

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Сверхбыстрая электронная дифракция и электронная микроскопия: современное состояние и перспективы

А.А. Ищенко, С.А. Асеев, В.Н. Баграташвили, В.Я. Панченко, Е.А. Рябов

Совокупность дополняющих друг друга спектральных и дифракционных методов с высоким временным разрешением, основанных на различных физических принципах, открывает новые возможности для изучения вещества с необходимой интеграцией триады "структура–динамика–функция" в физике, химии, биологии и науке о материалах. С 1980-х годов ведущие научные лаборатории стали разрабатывать новое направление исследований, позволяющее создавать фильмы о когерентной динамике ядер в молекулах, быстрых процессах в биологических объектах — "атомно-молекулярное кино". Использование источников ультракоротких лазерных импульсов сделало возможным кардинальным образом изменить традиционные подходы к исследованию вещества с помощью электронных пучков и достичь на этом пути высокого пространственно-временного разрешения. Применение покадровой съёмки в дифракционных методах вместе с разработкой принципов изучения когерентной динамики атомов открыло путь к наблюдению динамики волновых пакетов, переходного состояния реакционного центра, электронов в молекулах — переходу от кинетики к динамике фазовой траектории молекулы при изучении химических реакций.

PACS numbers: 07.78.+s, 61.05.J–, 64.70.D–, 64.70.K–, 68.37.Og

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201407a.0681

Содержание

1. Введение (682).
2. Метод дифракции электронов с временным разрешением (683).
 - 2.1. Первые эксперименты.
 - 2.2. Развитие метода.
 - 2.3. Определение начального времени регистрации дифракционной картины.
 - 2.4. Методика систем отсчёта и синхронизация структур.
 - 2.5. Эффекты объёмного заряда и распределения энергии в электронном пучке.
 - 2.6. Когерентная динамика ядер: молекулярное кино.
 - 2.7. Рассеяние электронов равновесными и неравновесными ансамблями молекул.
 - 2.8. Разностный метод анализа зависящих от времени дифракционных данных.
3. Пикосекундная и субпикосекундная электронография молекул в газовой фазе (691).
 - 3.1. Создание и компрессия ультракоротких электронных пучков, методы измерения их длительностей.
 - 3.2. Молекулярная

А.А. Ищенко. Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского 86, 119571 Москва, Российская Федерация
E-mail: aischenko@yasenevo.ru

С.А. Асеев, Е.А. Рябов. Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая 5, 142190 г. Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

В.Н. Баграташвили, В.Я. Панченко. Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, ул. Святоозерская 1, 140700 г. Шатура, Московская обл., Российская Федерация

Статья поступила 26 сентября 2013 г.,
после доработки 18 октября 2013 г.

- динамика и томография электронной плотности.
- 3.3. Лазерно-индуцированная дифракция электронов.
4. Сверхбыстрая электронная кристаллография (699).
 - 4.1. Поверхности и кристаллы.
 - 4.2. Молекулярные ансамбли.
 - 4.3. Электронная нанокристаллография с временным разрешением.
5. Дифракция релятивистских электронных пучков субпикосекундной и фемтосекундной длительности (704).
 - 5.1. Экспериментальная техника.
 - 5.2. Дифракция релятивистских электронных пучков.
 - 5.3. Исследование тонких плёнок и одиночных кристаллов.
6. Когерентная ядерная динамика пространственно-ориентированных молекул в лазерном поле (707).
 - 6.1. Иллюстрация особенностей дифракционного сигнала для возбуждённых молекул.
 - 6.2. Ориентация молекул в сильном лазерном поле.
 - 6.3. Пространственно-ориентированные промежуточные структуры в отсутствие внешних ориентирующих полей.
7. Сверхбыстрая электронная микроскопия — инструмент XXI в. (712).
 - 7.1. Фазовый переход в тонких плёнках.
 - 7.2. Визуализация движения наноструктур: от кантилевера к "музыкальным наноинструментам".
 - 7.3. 4D электронная томография.
 - 7.4. Электронная микроскопия с высоким пространственно-временным и спектральным разрешением.
8. Дополнительность спектральных и дифракционных методов изучения структурной динамики вещества (715).
9. Заключение (717).
- Список литературы (720).

1. Введение

Открытие электронной дифракции (Дж.П. Томсон и Дж. Дэвиссон, 1926 г.) и изобретение электронного микроскопа (Р. Руденберг, 1931 г., М. Кнолль и Э. Руска, 1932 г.) заложили основы исключительно мощного метода исследования структуры вещества с помощью электронных пучков (см. монографию [1]). В результате появились два замечательных прибора: электронограф и электронный микроскоп. Оба прибора позволили наблюдать дифракцию электронов на образце и при решении обратной структурной задачи определять межъядерные расстояния, параметры кристаллической решётки и средние амплитуды тепловых колебаний атомов. Электронный микроскоп, в отличие от электронографа, позволяет проводить измерения, не связанные с электронной дифракцией, и в этом режиме его пространственное разрешение достигает субнанометрового диапазона. Этот предел разрешения микроскопа в основном определяется абберациями магнитных линз. Использование компенсатора сферической абберации в просвечивающем электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 200 кэВ позволило вплотную подойти к пространственному разрешению $\sim 1 \text{ \AA}$, т.е. исследовать вещества на уровне разрешения отдельных атомов и молекул. Однако для изучения движения атомов и молекул необходимы средства их зондирования, в которых, кроме высокого *пространственного* разрешения, осуществляется *временное* разрешение для регистрации структурной динамики вещества.

Исследование образцов с высоким пространственно-временным разрешением представляет большой интерес в физике твёрдого тела, молекулярной физике, химии, биологии, науке о материалах. В природе существует много примеров фазовых переходов в конденсированных средах и множество различных процессов в свободных молекулах, которые характеризуются нано-, пико- и даже фемтосекундными временными масштабами. В качестве иллюстрации укажем наблюдение сверхбыстрого, субпикосекундного, плавления кристаллического висмута под действием фемтосекундного лазерного излучения [6], которое вызвало широкое обсуждение в научных кругах [7]. Возникшую проблему можно сформулировать следующим образом: как атомы решётки так быстро "узнали", что образец расплавился, если атомы ещё не успели совершить даже одного колебания¹? Для выяснения этих механизмов очень полезным может оказаться экспериментальный зонд, позволяющий регистрировать процессы в веществах на временных отрезках подобной длительности.

Изначально в электронной дифракции и микроскопии использовались, а в большинстве случаев и сейчас применяются непрерывные пучки электронов. Однако в такой технике эксперимента практически невозможно исследовать динамические процессы, происходящие на коротких временных интервалах. Для того чтобы проводить подобные наблюдения, необходимо иметь электронный пучок, разбитый на отдельные короткие сгустки.

Другими словами, нужна временная модуляция электронного пучка и синхронизация импульсов электронов с процессами, протекающими в образце [2, 3]. К сожалению, на первый взгляд очевидный способ деления непрерывного электронного пучка на короткие электронные сгустки определённой длительности с помощью средств импульсной электроники оказался недостаточно эффективным для получения требуемых ультракоротких электронных сгустков. Экспериментальным прорывом для развития электронной дифракции/микроскопии с временным разрешением стало использование ультракороткого лазерного излучения как для импульсного возбуждения образца, так и для создания ультракоротких (фото)электронных зондирующих сгустков.

В работах [4, 5] предложена новая парадигма метода дифракции электронов и проведены первые успешные эксперименты. В этой схеме один из синхронизированных импульсных лазерных пучков направляется на катод для создания фотоэлектронных сгустков за счёт процесса фотоэмиссии, а другой фокусируется в область образца для его возбуждения. При проведении эксперимента временную задержку между лазерными импульсами, Δt , можно изменять контролируемым образом с помощью оптической линии задержки [4].

