推动了对气相小分子VUV光化学的探索, 但并非唯一动力. 孤立分子在确定量子态下的光解离, 为研究化学反应的微观机理提供了独特视角. 精准的实验数据结合高精度的从头算量子化学计算, 揭示了光化学反应许多新奇的现象, 比如量子干涉效应^[3,4]、显著的同位素效应^[5,6]和漫游反应动力学^[7-10]等.

过去几十年来, 小分子在紫外波段(200~400 nm)的光解离研究取得了显著进展^[7,11]. 然而, 由于高亮度、可调谐的VUV光源的缺乏, 波长短于193 nm(氟化氪激光器所提供的光源)的实验研究相对较少, 且主要集中在121.6、157.6和193 nm等特定波长. 宇宙演化早期一些重要的小分子, 如 H_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 等, 其电子吸收谱完全位于VUV波长区域, 这些小分子的光化学反应对于构建星际化学模型至关重要, 然而VUV光源的短缺严重限制了该领域的研究. 随着实验技术的发展, 针对这一挑战的解决方案逐渐浮现. 桌面激光器结合惰性气体的四波混频效应可产生可调谐的窄线宽VUV光源, 已经广泛应用于如 H_2 、 CO 、 N_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2O 、 OCS 等分子的VUV光解离研究. 中国科学院研究所高蕪课题组^[12,13]总结了相关领域的研究进展. 此外, 大连极紫外自由电子激光(VUV FEL)-大连

相干光源^[14,15]的出现, 提供了一种极具吸引力的替代方案, 其输出的超高亮度和波长的易调谐使其成为VUV波段分子光解动力学研究的独特工具. 本文将介绍近年来基于VUV FEL的星际水(H_2O)分子光化学研究进展.

水分子在星云、彗星和行星大气中被广泛观测到^[16,17], 但是其在宇宙早期演化和生命起源过程所起的作用目前还知之甚少. 此外, 水分子吸收120 nm以下的VUV光将被激发到一系列高里德堡电子态, 随后发生复杂的非绝热解离过程, 产生动力学各异的产物通道. 这些波长相关的光化学反应信息是建立星际化学模型的关键. 过去几十年, 水分子光化学反应研究主要集中在低电子激发态(>120 nm), 而且仅有 $H+OH$ 产物通道被实验观测报道.

1 高转动激发的OH自由基产物的形成

OH自由基在星际空间广泛存在. Spitzer空间望远镜在早期的原恒星云HH 211^[18]和金牛座星系T Tauri^[19]附近的辐射中观测到高转动激发的OH(X)自由基, 转动量子数 $N \leq 34$ 的转动谱线被解析指认. 2023年, James Webb空间望远镜在恒星的星盘d203-506进一步观测到转动量子数 $N \leq 45$ 的OH(X)转动谱线^[20]. 这些高转动激发的OH自由基被认为来自 H_2O 分子的光解离过程, 因为原子分子碰撞反应不可能产生如此高的转动产物.

1999年, 杨学明课题组开展了星际水分子在Lyman- α (121.6 nm)波长下的光解动力学研究, 观测到高转动激发的OH(X)产物, 转动态分布显示其峰值位于 $N=45$ 的量子态^[21,22]. 2001年, 杨学明课题组进一步研究了水的同位素分子(HOD)在121.6 nm波长下的光解离, 首次探测到转动量子数 $N>49$ 的OH(X)自由基产物, 其因转动能超过了OH化学键解离的能量, 被称为“超级转子”(super rotor)^[23]. 2019年, 袁开军课题组利用VUV FEL输出可调谐的极紫外光, 开展 H_2O 分子在115.2 nm波长附近的光解离研究, 同样观测到极高转动激发的OH(X)产物, 最高转动量子态甚至达到 $N=53$ ^[24]. 图1展示了 H_2O 分子在115.2 nm波长解离产物OH的内能态分布^[24]. 谱图中的一系列谱峰可归属为OH产物不同的振转量子态, 峰值的强度反映了这些量子态产物的相对布居. 在115.2 nm波长下, 超过30%的OH(X)产物分布在超级转动能级上, 振动激发的OH(X)产物也被观测到. 这些OH(X)超级转子之所以能稳定存

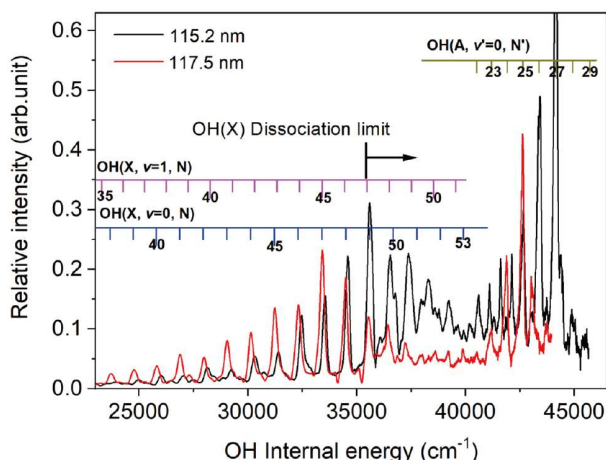


图1 H_2O 在115.2和117.5 nm光解生成的OH产物内能谱, 谱图中的峰对应OH产物振转量子态布居. 修改自文献[24]

Figure 1 The internal energy distribution of OH products from H_2O photodissociation at 115.2 and 117.5 nm. The progressions have been assigned as OH ro-vibrational quantum states. Adapted from Ref. [24]

在, 是因为高转动导致的离心壁垒的束缚作用. 理论分析表明, H_2O 分子吸收115.2 nm光子被激发到 $\tilde{D}$ 态, 随后通过 $\tilde{D}$ 态与 $\tilde{B}$ 态势能面以及 $\tilde{B}$ 态与 $\tilde{X}$ 态势能面的锥形交叉(conical intersections, CIs)区域, 非绝热解离产生OH(X)产物[25,26]. $\tilde{B}$ 态势能面的拓扑结构促使 H_2O 分子在解离过程中张开 $\angle\text{HOH}$ 键角, 同时拉伸O-H键. 根据动量守恒, H_2O 分子解离时, H原子的离开将赋予OH反向的角动量, 促使高转动的OH产物的形成.

