



超快化学面临的挑战和新机遇

宋迪¹, 赵红梅¹, 夏安东^{1*}, 沈祥建^{2*}

1. 北京邮电大学理学院, 北京 100876

2. 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100083

*通讯作者, Email: andongxia@bupt.edu.cn; shenxj@nsfc.gov.cn

收稿日期: 2024-11-23; 接受日期: 2025-02-17; 网络版发表日期: 2025-03-25

国家自然科学基金委员会专项科技活动(批准号: 22342007)资助项目

摘要 超快化学主要是利用超快激光光谱技术来研究物质原子、分子以及复杂体系的超快结构和化学反应动力学的基本问题, 是目前最活跃、最基本也是最广泛的研究领域之一。本文总结了国家自然科学基金委员会科技活动专项“超快化学面临的挑战和新机遇”研讨会的学术交流和研讨成果。介绍了国内外在超快化学领域的最新研究进展, 重点针对光化学、光催化和光生物领域里的相关挑战性问题, 及其超快化学的新技术等进行了论述; 分析了超快化学的未来发展趋势; 探讨了超快化学领域面临的一些重要挑战与新机遇, 凝练了若干亟需解决的关键科学问题, 提出了加强超快化学新方向发展布局 and 青年人才培养的战略性资助建议。

关键词 超快化学, 激发态过程, 化学动力学, 光化学与光生物, 光催化

1 引言

超快化学是实时观测、理解和操控物质原子、分子及复杂体系化学反应动力学的科学。在过去的一百多年里, 各种稳态光谱技术和结构表征技术的发展, 使得人们逐渐加深了对复杂体系稳态性质的理解。随着超快激光技术尤其是超快泵浦/探测技术的新原理和新方法的不断突破^[1,2], 超快化学这一新方向得到了长足的发展, 对自然科学研究的范式也产生了深刻影响。超快化学的研究范围涵盖了气相、液相、固相及多相界面条件下的物理、化学、生物、功能材料等超快化学动力学过程。各种超快时空分辨技术的进步极大地推动了超快化学的发展, 且对不同领域复杂体系共性基元反应过程的探索和对超快研究范式的引领

都迫切需要交叉研究。因此, 推进超快化学实验及相关的激发态动力学理论是当前发展的重点, 同时需要与多学科领域进行交叉, 这些领域主要包括但不限于固体物理、光化学、光催化、光电功能材料、自旋物理与化学、微腔光子学、量子信息学和生命与健康科学等^[3-10]。

超快化学的基础研究和仪器技术的发展自超快激光发明以来得到了迅猛发展, 尤其是超快光谱、超快成像和超快结构探测等新方法、新技术与日俱增。国际学术界竞相在复杂体系的超快研究领域进行了布局, 现已有不少颇具影响力的超快研究中心, 例如, 美国斯坦福大学和德国汉堡大学等均建立了超快研究中心。因此, 加强我国在超快化学领域的战略布局, 聚焦复杂体系的关键科学问题, 开展超快时间和超高空间

引用格式: Song D, Zhao H, Xia A, Shen X. Challenges and new opportunities for ultrafast chemistry. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1937-1953, doi: 10.1360/SSC-2024-0265

分辨研究, 将助力我国基础研究的快速发展, 提升基础研究水平. 目前我国超快化学在几个重要研究方向上亟待发展, 主要体现在技术研发和理论发展两方面. 在技术研发方面, 大力寻求超快激光器的国产化, 特别是短脉冲、高稳定性、高功率、宽波段的科研级激光器设备, 以及与其匹配的各种波长转换设备等. 同时, 需发展新型超快光电探测方法与相关器件. 目前我国所使用的大多数超快技术原理基本由国外课题组率先发展, 且主要研究局限于利用已有技术的仪器方法来解决一些物理和化学问题, 在引领性的超快原理或方法的创新性发展和突破方面仍待解决. 在理论发展方面, 需要在分子层面深刻理解各种超快化学过程, 亟需理论和模拟的支撑. 尽管近年来理论已经能够通过高精度的电子结构方法、半定量的速率计算方法以及有效的动力学模拟方法来细致研究分子的超快化学过程, 但是这些模拟结果的准确性取决于所采取的电子结构方法和动力学算法. 由于电子态之间的跃迁速率与能隙往往呈负相关, 一些超快过程对应的能隙大小已接近电子结构精度本身的误差范围, 尤其是锥形交叉点附近所发生的动力学过程. 为此超快过程中涉及势能面的锥形交叉问题, 均对非绝热谱学和动力学理论方法的发展提出了苛刻的精度要求. 对于更复杂的超快化学问题, 理论目前尚无法兼顾计算精度和效率, 只能在已知部分实验结果的前提下, 定性地解释实验现象, 未来开展定量水平的理论预测和机理研究仍然面临较大困难. 更重要的是, 我国超快化学及其在相关领域的应用尚没有形成较强的科研团队, 研究方向也较分散, 缺乏有组织的科研.

为了及时总结超快化学领域相关的最新研究进展并凝练其关键科学问题, 国家自然科学基金委员会化学科学部于2023年11月在北京召开了题为“超快化学面临的挑战和新机遇”的专项研讨会, 邀请了各高校和科研院所的近百位从事超快化学的一线科研人员, 面向国家需求凝练超快化学研究的前沿课题, 讨论需要优先解决的科学问题以及相关技术方法领域的关键问题. 由于超快化学涉及内容广泛, 本次研讨会重点针对超快化学的技术方法, 并针对在光化学、光生物和光催化领域的超快现象展开了深入研讨. 通过本次重要的学术交流互动, 为推进超快化学研究、加强多学科领域的交叉融合、促进相关学科方向科研项目组织和超快化学领域青年人才培养等方面发挥作用, 并在自

然科学基金资助布局方面提供指导建议.

2 国内外超快化学的研究进展和发展趋势

2.1 国内外超快化学的研究进展

近年来, 国内的超快化学研究发展迅速, 研究领域几乎涉及了国际上所有的前沿研究课题和技术方法, 同时也不断地向多学科交叉融合. 随着国内的飞秒化学的迅速发展, 超快光谱在基础研究领域的应用已相当普及, 部分仪器水平与技术方法以及基础研究成果均处在国际前列. 超快光谱已经具备作为普通测试方法, 开始走向各大高校和研究院所的测试中心. 下面简要介绍部分国内外的超快化学的重要研究进展, 作为重点主要侧重介绍近年来国内的重要研究进展.

我国超快光谱技术正在化学、物理、材料和生物等研究领域发挥着越来越大的作用. 例如, 中国科学院大连化学物理研究所李灿团队^[11]在全时空尺度上的催化动力学研究方面取得了国际超快光催化领域中里程碑式的研究进展; 中国科学院大连化学物理研究所吴凯丰团队^[12,13]发展了圆偏振瞬态磁光技术用于研究自旋动力学, 观测到晶格畸变诱导的激子精细能级劈裂与量子拍频新机制(如图1所示), 基于光学Stark效应初步实现了自旋室温相干操控; 南京大学张春峰团队^[14]在有机半导体材料中单线态裂分机制的研究中取得重要进展. 他们发展的瞬态磁光光谱观察到单线态裂分近程强耦合中间态(TT)与长程弱耦合态(T··T)通道, 指出自旋交换作用差异导致了近程和长程中间态磁效应不同, 磁场有效抑制了长程(T··T)态的生成, 从而最终揭示了单线态裂分的长程中间态介导机制(如图2所示); 国家纳米科学中心刘新风团队^[15]精确测量了半导体立方砷化硼的载流子的扩散过程. 他们利用接近半导体的600 nm带隙的飞秒激光激发, 在一系列时间延迟后, 利用800 nm的广场探测光进行探测(如图3a所示), 实时地追踪到载流子的运动(如图3b所示)和激发后粒子数的单指数衰减过程(图3c). 通过载流子分布的二维拟合提取不同时刻的半高宽分布, 准确测量了载流子的扩散速度(如图3d和e所示)进而得到迁移率, 实测的立方砷化硼电子空穴约化迁移率约为 $1550 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$, 与理论预测值一致. 北京大学郑俊荣团队^[16]利用多维光谱分子三维结构的解析方法成功解析出离子液体的结构, 得到了传统技术难以捕捉到

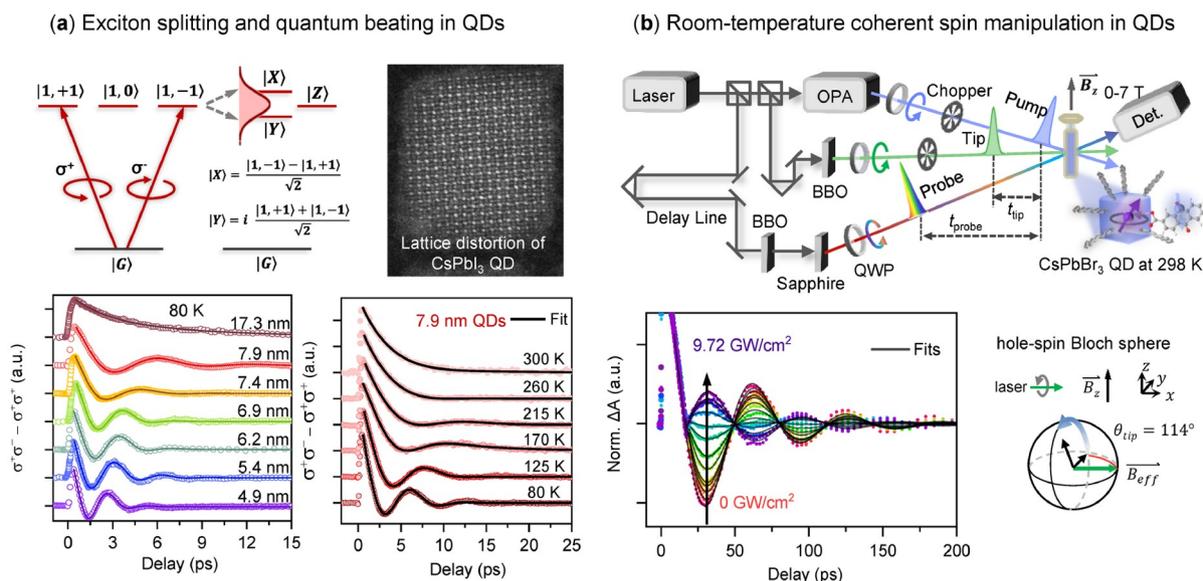


图 1 (网络版彩图) (a) 利用飞秒瞬态圆二色谱技术观测到CsPbI₃量子点中由晶格畸变引起的激子分离和激子相干拍频. 相干拍频具有明显的尺寸依赖性, 且在同一样品中具有温度依赖性; 后者来源于CsPbI₃温度依赖的晶格对称性破缺^[13]. (b) 利用多脉冲飞秒瞬态磁光技术实现了CsPbBr₃量子点中空穴自旋态的室温相干操控. 圆偏振泵浦光注入自旋极化态, 通过超快界面电子转移去除电子, 制备了长寿命的空穴自旋态; 利用圆偏振亚带隙Tip脉冲诱导的光学Stark效应实现了空穴自旋的瞬间相干旋转^[12]

Figure 1 (Color online) (a) Lattice distortion induced exciton splitting and quantum beating in CsPbI₃ QDs observed by femtosecond transient circular dichroism. The quantum beating frequency is size dependent, and is temperature dependent for a fixed sample. The latter arises from temperature dependent symmetry breaking of CsPbI₃ perovskite lattice [13]. (b) Room temperature coherent manipulation of hole spins in CsPbBr₃ QDs realized by femtosecond transient magneto-spectroscopy. The circularly polarized pump creates spin-polarized states; by removing the electron using ultrafast interfacial electron transfer, long-lived hole spin states can be attained. A circularly polarized, sub-bandgap tip pulse can induce the optical Stark effect, which can coherently rotate the spins near instantaneously [12].