Концепция использования ультракоротких лазерных импульсов в сочетании с электронной оптикой, поддержанная развитием импульсной лазерной техники и появлением коммерчески доступных, достаточно надёжных фемтосекундных лазеров, создала важные предпосылки для достижения в будущем временного разрешения на уровне нескольких десятков фемтосекунд, что сопоставимо с характерным периодом колебаний атомов в молекулах. Преодоление этого рубежа делает реалистичным создание "молекулярного кино" — наблюдения динамики атомов в пространственно-временном континууме, что помимо чисто фундаментального интереса имеет огромное практическое значение.

В экспериментах, выполненных приблизительно три десятилетия тому назад [2, 3], была поставлена очень важная веха в развитии электронной дифракции с временным разрешением — было достигнуто наносекундное [2], а вскоре и пикосекундное временное разрешение [4, 5]. Временное разрешение, определяемое, прежде всего, длительностью электронных импульсов, является ключевым параметром абсолютно всех экспериментальных установок по наблюдению быстропротекающих процессов методами сверхбыстрой электронографии и 4D электронной микроскопии² [6–8]. При этом основные экспериментальные трудности заключаются как в приготовлении и последующей транспортировке ультракоротких электронных сгустков, так и в надёжном измерении их длительности. Напомним, что кулоновское расталкивание, а также различие в скоростях ускоренных электронов в электронном сгустке серьёзно затрудняют формирование электронных импульсов фемтосекундной длительности. Без применения дополнительных компрессирующих устройств всё это ограничивает возможности обсуждаемой методики для нерелятивистских электронов в лучшем случае на уровне сотен фемтосекунд. Для

¹ Согласно работе [6], время плавления Bi, зарегистрированное в режиме электронной дифракции, составляет около 190 фс, в то время как характерный период колебаний A_{lg} атомов в решётке вдвое больше.

² 4D означает четырёхмерное пространство: x , y , z и t . Термин "4D Electron Microscopy" предложил Нобелевский лауреат в области химии (1999 г.) Ahmed H. Zewail.

преодоления 100 фс-барьера сейчас разрабатываются системы компрессии на основе радиочастотного поля [9]. Для этого также может быть использована ускорительная техника, позволяющая достичь релятивистских энергий электронов [10].

По сравнению с классическими приборами, использующими непрерывные электронные пучки, в экспериментах по наблюдению быстропротекающих процессов пиковые плотности частиц в сгустках велики, что может создать определённые трудности при транспортировке и фокусировании подобных электронных импульсов. Например, сгусток, содержащий лишь два электрона, но обладающий длительностью на уровне 100 фс, в пересчёте на соответствующий уровень тока характеризуется величиной $I \sim 1$ мкА. Однако при использовании 80 МГц-фемтосекундного лазера, довольно часто применяемого в исследовательской практике [8], средняя величина потока частиц оказывается небольшой, всего несколько десятков пикоампер. Для наблюдения же динамических процессов, развёрнутых во временной шкале, необходимо зарегистрировать сигнал на позиционно-чувствительном детекторе (в режиме электронного микроскопа или электронной дифракции) много раз, при разных временных задержках Δt . Всё это предъявляет довольно серьёзное требование к регистрирующей схеме: она должна обладать максимальной возможной эффективностью детектирования электронов.

Особый интерес представляют необратимые быстропротекающие процессы. Однако их исследование с помощью импульсного электронного пучка становится возможным лишь при соблюдении весьма жёстких условий. С одной стороны, одиночный электронный сгусток должен содержать достаточно большое число электронов, 10^4 – 10^5 и более. Это важно для того, чтобы в эксперименте суметь накопить достаточно чёткий сигнал за один импульс. С другой стороны, длительность такого электронного пучка должна быть короткой. Эти требования в определённой степени противоречат друг другу, так как кулоновское расталкивание размазывает электронный импульс во времени и в пространстве. Заметим, что данная проблема экспериментально уже решена для субпикосекундных временных интервалов [11].

В настоящее время методы, основанные на сверхбыстрой дифракции электронов, интенсивно развиваются. Последние достижения в формировании ультракоротких импульсов электронов [6–11] позволяют использовать разрешение в аттосекундном диапазоне и наблюдать когерентную динамику электронов в молекулах.

В обзоре представлено современное состояние методов сверхбыстрой дифракции электронов и электронной микроскопии при использовании электронных сгустков пико-, фемто- и субфемтосекундной длительности для исследования структурной динамики вещества в газовой фазе и в конденсированном состоянии.

2. Метод дифракции электронов с временным разрешением

Формулировка основных принципов метода дифракции электронов с временным разрешением и пионерские эксперименты, показавшие возможность введения временной координаты в электронную дифракцию, были выполнены в СССР в конце 1970-х – начале 1980-х гг. [2,

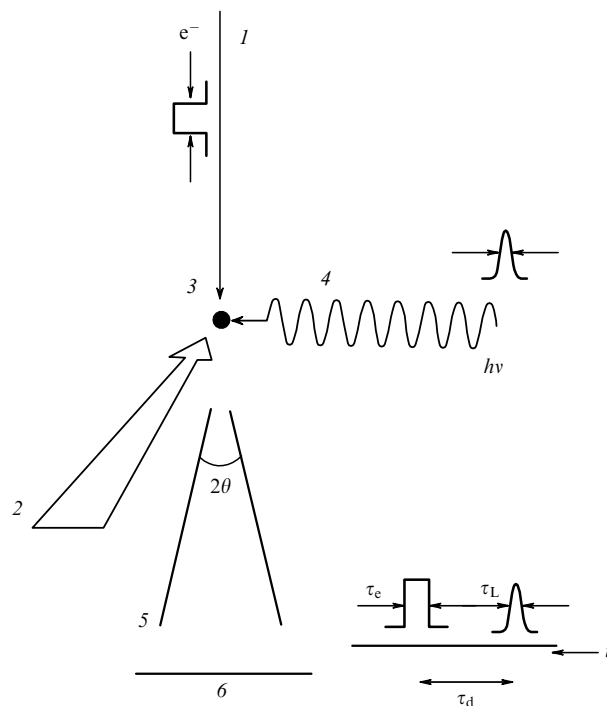


Рис. 1. Концепция метода дифракции электронов с временным разрешением: 1 — зондирующий электронный импульс длительностью τ_e пересекает молекулярный пучок 2 — импульсный или непрерывный — в области рассеяния 3; 4 — возбуждающий лазерный импульс с частотой ν и длительностью τ_L . Электроны, рассеянные в угол 2θ (5), регистрируются детектором в плоскости 6.

4, 12, 13]. Прототипом являлся метод флэш-фотолиза, предложенный Норришем и Портером в 1949 г. [14]. К этому времени уже было понятно, что спектральные методы в принципе позволяют получить лишь косвенную информацию о структурной динамике ядерной подсистемы молекулы (см. более подробное изложение этого вопроса в работах [15, 16]).

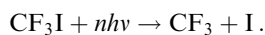
Концепцию метода дифракции электронов с временным разрешением иллюстрирует рис. 1. Первичный, нерассеянный, пучок электронов блокируется цилиндром Фарадея, как это осуществляется в стандартном методе непрерывной дифракции электронов. Длительности импульсов τ_e и τ_L определяются характером исследуемого процесса. При изучении когерентных процессов ядерной динамики длительность лазерного и электронного импульсов должна составлять определённую часть времени исследуемого процесса — кадр съёмки, при котором происходит усреднение событий за время τ_e для получения "молекулярного кино"; при этом возбуждающий и зондирующий импульсы генерирует один источник. Регулируемое время задержки между τ_e и τ_L , обозначенное на рисунке как τ_d , также определяется характером исследуемого процесса [2, 4, 12, 13].

2.1. Первые эксперименты

Первая установка для исследования структурной динамики и промежуточных состояний химической реакции методом стробоскопической электронографии была создана в 1980 г. коллективом учёных химического и физического факультетов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Института проблем лазерных и информационных технологий РАН

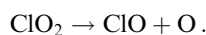
(в то время — НИЦТЛ АН СССР). Для получения электронных импульсов длительностью до ~ 20 нс был использован электромагнитный затвор.