高转动激发的OH自由基是 H_2O 分子光解离独有的产物, 能否观察到星际空间高转动OH的自发辐射可以作为星际空间中水存在的判据. 在有些区域, H_2O 分子的微波谱有可能被其他分子掩盖, OH高转动谱线为星际空间 H_2O 分子的探测提供了很好的替代方案. H_2O 分子光解离研究表明, 在星际空间可能存在更高转动激发的OH自由基, 空间望远镜探测器的局限性导致目前只有 $N \leq 45$ 的OH(X)转动谱线被观测到[27]. 2021年, 该光解实验结果已被用于估计局部紫外辐射场, 并用于模拟从HH 211原恒星云观测到的中红外辐射[28].

2 高振动激发的OH自由基产物的形成

大气辉光是高层大气的微弱发光现象, 来自光化学反应形成的高能量原子分子的自发辐射. OH自由基发光是大气辉光的重要组成部分, 被称为Meinel谱带, 在地球高层大气中被广泛观测到[29], 在火星[30]和金星[31]的高层大气中也观测到OH辉光. OH辉光主要产

生于高振动的OH(X)自由基向下跃迁时辐射出来的荧光. 地球大气中的高振动OH自由基通常被认为来自 $\text{H}+\text{O}_3$ 反应, 根据反应放热计算该反应可以生成 $v \leq 9$ 的OH(X)自由基[32]. 当前, 超过1700条OH谱线已经被地面探测器和航天卫星观测到, 并解析指认来自振动激发OH(X, $v \leq 9$)的辐射[33]. 1998年, OH($v=10$)的辐射谱线也被观测到, 科学家认为这些谱线可能来自振动激发态臭氧的反应[34].

水分子光解离也能产生振动激发态的OH产物. 2000年, 杨学明课题组研究了 H_2O 分子157.6 nm波长下的光解离, 观测到OH(X)产物的振动态分布, 其峰值位于 $v=1$, 最高可以分布到 $v=3$ [35]. 2008年, 杨学明课题组进一步研究了 H_2O 分子在123.9 nm波长下的光解离, 当 H_2O 分子没有转动激发时, 分子可以通过 $\tilde{C}$ 态到 $\tilde{A}$ 态势能面的耦合, 非绝热解离产生高振动激发的OH(X)产物($v \leq 13$)[36,37]. 2020年, 袁开军课题组利用VUV FEL研究了 H_2O 分子在112.8 nm波长附近的光解离, 如图2所示, 观测到非常高振动激发的OH(X)的产生, OH(X)振动态分布的峰值出现在 $v=9$, 并且可延伸到 $v=15$, 后者的振动能量非常接近解离极限[38]. 这些高振动激发的OH(X)产物可以通过一系列的非绝热耦合来解释. H_2O 分子被112.8 nm光子激发到 $\tilde{E}$ 态, 随后从 $\tilde{E}$ 态通过 $^1\text{A}_2$ 中间态到达 $\tilde{A}$ 态势能面, 即经历 $\tilde{E} \rightarrow \tilde{F}^1\text{A}_2 \rightarrow \tilde{A}$ 无辐射跃迁. 在相应势能面的简并区域, H_2O 分子演化形成O-H键伸长的几何构型. 振动激发的OH(X)产物来源于 $\tilde{A}$ 态势能面解离后残留下来的O-H键. 理论计算表明, 在地球高层~100 km附近, H_2O 分子光解离产生的振动激发态的OH最多贡献了3%左右的OH辉光. 然而在火星大气中, H_2O 分子光解离产生的振动激发态的OH自由基是观测到的OH辉光的最重要来源[38]. 如图2(c)所示, 由于 $\text{H}+\text{O}_3$ 反应无法产生OH($v \geq 10$)的产物, 因此可以通过观测来自OH($v \geq 10$)的辐射谱线来验证 H_2O 分子光解离对行星大气辉光的贡献.

3 水分子三体解离产物通道的形成

氧是宇宙中第三丰富的元素, 但是游离的氧气分子非常稀少. 除了地球, 天文观测仅在两个星云[39,40]、土星和木星的卫星[41,42]以及火星[43]大气中探测到少量氧气. 在早期的太阳星云中, 氧元素主要以化合物形式存在, 其中一半存储在CO分子中, 三分之一分布在 H_2O 分子中, 剩下的氧元素分散在其他矿石类氧化物[44]. 众所周知, 地球现代大气中氧气的含量非常丰富, 占比约