的反应中间体结构^[17], 解析了四苯乙烯类分子聚集诱导发光机理^[18]. 这些重要成果充分说明我国超快化学实验的基础研究正逐步跻身世界前沿.

同时, 在激发态动力学理论方面, 针对复杂分子体系的量子动力学和光谱的研究也取得很多重要进展, 例如, 针对绝热体系, 我国学者分别提出并发展了路径积分质心动力学方法、环形高聚物动力学方法、半经典动力学方法、路径积分刘维尔动力学; 针对非绝热体系, 又提出并发展了轨线面跳跃方法、映射哈密顿动力学模型方法、相空间动力学方法等. 值得一提的是, 清华大学帅志刚、任佳骏团队等^[19]发展了针对有效哈密顿模型的密度矩阵重正化群的含时动力学演化方法, 计算效率和精度均得到大力提升, 其中用二分图理论构造矩阵乘积算符的算法被多家国际同行采用. 北京师范大学邵久书、中国科技大学严以京和中国科学院化学所史强团队等人^[20-22]发展了级联运动方程理论较完善地解决了系统-环境耦合系统的量子动力

学问题, 引领着这个领域的发展. 针对真实化学/材料/生物体系的第一性原理计算模拟及其电子态的指认仍然是一个挑战, 北京师范大学方维海团队发展了一系列激发态电子结构和多尺度非绝热动力学方法, 建立了基于多组态电子结构理论的光化学反应速率计算方案, 初步揭示了一些典型超快化学过程的动力学机制^[23-25]. 清华大学帅志刚团队针对功能材料中的激发态电子态跃迁和输运过程, 发展了较为完整的速率理论模型框架, 并开发了相应的计算软件MOMAP^[26-28], 成功地实现了商业化应用, 已经被国内外150余家工业与学术研究实验室采购, 包括日本“住友化学”等多家化工企业. 我国在超快电子衍射和X射线探测技术方面也取得了一些重要进展, 例如上海交通大学向导等利用兆伏特超快电子衍射装置在单分子结构解析^[29]及材料拓扑缺陷形成^[30]等方面也取得重要进展. 然而, 超快电子衍射和X射线探测技术用到的探测器等核心部件还主要依赖于国外进口. 在与超快科学相

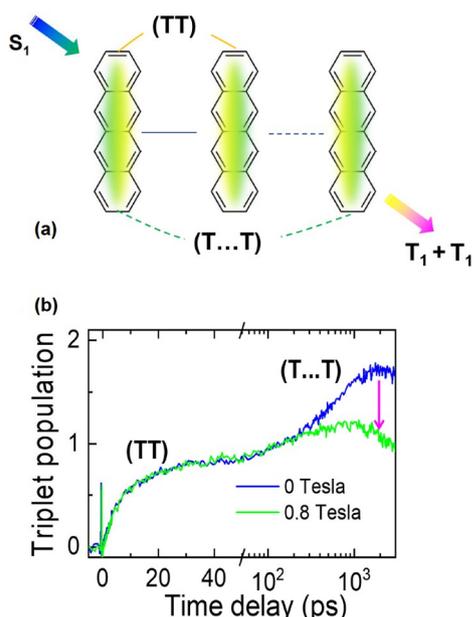


图 2 (网络版彩图)瞬态磁光光谱揭示了单线态裂分的长程中间态介导机制. (a) 单线态裂分近程强耦合中间态(TT)与长程弱耦合态(T...T)通道. (b) 自旋交换作用差异导致近程和长程中间态磁效应不同, 磁场有效抑制长程(T...T)态的生成

Figure 2 (Color online) Transient magneto-optical spectroscopy reveals singlet fission mediated by weakly-coupled triplet pair states. (a) Singlet fission channels: proximately coupled intermediate state (TT) and long-range weakly coupled state (T...T). (b) Differences in spin-exchange interactions lead to distinct magnetic effects for (TT) and (T...T) states, with the magnetic field effectively suppressing the generation of the long-range (T...T) state.

关的大科学装置基础建设和用户群体方面均落后于国际前沿, 应用普及度低. 中国科学院大连化学物理研究所杨学明团队2017年建成了世界上第一套极紫外自由电子激光器(简称大连相干光源), 并在分子光解离、团簇科学等领域取得重要研究成果, 基于此光源的超快时间分辨的探测技术也初步建成. 目前上海自由电子激光器也在快速发展中, 软X射线自由电子激光已经出光, 并开始用于科学研究. 因此, 国内基于自由电子激光的超快技术的发展值得期待.

事实上, 超快化学也正面临着极大的机遇, 例如, 生物体信号传导的高效定向路径、复杂分子多维振动能量的相干传递、功能材料中准粒子间的能量耦合转移等. 光合作用研究是国际上最典型的超快化学的研究领域之一, 光合作用反应体系为超快光谱的发展和應用提供了最好的模型体系. 近十年来, 超快光谱在

光合作用领域的应用主要围绕两方面的重要科学问题: (1) 光合能量传递和电荷分离的基础理论问题^[8], 包括电子态量子相干、电-核耦合的具体功能^[31]; 主要研究技术涉及二维电子-振动光谱等各种瞬态光谱^[32]. 该方向的研究推动了一段时间的“量子盛宴”, 但尘埃落定后, 较为一致的看法是电子态的去相干过程还是非常快的, 对能量传递效率的贡献即使存在也是微乎其微的^[7,31,33]. 之前测量的振荡信号主要贡献还是来自振动相干, 然而局域性的分子振动相干对能量传输以及电荷转移等过程的促进作用较弱^[34]. (2) 光合作用过程中蛋白复合物原子级别动态结构变化与调控, 包括放氧复合体(OEC)运作机制^[35], 光保护蛋白构象变化^[36]等, 主要涉及瞬态振动光谱以及时间分辨蛋白原子结构解析技术^[37]等. 国内在捕光、传能、转能等相关光合作用超快过程研究方面有了很大的进展, 例如中国科学院物理所翁羽翔团队^[38]利用二维电子光谱在蓝藻别藻蓝蛋白(APC($\alpha\beta$)₃)中观察到激子-振动耦合能量耗散促成量子位相同步实现光合天线长寿命量子相干态; 中国人民大学张建平团队^[39]采用瞬态作用谱分析方法(TEP)研究了多种紫菌的捕光天线蛋白中三重激发态类胡萝卜素的生成机理, 阐明了类胡萝卜素共轭长度和分子构象对单重态裂分(singlet fission, SF)反应产率的影响规律. 北京邮电大学夏安东团队^[40]利用飞秒瞬态吸收和单分子光谱技术确认了蓝藻别藻蓝蛋白APCE($\alpha\beta$)(1-240)二聚体中线性四吡咯生色团构象调控的光谱红移特征. 宁波大学段红光团队^[41]在低温下(20 K)研究了光合系统反应中心超快能量传输、电荷转移以及过程中的量子相干效应. 中国科学院植物研究所田利金团队^[42]利用飞秒瞬态吸收光谱阐明了衣藻LHCSR蛋白诱导的光保护分子机制, 揭示了叶绿素向叶黄素(Lutein 1)传能的能量猝灭途径. 在超快电子转移研究方面, 上海交通大学仲冬平团队^[43,44]通过将长程电子转移分解为多步短程电子转移基元反应, 采用飞秒光谱方法, 系统地表征了一系列光敏蛋白内这些非平衡态短程电子转移动力学. 中国科学院生物物理所王江云团队与其合作者们^[45-49]通过人工设计含氧杂蒽酮基团氨基酸的人肝脂肪结合蛋白(FABP)突变体实现高效特异性的光驱动C-H键活化, 在解决了大量制备蛋白质晶体的问题后, 成功利用自由电子激光设施解析了突变体在无光照条件和闪光光照10~300纳秒后的高分辨率晶体结构(1.55~1.70 Å),

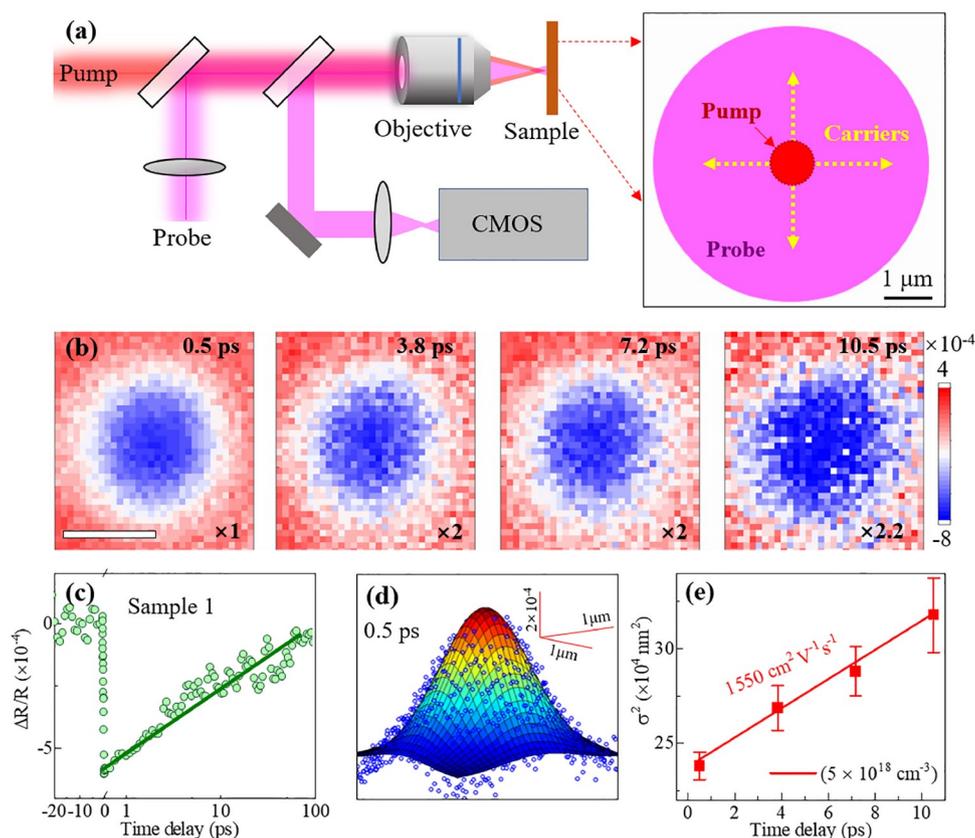


图 3 (网络版彩图)瞬态反射显微成像和在立方砷化硼(c-BAs)中的载流子扩散。(a) 实验装置示意图, 激发波长为600 nm, 探测波长为800 nm。(b) 不同时刻的瞬态反射显微成像(标尺1 μm)。(c) 典型的载流子动力学。(d) 0.5 ps时载流子分布的二维高斯拟合。(e) 不同时刻的载流子分布方差随时间的演化及载流子迁移率, 误差标尺代表95%置信拟合区间^[15]

