

利用超快电子衍射进行电荷对成像探测价电子和氢动力学

Tianyu Wang^{1,2,*}, Hui Jiang^{1,2,3,*}, Ming Zhang^{4,*}, Xiao Zou^{1,2},

Pengfei Zhu^{1,3}, Feng He¹, Zheng Li^{4,5,6†}, and Dao Xiang^{1,2,3,†}

¹Key Laboratory for Laser Plasmas (Ministry of Education) and School of Physics and Astronomy,
Collaborative Innovation Center for IFSA (CICIFSA),
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

²Zhangjiang Institute for Advanced Study, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201210, China

³Tsung-Dao Lee Institute, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201210, China

⁴State Key Laboratory for Mesoscopic Physics and Center for Nano-Optoelectronics,
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

⁵Collaborative Innovation Center of Extreme Optics,
Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China and

⁶Peking University Yangtze Delta Institute of Optoelectronics, Nantong, Jiangsu 226010, China*

在超快科学中，一个关键挑战是直接追踪实空间和实时中的电子与原子核的耦合运动。本研究通过展示使用兆电子伏特超快电子衍射技术在氨气 (NH_3) 光解过程中实现价电子和氢动力学的时间分辨实空间追踪的可能性，朝着这一目标迈出了重要一步。研究表明，增强的时间分辨率与电荷对分布函数的分析相结合，能够解开受激氨分子中价电子和氢原子的相关运动。本研究采用的方法利用超快电子散射中的电荷对分布函数来恢复交织在一起的电子和原子核动力学，这可能为广泛分子的量子动力学研究开辟新的机会。

光激发下价电子的重新分布，结合随后的原子运动，决定了光物理和光化学过程的结果 [1]。因此，在实时和实空间中同时追踪电子和核动力学对于深入了解这些光诱导现象的基本机制至关重要 [2, 3]。这一目标随着超快激光的出现变得越来越可行，超快激光提供高时间分辨率，而明亮的 x 射线和电子束则提供了高空间分辨率。自由电子激光器 (FEL) 中的 x 射线束的高亮度和极短脉冲持续时间 [4–7] 以及兆电子伏特超快电子衍射 (UED) 中的电子束 [8–11]，使得许多原型光化学反应的研究成为可能，这些研究使用硬 x 射线 FEL 设施 [12–17] 和兆电子伏特 UED 设施 [18–23] 进行。虽然普遍认为用 x 射线和电子的超快散射主要提供分子结构信息，但最近的研究已经证明了对激发态电子动力学的敏感性。在超快 x 射线散射中，其中 x 射线仅从分子的电子中散射，观察到了电子密度重新分布的明确特征 [16]。这一观测是在光激发之后立即进行的，在结构变化变得显著之前，否则这些变化可能会掩盖信号。在超快电子散射中，入射电子被分子的电子和

原子核散射时，已经观察到非弹性散射信号 [21–24]。非弹性信号反映了泵浦激发从 S_0 到 S_1 状态过程中电子关联的变化，这种变化来源于包括库仑排斥和泡利不相容原理在内的两电子效应 [21]。然而，对光化学反应中价电子和原子核的空间分布演变的全面分析尚未完成。

在这封信中，我们通过展示跟踪氨 (NH_3) [24–32] 光解离过程中电子和核动力学能力，证明了朝着这一目标迈出的关键一步。尽管核心电子数量明显较少，使氨成为研究价电子动力学的理想平台，但小的散射截面和最轻氢原子的快速运动给实验带来了重大挑战。在以前使用 MeV UED [24] 的研究中，为了通过增加电子脉冲的电荷来获得足够的散射信号，时间分辨率 (大约 500 fs FWHM) 受到损害。这反过来导致由于库仑斥力的作用而导致电子脉冲变宽。此外，在实验中使用了动力学较慢的氘代氨 (ND_3)，并且由于非弹性信号的污染，无法在实空间中跟踪光解离动力学，这使得确定成对分布函数 (PDF) 变得复杂。在本研究中，我们利用双弯曲色差 (DBA) 透镜的负色散来压缩拉长的电子束，从而能够产生具有短脉冲宽度的高电荷电子束 [9]。这在保持适度的散射信号的同时，实现了大约 130 fs 的时间分辨率，从而能够实时观察 NH_3 的

* These authors contributed equally to this work.; †Corresponding authors: jianghui1997@sjtu.edu.cn, zhming@alumni.pku.edu.cn, zheng.li@pku.edu.cn, dxiang@sjtu.edu.cn

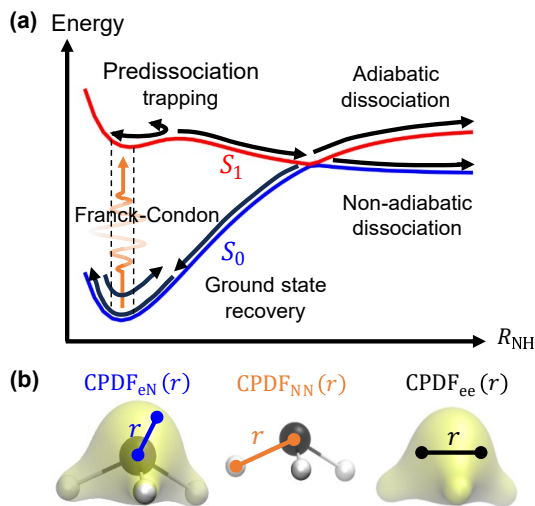


图 1. (a) NH_3 中的光化学动力学示意图。(b) 电荷对分布函数 (CPDF), 由电子-核 $\text{CPDF}_{eN}(r)$ 、核-核 $\text{CPDF}_{NN}(r)$ 和电子-电子 $\text{CPDF}_{ee}(r)$ 贡献, 其中 r 是电荷对之间的距离。黑球和白球分别代表 C 原子和 H 原子, 等值面对应 NH_3 平衡几何形状在 S_0 状态下的电子密度。

光解离动力学, 而无需氘代。此外, 受到最初为液相散射结构检索而开发的电荷对分布函数 (CPDF) 的启发 [33], 我们能够在实空间中分离价电子和氢动力学, 从而克服了由非弹性散射信号引起的困难, 该信号部分与弹性散射信号重叠。