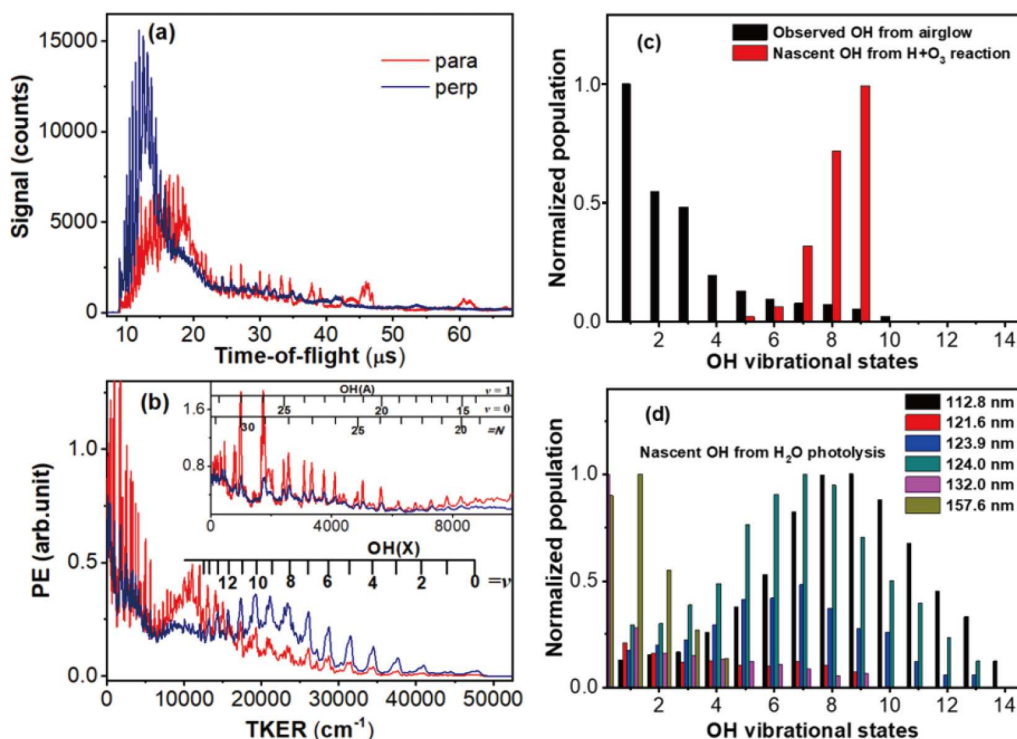


图2 H_2O 在VUV吸收区域光解生成 $\text{H}+\text{OH}(\text{X})$ 产物通道。 H_2O 在112.8 nm波长光解产物氢原子飞行时间谱(a)和产物总平动能谱(b)。(c) 地球大气辉光中的OH振动态分布(黑色)和 $\text{H}+\text{O}_3$ 反应产生的OH振动态分布(红色); (d) H_2O 分子在不同波长下光解产物OH的振动态分布。改编自文献[38]

Figure 2 The $\text{H}+\text{OH}(\text{X})$ product channel from H_2O photolysis in the VUV absorption region. The time-of-flight spectrum (a) and total kinetic energy release spectrum (b) from H_2O photodissociation at 112.8 nm. (c) The vibrational state population distributions of OH observed from airglow (black) and from the $\text{H}+\text{O}_3$ reaction (red). (d) The vibrational state population distributions of OH from H_2O photolysis at different wavelengths. Adapted from Ref. [38]

20.93%, 支撑着生命蓬勃发展。这些氧气主要通过植物的光合作用产生: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + 1/n(\text{CH}_2\text{O})_n$ 。而在地球早期, 生命出现以前, 原始大气中氧气的起源是什么? 目前普遍认为地球原始大气是没有氧气的, 主要由 H_2O 、 CO_2 、 N_2 和 H_2 等分子组成[45]。随后游离态的氧气逐渐产生, 但是含量非常低, 直到24亿年前后, 地球大气中氧气的含量开始急剧增加(增加了几个数量级), 称之为“大氧化事件”[46,47]。古生物学家和地质学家对这一时期的变化提出了各种假说, 比如海洋蓝藻生物的大量繁殖和地壳板块运动释放壳层内的氧气可能是造成大气中氧气含量增加的原因。大气化学家也提出了非生物产氧的光化学反应途径, 建立了地球早期大气演化模型。40多年前, Kasting课题组认为 CO_2 分子在极紫外光照射下的光化学过程是非生物产氧的唯一途径: $\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O}$, $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$, 其中M是大气中的其他组分, 用来带走三体复合反应生成的多余热量[48]。

2014年, 伍灼耀课题组首次发现 CO_2 的光化学直接产氧通道。在101~107 nm波长光照射下, 他们观测到氧气分子的直接生成通道 $\text{C}+\text{O}_2$, 认为这个通道对原始大气中氧气的来源非常重要[49]。2016年, 田善喜等人[50]在电子贴附 CO_2 分子的解离过程中, 进一步观测到氧气产生的证据。他们使用的电子能量在15~20 eV, 认为这个通道对原始大气中的氧气来源同样有贡献。氧气的存在不仅对生命起源和进化至关重要, 对大气演化也很重要。全面了解氧气产生的可能途径是建立原始大气模型的根本。2015年, 在彗星67P/Churyumov-Gerasimenko的彗尾发现了氧气和水分子光谱信号的强相关性, 提出了水分子光化学产氧的可能性, 但是水分子产氧的机理并不清楚[51]。

H_2O 分子在短波长可以解离生成3个原子产物 $\text{O}+\text{H}+\text{H}$, 称为三体解离产物通道(three body dissociation, TBD), 如图3(a)所示[52]。袁开军课题组[52]实验发现, 在波长小于107.4 nm时, H_2O 分子光解得到的产物平动能

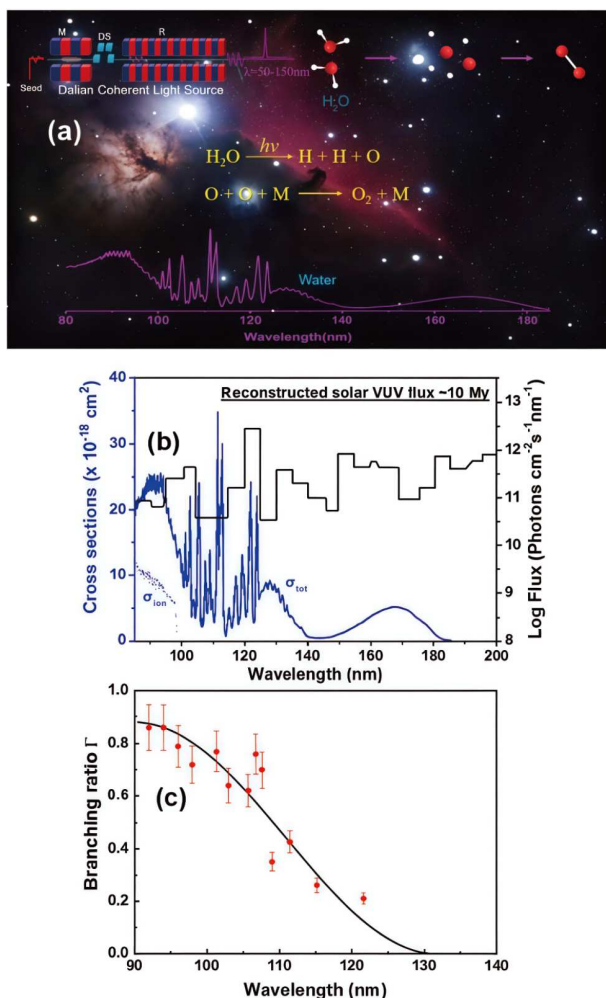


图3 H_2O 在VUV吸收区域光解生成 $\text{O}+\text{H}+\text{H}$ 三体解离通道. (a) 水分子三体解离产氧过程示意图. (b) 地球早期太阳光子通量和 H_2O 分子光吸收截面. (c) 波长相关的水分子三体解离通道量子产率. 修改自文献[52]