Figure 3 (Color online) Transient reflectivity microscopy, carrier dynamics, and diffusion in c-BAs. (a) Schematic illustration of the experimental setup. CMOS, complementary metal-oxide semiconductor. (b) Evolution of a 2D transient reflectivity microscopy image from a spot on the sample. Scale bar: 1 μm . (c) Typical transient reflectivity dynamics (photoexcited carrier density of $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). (d) Spatial profile (dots) and Gaussian fit at 0.5 ps time delay from (b). (e) Evolution of variance of Gaussian distributions extracted from Gaussian fitting in (d), and the corresponding mobility is included ^[15].

捕捉到了C-H键活化的激发态中间体结构。此外,他们还通过荧光蛋白的荧光发色团化学结构的理性设计,优化其吸收光谱、激发态寿命和自由基还原电势等一系列光化学性质^[50],将荧光蛋白改造为类似天然光系统的光合蛋白,实现光合作用的功能,成功模拟了天然光合作用系统吸收光能,催化二氧化碳还原的功能。华东师范大学陈缙泉团队^[51,52]通过发展时间分辨圆二色光谱技术,解析了紫外线诱导的DNA损伤和修复的反应机理,并实现了相关反应过程的调控。

此外,针对那些缺乏具有敏感性和特异性的内源光谱信号的生物分子体系,对它们的结构和动力学实验光谱研究受到限制,为此需要将带有定制光谱特征的分子标记在目标生物体系的特定位置,再利用超快

光谱技术进行表征,例如非天然氨基酸(UAA)和非天然核酸。这是一个新兴的交叉研究领域。例如,北京大学盖锋团队^[53]在*Chemical Reviews*上讨论了基于UAA的振动、荧光、核磁共振和电子顺磁共振探针及其光谱/成像应用,并简要介绍了将UAA标记到蛋白质的常用方法,为相关科研人员提供了详细的UAA探针使用指南,有望推动UAA探针的发展和在生物研究领域的应用。

超快光化学领域的一个重要前沿问题是研究特定的分子振动模式对电子运动或跃迁的调制作用,以及在化学反应过程中分子内特定化学键的结构变化。比如,美国学者Chen等人^[54]基于振动波包光谱方法揭示了分子内特定的化学键及其振动模式对单线态-三线

态系间窜跃过程的促进作用; 英国学者Rao等人^[55]基于类似方法揭示了抑制高频振动模式与电子态之间的耦合是提高有机发光二极管效率的关键因素, 以及振动相干态对于单线态裂分的促进作用^[56]; 美国学者Scholes等人^[57]揭示了特定振动波包对分子间电子转移的促进作用; 加拿大学者Miller等人^[58]揭示了沿反应路径的振动相干对视紫红质蛋白同源异构现象的关键调控作用; 日本学者Tahara等人^[59]利用飞秒冲击拉曼光谱, 实时观测到了Au-Au键形成过程中分子结构的超快演化以及二苯乙烯异构化的关键中间态^[60]。

在超快光催化领域, 超快光谱是探测光激发催化过程的理想手段之一。这一类化学反应大多发生在溶液或者表界面, 动力学研究主要依靠计算。国际上相关的超快光催化实验研究非常少, 基本围绕非常简单的体系, 比如Ru表面的CO+O生成CO₂的氧化过程^[61], 以及钴(Co)多吡啶配合物的光氧化还原催化反应等^[62]。近年来, 国内研究团队在超快光催化方面取得了很好的进展, 中国科学院大连化学物理研究所杨学明团队^[63,64]率先发展了时间分辨的飞秒双光子光电子能谱仪, 成功利用双光子光电子能谱方法实现了表面光化学和光催化动力学的探测, 并率先将该方法应用到TiO₂表面光催化反应机理研究中, 取得了一系列的创新成果。中国科学院大连化学物理研究所李灿团

队^[11,65]在全时空飞秒催化动力学研究方面, 综合集成了多种可在时空尺度上衔接的技术, 对光催化剂纳米颗粒的光生电荷转移进行全时空探测, 揭示了复杂的多重电荷转移机制, 首次以飞秒到秒, 原子尺度到微米的跨时空尺度, “拍摄”到光生电荷转移演化全时空图像, 明确了电荷分离机制与光催化分解水效率之间的本质关联, 为突破太阳能光催化反应的“瓶颈”提供了新的认识和研究策略(如图4所示); 中国科技大学罗毅和张群的团队^[66]在纳米粒子或者二维材料的飞秒时间分辨的光催化电荷分离动力学的研究方面也取得了系列的创新成果。国内研究团队有望通过发展高灵敏的表界面技术, 实现表界面上的飞秒化学动力学的实时观察, 占领国际上该领域的制高点, 提升中国科学家在超快领域的国际地位。

2.2 超快化学的发展趋势

超快化学的发展主要取决于新技术和新方法的不断完善和发展。当前超快化学研究和发展的特征是研究手段逐渐从以时间分辨技术为主往时间-结构-空间-能量-角动量等综合分辨技术的转变, 研究内容则从以化学为主向物理、生命科学和材料科学等综合应用拓展, 力图在原子、分子和量子态的层面以及全时空尺度上全面对复杂体系的结构和化学动力学过程进行实

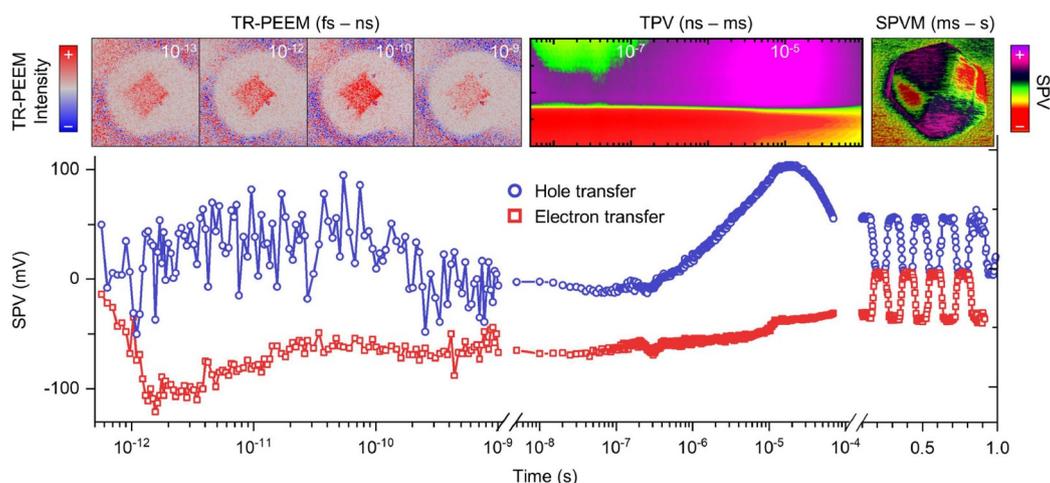


图4 (网络版彩图)飞秒至秒时间尺度光电压测量追踪单个光催化剂颗粒电荷转移演化的全时空图像。时间分辨光发射电子显微镜、瞬态光电压、表面光电压显微镜分别测量飞秒至纳秒、纳秒至毫秒、毫秒至秒时间尺度的光电压信号^[65]

Figure 4 (Color online) Surface photovoltage (SPV) measurements on the femtosecond to second timescales to track holistic charge-transfer processes in a single photocatalyst particle. SPV signals on the femtosecond to nanosecond timescales were measured by time-resolved photoemission electron microscopy (TR-PEEM). SPV signals on the nanosecond to millisecond timescales were measured by transient SPV (TPV) spectroscopy. SPV signals on millisecond to second timescales were measured by surface photovoltage microscopy (SPVM) ^[65].