Возбуждение газовой мишени — молекул CF_3I — осуществлялось импульсным ТЕА- CO_2 -лазером. Первые были зарегистрированы дифракционные картины свободных радикалов CF_3 — продуктов многофотонной инфракрасной (ИК) диссоциации молекул CF_3I :



Для чистоты выполненного в работах [2, 12] эксперимента было принципиально важно, что практически 100 % молекул CF_3I диссоциировало под действием одного ИК-лазерного импульса длительностью 10^{-7} с [17], давая радикалы CF_3 . Таким образом, дифракционная картина рассеяния регистрировалась из объёма (внутри каустики ИК-лазерного луча), в котором, кроме CF_3 , не было никаких других молекулярных компонентов, и полученная дифракционная картина была *однозначно связана* с радикалом CF_3 . Для регистрации дифракционной картины с использованием вторичного электронного умножителя был предложен импульсно-резонансный метод [18, 19].

В 1984 г. появилось сообщение о применении метода стробоскопической электронографии для изучения процесса фотоллиза ClO_2 с разрешением ~ 100 нс [3]:



С целью изучения когерентных процессов структурной динамики была создана установка, в которой генерация пикосекундных электронных импульсов и возбуждение мишени осуществлялись одним импульсом Nd:YAG-лазера с регулируемой задержкой в оптической линии (рис. 2).

Для генерации электронных импульсов использовалась четвёртая гармоника лазерного излучения длительностью 40 пс на длине волны 266 нм. Генерация электронов осуществлялась с острого V-образного танталового катода, имеющего высокую квантовую эффективность ($\sim 10^{-3}$) однофотонного эффекта для четвёртой гармоники и небольшое превышение энергии лазерного

излучения по отношению к работе выхода электронов. В то же время начальную юстировку установки можно было проводить в режиме термоэмиссии непрерывного пучка электронов [4, 13, 20]. На этой установке в режиме генерации одиночных электронных импульсов была измерена длительность импульсов ($\tau_e \sim 100$ пс) при работе установки в режиме камеры с линейной развёрткой, определено среднее число электронов в единичном импульсе (~ 1000) при плотности мощности излучения Nd:YAG-лазера $\sim 10^{10}$ Вт см^{-2} и получены дифрактограммы тонких плёнок поликристаллического оксида цинка. Сравнение электронограмм, полученных в импульсном и непрерывном режимах, свидетельствовало об их хорошем согласовании.

Современные установки метода TRED (Time Resolved Electron Diffraction) сочетают в себе несколько основных составляющих. Прежде всего — устройство для генерации фемтосекундных лазерных импульсов и последующей генерации ультракоротких электронных импульсов; электронно-оптическую систему формирования электронного сгустка, синхронизации возбуждающих лазерных импульсов и диагностирующих электронных импульсов; систему регистрации электронной дифракционной картины с последующим компьютерным сбором и первичной обработкой данных. Кроме того, они содержат системы измерения длительности импульсов и плотности потока электронов, поддержания высокого вакуума (обычно $\sim 10^{-6}$ торр) и масс-спектрального контроля состава исследуемого образца. Создание таких установок было начато в 1990-х годах и определялось уровнем развития соответствующей элементной базы [20, 21].

2.2. Развитие метода

Дальнейшее развитие эксперимента TRED было осуществлено [21] при использовании следующих элементов: 1) импульсного сопла для ввода исследуемого вещества, что способствует существенному увеличению плотности газа в рассеивающем объёме; 2) системы оптического усиления сигнала, регистрируемого камерой на основе приборов с зарядовой связью (CCD), позволяющей значительно увеличить отношение сигнал/шум детектируемой интенсивности рассеяния электронов; 3) внутреннего стандарта (молекул высокочистого азота) для калибровки дифракционной картины [22]. В этой установке (рис. 3) используется излучение двух синхронизированных импульсов от фемтосекундного лазера для фотогенерации электронов и возбуждения объекта с оптической линией задержки между возбуждающим и диагностирующим импульсами.

На рисунке 4 представлена кривая интенсивности рассеяния электронов (~ 40 кэВ) для гексафторида серы в газовой фазе, полученная с помощью одиночного электронного импульса, содержащего 10^4 электронов. Структурные параметры молекулы SF_6 хорошо согласуются с результатами для непрерывного режима дифракции электронов [22]. Для обеспечения максимальной концентрации рассеивающих частиц используется импульсное сопло при вводе газа в дифракционную камеру. Применение импульсных источников позволило значительно улучшить отношение сигнал/шум за счёт увеличения максимальной концентрации частиц в объёме рассеяния и в то же время улучшить условия вакуумирования. Наиболее удачным оказалось сочетание импульс-

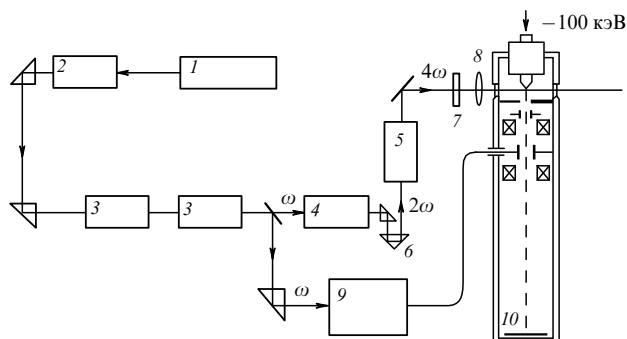


Рис. 2. Схема первой установки метода TRED для изучения когерентной ядерной динамики свободных молекул и конденсированного состояния вещества с пикосекундным временным разрешением. 1 — Nd:YAG-лазер, 2 — система генерации одиночных импульсов, 3 — усилители, 4 — генератор второй гармоники, 5 — генератор четвёртой гармоники, 6 — кварцевая призма, 7 — фильтр, 8 — линза, 9 — светочувствительное коммутационное устройство, 10 — плоскость регистрации [4, 13, 20].

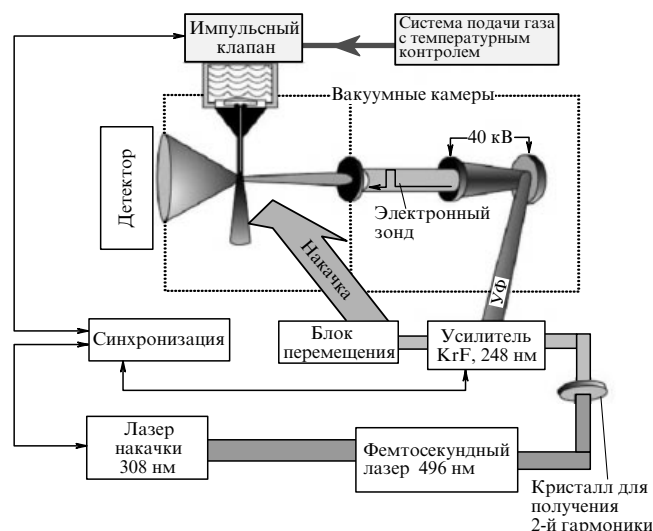


Рис. 3. Схема экспериментальной установки метода TRED. Оптический импульс длительностью 500 фс (длина волны 496 нм) генерируется с помощью лазерной системы (Lambda-Physik FAMPDFDL), затем частота удваивается с помощью генератора второй гармоники (SHG); получаемый импульс (248 нм) усиливается двойным проходом через синхронизированный эксимерный лазер на фториде криптона, давая субпикосекундный импульс с энергией до 10 мДж. Затем, через регулируемые временные задержки, пучок делится для получения импульсов фотоэлектронного датчика и оптической накачки [16, 21].