在我们的实验中, NH_3 分子通过一个波长为 201.1 纳米、脉宽约为 120 飞秒的泵浦激光从基态 S_0 激发到第一激发态 S_1 。给定 NH_3 的平衡几何形状在 S_0 状态下为金字塔形, 但在 S_1 状态下为平面形, 伞状振动模式 ($\nu_2 = 4$) 在此波长 [34] 下被强烈激发。如图 1(a) 所示, 在离开 Franck-Condon 区域后, 激发的氨分子可能在 S_1 状态下通过四个反应通道进行。大多数 NH_3 分子通过圆锥交叉的非绝热耦合返回基态 S_0 , 伴随着高振动激发或解离为 $\text{NH}_2 + \text{H}$ 。其他分子保持在激发态 S_1 , 要么绝热解离, 要么被 S_1 态的势垒所困。

传统上, 结构动力学的研究是通过利用 PDF [18–23, 35, 36] 来进行的, 这表示在指定距离找到原子对的概率。然而, PDF 是基于独立原子模型 (IAM), 需要将原子和分子散射信号分开 [33, 36]。超越 IAM 模型, CPDF (参见结尾部分以获取定义) 考虑了由于键的形成和电子相关效应导致的电子重新分布, 可能会引起显著的非弹性散射信号。因此, IAM 模型和 PDF 分析适用于含有重原子的分子, 在这些分子中, 主要

的散射信号来源于核心电子, 并且在键形成后基本上不会改变。然而, 在 NH_3 中, 电子密度受到键形成的影响显著, 所以我们利用 CPDF 方法来考虑电子重新分布的影响。如图 1(b) 所示, CPDF 描述了分子中每个电荷对的概率分布, 包括电子-核 $\text{CPDF}_{eN}(r)$ 、核-核 $\text{CPDF}_{NN}(r)$ 和电子-电子 $\text{CPDF}_{ee}(r)$ 。我们证明这三种成分的结合可以敏感地反映价电子动力学。

实验在上海交通大学的 MeV-UED 仪器上进行 [9]。电子束电荷从名义值 20 fC 增加到约 40 fC, 以补偿 NH_3 的低散射截面。DBA 压缩机有助于生成极短的电子脉冲 (约 50 fs FWHM), 具有可忽略的时间抖动, 从而确保在此测量中的整个仪器响应函数 (IRF) 约为 130 fs (FWHM)。分子通过以 400 Hz 运行的脉冲喷嘴输送。在相互作用点处, 紫外激光斑直径约为 $250 \mu\text{m}$, 脉冲能量约为 $12 \mu\text{J}$, 以确保低激发比 (约 1.5%)。每个指定时间延迟下的散射图案在 4000 个电子脉冲的 10 秒时间段内累积。衍射图样是在从 -0.5 ps 到 0.5 ps 的时间窗口中每隔 33 fs 和从 0.5 ps 到 1.0 ps 的时间间隔为 100 fs 的情况下测量的。完整的数据集包括 4700 次扫描, 每个时间延迟下的总积分时间为大约 13 小时。

测量的时分分辨衍射信号以百分比差异 (PD) 给出, 如图 2(a) 所示。PD 信号的特点是在 $s < 2 \text{ \AA}^{-1}$ 处有一个窄增强带, 在区域 $2 < s < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ 内有一个窄漂白带, 在 $2.5 < s < 5.5 \text{ \AA}^{-1}$ 处有一个宽增强带, 以及在 $s > 5.5 \text{ \AA}^{-1}$ 处有一个宽漂白带。为了理解实验中的 PD 信号, 我们使用最少切换表面跳跃 (FSSH) 方法基于 Ref.[25] 中的势能面进行了 NH_3 分子的动力学模拟。从 MD 轨迹中, 我们计算了 UED 信号既包括从头计算也在 IAM 模型内 (详见结尾事项和图 5 中的 MD 模拟及 UED 信号计算详情)。与文献 [24] 报告的模拟结果相似, 忽视源自电子-电子相关性的非弹性散射信号以及由于电子重新分布导致的弹性散射信号的 IAM 无法解释在 $s < 2 \text{ \AA}^{-1}$ 处测量到的增强带。相比之下, 在从头计算电子散射下的模拟再现了主要归因于非弹性散射的在 $s < 2 \text{ \AA}^{-1}$ 处的增强带。

所测量的 PD 信号与参考 [24] 中报道的结果在定性上一致。然而, 目前测量更高的时间分辨率使得能够获得关于动力学更详细的信息。如图 2(b) 所示, 所测量的非弹性散射信号 (参见附录以获取有关减去弹性散射信号的详细信息) 可以很好地拟合为 IRF (130 fs)

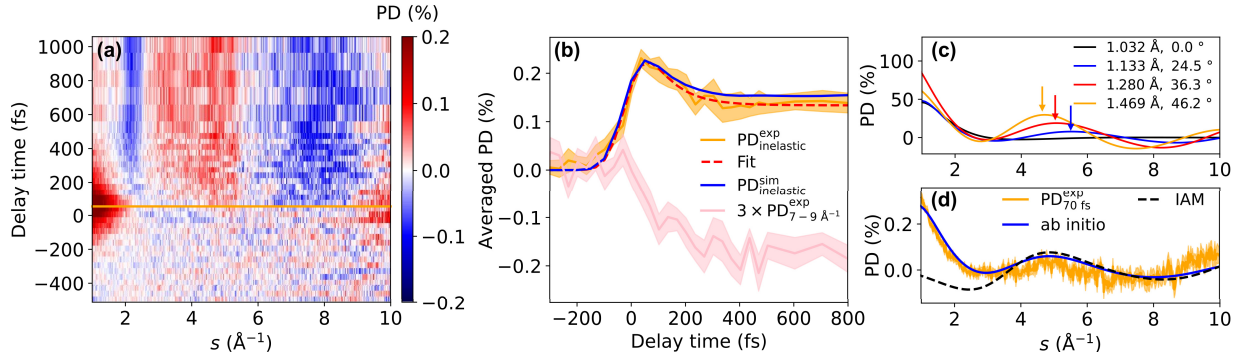


图 2. 动量空间衍射信号分析。(a) 时间分辨实验百分比差异 (PD) 信号。橙色线条标记了非弹性散射信号达到最大值 (70 fs) 时刻的 PD。(b) 选定 s 范围内的平均 PD 随时间演变。橙色和粉色曲线分别对应于非弹性 ($1 - 1.5 \text{ \AA}^{-1}$) 和弹性 ($7 - 9 \text{ \AA}^{-1}$) 贡献。红色虚线是用指数衰减卷积仪器响应函数的拟合。蓝色线条显示来自从头计算模拟的总非弹性信号。(c) 从头计算计算的与伞状模式相关的各种 NH_3 几何形状的 PD 信号。相应的 N - H 键长和金字塔角已标记。(d) 在 70 fs (橙色) 处标记的 PD 与来自从头计算 (蓝色) 和 IAM (黑色) 计算的 PD 的比较, 平均于沿伞状模式采样的几何形状。阴影区域表示 68% 置信区间。