时观测和表征, 阐明其最基本的微观机理和功能。

超快化学仪器技术的发展主要体现在光谱能量范围的扩展以及与不同探测方法的结合。在光谱能量范围方面, 超快化学仪器已经从传统的可见-近红外区间, 向低能量延伸到了远红外、太赫兹区域, 向高能量拓展到极紫外甚至X-射线区域; 在与不同探测方法的结合方面, 超快技术也实现了与透射电镜、扫描探针显微镜、角分辨光电子能谱等仪器方法的联用, 实现了具有高时间分辨、高光谱分辨、高空间分辨和高动量分辨等的超快谱学仪器。

从激发态性质分类来说, 超快化学动力学的研究主要有两种类型: 基于电子态或者振动态动力学信息相关的超快光谱探测技术和基于结构变化动力学相关的超快电子/超快X射线探测技术。其中, 超快光谱直接探测非平衡体系的电子光谱和振动光谱、间接探测激发态的分子结构, 其受限于跃迁选择定则, 缺乏物质结构变化的直接信息, 而且数据分析需要复杂的理论模型, 但是, 该技术相对便宜, 容易实现和普及; 而超快电子/X射线探测技术直接探测分子结构动力学, 数据分析相对简单, 但是其价格特别昂贵、仪器结构复杂, 体积庞大, 不容易大范围普及。

随着超快光谱技术和研究范围的不断拓展, 在原子、分子、离子和准粒子等水平上, 可望全面实现对复杂体系的结构和化学动力学过程的实时观测和表征, 为研究物质原子、分子及其复杂体系的超快化学反应动力学特性提供可能, 由此而发展起来的超快化学也将成为一门重要的前沿交叉学科, 引领着科学研究范式的变革。

3 超快化学研究面临的重要挑战

当前, 发展多维度(例如实空间、倒空间、光谱)、多波段(例如X射线、紫外、可见、红外、太赫兹)、多时间域(包括飞秒、皮秒、纳秒、微秒、毫秒)等复杂的探测技术, 甚至包括一些化学标记和特殊的手段设计, 实现对超快化学相关的复杂反应体系全方位的实时观测是当超快化学领域的前沿研究趋势, 也是当今超快化学发展面临的重大挑战。首先, 发展全面完善的超快化学的技术方法; 其次, 创新开拓超快化学研究的新原理和新技术; 最后, 面对超快化学研究手段和科学问题复杂性的挑战, 亟需加强实验研究

与理论研究的融合, 系统研究实际复杂体系的超快化学动力学机制和性质。

3.1 发展全面完善的超快化学的研究方法

从原子分子的尺度上了解化学反应过程一直是超快化学领域长期以来的目标。实时观测复杂反应体系的超快化学演变过程, 获得化学反应的速率和机制, 揭示复杂体系内在的多体协同和演化机制, 是超快化学的主要研究内容。超快光谱学方法例如瞬态吸收光谱学等, 可以在飞秒、皮秒乃至纳秒到毫秒的时间尺度上获得复杂体系的化学反应动力学, 但难以直接确定分子激发态的结构演化; 而超快电子和X射线衍射技术通过直接观测化学反应中原子运动和结构变化, 获得超快化学结构动力学信息。因此, 发展全面完善的可以同时获得反应速率、结构变化、动量变化等参数的超快探测技术是当今超快化学领域最为重要的研究方向。

这些重要的超快光谱技术主要包括: 瞬态吸收和瞬态荧光(X射线、紫外、可见、IR、THz)、共振/受激Raman光谱、时间分辨的表面和频光谱(sum frequency generation, SFG)、紫外/可见区的二维电子谱、二维红外谱乃至二维THz谱等等, 以及在这些技术基础上衍生出来的各种超快光谱技术和调控技术。随着超短电子脉冲和基于自由电子激光的超短X射线脉冲的超快结构探针技术的蓬勃发展, 这些技术已经在新型材料和生物功能研究中的表现出重要功效, 发展基于这些光源技术直接用于在空间和时间上观测复杂体系的结构动力学变化的超快探测技术主要包括: 超快电子衍射技术、基于同步辐射源的时间分辨劳厄衍射技术及其基于X射线自由电子激光器(XFEL)的串行飞秒晶体学(SFX)技术等。对这些在不同时域和频域独特的动力学用不同特征的光谱手段进行综合研究, 可得到较全面的动力学变化信息, 进而可对复杂体系动力学进行有效调控。

综合运用这些超快探测手段研究复杂体系(主要包括材料科学、分子科学和生命科学等领域)的重大科学问题, 实现对复杂体系化学反应过程中构效关系的全波段、全时空尺度的超快观测和操控, 将会不断提出新概念、产生新原理、新发现和新的机制, 必将引导超快化学的研究范式从光驱动过程的实时观测、机理确定, 向实现新功能和新机能的主动设计与调控

进行转变, 推动满足国家战略需求的变革性基础科学的发展.

3.2 创新拓展超快化学研究的新原理和新方法

自超快激光应用于研究化学反应过程以来^[1,2], 超快化学的发展使我们从飞秒时间尺度认识旧键的断裂和新键的生成, 加深了我们对化学反应的深入理解. 然而, 表界面上的化学反应, 如光催化、热催化和电催化等反应, 在飞秒时间尺度上的深入研究仍然相对较少, 关键是缺少合适的研究界面动力学的创新技术, 特别是超快探测过程中表界面探测位点处的样品及其反应的可重复性问题, 这是限制表面飞秒化学研究的一大难点. 尽管表面增强拉曼光谱(SERS)和针尖增强拉曼光谱(TERS)是两种有效的方法, 但目前尚未发展出超快光谱技术. 表面和频光谱^[67](sum frequency generation, SFG)作为一种二阶非线性光谱, 因其对表界面的高度敏感的特性而显示出巨大潜力, 早期的研究受限于SFG技术的灵敏度, 主要用于静态的光谱测量. 随着飞秒SFG的发展, 国际上一些研究团队开始了超快时间分辨的SFG研究, 取得了一定的研究进展. 目前以超快和频振动光谱(SFVS)及二次谐波(SHG)为代表的表面非线性光谱技术已经被成功应用于各种表界面微观结构的研究^[68-80], 但相对于表界面需要解决的超快化学反应动力学的需求来讲, 目前的表界面的超快化学研究方法和手段极其缺乏, 不仅要提高灵敏度, 而且更要针对界面的特点来发展适合表界面的高灵敏的超快探测的新的原理和新的光谱方法^[72,79,81-84]. 例如, 发展原位/*operando*非线性光谱技术以及基于谱学高分辨的超快界面非线性光谱技术, 将为这一领域的发展带来新的契机.

非线性超快测量技术的突破显著推动了对复杂体系的超快化学微观动力学的理解. 然而, 在单分子层面上的超快化学动力学研究始终面临着信/噪比低的问题, 导致动力学信息无法完整获取. 为了解决这些问题, 发展微腔中凝聚相复杂体系的超快化学反应动力学研究为该领域提供新机会. 这种研究不仅可以深入了解分子在强光场下的行为, 探究光与物质相互作用的机制, 而且可以为光电器件、光催化和光化学反应等领域的应用提供理论基础和实验指导. 此外, 通过提高信噪比, 发展基于飞秒泵浦-探测的无背景荧光检测和STM电信号检测技术等也可以为在单分子层面

上实现对凝聚相复杂体系的超快化学动力学的研究提供可能.

随着超快激光技术的发展, 利用多脉冲激发的相干多维光谱方法在各个波段都得到了实现, 包括中红外、可见、紫外以及太赫兹波段. 然而, 极紫外波段(XUV)的多维光谱, 由于硬件条件所限, 迄今仍然未见报道. 随着XUV光源技术的不断成熟, XUV波段的相干多维光谱技术可望有所实现. 比如: 目前可以实现的是超快多波混频, 例如一束XUV激光激发、两束近红外激光探测, 可以探测高能级电子态结构及原子间能量传递动力学. 目前自由电子激光与桌面激光系统, 都有可能产生XUV光源. 涉及XUV波段的多波混频, 可以研究自旋-波、电声子耦合动力学、分子动力学、原子间各种转移过程、薄膜与体材料的弹性动力学等具有重要的研究意义. 此外, 基于高重频的二维相干光谱也是近些年发展的重点方向之一, 它对于提高探测信噪比以及缩短探测时间具有显著的效果. 同时, 超快二维光谱在保持时间演化和光谱信息的同时, 如果进一步将其拓展到空间分辨的显微成像应用研究, 高空间分辨二维光谱技术将在生物体系和能源光电材料领域得到重要应用.

最后, 当前超快化学的研究也逐渐从由探测外层电子物性的飞秒化学跨入探测内层电子物性的阿秒科学, 并与电镜联用发展成阿秒透射电镜, 实现了阿秒-纳米级高精度时空成像, 探索通过调控内层电子的方式影响外层电子的光激发过程, 将超快化学以观测催化剂的光生载流子时空演进过程为主推进到通过研究原子核与内层电子的相互关联与结构特性进而影响外层电子激发路径和调控光生载流子动力学, 为探究纳米材料的结构-性质-功能关系提供了新的见解^[85]. 在这一方面, 发展分子结构相关的超快新方法和新原理, 包括基于自由电子激光器的超快X射线探测技术等, 也是非常必需的.

3.3 加强理论研究和实验研究的融合, 系统研究实际复杂体系的化学动力学机制和性质

超快化学的发展离不开激发态理论的发展, 超快化学实验与理论的交叉融合将能深刻揭示化学反应中极短时间尺度下的分子动力学和能量/电荷转移过程机理, 在材料科学、催化剂设计、生物化学等领域具有重要的应用价值, 可以为我们理解和控制复杂化学

反应提供有力的理论基础. 理论描述超快化学过程的本质是求解薛定谔方程来刻画超快化学的量子过程, 具体涉及激发态电子结构计算、光谱和动力学模拟等几个基本方面^[86]. 但是理论方法的发展在揭示超快实验现象方面仍然有不少关键问题亟需解决, 比如在小分子超快光化学过程模拟中, 对电子结构中电子关联的要求很高, 需要精确地刻画势能面间的锥形交叉以及几何相位和退相干等量子效应. 高维原子核坐标空间模拟超快动力学的方法也需要进一步发展. 这些过程的发生往往都是在激发后的初始时刻, 在实验上只有通过发展高时间分辨率、高灵敏度的光谱技术, 才能捕捉到电子波包在势能面连接点上与分子振动相干的强耦合关联, 获得电子维度与分子振动维度的关联图景. 而对这些初始时刻的激发态动力学物理化学图像的描述, 超快化学理论更具有优势. 其次, 在势能面上, 波包从激发态无辐射跃迁至基态时, 往往导致能级跨越很大的范围. 但是, 在锥形交叉点周围, 其能级间隔又较小, 在实验上, 这就要求发展的光谱技术不仅具有高时间分辨能力, 同时兼备多波段、多维度测量的能力. 再如对材料、生物、催化复杂体系中的超快过程而言, 现有的理论方法还难以很好地兼顾高精度、高效率和高普适性, 只能在已经获得部分实验结果的前提下, 定性解释实验现象. 此外, 严格的全量子方法通常存在维度灾难, 而基于混合的量子-经典方法虽然具有更高效率, 但需要发展更严格的理论框架来准确描述量子动力学过程, 且个别复杂体系的模拟结果对计算细节的变动非常敏感, 增加了后续数据分析和精度评估的困难. 因此, 超快理论要想走在实验前面开展定量水平的理论预测和机理研究, 仍然面临相当大的挑战. 而针对多维光谱数据的复杂性, 一般很难如同多维NMR一样建立指纹信息, 所以理论模拟必不可少. 近期研究工作表明, 在受观测分子或基团和周围分子耦合强且时间尺度长的情况下, 采用分子动力学模拟或者简振模分析往往无法有效模拟与高频非谐振动相关的多维光谱. 结合量子力学的路径积分和相空间两种表示形式来研究超快振动动力学有望突破现有理论框架的局限, 对化学和生物溶液体系的多维光谱提供有效计算手段. 与此同时, 将机器学习与超快动力学理论模拟的深度融合也是当前超快化学的重要手段, 有望将理论计算的精度和效率提升至前所未有的水平, 进而与超快实验相结合, 揭示复杂体系的激发

态化学结构与反应动力学特性之间的关系.