ного источника подачи газа и обычного эффузионного сопла. В этом устройстве выход отверстия импульсного сопла продолжен тонким (0,2 мм) цилиндрическим каналом. Таким способом удалось сохранять в установке высокий вакуум (10^{-6} торр) и одновременно контролировать концентрацию молекул в рассеивающем объеме, обычно на уровне $10^{13} - 10^{16} \text{ мм}^{-3}$, на срезе сопла. Применение газа-носителя при вводе исследуемого вещества через импульсное сопло позволило избежать нежелательного адиабатического охлаждения исследуемого газа.

Авторами работ [23, 24] была создана установка, позволяющая получать ультракороткие электронные импульсы при высокой частоте повторения — 5 или 50 кГц. Генерация электронных импульсов производилась с медного катода. Использовалась вторая гармоника Ti-сапфирового лазера. Электроны ускорялись до энергии 20 кВ и пересекали эффузионный поток молекул исследуемого вещества. Для регистрации дифракционной картины использовалась CCD-камера, охлаждаемая жидким азотом. Возбуждение молекулярной мишени производилось третьей гармоникой лазера (длина волны 265 нм) с длительностью 200 фс (рис. 5). Дифракционная картина попадает на люминофор и оптически проецируется на CCD-детектор [24]. Ток электронов при пересечении молекулярного пучка мишени составлял 20 пА. Такое значение тока соответствует в среднем ~ 2500 электронам на импульс, что минимизирует удлинение импульса, вызванное кулоновским отталкиванием (см. [25]).

Следует отметить, что при генерации электронных импульсов любая нестабильность лазерного излучения преобразуется в нестабильность электронного импульса. Для того чтобы минимизировать этот эффект, лазерное излучение фокусируется на диафрагму диамет-

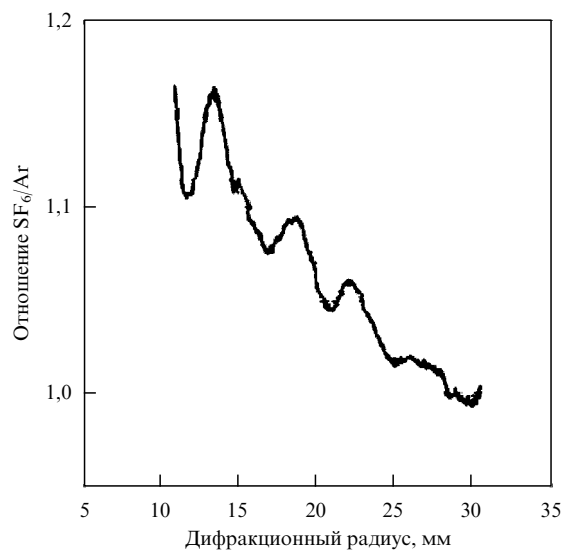


Рис. 4. Экспериментальная кривая интенсивности рассеяния электронов (40 кВ), полученная в условиях одиночного электронного импульса (10^4 электронов) длительностью 20 нс на установке, представленной на рис. 3 [22].

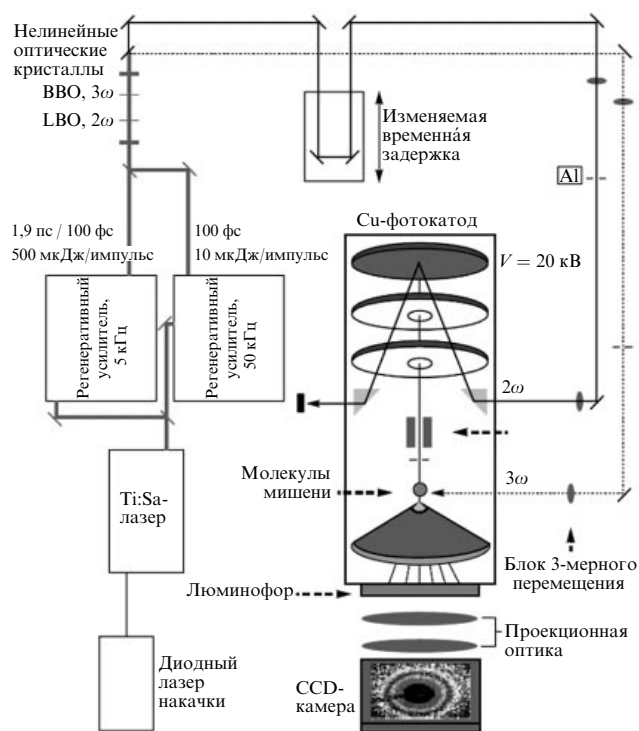


Рис. 5. Экспериментальная установка метода TRED [23].

ром 200 мкм. При этом пропускается только центральная часть лазерного излучения и теряется большая часть мощности второй гармоники. Диафрагма отображается на поверхность фотокатода, поэтому отмеченные нестабильности лазерного излучения минимизируются на той области фотокатода, с которой происходила генерация электронов. Фотоэмиссия имеет довольно высокую квантовую эффективность, что даёт возможность достигнуть величины тока электронов ~ 200 пА у фотокатода. Для уменьшения влияния кулоновского расталкивания электронов ток понижался до 20 пА при

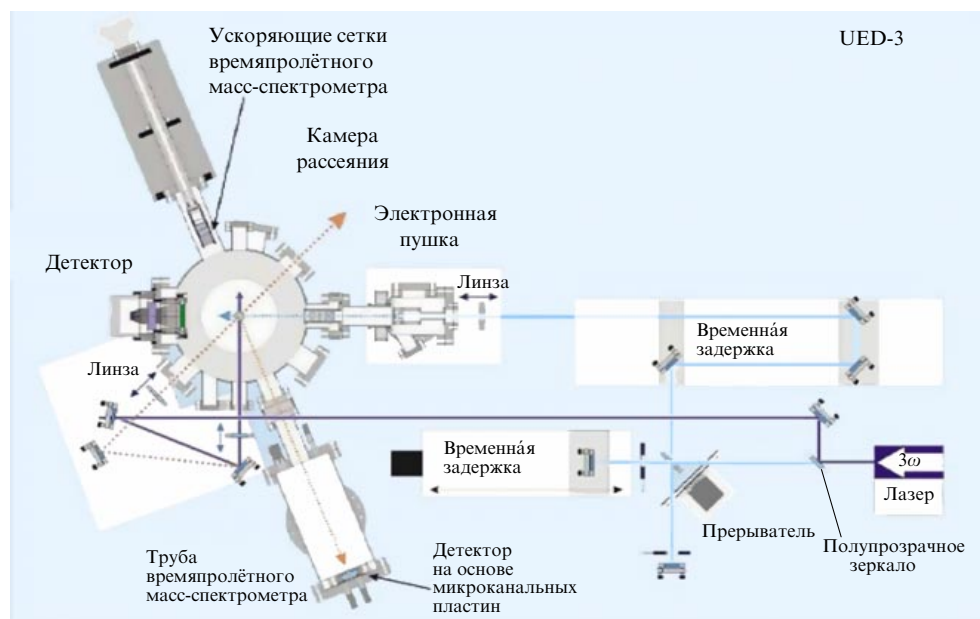


Рис. 6. Экспериментальная установка метода сверхбыстрой дифракции электронов (UED-3), сопряжённая с времяпролётным масс-спектрометром (MS-TOF), позволяющая контролировать состав газовой фазы *in situ* [26].

прохождении пучка через диафрагму диаметром 30 мкм, установленную перед мишенью. Центральный пучок нерассеянных электронов убирался цилиндром Фарадея диаметром 375 мкм. Эта установка использовалась для изучения структурной динамики химических реакций, в частности, электроциклической реакции раскрытия кольца 1,3-циклогексадиена [23].

На рисунке 6 представлена схема установки для исследования сверхбыстрой электронной дифракции (Ultrafast Electron Diffraction, UED). Дифракционная камера в этом приборе (третье поколение UED: UED-3) сопряжена с времяпролётным масс-спектрометром (MS-TOF) [26].