Figure 3 The $\text{O}+\text{H}+\text{H}$ three body photodissociation channel forms H_2O photolysis in the VUV absorption region. (a) Schematic view of oxygen production from water photochemistry. (b) The solar photon flux on the early Earth and the absorption cross-section of H_2O molecules. (c) The wavelength-dependent quantum yield of the three-body dissociation

谱与长波长光解的结果完全不同. 短波长下平动能谱表现为两个无结构分辨的宽峰: 一个是低平动能分布, 表现出显著的各向异性, 归属为 $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}+\text{H}$ 三体解离; 另一个是高平动能分布, 归属为 $\text{O}(^3\text{P})+\text{H}+\text{H}$ 三体解离, 具有较小的各向异性. 实验表明, 在足够短的波长下, H_2O 分子光解产生的含氧产物主要是 O 原子, 而不是 OH 自由基. 理论计算分析认为, 两种三体解离产物通道主要通过分步式解离完成, 即先断键产生 $\text{H}+\text{OH}$, 随后 OH 解离产生 $\text{O}+\text{H}$. H_2O 分子初始激发到高里德堡态, 通过快速内转换到 $\tilde{D}$ 态, 在 $\tilde{D}$ 态解离为 $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}+\text{H}$, 这

个反应是无势垒的直接解离过程, 可以解释观察到的各向异性. $\tilde{D}$ 态与 $\tilde{B}$ 态势能面的非绝热耦合进一步提高了 $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}+\text{H}$ 产物通道的量子产率. 另一方面, 分子进一步通过前面提及的 $\tilde{B}/\tilde{X}$ 锥形交叉区域的非绝热耦合为观察到的 $\text{O}(^3\text{P})+\text{H}+\text{H}$ 产物提供了一条合理的途径.

大连相干光源的波长可调谐性为 H_2O 分子三体解离产物通道的量子产率测量提供了便利. 图3(c)显示了 H_2O 分子三体解离产物通道在 $92\text{ nm} \leq \lambda \leq 121.6\text{ nm}$ 范围内13个波长获得的量子产率(92 nm是氢原子电离谱的起点, 它限制了所有更短波长在星际介质中的穿透). 图3(b)模拟了地球早期太阳光子通量和 H_2O 分子光吸收截面. 通过和三体解离产氧的量子产率进行卷积, 可以得到~21%的 H_2O 分子光激发后会解离产生氧原子, 这些氧原子通过后续的三体碰撞复合反应生成氧气. 该实验表明, H_2O 分子的光化学可能是地球早期大气中氧气的重要非生物来源[52]. 结合这些最新光化学数据的天体化学模型表明, H_2O 分子的三体解离可能是彗星的彗发中 O_2 瞬时产率提升的重要贡献者[53].

值得注意的是, 短波长诱导的 H_2O 分子三体解离产生的氧原子超过三分之一处于 ^1D 亚稳态. $\text{O}(^1\text{D})$ 原子具有极高的反应活性, 能够与几乎所有排放到大气中的气体发生反应, 从而推动原始大气的演化. 例如, $\text{O}(^1\text{D})$ 与甲烷的反应可能是地球原始大气中甲醛和甲醇的重要来源[54]. 此外, 来自水分子光解离的 $\text{O}(^1\text{D})$ 原子可能会对星际环境中经常检测到的 $\text{O}(^1\text{D} \rightarrow ^3\text{P})$ 630.0/636.4 nm的辐射有所贡献[55].

4 振动激发态 H_2 产物的形成

振动激发态 H_2 是重要的星际介质, 在稠密的PDRs区域被广泛观测到[56]. 振动激发态 H_2 具有高反应活性, 可以显著增强相关化学反应的速率, 对星际介质的形成和演化有重要作用. 例如, CH^+ 是星际空间最早被探测到的分子之一, 然而它的形成机制以及丰度至今还没有统一的认识[57]. 化学反应生成 CH^+ 是吸热式反应, 反应势垒约0.37 eV, 在星际低温的环境下生成速率极低, 难以解释天文观测的 CH^+ 丰度. C^+ 与振动激发态的 H_2 反应则可以克服反应能垒, 极大地提升 CH^+ 的生成速率[58].

Federman等人[59]利用Hubble空间望远镜首次在 ζ Ophiuchi恒星区观测到振动激发态的 H_2 , 随后天文观测在更多星系探测到类似的信号. 截至目前, 超过500条振动激发态 H_2 的吸收谱线被解析指认[60]. 星际模型认

为这些高能量的氢气主要产生于恒星附近的激波加热,即氢气分子与激波中的热分子碰撞到达振动激发态;或者来自荧光辐射,也就是氢气分子吸收远紫外光到达电子激发态,随后跃迁回到基电子态的振动激发态^[61,62].虽然这些机制解释了很多天文观测现象,但是分歧依然存在,比如天文观测的 $\text{H}_2(v=4)$ 的丰度远大于理论预测值^[63].一种可能的解释是光化学反应直接产生高振动激发的氢气产物.