与具有恒定背景指数衰减函数的卷积, 得到衰减常数为 $96 \pm 22 \text{ fs}$ 。这个常量可能与激发态电子寿命相关, 并且与之前研究 [37] 中报道的值相当。所测量非弹性散射信号的时间剖面与从头算起计算结果一致, 如图 2(b) 所示。此外, 增强的时间分辨率也促进了在低 s 区域对非弹性散射信号早期出现的观测, 在该区域内编码了电子状态信息, 而高 s 区域 (图 2(b) 中的粉红色线) 主要与结构变化相关。

由于激发态寿命较短, 捕捉氨气的预解离动力学颇具挑战性 [24]。鉴于非弹性信号与预解离通道的人口之间的比例关系 [21], 我们预计当非弹性信号达到最大值时 (图 2(a) 中的橙色线所示), 大约 70 fs 处的 PD 信号可能包含预解离的特征。如图 2(d) 所示, 在低 s 区域出现明显的正信号之外, 70 fs 处的 PD 信号在 $5 \text{ \AA}^{-1}$ 附近也表现出一个微弱的正峰值。这个峰可能定性地与大约 $2\pi/5 \text{ \AA}^{-1} \approx 1.26 \text{ \AA}$ 的键长相关。为了理解观察到的特征, 在图 2(c) 中, 我们展示了从头计算的 PD 信号在 S_1 状态 (对应 100% 激发比) 中的情况, 这些信号与伞状振动模式 [27] 相关的不同 NH_3 几何结构有关。我们发现这些峰值的位置 (如图 2(c) 中的箭头所示) 与 $2\pi/R_{\text{N-H}}$ 估算的值非常吻合, 当 N-H 键长约为 $1.28 \text{ \AA}$ 时, 模拟 PD 可以重现接近 $5 \text{ \AA}^{-1}$ 的测量峰值。为了考虑时间分辨率, 已经对不同几何形状下的模拟 PD 信号进行了平均处理, 如图 2(d) 所示。从头计算模拟与实验测量之间的一致性表明, 在前解离阶段捕获了伞形模式瞬态结构。相比之下, 来自 IAM

的模拟 PD 信号仅在 $s > 4 \text{ \AA}^{-1}$ 范围内重现测量结果, 在该范围内信号主要受到结构变化的影响。测量值和 IAM 计算之间的显著差异突显了价电子动力学对测量的重大影响。

UED 的一个显著优势是电子的波长相当短, 这使得可以在一个广泛的动量传递范围内测量散射信号。反过来, 这有助于精确反演以恢复实空间中的信息。然而, 基于 IAM 的传统 PDF 分析需要去除低角度非弹性散射信号, 这在低 s 区域引入了显著的截断误差, 并损害了有关价电子的信息。上述问题可以通过采用 CPDF 来避免, CPDF 将完整的散射信号反演以恢复实空间中的电荷对信息。此外, 由于电子和氢核携带相同的单位电荷, 由价电子运动引起的散射信号的变化与来自氢原子的变化相当。因此, CPDF 有助于同时成像价电子和氢的动力学。

图 3 (a) 显示了倒置的实验 ΔCPDF 。需要注意的是, ΔCPDF 中正负值的解释取决于电荷的乘积。对于电子-电子 (ee) 和核子-核子 (NN) 对, 正值表示在特定距离处配对密度增加。相比之下, 对于电子-核子 (eN) 对, 由于它们带相反的电荷, ΔCPDF 的正值表示配对密度降低。所测量的 ΔCPDF 最显著的特点是在接近 $1 \text{ \AA}$ 处有一个褪色带, 并且周围有 “U” 形增强带。鉴于 NH_3 的解离中主导信号源自大约 $1 \text{ \AA}$ 处的 N - H 键断裂, 此时在约 100 飞秒距离处出现的负带标志了 N - H NN 对的配对密度下降。

为了更深入地理解在实验 ΔCPDF 中观察到的特

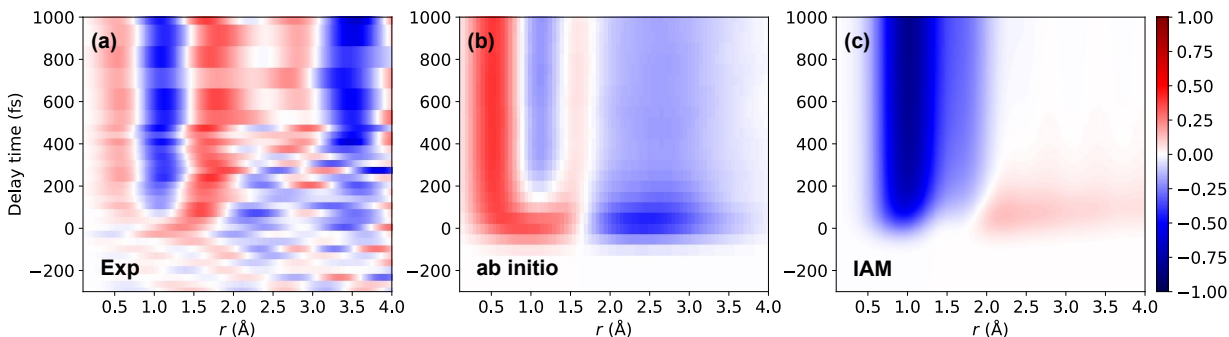


图 3. 差分电荷对分布函数 (Δ CPDF) 在实空间和实时中的分析。(a) 实验 Δ CPDF。(b) 基于分子动力学轨迹的从头计算衍射强度获得的理论 Δ CPDF。(c) 使用 IAM 模型获得的理论 Δ PDF。理论结果与半高宽为 130 飞秒的高斯函数进行了卷积。