Установка состоит из четырёх отдельных вакуумных камер — электронной пушки, камеры рассеяния, камеры детектирования, а также времяпролётного масс-спектрометра, позволяющего контролировать состав газовой фазы *in situ* и появление потенциально коррозионно-опасных веществ [26]. В камере рассеяния создаётся вакуум $\sim 10^{-7}$ торр при отсутствии газового образца; при введении исследуемых молекул давление возрастает до 10^{-4} торр. Давление в камере детектора поддерживается на уровне 10^{-2} торр, для того чтобы избежать образования конденсата на термоэлектрически охлаждаемой поверхности. Особое внимание уделяется тому, чтобы избежать паразитных электрических или магнитных полей, которые могут исказить траектории рассеянных электронов.

Система регистрации имеет решающее значение для метода сверхбыстрой дифракции. Для того чтобы система имела сверхбыстрое временное разрешение, необходимо сохранять очень низкий поток электронов. В установке UED-3 была разработана система двумерного детектирования дифракционной картины на основе CCD-матрицы с низким уровнем шума. Из-за того что интенсивность рассеяния в дифракции электронов быстро убывает с увеличением угла рассеяния (на 6–8 порядков величины), в радиальном направлении задней

стенки сцинтиллятора наносится симметричный переменный оптический фильтр — аналог вращающегося сектора в традиционном методе газовой электронографии [1]. Однако механически движущиеся части здесь, конечно, отсутствуют. Этот фильтр позволяет осуществлять одновременное измерение интенсивности дифракции в динамическом диапазоне более семи порядков величины, что существенно повышает точность определения структурных параметров исследуемого образца. Типичный эксперимент UED предполагает запись 1000 кадров в секунду (при частоте повторения импульсов 1 кГц) за время экспозиции 240 с. Для усреднения сигнала используются 100 дифракционных картин. При обработке сигнала применяются современные математические методы, как описано в работе [27]. На установке UED-3 была проведена серия исследований структурной динамики свободных молекул и переходных состояний химических реакций, которые детально описаны в обзоре [26].

2.3. Определение начального времени регистрации дифракционной картины

Дальнейшим существенным достижением в экспериментальной технике метода дифракции электронов с временным разрешением явилось использование концепции электрон-электронной корреляции для определения начального времени (t_{z0}) регистрации дифракционной картины при пространственно-временном совпадении диагностирующего и возбуждающего импульсов. Была достигнута точность синхронизации ~ 100 фс [23, 28, 29]. Для определения изменений дифракционной картины на пикосекундном/фемтосекундном интервале времени был разработан ионно-индуцируемый метод фокусировки [27, 28, 30]. Для этого в установке TRED (UED) проводилась многофотонная ионизация газа (CF_3I). Фотоэлектроны, покидая ионизированную область, оставляют положительно заряженные ионы. Электрическое поле в образованной плазме действует как эффективная линза и фокусирует пучок электронов только тогда,

когда лазерные и электронные импульсы перекрываются во времени. Таким образом можно идентифицировать нулевое время, t_0 . Отметим, что в последнее десятилетие использование современных достижений в лазерной технике и электронной оптике позволило существенно улучшить характеристики метода (см., например, обзоры [31, 32] и монографию [33]).

2.4. Методика систем отсчёта и синхронизация структур

Метод TRED использует синхронизированные последовательности сверхбыстрых импульсов — лазерные импульсы — для инициирования реакции и электронные импульсы для зондирования последующих изменений структуры в молекулярном образце. Зависящие от времени дифракционные картины затем регистрируются CCD-камерой. Одной из наиболее важных характеристик дифракции электронов является рассеяние электронов *от всех атомов и атом-атомных пар* в молекулярном образце. Таким образом, в отличие от спектроскопии, где зондирующий лазерный импульс настроен на определённые переходы, зондирующий электронный импульс чувствителен ко всем встречающимся по пути частицам и, следовательно, может обнаруживать структуры, не распознаваемые спектроскопией [26, 33]. Обратной стороной этого преимущества метода TRED является проблема извлечения информации об изменении структуры молекулы. Дифракционные картины содержат распределения как от некогерентных рассеяний атомов, так и от когерентной молекулярной интерференции атом-атомных пар. Из-за отсутствия дальнего порядка в газах, усиливающего когерентную интерференцию, некогерентное атомное рассеяние из газов на порядок выше. Вследствие малой доли молекул, претерпевающих изменения (типично — 10 % и менее), большой вклад в электронограмму вносят также непрореагировавшие молекулы, давая паразитный сигнал.

Ключевым фактором успеха в получении информации о структурной динамике небольшой совокупности изменяющихся структур, интегрированной в сильный фоновый сигнал, было применение *методики систем отсчёта* [26]. Эта методика состоит в синхронизации электронных импульсов таким образом, чтобы установить базовый сигнал отсчёта *in situ*. Обычно это полученные при "отрицательном времени" (до воздействия лазерного импульса накачки) структуры в основном состоянии или одна из эволюционирующих структур при положительном времени. При различном времени отсчёта (t_{ref}) можно выделить выборочные изменения. Методы цифровой обработки позволяют затем получить различие между каждой электронограммой с разрешением по времени и отдельным сигналом отсчёта. Это было продемонстрировано на ряде примеров, в частности, при двухступенчатой реакции отщепления атомов йода от молекулы 1,2-тетрафторэтана [26].

Методика систем отсчёта имеет несколько основных преимуществ. Во-первых, сильный и нежелательный фоновый сигнал от атомного рассеяния является общим вкладом во все дифракционные картины — вне зависимости от времени запаздывания и природы реакции — и, следовательно, может быть практически устранён вычитанием разности. Таким образом, несмотря на то что в общем сигнале дифракции доминирует интенсивность фона, в кривой системы отсчёта доминирует

интенсивность молекулярного рассеяния. Во-вторых, любая исходная погрешность системы обнаружения будет эффективно устранена или значительно уменьшена вычитанием разности. В-третьих, каждый образец с выбранной системой отсчёта отражает сравнительный вклад каждого реагента и переходных структур, а в исходных необработанных данных, наоборот, только относительно малая доля сигналов вызвана переходными структурами, причём большая часть сигналов вызвана непрореагировавшими компонентами. Следовательно, значимость вклада переходных структур существенно увеличивается в образцах с выбранной системой отсчёта [26].

Развитие методики систем отсчёта в сочетании с высокой чувствительностью, полученной при использовании CCD-камеры для детектирования, создаёт условия для исследования разнообразных молекулярных процессов с помощью метода TRED. Однако здесь необходимо преодоление и ряда других проблем. Прежде всего, в экспериментах с использованием TRED определение нулевого времени (синхронизации) с точностью в несколько фемтосекунд представляет очень сложную проблему. Кроме того, в ультракоротком сгустке электронов происходит электрон-электронное отталкивание. Эффекты пространственного заряда увеличивают длительность импульса, приводя к необходимости поиска компромисса между разрешением по времени и плотностью электронного импульса. И, наконец, низкая плотность образцов в газовой фазе по сравнению с образцами в твёрдой фазе и поверхностью приводят к значительному ослаблению интенсивности дифракционной картины.

2.5. Эффекты объёмного заряда и распределения энергии в электронном сгустке

Эффекты объёмного заряда и распределения энергии в электронном сгустке являются одной из центральных проблем для развития методов дифракции электронов с временным разрешением и динамической электронной микроскопии [33, 34]. В работе [35] было проведено детальное экспериментальное исследование и моделирование влияния объёмного заряда на удлинение электронных импульсов высокой интенсивности с учётом начального распределения по энергии в электронных сгустках, полученных при лазерной эмиссии. Следует отметить, что основополагающие теоретические и экспериментальные результаты по исследованию влияния объёмного заряда на длительность электронного импульса в электронно-оптических преобразователях (ЭОП) достигнуты в 1950-х – 1960-х годах в СССР в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова (в настоящее время — Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт") и затем получили развитие в отделе фотоэлектроники Института общей физики (ИОФ) им. А.М. Прохорова РАН (см. раздел 9).