3.4 加强超快光谱技术核心部件的自主研发与产业化

核心实验技术的突破通常都会导致一系列重大科学问题的解决. 超快激光领域也不例外, 比如啁啾放大器的发明和阿秒激光的出现. 超快光源、光程定位设备、信号检测器是超快光谱技术的三大核心部件. 实验数据的信噪比、时间分辨、能量分辨等关键参数和测量范围均取决于这些核心部件的性能. 目前国内超快光谱实验室多数采用进口的超快光源和检测器. 高精度的光程定位设备里面的定位器件也是进口的. 使用这些进口设备, 一方面成本与维护费用比较高, 也容易受国际关系变化的影响, 如中红外阵列检测器现在就被美国禁运; 另一方面因为维护成本高、周期长, 使得研究者们尽量避免对这些进口设备进行自主维修或改装, 导致用户对这些设备的细节和局限很难有充分的了解. 这种情况非常不利于我国技术创新人才的培养. 核心部件的自主研发和广泛应用不但能够迅速降低超快光谱技术的使用成本, 扩大应用范围, 而且能够催生一批具备有综合工程能力和熟知各类科学问题的人才, 为从无到有的重大科研突破打下坚实的基础.

4 超快化学拟解决的关键科学问题

在原子、分子、时空尺度上对复杂体系的结构和动力学过程进行实时观测和表征, 进而阐明其基本微观机理和图像是解决当前超快化学相关的科学问题的关键之一. 此外, 在不同时间和空间尺度上, 观测大量粒子集体激发行为中衍生出的新层级单元, 分析各层级组成单元之间的相互作用, 并在不同层级上总结提炼相应的科学规律, 也是理解复杂体系的基础之一. 比如, 在能源材料领域, 需要揭示功能材料的结构、动力学、光电转换效率之间的关系, 特别要关注激发态“暗态”过程的探测等; 以及考虑是否能通过光场的调控来实现化学反应的调控等等. 在生命科学领域, 需要探索生物体系的结构、动力学与功能关系在量子、分子、细胞、组织、基因层次上, 深入研究超快相关的科学问题. 这些重大科学问题对阐明复杂系统的相互作用与调控机制、研发新型功能材料等起着至

关重要的作用。

因此,在复杂体系的超快化学研究中,超快化学需要着力解决的关键问题主要有:光电功能材料中的激发态多体耦合效应的有效探测和调控;表界面光催化、有机分子光催化过程中的微观动力学;超快生物学中结构与功能相关的关键基础科学问题;超快化学理论拟解决的关键问题。

4.1 光电功能材料中的各种激发态多体耦合效应的有效探测和调控

光与物质之间的能量转移是光电离、光合作用和有机光伏等光与物质相互作用过程的核心^[87],化学反应的初始步骤往往就决定了后续化学反应的途径和反应最终的量子效率^[88]。在复杂体系超快化学中,初始激发态与复杂的多体耦合效应(如量子相干等)密切相关,关键问题是要揭示这些量子态相干的来源和机制,例如凝聚相体系中的能量转移机制,特别是电子-振动耦合如何调控能量转移的机制。大量的研究表明,复杂分子系统中,量子相干主要源于激发态中的电子态、振动态或电子态的叠加及其相互作用,包括激发态与环境的相互作用等。电子态与振动态的量子相干耦合效应在光合作用的原初反应以及材料的早期光激发过程中受到了广泛关注,揭示其机理和动力学过程对纳米光电器件中的电荷分离、输运等性能的提升以及对光合膜蛋白系统中的高效能量转换都起着关键的作用^[89,90]。

分子势能面交叉是物理化学领域非常重要的课题,在交叉点附近,极强的电子与分子振动模式的耦合导致经典的波恩-奥本海默近似趋于无效,这也直接导致大多数基于此近似的理论方法失效。其次,这种电子维度强关联于分子振动模式可导致无辐射跃迁,即电子波包可通过锥形交叉点跃迁至另一个能级更低的势能面。此过程大都发生在百飞秒数量级的时间尺度上。但是,无论是实验还是理论研究,锥形交叉点的判据只停留在电子波包的快速无辐射跃迁。原则上,无辐射跃迁不能作为势能面相交的充分必要条件,而只是其导致的一个结果。势能面锥形交叉的最直接的证据其实跟交叉点附近的几何相位信息有关,目前这一方面的研究并没有被报道。只有利用高时间分辨率、高灵敏度且具有多波段、多维度测量能力的光谱技术,才能捕捉到电子波包在势能面连接点上与分子振动相干的

强耦合关联,能够触及到研究锥形交叉点的实质,即提供电子维度与分子振子维度的关联图景。可以利用激光编辑功能,通过非绝热耦合,通过调控分子振动达到控制体系产出的量子效率,进一步实现人工量子相干控制。

此外,低维半导体由于量子限域效应和增强的库伦作用,激发态电子-空穴-晶格等会发生强烈的耦合作用,激发态动力学过程中中间态物种丰富、通道复杂、时间超快、非绝热效应强。因此,这种低维半导体激发态中的多体耦合效应如何重新定义激发态物种和激发态载流子动力学以及如何利用多体耦合效应实现激发态动力学过程的操控,包括弛豫、复合、迁移和界面转移过程,都是非常值得关注的问题。要解决这些问题,首先要考虑如何发展能适用于化学和材料体系且具有激发态选择性的超快时间分辨结构表征技术,从电子和晶格两个角度全面揭示激发态复杂动力学。其次,需要考虑如何发展把电子-空穴-原子核相互作用全部考虑进去的电子结构和动力学模拟计算方法,从原子尺度上揭示动力学过程。

超快化学动力学在自由基化学和自旋动力学研究领域也发挥着关键的作用,自由基是具有未成对电子的物种,自旋与电荷是电子所具有的两个独立内禀物理属性。超快脉冲具有阿秒/飞秒量级的时间分辨,使得其特别适合用于材料体系中自旋相干和退相干、自旋操控和自旋转移等自旋动力学过程的研究。比如考虑到量子点中的电子-空穴交换作用可能是其自旋寿命的主要制约因素,若采用超快界面电荷转移解除该耦合作用,预期可以获得长寿命的单电荷自旋态,实现自旋相干操控。在给体-受体分子内,手性在光诱导电子转移的自旋动力学中也起着决定性作用,手性诱导的自旋选择性会强烈地影响孤立共价供体-手性桥-受体分子的自旋动力学。对于手性产生、传递、放大和调控的物理机制和规律的研究目前也正受到科学家的广泛关注,研究也正深入到微观瞬态层面。现有表征技术的限制,手性产生、传递和放大的动力学过程还从未在实验上被直接测量,导致人们尚未能全面认识分子激发态弛豫过程中涉及的能量/电荷转移、电子自旋、电-磁场相互作用等物理过程在手性产生、传递和放大中所起到的关键作用,这些问题包括手性产生、传递及放大的基本物理机制与规律是什么?分子和超分子激发态手性产生和传递的物理模型是什么?

因此, 对以上这些问题的相关研究可将推动光伏、光电探测、发光器件和能源催化领域的发展. 要实现此目的, 需要将超快化学和普适性物理原理的巧妙结合, 不仅要在基础层面加深高效率光电/光化学转换机制的理解, 还需要从物理学的角度打开设计高效率光电/光伏器件的新维度.

进一步, 超快化学和凝聚态物理融合, 利用超快光谱手段, 结合高压、低温、磁场、微腔和真空等条件, 开展分子、半导体材料中的磁子动力学、光致超导现象、腔内极化激元动力学等相关研究, 有望实现高效率的电荷/能量传递、新物态的形成等等, 实现温度场、磁场、多光束场等参数的多维度场超快化学过程相关的调控.

总之, 对这些复杂体系的多体耦合效应的超快动力学的理解不仅有助于我们理解和操控一系列超快化学反应, 也有助于我们学习天然生物体系高效传能机制, 开发出新型的具有优异性能的光伏材料与器件^[89].

4.2 表界面光催化、有机分子光催化过程中的微观动力学

表界面光催化的微观过程非常复杂, 以表面光催化反应为例, 光激发催化剂会产生电子-空穴对, 这些电子/空穴会转移到表面与表面分子发生还原/氧化反应. 反应产物会从表面脱附, 然后扩散到气相或液相中. 因此, 在表界面光催化的超快化学方面, 如何通过超快化学与催化科学的深度互动, 追踪和调控参与光催化反应的光生载流子动力学过程, 系统阐明光生电荷分离的驱动力本质; 如何在超快时空中观测位于表界面的光生载流子的实时迁移及参与最终的化学反应过程, 解耦光生电荷动态学与化学反应动力学的相互关联, 揭示光生电荷传输的复杂机制和光生电荷参与化学反应的规律, 探究能量转化效率的决速步. 探讨如何抑制光生载流子从助催化剂到催化剂的反向复合, 以及如何可视化追踪皮秒、纳秒直到秒量级的跨时间尺度的光生电荷参与催化反应的规律. 研究这些科学问题需要以飞秒-纳米级精度精准探测光生电荷的时空演化过程.

由于表界面光催化反应的特殊性, 针对表界面光催化的超快化学动力学过程的测量具有很强的挑战性, 比如表界面的反应产物的扩散和脱附过程通常较为缓慢, 有时还需要加热才能有效脱附. 因此在超快

测量方面, 这就要求样品需要快速移动, 以确保每个脉冲都用于研究新鲜的样品, 或者需要发展单脉冲的实验技术. 此外, 在表界面分子物种的识别方面也需要高灵敏度的超快表界面光催化动力学的探测技术. 因此, 在技术上, 发展具备超高时空分辨率的表征方法, 特别是兼具时间-空间-能量等分辨能力的新型科学装置, 比如, 超快全光学成像系统、原位四维电镜、超快光发射电子显微镜等先进仪器方法等. 此外, 对于隐藏界面的分子和界面缺陷性质的研究, 需要发展界面增强的非线性光谱技术, 提高光谱检测灵敏度, 解决新一代半导体材料界面中基础物理化学问题. 通过表界面光催化的超快化学的系统研究, 阐明限制光催化效率的关键原因. 总之, 表面超快化学对我们理解表面化学反应, 尤其是在全时空尺度上的催化反应动力学过程和催化反应过渡态的探测方面, 具有重要意义.