H_2O 分子光解离产生 H_2 产物通道在热力学上是可行的.40多年前,Slanger等人^[64]测量了 $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2$ 产物通道的量子产率,但是没有给出 H_2 的量子态分布.2021年,袁开军课题组利用大连相干光源结合高分辨离子成像技术测量了 H_2O 分子光解离 $\text{O}(^1\text{S})+\text{H}_2$ 产物通道^[65].通过记录 $\text{O}(^1\text{S})$ 的离子影像,获得了 H_2 产物的量子态分布.图4显示了 H_2O 分子在102.67 nm波长下解离的离子影像和产物平动能谱分布,平动能谱上的结构峰已归属为 H_2 的振动态分布.实验表明 H_2 产物是高振动激发的,最大布居位于 $v=3$.更多的实验数据显示,在 $100\text{ nm}\leq\lambda\leq112\text{ nm}$ 波长范围内, H_2O 分子光解离产生的 H_2 产物呈现相同的振动态布居反转,布居的峰值为 $v=3$ 或者4.该产物通道的分支比估算为 $(16\pm8)\%$ ^[64].

天文观测在星云NGC2023附近发现 $\text{H}_2(X, v=4)$ 的吸收谱线强度高于理论预测值,这与 H_2O 在短波长下光解离产生 $\text{O}(^1\text{S})+\text{H}_2$ 产物通道,其中 H_2 的振动态分布相匹配,暗示 H_2O 分子光解可能是星际空间PDRs区域振动激发态 H_2 的重要来源.实验观察到的 $\text{O}(^1\text{S})$ 原子产物与天文观测到的557.7 nm(绿光)和630.0/636.4 nm(红光)原子氧发射线有关,分别对应 $\text{O}(^1\text{S}\rightarrow^1\text{D})$ 和 $\text{O}(^1\text{D}\rightarrow^3\text{P})$ 跃迁.这些发射谱线在地球大气和彗星的彗发中被普遍观测到,被认为是 H_2O 分子存在的间接证据^[66].基于最新的实验结果,理论工作者重新计算了太阳光解离 H_2O 分子产生的 $\text{O}(^1\text{S})+\text{H}_2$ 和 $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2$ 通道的光解速率,结果表明绿光与红光的原子跃迁谱线强度比和两者的固有线宽与彗星中观测到的结果一致^[67].

这些发射谱线在地球大气和彗星的彗发中被普遍观测到,被认为是 H_2O 分子存在的间接证据^[66].基于最新的实验结果,理论工作者重新计算了太阳光解离 H_2O 分子产生的 $\text{O}(^1\text{S})+\text{H}_2$ 和 $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2$ 通道的光解速率,结果表明绿光与红光的原子跃迁谱线强度比和两者的固有线宽与彗星中观测到的结果一致^[67].

5 总结和展望

水的光化学研究多年来一直受到人们广泛关注.大连相干光源的出现使得人们以前所未有的细节水平在广泛的吸收波长范围($90\text{ nm}\leq\lambda\leq150\text{ nm}$)内探测H和 H_2 产物通道成为可能.在特定光解波长下,H和 H_2 碎片的通道分支比已经有所报道,但在整个VUV区域内确定 $[\text{H}]/[\text{H}_2]$ 分支比仍然是一个挑战,因为这需要对所有存在的 H_2O 分子解离通道的量子产率进行测量.由于其在涉及 H_2O 的天体化学模型中的重要性,准确测定来自 H_2O 分子光解的具有波长依赖性的 $[\text{H}]/[\text{H}_2]$ 分支比被认为是未来最重要的研究方向之一.

除此之外,大连相干光源的极紫外光诱导的光解离还可以为非弹性碰撞、气相反应以及气体表面散射研究提供高能量、高密度的原子束源. $\text{HI}(\text{DI})$ 分子在其A带连续谱($200\text{ nm}\leq\lambda\leq270\text{ nm}$)范围内的光解是形成具有明确且窄速度分布的 $\text{H}(\text{D})$ 原子反应物的常用途径^[68,69].将光解波长向短波移动,将提供更高平动能的 $\text{H}(\text{D})$ 原子,从而提供了观察涉及激发态势能面的非绝热反应动力学的机会.大连相干光源的出现为超热平动能下对这些反应过程进行精确研究铺平了道路.

长期以来,星际介质之间的碰撞反应一直被认为

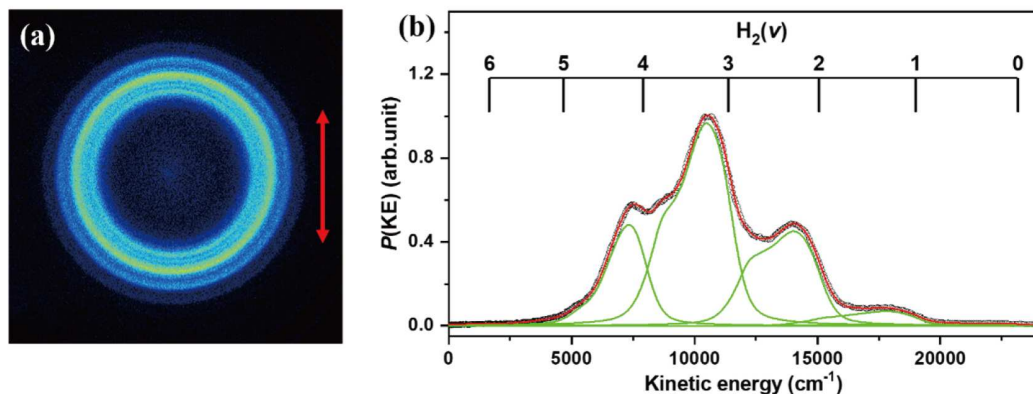


图4 H_2O 在102.67 nm光解生成 $\text{O}(^1\text{S})+\text{H}_2$ 产物通道. (a) $\text{O}(^1\text{S})$ 产物离子影像; (b) 产物总平动能谱. 修改自文献^[65]

Figure 4 The $\text{O}(^1\text{S})+\text{H}_2$ channel from H_2O photolysis at 102.67 nm. (a) The ion image of $\text{O}(^1\text{S})$; (b) the total kinetic energy release spectrum. Adapted from Ref. ^[65]