Основной вопрос состоит в следующем: возможно ли добиться высокой яркости электронного пучка, сохранив при этом высокое пространственно-временное разрешение? Два фактора, которые вызывают размытие фазового пространства электронного сгустка, — это пространственно-зарядовое ограничение при высоких потоках фотоэмиссии и кулоновское отталкивание при движении пучка электронов. В работе [35] был использован метод сверхбыстрой теневой проекции изображения электро-

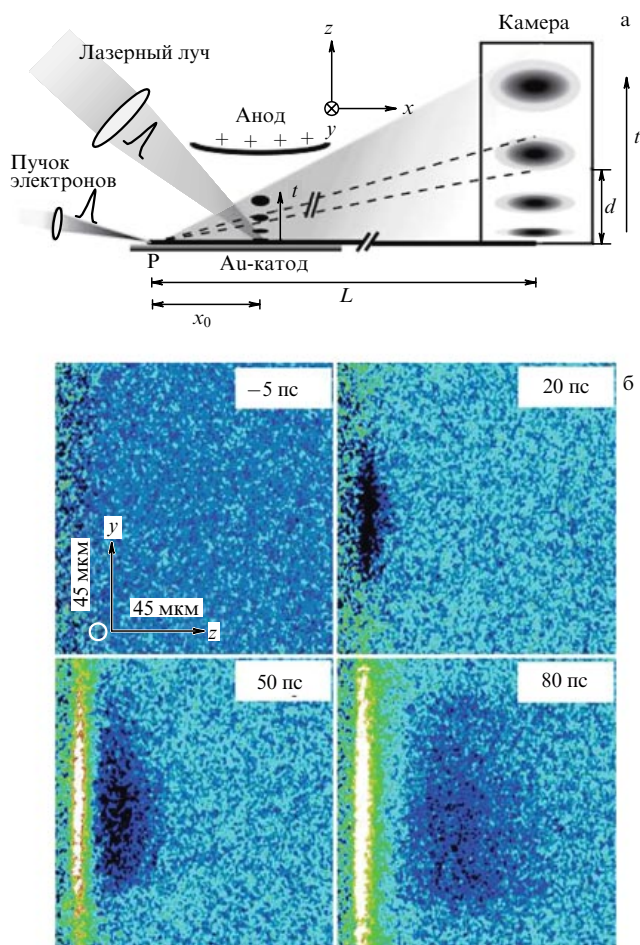


Рис. 7. (В цвете онлайн.) Метод теневой проекции изображения электронов и результаты измерений. (а) Схема эксперимента. В иллюстративных целях угловые размеры тени существенно увеличены по сравнению с типичным значением ~ 1 мрад. По этой причине проекция близка к линейной. (б) Мгновенные картины нормированных изображений для 20, 50 и 80 пс. Увеличение проекции изображения ~ 33 раза, x_0 — расстояние от поверхности катода (Au), L — расстояние от поверхности катода до детектора, d — положение на экране детектора, t — время, P — точечный источник электронов [35].

нов [36] для выявления эффектов пространственного заряда после фотоэмиссии и в процессе свободного расширения электронного сгустка в пространстве. Динамика фотоэлектронов, эмитируемых катодом, изготовленным путём напыления золота на прозрачную тонкую (30 нм) кварцевую подложку, происходила под действием лазерных импульсов длительностью 50 фс на длине волны 266 нм (4,66 эВ) и имеющих интенсивности, позволяющие получать высокоинтенсивные электронные сгустки, 10^5 – 10^8 электронов в импульсе. Энергия фотонов слегка превосходила работу выхода электронов для золота, составляющую 4,0–4,6 эВ, так что можно было получить достаточно узкое распределение электронов по энергии. В качестве детектора использовалась CCD-камера. Частота повторения импульсов лазера 1 кГц, и для формирования изображения с необходимым отношением сигнал/шум использовалось 10^5 – 10^6 импульсов для каждого эксперимента с различной величиной времени задержки. Схема эксперимента и результаты измерений представлены на рис. 7.

Количественные результаты были получены при сопоставлении экспериментальных данных и аналитиче-

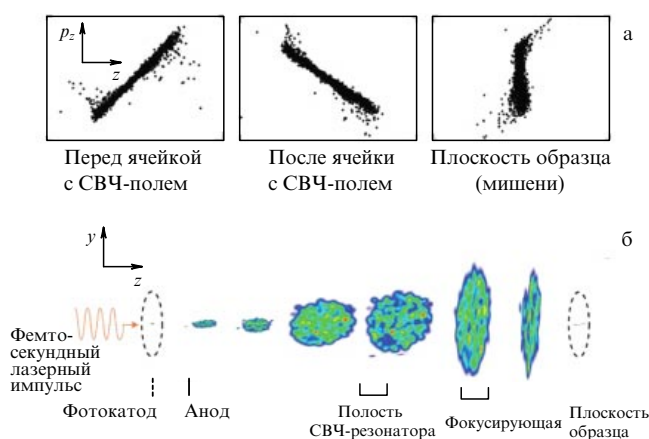


Рис. 8. (В цвете онлайн.) (а) Принцип инъекции электронных импульсов и их сжатия в СВЧ-резонаторе, (б) динамика электронного сгустка до и после прохождения полости СВЧ-резонатора. Моделирование для 10^4 электронов с энергией 30 кэВ [35].

ского выражения для метода теневой проекции изображения электронов [36]. На рисунке 7б представлены результаты прямой визуализации кулоновского расталкивания в электронном сгустке, а на рис. 8 — результаты моделирования динамики электронного сгустка, содержащего 10^4 электронов. Для сжатия пучка использовался сверхвысокочастотный (СВЧ) резонатор [35].

В отличие от других методов исследования характеристик ультракоротких электронных импульсов [16, 21, 26, 37, 38], предложенный метод даёт возможность одновременно определять параметры электронного сгустка как в продольном, так и в поперечном направлении. Это существенно облегчает непосредственное сравнение экспериментальных данных и результатов моделирования, что представляет несомненный интерес при разработке электронной оптики для сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии.

2.6. Когерентная динамика ядер: молекулярное кино

Метод TRED основан на дифракции быстрых (30–100 кэВ) электронов на потоке молекул разреженного газа или пара исследуемого вещества. При таких энергиях электронного пучка доминирует упругое рассеяние электронов. TRED является интегральным методом. Зарегистрированные интенсивности рассеянных электронов представляют собой суперпозицию некогерентного атомного рассеяния и дифракционных картин, полученных от всех пар ядер исходного вещества и промежуточных продуктов, находящихся в рассеивающем ансамбле, усреднённую по длительности диагностирующего электронного импульса. Для расшифровки экспериментальных данных метода TRED необходима разработка теоретических основ обработки дифракционных интенсивностей совместно с результатами спектральных исследований когерентной динамики молекул, находящихся в поле мощного лазерного излучения [33].

В работах [4, 5] методика эксперимента, описанная в [2], была существенно изменена. Предложено использование импульсной лазерной фотоэмиссии электронов с холодного катода. При этом для получения электронных сгустков пикосекундной длительности и возбуждения исследуемого вещества (плёнка ZnO [4] и плёнка Al [5]) используется импульс одного источника излучения,

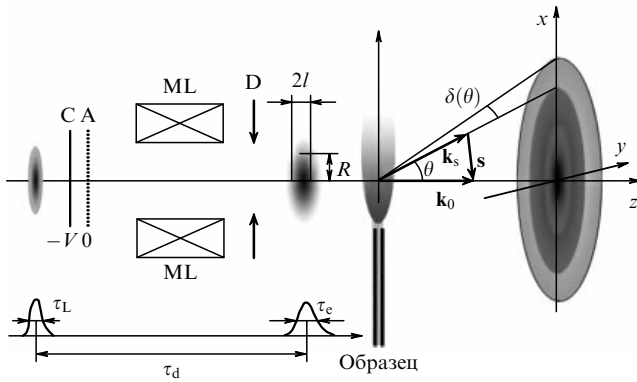


Рис. 9. Определение координат рассеяния электронов. θ — угол рассеяния, $\delta(\theta)$ — поправка к углу рассеяния, вызванная кулоновским отталкиванием в электронном сгустке, \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_s — волновые векторы для падающих и рассеянных электронов соответственно, \mathbf{s} — вектор передачи импульса в лабораторной системе координат (x, y, z), λ — длина волны электронов. C — катод, A — анод, ML — магнитные линзы, D — диафрагма, τ_L — длительность лазерного импульса, τ_e — длительность электронного импульса; l — полюсь электронного сгустка в направлении его движения, R — полюсь электронного сгустка в поперечном направлении, τ_d — время задержки между возбуждающим лазерным импульсом и диагностирующим электронным импульсом.