征, 从从头计算模拟 (图 3(b)) 计算理论 Δ CPDF, 并从 IAM 计算中推导出理论 Δ PDF (图 3(c))。图 3(b) 中的从头计算 Δ CPDF 在接近 1 Å 处也表现出一个“U”形正特征, 与测量结果吻合良好。相比之下, 图 3(c) 中由 IAM 导出的 Δ PDF 仅表现出在 2 Å 以下的广泛负信号和在 2 Å 以上的广泛正信号, 这是解离的一个典型特征。如图 3(b) 所示, 在 2 到 4 Å 之间也存在一个明显的负带, 在时间零点达到峰值, 并随着延迟时间的增加而衰减。显然, NH_3 的基态结构中几乎没有超过 2 Å 的电荷对。因此, 该区域中的任何信号变化, 无论是正向还是负向, 都必须源自新电荷对的形成, 并且只有 eN 对可以在配对密度增加时贡献负信号。由于原子核相对于电子的运动较为缓慢, 时间零点附近显著的负信号可能来源于电子的运动。

值得注意的是, Δ CPDF 包括所有反应通道以及所有 ee、eN 和 NN 对的贡献, 从而使得识别每个特征的主要贡献变得复杂。在这里我们利用理论相对于实验的独特优势将信号分解成不同的部分。图 4(a)-(e) 显示了不同反应通道下 Δ CPDF 的代表性分解, 其中分离出了 ee、eN 和 NN 对的贡献。代表性的分子结构及相关的电子轨道在图 4(f) 中示意性地展示了出来。

我们首先讨论时间零点附近的信号。在弗兰克-康顿区域, 泵脉冲激发一个电子从非键轨道 n 到反键轨道 σ^* , 导致电子云分布更加扩散。因为原子核尚未移动, NN 对的信号为零 (图 4(a) 中的橙线)。电子的快速重新分布导致 ee 和 eN 对在约 1 Å (原始 N-H 键长处) 的密度降低。鉴于贡献主要来自 eN 对 (图 4(a) 中的蓝线), 然而, 密度的下降却在 1 Å 产生了一个正信号, 如图 4(a) 中红线所示。同时, 扩散的电子云增

加了大距离处 eN 对的密度, 导致在 $r > 2$ Å 处出现负信号。所有这些特征都与图 3 (a) 所示的接近时间为零时测量的 Δ CPDF 非常吻合, 这强烈支持了在显著结构改变之前发生的价电子运动已经被成功捕捉到的观点。

离开 Franck-Condon 区域后, 分子迅速进入预解离状态, 在此状态下结构变化变得更加明显。N-H 键的伸长导致在 1 Å 处 NN 密度降低。这反过来又在 1 Å 处产生一个小的负信号 (见图 4(b) 中的橙色线), 从而补偿来自 eN 对的正信号。因此, 与 Franck-Condon 情况相比, 在 1 Å 处的正峰总强度降低, 且峰值位置向较大距离移动。

越过解离势垒后, 分子沿解离路径进行。如图 4(c) 和 4(d) 所示, N-H 键的断裂导致在大约 1 Å 处生成明显的负信号, 主要由 ee 和 NN 对贡献。在 2.5 到 4 Å 的区域内, ee 和 NN 对的正贡献被 eN 对的负贡献所抵消, 导致出现弱负信号 (图 4(c) 和 4(d) 中的红线)。两种解离路径之间的差异相对较小, 因为信号主要由断裂的 N-H 键主导。然而, 由于电子状态的变化, 价电子轨道不同, 核振动能量也有所不同。这些差异在未来可能通过使用具有增强信噪比的高重复率 MeV UED 成为可测量的。尽管如此, 我们的测量能够解析光激发氨的全部动态过程, 从价电子重新分布到 N-H 键断裂。模拟信号在 Franck-Condon 区域和预解离状态的特点以及对解离通道的特点, 共同为实验中观察到的“U”形特征提供了连贯的解释。