在地外环境的分子演化中发挥着重要作用。自由基物种被视为推动更复杂有机分子形成的重要驱动力，而分子光解离是产生此类自由基的最重要途径之一。因此，大连相干光源的极紫外光诱导的分子光解离研究不仅可以揭示星际介质的来源，还可以产生各种各样的自由基，参与后续的碰撞反应，对揭示复杂分子的形成机制有重要作用。

迄今为止，大连相干光源主要输出皮秒脉冲的激光，但它也被设计为一种超快光源，能够提供短至约100 fs的激光脉冲。这种光源可以用作探测光，捕捉分子光解或异构化过程中发生的超快动力学过程。一个

例子是使用 $\lambda=64.44$ nm的极紫外辐射和时间分辨光电子能谱(time-resolved photoelectron spectroscopy, TRPES)方法，跟踪杂环分子噻吩酮在紫外诱导开环期间和开环后的超快光化学反应^[70]。大连相干光源的波长范围和调谐的简易性为电离几乎所有分子提供了一条便捷的途径，它使得我们能够通过精确的阈值电离来制备特定的分子阳离子，区分异构体或不同大小的团簇(利用它们各自的电离阈值差异)^[71]，以及探测超快反应动力学(例如通过TRPES技术，如噻吩酮开环研究)。这些使得大连相干光源在未来天体化学相关的研究中发挥更大的作用。

参考文献

- 1 Heays A N, Bosman A D, van Dishoeck E F. Photodissociation and photoionisation of atoms and molecules of astrophysical interest. *Astron Astrophys*, 2017, 602: A105
- 2 Chang Y, Ashfold M N R, Yuan K, et al. Exploring the vacuum ultraviolet photochemistry of astrochemically important triatomic molecules. *Nat Sci Rev*, 2023, 10: nwad158
- 3 Dixon R N, Hwang D W, Yang X F, et al. Chemical “double slits”: Dynamical interference of photodissociation pathways in water. *Science*, 1999, 285: 1249–1253
- 4 Han S, Zheng X, Ndengué S, et al. Dynamical interference in the vibronic bond breaking reaction of HCO. *Sci Adv*, 2019, 5: eaau0582
- 5 Jiang P, Chi X, Zhu Q, et al. Strong and selective isotope effect in the vacuum ultraviolet photodissociation branching ratios of carbon monoxide. *Nat Commun*, 2019, 10: 3175
- 6 Chang Y, Chen Z, Zhou J, et al. Striking isotopologue-dependent photodissociation dynamics of water molecules: The signature of an accidental resonance. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4209–4214
- 7 Suits A G. Roaming reactions and dynamics in the van der Waals region. *Annu Rev Phys Chem*, 2020, 71: 77–100
- 8 Quinn M S, Nauta K, Jordan M J T, et al. Rotational resonances in the H₂ CO roaming reaction are revealed by detailed correlations. *Science*, 2020, 369: 1592–1596
- 9 Foley C D, Xie C, Guo H, et al. Orbiting resonances in formaldehyde reveal coupling of roaming, radical, and molecular channels. *Science*, 2021, 374: 1122–1127
- 10 Li Z, Fu Y, Luo Z, et al. Roaming in highly excited states: The central atom elimination of triatomic molecule decomposition. *Science*, 2024, 383: 746–750
- 11 Ashfold M N R, King G A, Murdock D, et al. $\pi\sigma^*$ excited states in molecular photochemistry. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1218–1238
- 12 Gao H, Ng C Y. Quantum state-to-state vacuum ultraviolet photodissociation dynamics of small molecules. *Chin J Chem Phys*, 2019, 32: 23–34
- 13 Gao H. Molecular photodissociation in the vacuum ultraviolet region: Implications for astrochemistry and planetary atmospheric chemistry. *Mol Phys*, 2021, 119: e1861354
- 14 Normile D. Unique free electron laser laboratory opens in China. *Science*, 2017, 355: 235
- 15 Chang Y, Yu S, Li Q, et al. Tunable VUV photochemistry using vacuum ultraviolet free electron laser combined with H-atom Rydberg tagging time-of-flight spectroscopy. *Rev Sci Instruments*, 2018, 89: 063113
- 16 Cheung A C, Rank D M, Townes C H, et al. Detection of water in interstellar regions by its microwave radiation. *Nature*, 1969, 221: 626–628
- 17 van Dishoeck E F, Herbst E, Neufeld D A. Interstellar water chemistry: From laboratory to observations. *Chem Rev*, 2013, 113: 9043–9085
- 18 Tappe A, Lada C J, Black J H, et al. Discovery of superthermal hydroxyl (OH) in the HH 211 outflow. *Astrophys J*, 2008, 680: L117–L120
- 19 Carr J S, Najita J R. The OH rotational population and photodissociation of H₂O in DG Tauri. *Astrophys J*, 2014, 788: 66
- 20 Zannese M, Tabone B, Habart E, et al. OH as a probe of the warm-water cycle in planet-forming disks. *Nat Astron*, 2023, 8: 577–586
- 21 Harich S A, Hwang D W H, Yang X, et al. Photodissociation of H₂O at 121.6 nm: A state-to-state dynamical picture. *J Chem Phys*, 2000, 113: 10073–10090
- 22 Cheng Y, Yuan K, Cheng L, et al. Photodissociation dynamics of H₂O: Effect of unstable resonances on the $\tilde{B}^1A_1$ electronic state. *J Chem Phys*, 2011, 134: 064301