相对于目前光催化剂主要集中于无机半导体或有机金属络合物, 存在催化效率低、价格昂贵和潜在的环境污染的缺陷, 有机小分子光催化在光化学合成、药物光化学合成、农药等多领域都非常重要. 从光合作用开始, 其中捕光分子叶绿素吸收可见光驱动光合作用转化, 光化学过程就引起了人们巨大的关注. 然而目前有机小分子光催化剂通常催化效率亟待提高, 主要原因是大多数有机小分子的光催化转化机理尚不明确. 对有机小分子的光催化体系来讲, 激发态反应复杂, 中间体浓度低且寿命短, 同时溶剂化也必然会导致激发态中间态的过程更为复杂, 甚至会改变激发态化学反应的速率和途径. 在超快时间尺度上, 溶剂化动力学和反应动力学密切混合, 因此如何理解和量化溶剂化对化学反应过程的影响, 获取溶剂化相关的激发态动力学过程以及激发态中间体化学结构变化动力学信息, 进而揭示其反应机制, 是有机小分子光催化研究的重中之重的课题. 目前的研究多集中于研究现有有机合成者开发的分子体系, 如何将此转为基于光催化的机制研究, 并用于指导推进设计新的高性能、多功能有机小分子光催化体系, 是目前有机小分子光催化研究的又一重要课题.

与此同时, 要关注质子耦合电子转移反应的机理研究. 质子耦合电子转移(PCET)反应是一类广泛存在于化学、生物学和物理学体系中的基元反应, 存在于光合作用、光催化及有机合成过程中的化学能量转化

与储存过程。质子和电子转移之间的相互依赖使得激发态的光反应机理非常复杂, 包括各种串联反应和协同反应的机理。区分激发态演化过程中不同的PCET机理以及了解为何某一机理占主导地位对于设计和优化运用PCET的各种光化学反应至关重要, 将为控制和理解关于电子和质子转移耦合相关的超快化学反应带来新的策略。

此外, 加强化学反应中间产物作用谱测量方法的发展。作用谱是不同波长的光在产生特定响应时的相对有效性。现行作用谱仪都是稳态谱仪, 例如荧光激发谱、光电转化效率(IPCE)光谱等。通过开发测量化学反应瞬态物种的量子产率作用光谱的方法和仪器, 来研究化学反应中间产物的生成与转化机理, 对于通过结构优化调控关键反应路径、提高反应总体效率(产率)具有重要的价值。

4.3 超快生物学中结构与功能相关的动力学

4.3.1 生物大分子的“捕光-传能-转能”的结构-功能

自然界中与光激发相关的蛋白质分子主要有三类: 光合作用体系、光受体和光生物酶^[91]。这些生物大分子都需要光来触发相应的超快化学反应并进行能量转移和转化。在蛋白质层面, 生物功能的实现通常包括初期的化学变化(如酶反应)和随后的构象变化(如信号传导)。而对于一些蛋白机器功能的实现, 还包含跨越飞秒至毫秒的多时间尺度的动态构象变化(如DNA损伤的修复全过程)。运用超快光谱技术和超快结构探测技术(超快电镜和XFEL), 对重要的生物大分子的性质及相应的非平衡动态过程进行研究是极其重要的课题。

光合作用体系是超快化学在生命科学中最广泛最深入的研究领域, 从分子水平上揭示生物高效光合作用的奥秘, 有助于启发高效利用太阳能的新思路, 促进人工模拟光合体系创制和光合生物基因工程。近十年来, 我国科学家在光合作用的结构生物学研究中不断取得突破, 目前处于国际领先水平, 但是在超快化学相关的“捕光-传能-转能”的结构-功能关系研究领域却相对滞后。由于光合复合物中色素多、激发态重叠以及蛋白-色素动态变化快等因素, 相关研究极具挑战性, 对这个问题的研究可以推动超快光谱学理论模型和测量技术的进步。拟解决的关键问题包括解析藻类和高等植物光合作用体系涉及的光物理、光化学(从

10^{-15} 秒到 10^{-9} 秒)和生物化学(从 10^{-9} 秒到秒)动态过程, 理解光合作用体系如何协同这些动态过程实现生物功能。通过发展各种超快光谱和超快结构变化的探测技术等重点解析结构变化相关的激发态能量传递和转化过程, 包括通过激发光脉冲的振幅、相位等参数对生物分子的光场进行调控, 以实现生物功能中光响应过程的选择性及其他特性的控制。

此外, 在光受体和光生物酶的超快化学研究方面, 针对蓝光受体蛋白在受体态-光引发态-信号态等不同状态之间转换的动态过程, 研究早期的电子转移过程, 获得信号传导初始态的形成, 并发展超快的XFEL或超快透射电镜成像等技术, 研究后续的系列构象变化(如光小体的形成), 获得在液槽环境下的实时结构变化动力学的探测, 争取获得蓝光受体的动态学全过程及其机理^[43]。利用超快光谱和超快结构探测的技术, 阐明生物光酶(以光解酶、脂肪酸脱羧酶、原叶绿素酸酯脱羧酶为主)的分子功能机理, 理解大自然如何有效利用光能完成化学物质的转化。

4.3.2 非光驱动的生物功能分子的结构与功能

蛋白质动力学对于理解生物基本过程和疾病产生的分子机制具有重大意义, 也是结构生物学和人工智能难以实现的目标。蛋白质在执行其生理功能时, 不断地在不同的能量状态之间移动, 形成多维、复杂的蛋白质构象空间, 其构象变化可能发生在多种时间和空间尺度上。为了完整解析蛋白质的“结构-构象-功能”关系以及这些过程中的动力学和能量景观图, 需要对蛋白构象变化动力学进行全面的微观描述, 因此需要发展合适的实验技术和理论来捕获尽可能多的构象变化细节。此外, 生物分子(蛋白、多肽、DNA、RNA)及其配体间(金属离子、小分子)相互作用的研究对于理解人体功能的基本过程(信号传导、细胞周期调控和代谢等)以及治病机理(阿尔茨海默病、糖尿病等)也有着重要意义^[92]。其中包含复杂的氢键重构、疏水作用、离子键作用以及溶液水分子和离子的调控作用, 进而形成不同的中间体结构, 直接影响着结合速率、生成物稳定性和生物功能。在这些重要生物体系中, 非光驱动的生物功能分子在自然界和人工材料中广泛存在, 包括生物分子识别(水合化动力学、构象变化)、离子通道、生物分子中的能量传递等。对这些体系的研究, 往往需要发展和采用具有仿生学意义的瞬

态信号触发方式, 因此, 超快化学在探测非光驱动的重要生物过程的方面极具挑战性. 位点特异性是研究复杂体系动力学的一个关键问题, 如何实现位点特异性的复杂体系超快光谱探测? 例如, 国内外许多研究者已经开展了关于蛋白质动力学的研究, 特异性标记和蛋白质等生物大分子内源性探针等方法可以作为光谱探测的探针, 但在定位到氨基酸甚至化学基团的位点特异性研究和原位实时的研究方面还存在许多空白. 如何突破现有探测技术和方法的局限性? 例如, 二维红外光谱在酶-药物相互作用、蛋白和淀粉样纤维的结构测定、蛋白质折叠/去折叠过程中结构约束的松弛、氢键相互作用引起的化学交换等复杂过程的研究中展示了其独特性和实用性, 能够在较宽的时间尺度和能量范围内进行关键位点的特异性动力学测量, 但是测量灵敏度有待提高, 并且在生物样品的应用上受到诸多限制(比如, 水的吸收或强散射导致红外光透射率低等因素). 针对蛋白质识别和结合问题, 使用激光诱导的温度跳跃来热解离结合的蛋白质复合物或 DNA 双链体, 使用 2D-IR 等在纳秒到毫秒的时间尺度上跟踪时间分辨构象变化^[93]. 同样, 基于 XFEL 的时间分辨 X 射线吸收/发射光谱、X 射线散射、X 射线衍射及时间分辨晶体学也已经在生物大分子的结构动力学研究中取得了一系列突破性的进展, 但还需要克服溶液环境测量及实验数据精准解读等困难. 冷冻电镜可以解析精确的分子结构, 但是缺失分子状态转化的时序信息.

4.4 超快化学理论拟解决的关键问题

4.4.1 复杂体系化学动力学和光谱理论

理论计算对于预测实验和理解实验数据非常重要. 超快光谱数据复杂, 理论计算和模拟必不可少. 很多低温体系或包含质量小的原子(氢/氦/锂原子等)的分子体系中, 原子核运动往往表现出明显的量子效应, 经典力学框架下的分子动力学完全无法合理描述原子核的行为. 随着含时分辨光谱、同位素动力学效应等一系列实验观测手段和量子信息技术的发展和应用, 在电子结构计算达到相当精确度和机器学习技术能够有效拟合大体系势能面/相互作用的前提下, 迫切需要发展理论计算方法准确描述原子核的量子运动, 帮助我们理解宏观层面的核量子效应. 目前已有成熟的量子力学理论和计算方法可以成功地定量描述自由度数

少的简单分子体系的动力学性质. 不过, 将这些方法用于实际复杂分子系统必然遇到计算量的瓶颈, 即使计算机技术发展再快也无法完全克服这一困难. 因此, 针对量子相干效应不可忽略的实际复杂分子系统化学动力学, 需要加强复杂体系化学动力学和光谱理论研究, 发展创新性方法来准确描述高激发态动力学、量子相位变化等量子过程, 以及发展可以描述复杂体系强离域效应的实用量子理论、精确的实用动力学方法, 用于化学和溶液体系的非线性光谱计算等. 此外, 在复杂体系超快能量电荷转移方面, 需要进一步发展用于更大体系的较准确方法来同时揭示坐标空间和晶格动量空间的超快化学过程, 为发展新一代有机、无机半导体器件提供必要的超快载流子动力学理论基础.