根据 MD 模拟, 只有少量分子在不发生解离的情况下返回基态 (基态恢复通道)。这些分子具有相当大的动能, 从而引发增强的核振动, 增加了找到远距离

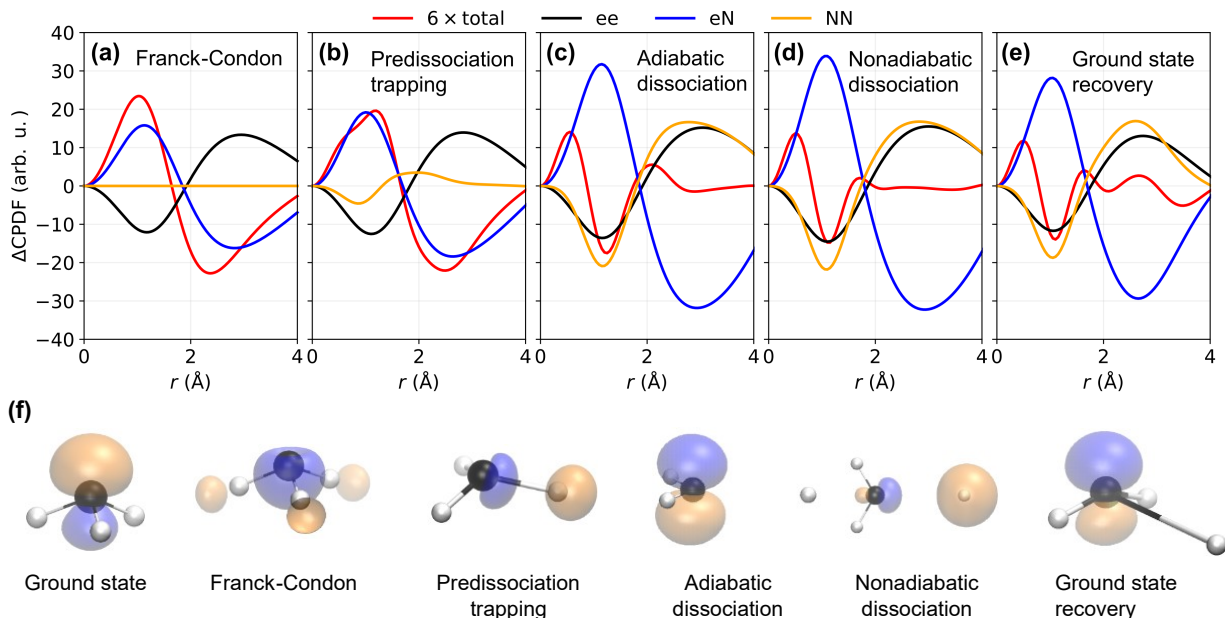


图 4. Δ 概率密度函数的分解到不同的反应通道。(a)–(e) 红色、黑色、蓝色和橙色线条分别代表总 Δ CPDF、 Δ CPDF_{ee}、 Δ CPDF_{eN} 和 Δ CPDF_{NN}。总 Δ CPDF (红线) 按因子 6 进行缩放。相应的反应通道在每个面板中标记。(f) 具有代表性分子结构及其相关电子轨道的示意图, 包括氮原子的非键轨道 n 和氮-氢键的反键轨道 σ^* 。

原子对的概率。结果, 这导致了图 4(e) 中红线所示的 Δ CPDF 在 2 到 4 Å 之间的调制, 与实验中观察到的情况非常吻合。值得注意的是, 在光激发后大约 200 飞秒之后, 才在图 3(a) 中的 2.5–4 Å 处出现了正负信号, 这可以归因于基态恢复通道的延迟开启。实验观测 (图 3(a)) 与模拟结果 (图 3(b)) 在 2.5–4 Å 区域之间的差异表明 MD 模拟可能低估了基态恢复通道的人口数量。

总结来说, 我们展示了使用 UED 同时在实空间和实时研究价电子和氢动力学的可行性。通过分析 CPDF, 我们在 NH_3 离解反应过程中捕捉到了价电子和氢的动力学全过程, 包括光激发时刻价电子相对于原子核的运动、离解前氢原子的伞状振动、离解过程中的 N-H 键断裂以及处于基态的热分子的振动。重要的是要注意, Δ CPDF_{ee} 项等同于通过 X 射线散射测

量得到的径向分布函数的差异。如图 4a–e 所示, 在各个通道中, Δ CPDF_{ee} 的差异是微小的。相比之下, 电子散射中来自 Δ CPDF_{eN} 和 Δ CPDF_{NN} 的额外贡献导致总 Δ CPDF 在不同反应路径中有可区分的特征, 因为原子核为定位价电子提供了自然的坐标参考。我们预计演示的方法可能为广泛分子的耦合电子和核动力学提供新的见解。

ACKNOWLEDGMENTS

该项工作得到国家自然科学基金 (资助号 12525501, 12335010, 12174009, 12234002 和 92250303)、国家重点研发计划 (资助号 2023YFA1406801 和 2024YFA1612204) 和北京市自然科学基金 (资助号 Z220008) 的支持。D.X. 感谢新基石科学基金会通过 Xplorer 奖项提供的支持。UED 实验得到了上海软 X 射线自由电子激光装置的支持。

- [1] A. H. Zewail, Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International Edition* **39**, 2586 (2000).
- [2] E. Goulielmakis, Z.-H. Loh, A. Wirth, R. Santra,

N. Rohringer, V. S. Yakovlev, S. Zherebtsov, T. Pfeifer, A. M. Azzeer, M. F. Kling, S. R. Leone, and F. Krausz, Real-time observation of valence electron motion, *Nature* **466**, 739 (2010).

- [3] P. Hockett, C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, and A. Stolow,