- 23 Harich S A, Yang X, Yang X, et al. Extremely rotationally excited OH from water (HOD) photodissociation through conical intersection. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 253201
- 24 Chang Y, Yu Y, Wang H, et al. Hydroxyl super rotors from vacuum ultraviolet photodissociation of water. *Nat Commun*, 2019, 10: 1250
- 25 An F, Han S, Hu X, et al. Adiabatic potential energy surfaces and photodissociation mechanisms for highly excited states of H₂O. *Chin J Chem Phys*, 2022, 35: 104–116
- 26 Peng Y, Hu X, Wu Y, et al. Photodissociation dynamics of water molecule at short photon wavelengths: Full dimensional potential energy surface of Rydberg states. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2021, 54: 125102
- 27 Tappe A, Forbrich J, Martín S, et al. The anatomy of the young protostellar outflow HH 211. *Astrophys J*, 2012, 751: 9
- 28 Tabone B, van Hemert M C, van Dishoeck E F, et al. OH mid-infrared emission as a diagnostic of H₂O UV photodissociation. *Astron Astrophys*, 2021, 650: A192
- 29 Meinel I A B. OH emission bands in the spectrum of the Night Sky. *Astrophys J*, 1950, 111: 555–564
- 30 Zhu X, Yee J H. Wave-photochemistry coupling and its effect on water vapor, ozone and airglow variations in the atmosphere of Mars. *Icarus*, 2007, 189: 136–150
- 31 Parkinson C D, Bougher S W, Mills F P, et al. Modeling of observations of the OH nightglow in the venusian mesosphere. *Icarus*, 2021, 368: 114580
- 32 Li A, Murtagh D P, Bourassa A E, et al. 11-Year solar cycle influence on OH (3-1) nightglow observed by OSIRIS. *J Atmos Sol-Terrestrial Phys*, 2022, 229: 105831
- 33 Cosby P C, Sharpee B D, Slanger T G, et al. High-resolution terrestrial nightglow emission line atlas from UVES/VLT: Positions, intensities, and identifications for 2808 lines at 314–1043 nm. *J Geophys Res*, 2006, 111: 2006JA012023
- 34 Osterbrock D E, Fulbright J P, Cosby P C, et al. Faint OH ($v' = 10$), ¹⁷OH, and ¹⁸OH emission lines in the spectrum of the night airglow. *Publ Astron Soc Pac*, 1998, 110: 1499–1510
- 35 Hwang D W, Yang X, Yang X. The vibrational distribution of the OH product from H₂O photodissociation at 157 nm: Discrepancies between theory and experiment. *J Chem Phys*, 1999, 110: 4119–4122
- 36 Yuan K, Cheng Y, Cheng L, et al. Nonadiabatic dissociation dynamics in H₂O: Competition between rotationally and nonrotationally mediated pathways. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 19148–19153
- 37 Dixon R N, Oliver T A A, Cheng L, et al. Vibronically induced decay paths from the $\tilde{C}^1B_1$ -state of water and its isotopomers. *J Chem Phys*, 2013, 138: 104306
- 38 Chang Y, Li Q, An F, et al. Water photolysis and its contributions to the hydroxyl dayglow emissions in the atmospheres of Earth and Mars. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 9086–9092
- 39 Goldsmith P F, Liseau R, Bell T A, et al. Herschel measurements of molecular oxygen in Orion. *Astrophys J*, 2011, 737: 96
- 40 Liseau R, Goldsmith P F, Larsson B, et al. Multi-line detection of O₂ toward ρ Ophiuchi A. *Astron Astrophys*, 2012, 541: A73
- 41 Hall D T, Strobel D F, Feldman P D, et al. Detection of an oxygen atmosphere on Jupiter's moon Europa. *Nature*, 1995, 373: 677–679
- 42 Johnson R E, Luhmann J G, Tokar R L, et al. Production, ionization and redistribution of O₂ in Saturn's ring atmosphere. *Icarus*, 2006, 180: 393–402
- 43 Barker E S. Detection of molecular oxygen in the Martian atmosphere. *Nature*, 1972, 238: 447–448
- 44 Young E D. Strange water in the solar system. *Science*, 2007, 317: 211–212
- 45 Zahnle K, Schaefer L, Fegley B. Earth's earliest atmospheres. *Cold Spring Harb Perspect Biol*, 2010, 2: a004895
- 46 Luo G, Ono S, Beukes N J, et al. Rapid oxygenation of Earth's atmosphere 2.33 billion years ago. *Sci Adv*, 2016, 2: e1600134
- 47 Holland H D. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Phil Trans R Soc B*, 2006, 361: 903–915
- 48 Kasting J F, Liu S C, Donahue T M. Oxygen levels in the prebiological atmosphere. *J Geophys Res*, 1979, 84: 3097–3107
- 49 Lu Z, Chang Y C, Yin Q Z, et al. Evidence for direct molecular oxygen production in CO₂ photodissociation. *Science*, 2014, 346: 61–64
- 50 Wang X, Gao X, Xuan C, et al. Dissociative electron attachment to CO₂ produces molecular oxygen. *Nat Chem*, 2016, 8: 258–263
- 51 Bieler A, Altwegg K, Balsiger H, et al. Abundant molecular oxygen in the coma of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature*, 2015, 526: 678–681
- 52 Chang Y, Yu Y, An F, et al. Three body photodissociation of the water molecule and its implications for prebiotic oxygen production. *Nat Commun*, 2021, 12: 2476
- 53 An S, Ranjan S, Yuan K, et al. The role of the three body photodissociation channel of water in the evolution of dioxygen in astrophysical applications. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 9235–9248
- 54 Carder J T, Ochs W, Herbst E. Modelling the insertion of O(¹D) into methane on the surface of interstellar ice mantles. *Mon Not R Astron Soc*, 2021, 508: 1526–1532
- 55 Raghuram S, Jain S K, Bhardwaj A. Forbidden atomic oxygen emissions in the Martian dayside upper atmosphere. *Icarus*, 2021, 359: 114330