разделённый на две части (см. обзор [20] и монографию [33]). Одна часть лазерного импульса направляется на катод установки, а другая, с помощью оптической линии задержки, — на исследуемое вещество. Зависящие от времени дифракционные картины получались при изменении длины пути светового импульса, возбуждающего исследуемое вещество, в оптической линии задержки. При использовании такой методики эксперимента возможно получить дифракционные картины *когерентного процесса возбуждения и последующей эволюции системы и изучать когерентную ядерную динамику* при временном разрешении в области пико- и фемтосекунд. При торможении электронного сгустка, например, на медной пластине происходит генерация импульсов рентгеновского излучения. В дальнейшем этот подход был реализован в методе дифракции рентгеновских лучей с временным разрешением, TRXD (Time-Resolved X-ray Diffraction [39]).

2.7. Рассеяние электронов равновесными и неравновесными ансамблями молекул

Развитие метода TRED и последующих модификаций предложенной техники дифракционных экспериментов с временным разрешением представляется невозможным без развития теории, позволяющей интерпретировать зависящие от времени картины рассеяния электронов. В соответствии с этим выводом в настоящем разделе представлены основы теории, позволяющей определить подходы к интерпретации данных метода TRED для зависящих от времени интенсивностей рассеяния электронов [16, 20, 33, 40, 41].

Рассеянные электроны на каждом из атомов, входящих в состав молекулы, могут быть описаны сферической волной [42]:

$$\Psi_i(R, \theta) = \frac{\exp(ik|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \exp(ik_0 z_i) f_i(\theta).$$

В приведённой формуле θ — угол рассеяния, $f_i(\theta)$ — амплитуда атомного рассеяния, зависящая только от природы атома и длины волны λ падающего излучения, \mathbf{k} — волновой вектор, $k = |\mathbf{k}| = 4\pi/\lambda$, \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_s — волновые векторы падающего и рассеянного электронов, \mathbf{s} — вектор передачи импульса, $s = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, \mathbf{r}_i — радиус-вектор атома относительно центра масс молекулы, \mathbf{R} — расстояние между центром рассеяния и детектором, z_i — проекция \mathbf{r}_i на ось первичного излучения (рис. 9).

В рамках принятой в газовой электронографии модели независимых атомов волновая функция рассеянного электрона рассчитывается так, как если бы волновая функция каждого атома приближённо описывалась суммой локализованных атомных функций. В этом случае в дальней зоне ($\mathbf{R} \gg |\mathbf{r}_i|$) для молекулы, состоящей из N атомов [42],

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \Psi_i = \frac{\exp(ikR)}{R} \sum_{i=1}^N f_i(s) \exp(i\mathbf{s}\mathbf{r}_i).$$

Для интенсивности рассеянных электронов получаем выражение [33, 41, 42]

$$I(\mathbf{s}) = I_0 \operatorname{Re} \left[\frac{1}{2ik_0} \sum_{i=1, N} (\Psi_i^* \nabla \Psi_i - \Psi_i \nabla \Psi_i^*) \right] = \frac{I_0}{R^2} \left[\sum_{i=1, N} |f_i(s)|^2 + \operatorname{Re} \sum_{i \neq j=1, N} |f_i(s)| |f_j(s)| \exp(i\Delta\eta_{ij}(s)) \exp(i\mathbf{s}\mathbf{r}_{ij}) \right], \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность падающих электронов.

Первая часть суммы в последней строке выражения (1) описывает так называемое атомное рассеяние, не зависящее от пространственного расположения атомов в молекуле. Вторая часть описывает рассеяние, характеризующее мгновенным расположением атомов в молекуле. Величины более высокого порядка, прежде всего трёхатомное рассеяние, дают значимый вклад в полную интенсивность и должны учитываться прежде всего для симметричных молекул, содержащих тяжёлые атомы. Для этого могут быть использованы методы, предложенные в работах [43–45]. Эффекты, обусловленные образованием химической связи, проявляются в области малых углов рассеяния и обычно не учитываются в структурном анализе [42, 46].

Таким образом, молекулярная составляющая $I_{\text{mol}}(\mathbf{s})$ общей интенсивности рассеяния электронов (1) может быть представлена как сумма по всем парам атомов, входящих в состав молекулы:

$$I_{\text{mol}}(\mathbf{s}) = \frac{I_0}{R^2} \operatorname{Re} \sum_{i \neq j} |f_i(s)| |f_j(s)| \exp(i\Delta\eta_{ij}(s)) \exp(i\mathbf{s}\mathbf{r}_{ij}), \quad (2)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ — мгновенное межъядерное расстояние, $\Delta\eta_{ij}(s)$ — фазовый сдвиг для рассеянных электронов.

В силу интегральной природы метода газовой электронографии зарегистрированные дифракционные интенсивности представляют собой суперпозицию дифракционных картин, полученных от всех молекул, составляющих рассеивающий ансамбль. Следовательно, в уравнении (2) необходимо провести усреднение вкладов в соответствии с функцией плотности вероятности

(ФПВ), характеризующей пространственное расположение атомов в молекулах (усреднение по ориентациям, $P(\alpha_{ij}, \beta_{ij}, t)$, вращательным и колебательным состояниям, движениям большой амплитуды, $P(r_{ij}, t)$). Если исследуется неравновесный ансамбль, как это имеет место при исследованиях молекул, возбуждаемых лазерным излучением, то ФПВ должна включать в себя и временную зависимость, характеризующую структурную и динамическое изменение системы [33, 47].

Поскольку единичный процесс рассеяния для быстрых электронов (> 10 кЭВ) возникает в аттосекундном временном интервале, электроны сталкиваются с молекулами, которые "заморожены" в некоторых вращательных и колебательных состояниях. Это может быть учтено посредством использования ФПВ, которая характеризует исследуемый ансамбль. Если исследуемые ансамбли неравновесны, как в случае молекул, возбуждаемых ультракоротким лазерным импульсом, то должна использоваться ФПВ с временной зависимостью, которая характеризует структурную эволюцию системы. Помимо этого, вращательное и колебательное движение могут быть разделены адиабатически, так как последнее задействует гораздо более быстрые процессы. Результатом такого усреднения является выражение [47]

$$I_{\text{mol}}(s, t) = \langle I_{\text{mol}}(s) \rangle = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i \neq j=1, N} |f_i(s)| |f_j(s)| \times \\ \times \text{Re} [\exp(i\Delta\eta_{ij}(s)) \langle \exp(i\mathbf{sr}_{ij}) \rangle] = \\ = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i \neq j=1, N} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\Delta\eta_{ij}(s)) \times \\ \times \int P(r_{ij}, t) \left[\iint P(\alpha_{ij}, \beta_{ij}, t) \exp(i\mathbf{sr}_{ij}) \sin \alpha_{ij} d\beta_{ij} d\alpha_{ij} \right] dr_{ij}. \quad (3)$$