4.4.2 机器学习与量化计算模拟的深度融合

对于复杂体系的超快化学问题, 理论计算目前尚无法兼顾精度和效率, 只能在已经获得部分实验结果的前提下, 在定性水平解释实验现象. 机器学习与量化计算的深度融合是目前超快化学的重要发展趋势之一. 当前机器学习在构建电子基态势能面方面已取得相当的突破, 发展了一系列各有特色的机器学习力场, 可以绕过昂贵的量化计算, 实现一些复杂化学反应的精准描述. 但如何将机器学习推广到激发态势能面以及非绝热动力学模拟, 使其成为解决超快化学问题的有力工具, 仍是计算化学的难点之一. 机器学习离不开“大数据”, 激发态计算只能提供“小样本”, 动力学模拟旨在探索“新构型”, 因此需要从机器学习算法和动力学方法两方面同时着手, 结合绝热-透热表象变换、时间序列预测、生成式人工智能等不同思路, 发展数据驱动的、可用于复杂体系的非绝热动力学模拟方案. 机器学习与速率计算的交叉互补, 也是一个值得关注但尚在摸索阶段的研究领域^[94]. 一方面, 对于超快化学的研究对象而言, 可靠的速率计算必须以高精度电子结构为基础, 计算量大, 因此可以选择少量有代表性的反应体系, 深入探究影响速率的关键物理因素; 另一方面, 机器学习能够对海量化合物开展高通量计算, 获得调控上述因素的化学描述符, 进而揭示化学结构与反应动力学特性之间的关系. 解决上述问题, 都需要理论化学家从实验结果中分析、凝练, 针对超快化学过程的特点, 不断吸纳机器学习和量子计算等

领域的最新技术成果, 从而提出并发展兼具高精度和高效率的、误差可评估的动力学模拟算法和速率计算方法, 在没有充足实验数据可供比较的情况下, 提高理论预测的可信度, 为超快化学研究提供更有把握的理论工具.

5 强化科学基金资助的发展建议

超快化学为化学、材料、物理和生命科学等众多学科前沿的新研究提供了机遇和新的挑战. 超快化学的发展深刻地影响着自然科学研究的范式, 当前最重要的任务是要推进超快化学实验与理论的融合, 这是一个重要的发展方向. 国内的发展虽然起步较晚, 但在过去十年, 基金委等政府部门的大力投资以及国家各种人才计划的支持, 大量年轻科学家从国外回国和国内年轻人才的迅速成长. 到目前为止, 国内的超快化学研究也几乎覆盖了全部的国际上前沿研究课题和前沿技术方法, 而且也不断地向各个学科交叉融合.

鉴于超快化学仪器技术和原理、理论和应用等的复杂性, 需要发展和整合多种检测技术和方法, 单一领域的研究不足以解决超快化学面临的诸多重要问题. 建议基金委多增加以集体项目的形式进行资助, 针对某一类重要体系或者关键问题, 组织多学科科学家共同参与, 联合攻关, 大力推进该领域方向的高质量发展. 同时, 建议国家自然科学基金持续加大对基础研究的力度, 特别是加大前沿领域具有挑战性的、周期长且见效慢的基础科研项目的支持力度, 建立持续稳定的投入机制.

建议科学基金在坚持四个面向的前提下, 优先发展多种综合极端条件下的超快化学研究, 拓展新的研究方向, 让超快的泵浦-探测技术从简单的激发-探测

的测量拓展到超快泵浦-调控-探测的方向发展, 加强光与物质的相互作用的研究来主动调控/驱动或限制光电/光化学转化效率的电荷/能量转移等过程, 进而指导制造一些新的材料和器件, 如光纤、激光器、探测器、太阳能电池等. 希望对科研仪器研制项目的投入更加多元化, 满足不同体量技术发展的需求, 更多鼓励自主仪器研发, 以应用目标和实物/原型机等为最终验收考核指标. 同时加强对飞秒化学新兴实验装置的资助, 如超快电子衍射、自由电子激光、阿秒化学等, 并考虑对于装置研发单位开通专门的运行、维护、升级经费渠道, 让装置研发单位有足够的人力、物力、财力支撑广大潜在用户群体前来开展实验, 才能让我国超快化学研究群体从新兴装置的发展中整体受益. 在超快化学理论方面, 建议加强超快光谱数据平台的建设, 实现理论计算与实验的数据共享, 促进机器学习与超快化学的交叉融合, 发展兼具高精度和高效率的、误差可评估的动力学模拟算法和速率计算方法, 实现数据驱动的计算方法和实验技术协同发展.

最后特别要强调的是, 飞秒化学或者超快化学要发展好, 首先需要把超快化学自己的学科领域发展好, 做大做强, 然后才能更好地去跟其他的学科进行交叉融合. 因此, 建议强化基金委导向的特色性研究方向, 在基金委化学部的统一领导和支持下, 有目的、有组织地开展提倡科学问题引导的超快化学反应动力学研究, 突出超快光谱技术在化学科学相关研究的系统性、独特性和必要性, 以及对基本科学问题研究的重要性; 建议加强人才队伍的培养和团队平台的建设, 鼓励青年科学家加强合作, 协同攻关, 相互成就, 在有序加竞争的基础上, 加大支持超快化学领域青年科学家的力度, 促进我们超快化学年轻科学家及其群体的成长.

致谢 感谢中国科学院大连化学物理研究所李灿院士、北京师范大学方维海院士、中国科学院理化技术研究所吴骊珠院士和陕西师范大学房喻院士, 以及罗毅教授、吴健教授、陆培祥教授、孙真荣教授、崔刚龙教授、张建平教授、苏红梅教授、张春峰教授、赵仪教授、刘剑教授、翁羽翔研究员、陈海龙研究员、付红兵教授、刘新风研究员、吴凯丰研究员、任泽峰研究员、王鸿飞教授、帅志刚教授、马佳妮教授、李明德教授、周蒙教授、马晓楠教授、杨延强研究员、朱海明教授、杨杰教授、田利金研究员、张文凯教授、段红光教授、康斌教授、仲冬平教授、叶树集教授、申林教授、邹勃教授、陈缙泉教授、张贞研究员、吴国荣研究员、盖锋教授、郑俊荣教授、王建平研究员、宋寅教授、张新星副教授、刘伟民副教授等专家在该文的形成过程中提供了大量建设性的素材和指导意见. 疏漏之处, 敬请谅解.

参考文献

- 1 Pal SK, Zewail AH. *Chem Rev*, 2004, 104: 2099–2124
- 2 Zewail AH. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2586–2631
- 3 Zhang M, Wang L, Shu S, Sancar A, Zhong D. *Science*, 2016, 354: 209–213
- 4 Zigmantas D, Polívka T, Persson P, Sundström V. *Chem Phys Rev*, 2022, 3: 041303
- 5 Netzel TL, Rentzepis PM, Leigh J. *Science*, 1973, 182: 238–241
- 6 Baikie TK, Wey LT, Lawrence JM, Medipally H, Reisner E, Nowaczyk MM, Friend RH, Howe CJ, Schnedermann C, Rao A, Zhang JZ. *Nature*, 2023, 615: 836–840
- 7 Thyraug E, Tempelaar R, Alcocer MJP, Židek K, Bina D, Knoester J, Jansen TLC, Zigmantas D. *Nat Chem*, 2018, 10: 780–786
- 8 Scholes GD, Fleming GR, Olaya-Castro A, van Grondelle R. *Nat Chem*, 2011, 3: 763–774
- 9 Takeuchi S, Ruhman S, Tsuneda T, Chiba M, Taketsugu T, Tahara T. *Science*, 2008, 322: 1073–1077
- 10 McCamant DW, Kukura P, Yoon S, Mathies RA. *Rev Sci Instruments*, 2004, 75: 4971–4980
- 11 Chen R, Ren Z, Liang Y, Zhang G, Dittrich T, Liu R, Liu Y, Zhao Y, Pang S, An H, Ni C, Zhou P, Han K, Fan F, Li C. *Nature*, 2022, 610: 296–301
- 12 Lin X, Han Y, Zhu J, Wu K. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 124–130
- 13 Han Y, Liang W, Lin X, Li Y, Sun F, Zhang F, Sercel PC, Wu K. *Nat Mater*, 2022, 21: 1282–1289
- 14 Wang Z, Liu H, Xie X, Zhang C, Wang R, Chen L, Xu Y, Ma H, Fang W, Yao Y, Sang H, Wang X, Li X, Xiao M. *Nat Chem*, 2021, 13: 559–567
- 15 Yue S, Tian F, Sui X, Mohebinia M, Wu X, Tong T, Wang Z, Wu B, Zhang Q, Ren Z, Bao J, Liu X. *Science*, 2022, 377: 433–436
- 16 Chen H, Chen X, Deng J, Zheng J. *Chem Sci*, 2018, 9: 1464–1472
- 17 Zhang Y, Chen X, Zheng B, Guo X, Pan Y, Chen H, Li H, Min S, Guan C, Huang KW, Zheng J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 12395–12400
- 18 Guan J, Wei R, Prlj A, Peng J, Lin KH, Liu J, Han H, Corminboeuf C, Zhao D, Yu Z, Zheng J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 14903–14909
- 19 Ren J, Li W, Jiang T, Shuai Z. *J Chem Phys*, 2020, 153: 084118
- 20 Yan YJ. *J Chem Phys*, 2014, 140: 054105
- 21 Yan Y, Yang F, Liu Y, Shao J. *Chem Phys Lett*, 2004, 395: 216–221
- 22 Yan Y, Liu Y, Xing T, Shi Q. *WIREs Comput Mol Sci*, 2021, 11: e1498
- 23 Ma L, Fang WH, Shen L, Chen X. *ACS Catal*, 2019, 9: 3672–3684
- 24 Wang J, Fang WH, Qu LB, Shen L, Maseras F, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 19406–19416
- 25 Yang Y, Liu L, Fang WH, Shen L, Chen X. *JACS Au*, 2022, 2: 2596–2606
- 26 Niu Y, Peng Q, Deng C, Gao X, Shuai Z. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 7817–7831
- 27 Niu Y, Li W, Peng Q, Geng H, Yi Y, Wang L, Nan G, Wang D, Shuai Z. *Mol Phys*, 2018, 116: 1078–1090
- 28 Shuai Z, Peng Q. *Natl Sci Rev*, 2017, 4: 224–239
- 29 Ma Z, Zou X, Zhao L, Qi F, Jiang T, Zhu P, Xiang D, Zhang J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2122793119
- 30 Cheng Y, Zong A, Wu L, Meng Q, Xia W, Qi F, Zhu P, Zou X, Jiang T, Guo Y, van Wezel J, Kogar A, Zuerch MW, Zhang J, Zhu Y, Xiang D. *Nat Phys*, 2024, 20: 54–60
- 31 Cao J, Cogdell RJ, Coker DF, Duan HG, Hauer J, Kleinekathöfer U, Jansen TLC, Mančal T, Miller RJD, Ogilvie JP, Prokhorenko VI, Renger T, Tan HS, Tempelaar R, Thorwart M, Thyraug E, Westenhoff S, Zigmantas D. *Sci Adv*, 2020, 6: eaaz4888
- 32 Oliver TAA, Lewis NHC, Fleming GR. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 10061–10066
- 33 Duan HG, Prokhorenko VI, Cogdell RJ, Ashraf K, Stevens AL, Thorwart M, Miller RJD. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 8493–8498
- 34 Duan HG, Jha A, Chen L, Tiwari V, Cogdell RJ, Ashraf K, Prokhorenko VI, Thorwart M, Miller RJD. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2212630119
- 35 Greife P, Schönborn M, Capone M, Assunção R, Narzi D, Guidoni L, Dau H. *Nature*, 2023, 617: 623–628
- 36 Chukhutsina VU, Baxter JM, Fadini A, Morgan RM, Pope MA, Maghlaoui K, Orr CM, Wagner A, van Thor JJ. *Nat Commun*, 2022, 13: 6420