- Time-resolved imaging of purely valence-electron dynamics during a chemical reaction, *Nature Physics* **7**, 612 (2011).
- [4] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, and J. Galayda, First lasing and operation of an ångström-wavelength free-electron laser, *Nature Photonics* **4**, 641 (2010).
- [5] C. Pellegrini, A. Marinelli, and S. Reiche, The physics of x-ray free-electron lasers, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 015006 (2016).
- [6] C. Bostedt, S. Boutet, D. M. Fritz, Z. Huang, H. J. Lee, H. T. Lemke, A. Robert, W. F. Schlotter, J. J. Turner, and G. J. Williams, Linac coherent light source: The first five years, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 015007 (2016).
- [7] E. A. Seddon, J. A. Clarke, D. J. Dunning, C. Masciovecchio, C. J. Milne, F. Parmigiani, D. Rugg, J. C. H. Spence, N. R. Thompson, K. Ueda, S. M. Vinko, J. S. Wark, and W. Wurth, Short-wavelength free-electron laser sources and science: a review, *Rep. Prog. Phys.* **80**, 115901 (2017).
- [8] S. P. Weathersby, G. Brown, M. Centurion, T. F. Chase, R. Coffee, J. Corbett, J. P. Eichner, J. C. Frisch, A. R. Fry, M. Guehr, N. Hartmann, C. Hast, R. Hettel, R. K. Jobe, E. N. Jongewaard, J. R. Lewandowski, R. K. Li, A. M. Lindenberg, I. Makasyuk, J. E. May, D. McCormick, M. N. Nguyen, A. H. Reid, X. Shen, K. Sokolowski-Tinten, T. Vecchione, S. L. Vetter, J. Wu, J. Yang, H. A. Duerr, and X. J. Wang, Mega-electron-volt ultrafast electron diffraction at SLAC national accelerator laboratory, *Rev. Sci. Instrum.* **86** (2015).
- [9] F. Qi, Z. Ma, L. Zhao, Y. Cheng, W. Jiang, C. Lu, T. Jiang, D. Qian, Z. Wang, W. Zhang, P. Zhu, X. Zou, W. Wan, D. Xiang, and J. Zhang, Breaking 50 femtosecond resolution barrier in mev ultrafast electron diffraction with a double bend achromat compressor, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 134803 (2020).
- [10] A. A. Ischenko, P. M. Weber, and R. J. D. Miller, Capturing chemistry in action with electrons: Realization of atomically resolved reaction dynamics, *Chem. Rev.* **117**, 11066 (2017).
- [11] D. Filippetto, P. Musumeci, R. K. Li, B. J. Siwick, M. R. Otto, M. Centurion, and J. P. F. Nunes, Ultrafast electron diffraction: Visualizing dynamic states of matter, *Rev. Mod. Phys.* **94**, 045004 (2022).
- [12] M. P. Minitti, J. M. Budarz, A. Kirrander, J. S. Robinson, D. Ratner, T. J. Lane, D. Zhu, J. M. Glowina, M. Kozina, H. T. Lemke, M. Sikorski, Y. Feng, S. Nelson, K. Saita, B. Stankus, T. Northey, J. B. Hastings, and P. M. Weber, Imaging molecular motion: Femtosecond x-ray scattering of an electrocyclic chemical reaction, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 255501 (2015).
- [13] J. M. Glowina, A. Natan, J. P. Cryan, R. Hartsock, M. Kozina, M. P. Minitti, S. Nelson, J. Robinson, T. Sato, T. van Driel, G. Welch, C. Weninger, D. Zhu, and P. H. Bucksbaum, Self-referenced coherent diffraction x-ray movie of ångström- and femtosecond-scale atomic motion, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 153003 (2016).
- [14] B. Stankus, H. Yong, N. Zotev, J. M. Ruddock, D. Bellshaw, T. J. Lane, M. Liang, S. Boutet, S. Carbajo, J. S. Robinson, W. Du, N. Goff, Y. Chang, J. E. Koglin, M. P. Minitti, A. Kirrander, and P. M. Weber, Ultrafast X-ray scattering reveals vibrational coherence following Rydberg excitation, *Nature Chem.* **11**, 716 (2019).
- [15] J. M. Ruddock, H. Yong, B. Stankus, W. Du, N. Goff, Y. Chang, A. Odate, A. M. Carrascosa, D. Bellshaw, N. Zotev, M. Liang, S. Carbajo, J. Koglin, J. S. Robinson, S. Boutet, A. Kirrander, M. P. Minitti, and P. M. Weber, A deep UV trigger for ground-state ring-opening dynamics of 1,3-cyclohexadiene, *Science Advances* **5**, eaax6625 (2019).
- [16] H. Yong, N. Zotev, J. M. Ruddock, B. Stankus, M. Simmermacher, A. M. Carrascosa, W. Du, N. Goff, Y. Chang, D. Bellshaw, M. Liang, S. Carbajo, J. E. Koglin, J. S. Robinson, S. Boutet, M. P. Minitti, A. Kirrander, and P. M. Weber, Observation of the molecular response to light upon photoexcitation, *Nature Commun.* **11**, 2157 (2020).
- [17] H. Yong, X. Xu, J. M. Ruddock, B. Stankus, A. M. Carrascosa, N. Zotev, D. Bellshaw, W. Du, N. Goff, Y. Chang, S. Boutet, S. Carbajo, J. E. Koglin, M. Liang, J. S. Robinson, A. Kirrander, M. P. Minitti, and P. M. Weber, Ultrafast X-ray scattering offers a structural view of excited-state charge transfer, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2021714118 (2021).
- [18] J. Yang, M. Guehr, X. Shen, R. Li, T. Vecchione, R. Coffee, J. Corbett, A. Fry, N. Hartmann, C. Hast, K. Hegazy, K. Jobe, I. Makasyuk, J. Robinson,