- 56 Agúndez M, Goicoechea J R, Cernicharo J, et al. The chemistry of vibrationally excited H₂ in the interstellar medium. *Astrophys J*, 2010, 713: 662–670
- 57 Stecher T P, Williams D A. CH and CH⁺ formation in ion-molecule reactions. *Astrophys J*, 1972, 177: L141
- 58 Hierl P M, Morris R A, Viggiano A A. Rate coefficients for the endothermic reactions C⁺(²P)+H₂(D₂)→CH⁺(CD⁺)+H(D) as functions of temperature from 400–1300 K. *J Chem Phys*, 1997, 106: 10145–10152
- 59 Federman S R, Cardell J A, van Dishoeck E F, et al. Vibrationally excited H₂, HCl, and NO⁺ in the diffuse clouds toward Zeta Ophiuchi. *Astrophys J*, 1995, 445: 325–329
- 60 Meyer D M, Lauroesch J T, Sofia U J, et al. The rich ultraviolet spectrum of vibrationally excited interstellar H₂ toward HD 37903. *Astrophys J*, 2001, 553: L59–L62
- 61 Beckwith S, Persson S E, Neugebauer G, et al. Observations of the molecular hydrogen emission from the Orion Nebula. *Astrophys J*, 1978, 223: 464–470
- 62 Gatley I, Hasegawa T, Suzuki H, et al. Fluorescent molecular hydrogen emission from the reflection nebula NGC 2023. *Astrophys J*, 1987, 318: L73–L76
- 63 Burton M G, Bulmer M, Moorhouse A, et al. Fluorescent molecular hydrogen line emission in the far-red. *Mon Not R Astron Soc*, 1992, 257: 1P–6P
- 64 Slanger T G, Black G. Photodissociative channels at 1216 Å for H₂O, NH₃, and CH₄. *J Chem Phys*, 1982, 77: 2432–2437
- 65 Chang Y, An F, Chen Z, et al. Vibrationally excited molecular hydrogen production from the water photochemistry. *Nat Commun*, 2021, 12: 6303
- 66 Festou M C, Feldman P D. The forbidden oxygen lines in comets. *Astron Astrophys*, 1981, 103: 154–159
- 67 Kawakita H. Photodissociation rate, excess energy, and kinetic total energy release for the photolysis of H₂O producing O(¹S) by solar UV radiation field. *Astrophys J*, 2022, 931: 24
- 68 Schnieder L, Seekamp-Rahn K, Wrede E, et al. Experimental determination of quantum state resolved differential cross sections for the hydrogen exchange reaction H+D₂→HD+D. *J Chem Phys*, 1997, 107: 6175–6195
- 69 Yu S, Yuan K, Song H, et al. State-to-state differential cross-sections for the reactive scattering of H^{*}(*n*) with *o*-D₂. *Chem Sci*, 2012, 3: 2839–2842
- 70 Pathak S, Ibele L M, Boll R, et al. Tracking the ultraviolet-induced photochemistry of thiophenone during and after ultrafast ring opening. *Nat Chem*, 2020, 12: 795–800
- 71 Li G, Wang C, Zheng H, et al. Infrared spectroscopy of neutral clusters based on a vacuum ultraviolet free electron laser. *Chin J Chem Phys*, 2021, 34: 51–60

Summary for “星际水分子光化学研究进展”

Advances in the photochemistry of interstellar water molecules

Shuaikang Yang^{1,2}, Xingan Wang¹, Kaijun Yuan^{2,3*} & Xueming Yang^{2,3,4}¹ Department of Chemical Physics, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China² State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics and Dalian Coherent Light Source, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China³ Hefei National Laboratory, Hefei 230088, China⁴ Department of Chemistry and Center for Advanced Light Source Research, College of Science, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China* Corresponding author, E-mail: kjyuan@dicp.ac.cn

Molecular photochemistry is essential for understanding chemical reaction mechanisms, serving as a cornerstone for both interstellar chemistry and theoretical chemistry. In the early stages of cosmic evolution, many key small molecules have electronic absorption spectra primarily in the extreme ultraviolet (EUV) range (50–200 nm). Photochemical reactions driven by the EUV light are crucial for revealing the molecular evolution of the early universe and the origins of life. Moreover, the EUV photodissociation of these molecules often involves highly excited electronic states, accompanied by complex non-adiabatic effects, making them valuable for advancing theoretical chemistry. For many years, the study of molecular EUV photochemistry has been limited by the lack of high-brightness, tunable EUV light sources and challenges in high-resolution experimental detection. However, recent advancements have provided new opportunities for exploration. The establishment of the Extreme Ultraviolet Free Electron Laser (EUV-FEL) at the Dalian Coherent Light Source represents a significant leap forward, offering a powerful tool to study the EUV photochemistry of gas-phase small molecules. This breakthrough enables researchers to investigate photochemical processes that were previously difficult to probe. This paper focuses on the application of the Dalian Coherent Light Source to the study of interstellar water molecules, which play a pivotal role in both cosmic molecular evolution and the origins of life. We systematically examine the photodissociation dynamics of water molecules in high electronic excited states, providing new insights into the reaction mechanisms involved. The study highlights new dissociation product channels, which are crucial for understanding the chemical processes occurring in space. These findings may challenge and refine existing models of molecular evolution in the cosmos. Water is a fundamental molecule in both terrestrial and extraterrestrial chemistry, and its photodissociation in space plays a significant role in shaping the molecular environment of interstellar regions. By investigating the photodissociation of water molecules in the EUV range, the study sheds light on the complex chemistry occurring in the early universe. The new dissociation channels revealed could help explain the formation of complex organic molecules in space, offering potential insights into the processes that may have led to the origin of life. Furthermore, this paper discusses the broader implications of these findings for future research. The ability to precisely probe the photochemistry of interstellar molecules enables a deeper understanding of the intricate processes that have shaped the chemical landscape of the universe. The Dalian Coherent Light Source, with its tunable EUV capabilities, is poised to become an invaluable tool for further exploring these complex photochemical reactions. In conclusion, the Dalian Coherent Light Source is at the forefront of advancing our understanding of interstellar chemistry and cosmic molecular evolution. Its unique capabilities open new frontiers in research, offering the potential to transform our understanding of the molecular processes that contributed to the origins of life and the chemical diversity of the universe.

extreme ultraviolet photochemistry, photodissociation, free electron laser, interstellar chemistrydoi: [10.1360/TB-2024-1221](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1221)