- 37 Brändén G, Neutze R. *Science*, 2021, 373: eaba0954
- 38 Zhu R, Li W, Zhen Z, Zou J, Liao G, Wang J, Wang Z, Chen H, Qin S, Weng Y. *Nat Commun*, 2024, 15: 3171
- 39 Yu J, Fu LM, Yu LJ, Shi Y, Wang P, Wang-Otomo ZY, Zhang JP. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15984–15993
- 40 Long S, Zhou M, Tang K, Zeng XL, Niu Y, Guo Q, Zhao KH, Xia A. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 13387–13396
- 41 Jha A, Zhang PP, Tiwari V, Chen L, Thorwart M, Miller RJD, Duan HG. *Sci Adv*, 2024, 10: eadk1312
- 42 Zheng M, Pang X, Chen M, Tian L. *Nat Commun*, 2024, 15: 4437
- 43 Li X, Liu Z, Ren H, Kundu M, Zhong FW, Wang L, Gao J, Zhong D. *Nat Commun*, 2022, 13: 93
- 44 Li X, Ren H, Kundu M, Liu Z, Zhong FW, Wang L, Gao J, Zhong D. *Nat Commun*, 2020, 11: 4316
- 45 Liu X, Liu P, Li H, Xu Z, Jia L, Xia Y, Yu M, Tang W, Zhu X, Chen C, Zhang Y, Nango E, Tanaka R, Luo F, Kato K, Nakajima Y, Kishi S, Yu H, Matsubara N, Owada S, Tono K, Iwata S, Yu LJ, Shen JR, Wang J. *Nat Chem*, 2022, 14: 1054–1060
- 46 Liu X, Li J, Dong J, Hu C, Gong W, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10261–10265
- 47 Liu X, Li J, Hu C, Zhou Q, Zhang W, Hu M, Zhou J, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4805–4809
- 48 Yu Y, Lv X, Li J, Zhou Q, Cui C, Hosseinzadeh P, Mukherjee A, Nilges MJ, Wang J, Lu Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4594–4597
- 49 Lv X, Yu Y, Zhou M, Hu C, Gao F, Li J, Liu X, Deng K, Zheng P, Gong W, Xia A, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7270–7273
- 50 Liu X, Kang F, Hu C, Wang L, Xu Z, Zheng D, Gong W, Lu Y, Ma Y, Wang J. *Nat Chem*, 2018, 10: 1201–1206
- 51 Lv M, Yu Y, Sandoval-Salinas ME, Xu J, Lei Z, Casanova D, Yang Y, Chen J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 22179–22184
- 52 Lv M, Lu X, Jiang Y, Sandoval-Salinas ME, Casanova D, Sun H, Sun Z, Xu J, Yang Y, Chen J. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202113190
- 53 Feng R, Wang M, Zhang W, Gai F. *Chem Rev*, 2024, 124: 6501–6542
- 54 Rather SR, Weingartz NP, Kromer S, Castellano FN, Chen LX. *Nature*, 2023, 620: 776–781
- 55 Ghosh P, Alvertis AM, Chowdhury R, Murto P, Gillett AJ, Dong S, Sneyd AJ, Cho HH, Evans EW, Monserrat B, Li F, Schnedermann C, Bronstein H, Friend RH, Rao A. *Nature*, 2024, 629: 355–362
- 56 Stern HL, Cheminal A, Yost SR, Broch K, Bayliss SL, Chen K, Tabachnyk M, Thorley K, Greenham N, Hodgkiss JM, Anthony J, Head-Gordon M, Musser AJ, Rao A, Friend RH. *Nat Chem*, 2017, 9: 1205–1212
- 57 Rather SR, Fu B, Kudisch B, Scholes GD. *Nat Chem*, 2021, 13: 70–77
- 58 Johnson PJM, Halpin A, Morizumi T, Prokhorenko VI, Ernst OP, Miller RJD. *Nat Chem*, 2015, 7: 980–986
- 59 Kuramochi H, Takeuchi S, Iwamura M, Nozaki K, Tahara T. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19296–19303
- 60 Kuramochi H, Tsutsumi T, Saita K, Wei Z, Osawa M, Kumar P, Liu L, Takeuchi S, Taketsugu T, Tahara T. *Nat Chem*, 2024, 16: 22–27
- 61 Bonn M, Ueba H, Wolf M. *J Phys-Condens Matter*, 2005, 17: S201–S220
- 62 Chan AY, Ghosh A, Yarranton JT, Twilton J, Jin J, Arias-Rotondo DM, Sakai HA, McCusker JK, MacMillan DWC. *Science*, 2023, 382: 191–197
- 63 Zhou C, Ren Z, Tan S, Ma Z, Mao X, Dai D, Fan H, Yang X, LaRue J, Cooper R, Wodtke AM, Wang Z, Li Z, Wang B, Yang J, Hou J. *Chem Sci*, 2010, 1: 575–580
- 64 Zhou C, Ma Z, Ren Z, Wodtke AM, Yang X. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6833–6844
- 65 Chen R, Ni C, Zhu J, Fan F, Li C. *Nat Protoc*, 2024, 19: 2250–2282
- 66 Chen Z, Zhang Q, Luo Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5320–5324
- 67 Shen YR. *Nature*, 1989, 337: 519–525
- 68 Perets EA, Konstantinovskiy D, Fu L, Chen J, Wang HF, Hammes-Schiffer S, Yan ECY. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 32902–32909
- 69 Wang H, Xiong W. *Annu Rev Phys Chem*, 2021, 72: 279–306
- 70 Huang-Fu ZC, Qian Y, Deng GH, Zhang T, Schmidt S, Brown J, Rao Y. *ACS Phys Chem Au*, 2023, 3: 374–385
- 71 Hu XH, Wei F, Wang H, Wang HF. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 15071–15086
- 72 Cao JM, Liu AA, Yang SY, Peng XX, Wang HF. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 14013–14022
- 73 Morin M, Kuhnke K, Jakob P, Chabal YJ, Levinos NJ, Harris AL. *J Electron Spectrosc Relat Phenomena*, 1993, 64–65: 11–21
- 74 Morin M, Levinos NJ, Harris AL. *J Chem Phys*, 1992, 96: 3950–3956
- 75 Arnolds H. *Prog Surf Sci*, 2011, 86: 1–40
- 76 Zhang Z, Piatkowski L, Bakker HJ, Bonn M. *Nat Chem*, 2011, 3: 888–893
- 77 Zhang Z, Piatkowski L, Bakker HJ, Bonn M. *J Chem Phys*, 2011, 135: 021101
- 78 Lesnicki D, Zhang Z, Bonn M, Sulpizi M, Backus EHG. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 13116–13121

- 79 Kusaka R, Nihonyanagi S, Tahara T. *Nat Chem*, 2021, 13: 306–311
- 80 Tan J, Zhang J, Li C, Luo Y, Ye S. *Nat Commun*, 2019, 10: 1010
- 81 Li BH, Di H, Li H, Wang JC, Zeng W, Cheng DB, Zhou C, Wang X, Shi Y, Song J, Zhao Y, Yang X, Ren Z. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 6974–6982
- 82 Arnolds H, Bonn M. *Surf Sci Rep*, 2010, 65: 45–66
- 83 Li H, Hu G, Li BH, Zeng W, Zhang J, Wang X, Zhou C, Ren Z, Yang X. *Rev Sci Instruments*, 2021, 92: 053002
- 84 Öström H, Öberg H, Xin H, LaRue J, Beye M, Dell’Angela M, Gladh J, Ng ML, Sellberg JA, Kaya S, Mercurio G, Nordlund D, Hantschmann M, Hieke F, Kühn D, Schlotter WF, Dakovski GL, Turner JJ, Minitti MP, Mitra A, Moeller SP, Föhlisch A, Wolf M, Wurth W, Persson M, Nørskov JK, Abild-Pedersen F, Ogasawara H, Pettersson LGM, Nilsson A. *Science*, 2015, 347: 978–982
- 85 Nabben D, Kuttruff J, Stolz L, Ryabov A, Baum P. *Nature*, 2023, 619: 63–67
- 86 Nelson TR, White AJ, Bjorgaard JA, Sifain AE, Zhang Y, Nebgen B, Fernandez-Alberti S, Mozyrsky D, Roitberg AE, Tretiak S. *Chem Rev*, 2020, 120: 2215–2287
- 87 Tiwari V, Peters WK, Jonas DM. *Nat Chem*, 2014, 6: 173–175
- 88 Park JY, Kim SM, Lee H, Nedrygailov II. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2475–2483
- 89 Romero E, Novoderezhkin VI, van Grondelle R. *Nature*, 2017, 543: 355–365
- 90 Paulus BC, Adelman SL, Jamula LL, McCusker JK. *Nature*, 2020, 582: 214–218
- 91 Yang Z, Liu B, Su J, Liao J, Lin C, Oka Y. *Photochem Photobiol*, 2017, 93: 112–127
- 92 Zewail AH. *Annu Rev Phys Chem*, 2006, 57: 65–103
- 93 Ashwood B, Jones MS, Ferguson AL, Tokmakoff A. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2219124120
- 94 Tang D, Jia L, Shen L, Fang WH. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 10377–10387

Challenges and new opportunities for ultrafast chemistry

Di Song¹, Hongmei Zhao¹, Andong Xia^{1*}, Xiangjian Shen^{2*}

¹ School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications (BUP), Beijing 100876, China

² Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China

*Corresponding authors (email: andongxia@bupt.edu.cn; shenxj@nsc.gov.cn)

Abstract: This article summarizes the academic discussion of the symposium on “Challenges and New Opportunities for Ultrafast Chemistry” supported by the National Natural Science Foundation of China. We mainly introduce the latest research progress in the field of ultrafast chemistry, focusing on the challenging scientific and technical issues of ultrafast chemistry in the fields of photochemistry, photocatalysis and photobiology. Several important scientific and technical questions at the forefront of the ultrafast chemistry that need to be addressed in next few years are summarized. Besides, we also put forward some strategic funding suggestions to strengthen the development layout of ultrafast chemistry and the cultivation of young talents.

Keywords: ultrafast chemistry, excited state processes, chemical dynamics, photochemistry and photobiology, photocatalysis

doi: [10.1360/SSC-2024-0265](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0265)