- M. S. Robinson, S. Vetter, S. Weathersby, C. Yoneda, X. Wang, and M. Centurion, Diffractive imaging of coherent nuclear motion in isolated molecules, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 153002 (2016).
- [19] J. Yang, X. Zhu, T. J. A. Wolf, Z. Li, J. P. F. Nunes, R. Coffee, J. P. Cryan, M. Gühr, K. Hegazy, T. F. Heinz, K. Jobe, R. Li, X. Shen, T. Veccione, S. Weathersby, K. J. Wilkin, C. Yoneda, Q. Zheng, T. J. Martinez, M. Centurion, and X. Wang, Imaging CF₃I conical intersection and photodissociation dynamics with ultrafast electron diffraction, *Science* **361**, 64 (2018).
- [20] T. Wolf, D. M. Sanchez, J. Yang, R. Parrish, J. Nunes, M. Centurion, R. Coffee, J. Cryan, M. Gühr, K. Hegazy, A. Kirrander, R. K. Li, J. Ruddock, X. Shen, T. Vecchione, S. P. Weathersby, P. M. Weber, K. Wilkin, H. Yong, Q. Zheng, X. J. Wang, M. P. Minitti, and T. J. Martínez, The photochemical ring-opening of 1,3-cyclohexadiene imaged by ultrafast electron diffraction, *Nature Chem.* **11**, 504 (2019).
- [21] J. Yang, X. Zhu, J. P. F. Nunes, J. K. Yu, R. M. Parrish, T. J. A. Wolf, M. Centurion, M. Gühr, R. Li, Y. Liu, B. Moore, M. Niebuhr, S. Park, X. Shen, S. Weathersby, T. Weinacht, T. J. Martinez, and X. Wang, Simultaneous observation of nuclear and electronic dynamics by ultrafast electron diffraction, *Science* **368**, 885 (2020).
- [22] T. Wang, H. Jiang, C. Jin, X. Zou, P. Zhu, T. Jiang, F. He, and D. Xiang, Imaging the photochemical dynamics of cyclobutanone with MeV ultrafast electron diffraction, *J. Chem. Phys.* **162**, 184201 (2025).
- [23] A. E. Green, Y. Liu, F. Allum, M. Graßl, P. Lenzen, M. N. R. Ashfold, S. Bhattacharyya, X. Cheng, M. Centurion, S. W. Crane, R. Forbes, N. A. Goff, L. Huang, B. Kaufman, M.-F. Kling, P. L. Kramer, H. V. S. Lam, K. A. Larsen, R. Lemons, M.-F. Lin, A. J. Orr-Ewing, D. Rolles, A. Rudenko, S. K. Saha, J. Searles, X. Shen, S. Weathersby, P. M. Weber, H. Zhao, and T. J. A. Wolf, Imaging the photochemistry of cyclobutanone using ultrafast electron diffraction: Experimental results, *J. Chem. Phys.* **162**, 184303 (2025).
- [24] E. G. Champenois, N. H. List, M. Ware, M. Britton, P. H. Bucksbaum, X. Cheng, M. Centurion, J. P. Cryan, R. Forbes, I. Gabalski, K. Hegazy, M. C. Hoffmann, A. J. Howard, F. Ji, M.-F. Lin, J. P. F. Nunes, X. Shen, J. Yang, X. Wang, T. J. Martinez, and T. J. A. Wolf, Femtosecond electronic and hydrogen structural dynamics in ammonia imaged with ultrafast electron diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **131**, 143001 (2023).
- [25] X. Zhu and D. R. Yarkony, Quasi-diabatic representations of adiabatic potential energy surfaces coupled by conical intersections including bond breaking: A more general construction procedure and an analysis of the diabatic representation, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A511 (2012).
- [26] J. Ma, X. Zhu, H. Guo, and D. R. Yarkony, First principles determination of the NH₂/ND₂($\tilde{A}, \tilde{X}$) branching ratios for photodissociation of NH₃/ND₃ via full-dimensional quantum dynamics based on a new quasi-diabatic representation of coupled ab initio potential energy surfaces, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A541 (2012).
- [27] N. Zotev, A. Moreno Carrascosa, M. Simmermacher, and A. Kirrander, Excited electronic states in total isotropic scattering from molecules, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2594 (2020).
- [28] J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, and L. Bañares, A velocity map imaging study of the photodissociation of the $\tilde{A}$ state of ammonia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 406 (2014).
- [29] C. Xie, X. Zhu, J. Ma, D. R. Yarkony, D. Xie, and H. Guo, Communication: On the competition between adiabatic and nonadiabatic dynamics in vibrationally mediated ammonia photodissociation in its A band, *J. Chem. Phys.* **142**, 091101 (2015).
- [30] M. L. Hause, Y. H. Yoon, and F. F. Crim, Vibrationally mediated photodissociation of ammonia: The influence of N – H stretching vibrations on passage through conical intersections, *J. Chem. Phys.* **125**, 174309 (2006).
- [31] M. I. McCarthy, P. Rosmus, H. Werner, P. Botschwina, and V. Vaida, Dissociation of NH₃ to NH₂+H, *J. Chem. Phys.* **86**, 6693 (1987).
- [32] Y. Q. Li and A. J. C. Varandas, Ab-Initio-based global double many-body expansion potential energy surface for the electronic ground state of the ammonia molecule, *J. Phys. Chem. A* **114**, 6669 (2010).
- [33] J. Yang, J. P. F. Nunes, K. Ledbetter, E. Biasin, M. Centurion, Z. Chen, A. A. Cordones, C. Crissman, D. P. Deponte, S. H. Glenzer, M.-F. Lin, M. Mo, C. D. Rankine, X. Shen, T. J. A. Wolf, and X. Wang, Structure retrieval in liquid-phase electron scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 1308 (2021).
- [34] B.-M. Cheng, H.-C. Lu, H.-K. Chen, M. Bahou, Y.-P. Lee, A. M. Mebel, L. C. Lee, M.-C. Liang, and Y. L. Yung, Absorption cross sections of NH₃, NH₂D, NHD₂, and ND₃ in the spectral range 140-220 nm and implications for planetary isotopic fractionation, *Astrophys. J.*

- 647**, 1535 (2006).
- [35] J. Yang, R. Dettori, J. P. F. Nunes, N. H. List, E. Biasin, M. Centurion, Z. Chen, A. A. Cordones, D. P. Deponete, T. F. Heinz, *et al.*, Direct observation of ultrafast hydrogen bond strengthening in liquid water, *Nature* **596**, 531 (2021).
 - [36] M. Centurion, T. J. Wolf, and J. Yang, Ultrafast imaging of molecules with electron diffraction, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **73**, 21 (2022).
 - [37] K. L. Wells, G. Perriam, and V. G. Stavros, Time-resolved velocity map ion imaging study of NH_3 photodissociation, *J. Chem. Phys.* **130**, 074308 (2009).
 - [38] M. Richter, P. Marquetand, J. González-Vázquez, I. Sola, and L. González, SHARC: ab initio molecular dynamics with surface hopping in the adiabatic representation including arbitrary couplings, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1253 (2011).
 - [39] S. Seritan, C. Bannwarth, B. S. Fales, E. G. Hohenstein, S. I. L. Kokkila-Schumacher, N. Luehr, J. Snyder, James W., C. Song, A. V. Titov, I. S. Ufimtsev, and T. J. Martínez, TeraChem: Accelerating electronic structure and ab initio molecular dynamics with graphical processing units, *J. Chem. Phys.* **152**, 224110 (2020).

从衍射信号计算 CPDF 的结尾事项。CPDF 定义为 [33]

$$\text{CPDF}(r) = \sum_{uv} Z_u Z_v P_{uv}(r), \quad (1)$$

其中求和遍历所有电荷对，包括电子-原子核、原子核-原子核以及电子-电子对，如图 1(b) 所示， Z_u 和 Z_v 是它们的电荷，而 $P_{uv}(r)$ 表示找到粒子对 u 和 v 相距距离 r 的概率分布。电子衍射强度为

$$I(s) = \frac{1}{s^4} \left[\sum_{uv} Z_u Z_v \int P_{uv}(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right], \quad (2)$$

其中 s 是入射电子的动量转移。CPDF 通过取 $I(s)$ 的傅里叶正弦变换获得

$$\text{CPDF}(r) = r \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^5 I(s) e^{-\alpha s^2} \sin(sr) ds, \quad (3)$$

其中添加了阻尼项 $e^{-\alpha s^2}$ 以消除由于有限 s 范围而产生的边缘效应。在这项工作中，理论和实验的 ΔCPDF 都使用相同的 s 范围 $1\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$ 和阻尼参数 $\alpha = 0.08 \text{ \AA}^2$ 进行计算。

结束事项关于分子动力学模拟和从头计算计算的衍射信号。我们使用 SHARC 软件包中的最少开关表面跳跃方法模拟了泵浦脉冲激发后 NH_3 分子的光解离动力学 [38]。分子动力学模拟基于参考文献 [25] 建立的两态哈密顿模型，该模型提供了绝热势能面和导数耦合。所有分子动力学轨迹根据图 1(a) 中的 N-H 键长和电子态分类为四个反应通道 [24]，分支比的时间演化如图 5(a) 所示。最初所有 NH_3 分子都激发到 S_1 态，随后 N-H 键伸长和伞状振动。在 1 皮秒时， $\sim 60\%$ 的 NH_3 分子通过锥形交叉过渡到基态并解离为 $\text{NH}_2 + \text{H}$ 。对于处于激发态的剩余分子 S_1 ， $\sim 20\%$ 发生绝热解离，而其余 $\sim 20\%$ 在 S_1 解离前被限制在势垒之后。

从头计算弹性和非弹性散射信号是基于 MD 轨迹使用 TeraChem 软件包计算的 [39]。电子态是基于完

全活性空间自洽场 (CASSCF) 理论计算的。活性空间包含 8 个电子和 8 个轨道，并且使用了 aug-cc-pVDZ 基组。旋转平均散射信号是通过 590 点 Lebedev 求积计算得到的。计算出的从头计算 PD 信号如图 5(b) 所示。图 5(c) 显示了在 IAM 模型中计算的衍射强度

$$I_{\text{IAM}}(s) = \sum_I f_I^2(s) + \sum_{I \neq J} f_I(s) f_J(s) \frac{\sin(sr_{IJ})}{sr_{IJ}}, \quad (4)$$

其中 I, J 是 NH_3 分子中的原子索引， $f_I(s)$ 是第 I 个原子的形式因子，而 r_{IJ} 是从第 I 个原子到第 J 个原子的距离。

关于提取实验非弹性散射信号的结尾事宜。在图 6 中，我们展示了实验测量的 PD 大约为 1 ps，在其中接近 $2 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现了明显的负信号。然而，这个信号受到了在 $s < 2 \text{ \AA}^{-1}$ 处的非弹性贡献的强烈影响，使得在小角度区域分离出弹性和非弹性信号变得具有挑战性。此外，我们注意到从从头计算计算得到的分支比与实验结果并不完全一致，如主文中所述。这种差异影响了小散射角区域的理论信号——这是一个已知的问题，之前在 UED 研究中也报道过 [24]，在低- s 区域的理论预测与实验观察结果存在偏差。因此，我们选择使用实验数据来分离小角度区域内的弹性贡献和非弹性贡献，而不是使用模拟结果。由于非弹性贡献随着 s 的增加迅速减小，在 $2 \text{ \AA}^{-1}$ 以上延伸的弹性信号受到的影响较小。因此，我们通过拟合在 $2.2\text{--}3.3 \text{ \AA}^{-1}$ 范围内测量的 PD 值来获得一个平滑的低阶多项式，从而外推小角度区域的信号。外推结果如图 6 所示。我们发现，外推的弹性信号在 $1 \text{ \AA}^{-1}$ 处与图 5(c) (-0.15%) 中的 IAM 结果紧密匹配，进一步支持了我们外推的可靠性。应注意的是，这种外推仅用于辅助拟合图 2(b) 中的非弹性信号衰减常数。在 CPDF 计算中，我们使用完整的原始实验数据，其中包括弹性和非弹性的贡献。

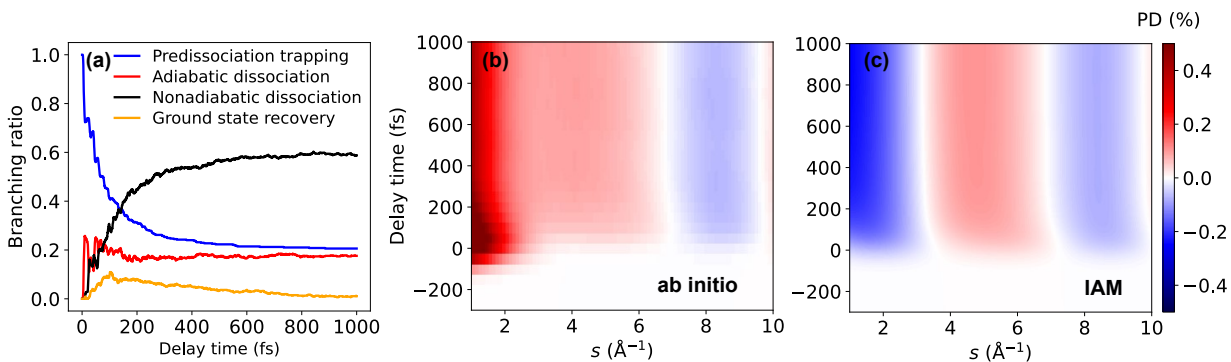


图 5. (a) 来自分子动力学模拟的不同反应通道的时间依赖性种群。(b) 来自分子动力学模拟的从头计算 PD 的时间分辨结果。(c) 使用 IAM 模型沿来自分子动力学模拟的轨迹计算得到的时间分辨 PD。

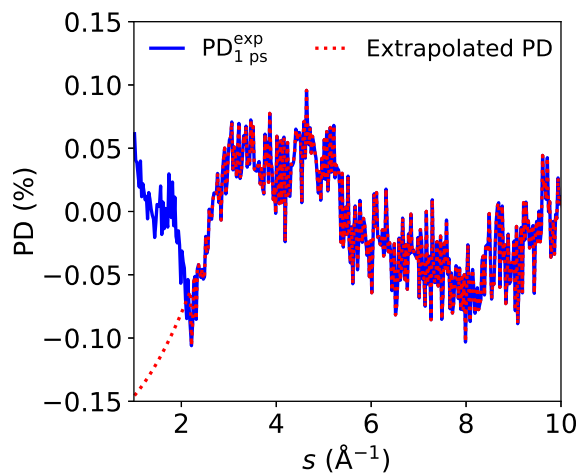


图 6. 实验 PD 在 1 飞秒范围内，外推前（蓝色）和外推后（红色）。外推是通过使用低阶多项式拟合 $2.2\text{--}3.3\text{ \AA}^{-1}$ 范围内的实验数据来进行的。