В уравнении (3) α_{ij} и β_{ij} — углы в сферической полярной системе координат, определяющие ориентацию вектора межъядерных расстояний \mathbf{r}_{ij} в системе координат рассеяния электрона (см. рис. 9). Для изотропных ансамблей молекул $P_{\text{sp}}(\alpha_{ij}, \beta_{ij}) = 1/4\pi$ и уравнение (3) упрощается:

$$I_{\text{mol}}(s, t) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i \neq j=1, N} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\Delta\eta_{ij}(s)) \times \\ \times \int P(r_{ij}, t) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} dr_{ij}.$$

В российской школе газовой электронографии обычно используют приведённую молекулярную составляющую интенсивности рассеяния [33]:

$$sM(s, t) = \frac{sI_{\text{mol}}(s, t)}{I_{\text{at}}(s)},$$

где $I_{\text{at}}(s)$ — атомная составляющая интенсивности рассеяния (первое слагаемое в правой части выражения (1)). Отсюда получаем:

$$sM(s, t) = \sum_{i \neq j=1, N} g_{ij}(s) \int P(r_{ij}, t) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} dr_{ij}, \quad (4)$$

где

$$g_{ij}(s) = |f_i(s)| |f_j(s)| \frac{\cos(\Delta\eta_{ij}(s))}{\sum_{i=1, N} |f_i(s)|^2}$$

— приведённые факторы атомного рассеяния.

Как видно из формулы (4), дифракционная картина от ансамбля многоатомных молекул может быть представлена в виде суперпозиции термов — дифракционных картин от каждой пары ядер из состава молекулы. В уравнениях (3), (4) $P(r, t) = |\Psi(r, t)|^2$, и в общем случае предполагается, что $\Psi(r, t)$ может описывать смешанное квантовое состояние. Волновая функция $\Psi(r, t)$ может быть представлена в виде разложения по ортонормированным базисным функциям $\psi_n(r)$ следующим образом:

$$\Psi(r, t) = \sum_n C_n \psi_n(r) \exp(-i\omega_n t),$$

где n — квантовое число состояния с энергией E_n , ω_n — частота колебаний, C_n — амплитуда вероятности. Тогда уравнение (4) может быть записано как

$$sM(s, t) = \frac{I_0}{R^2} g(s) \sum_{m, n} \rho_{mn} \exp(i(\omega_m - \omega_n)t) \times \\ \times \langle \psi_m(r) | \exp(i\mathbf{sr}) | \psi_n(r) \rangle, \quad (5)$$

где ρ_{mn} — элементы матрицы плотности.

Из уравнения (5) видно, что в методе TRED интенсивность молекулярного рассеяния явным образом зависит от квантового состояния молекулярной системы. Соответственно функция плотности вероятности $P(r, t)$, которую можно получить на основании данных TRED как преобразование Фурье уравнения (5), имеет вид

$$P(r, t) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{R^2}{I_0} \int sM(s, t) [g(s)]^{-1} \exp(-i\mathbf{sr}) ds = \\ = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{m, n} \rho_{mn} \exp(i(\omega_m - \omega_n)t) \times \\ \times \int \langle \psi_m(r) | \exp(i\mathbf{sr}) | \psi_n(r) \rangle \exp(-i\mathbf{sr}) ds, \quad (6)$$

зависит от величины межъядерного расстояния \mathbf{r} и времени t и в явном виде содержит всю информацию о квантовом состоянии системы, являясь проекцией функции Вигнера $W(p, r, t)$:

$$P(r, t) = \int W(p, r, t) dp.$$

В итоге получаем [16, 32, 33]

$$sM(s, t) = g(s) \text{Re} \left[\left\langle \int dp \int dr W(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{sr}) \right\rangle_{\text{sp}} \right], \quad (7)$$

где \mathbf{p} — импульс.

Интерференционный член, возникающий в интенсивности молекулярного рассеяния электронов при когерентном возбуждении исследуемой молекулярной системы (уравнение (5) и его фурье-образ, уравнение (6)), дают принципиальную возможность определения матрицы плотности ρ и проведения томографического восстановления молекулярного квантового состояния исследуемой системы [16, 32, 33]. Таким образом, временная последовательность измерений интенсивности рассеяния $sM(s, t)$ методом TRED и использование преобразования Фурье (уравнение (6)), переводящего из пространства переменной рассеяния s в пространство межъядерных расстояний r , дают необходимую информацию для томографического восстановления функции Вигнера $W(p, r, t)$ [16, 32, 33].

В рамках модели малых гармонических колебаний, лежащей в основе традиционных электронографических исследований, результат усреднения (4) для стационарного случая выглядит следующим образом [48–50]:

$$sM(s) = \sum_{i>j} \frac{g_{ij}(s)}{r_{a,ij}} \exp\left(-\frac{s^2 l_{a,ij}^2}{2}\right) \sin\left(sr_{a,ij} - \kappa_{a,ij}s^3\right). \quad (8)$$

Здесь индекс a показывает, что усреднение проводится с помощью функции $P(r)/r$, причём $r_{a,ij}$ — среднее расстояние между ядрами i, j ; $l_{a,ij}$ — среднеквадратичная амплитуда колебательного движения, а параметр $\kappa_{a,ij}$ отвечает за асимметрию функции распределения $P(r)$.

Первоначально экспериментально определяемыми параметрами электронографических исследований являлись статистически усреднённые характеристики уравнения (6): $r_{a,ij}$, $l_{a,ij}$ и, в ряде случаев, $\kappa_{a,ij}$, что оказывалось возможным для относительно простых молекул, содержащих небольшое число межъядерных расстояний, которым соответствуют хорошо разрешённые пики на кривой функции радиального распределения. По мере усложнения изучаемых молекулярных систем такой подход становится практически невозможным. Кроме увеличения числа определяемых молекулярных параметров, возникает проблема их геометрической согласованности: средние межъядерные расстояния не являются геометрически согласованными. Начиная с работы [51] вопрос перехода к некоторой геометрически согласованной структуре, например, r_x [50], решался путём расчёта поправок исходя из динамических моделей внутримолекулярных движений. Очень важный вклад в рассмотрение вопроса о вычислении динамических поправок, в том числе ангармонических, и пионерские попытки определения равновесных геометрических параметров, хотя бы для относительно простых молекул, внесли работы [52–62]. Результатам работ по определению молекулярной структуры в терминах параметров функции потенциальной энергии из электронографических данных, комбинированных с данными других методов, посвящён обзор [63].

Теория кумулянтных разложений, развитая в ряде работ применительно к интенсивности рассеяния электронов [16, 60, 64–66], даёт возможность записать более общий аналог уравнения (4). Общий вид разложения интенсивностей рассеяния по кумулянтам записывается как

$$sM(s, t) = \sum_{i>j} \frac{g_{ij}(s)}{r_{ij,c}(t)} \exp\left(\sum_{k=1} \frac{(is)^{2k}}{(2k)!} r_{ij,c}^{2k}(t)\right) \times \sin\left(\sum_{k=0} \frac{i^{2k} s^{2k+1}}{(2k+1)!} r_{ij,c}^{2k+1}(t)\right). \quad (9)$$

Выражение (8) получается из уравнения (9), если ограничиться первыми тремя членами для стационарного случая. Вопрос о вычислении кумулянтов и определении соотношений между ними подробно рассматривается, например, в монографии [33]. Как уже отмечалось, в традиционном подходе к интерпретации данных электронографии параметры, входящие в уравнение (8), являются непосредственно определяемыми величинами. Динамические модели молекулы, описывающие её колебания (в том числе ангармонические) и учитывающие движение большой амплитуды, позволяют определить

эти параметры исходя из параметров функции потенциальной энергии молекулы.

Следуя мировой практике, для жёстких молекул можно ограничиться лишь тремя-четырьмя первыми членами разложения (9). Кумулянты выражаются в терминах параметров равновесной геометрии, квадратичных и кубических членов разложения функции потенциальной энергии молекулы. Вычислительная процедура, включающая решение обратной структурно-динамической задачи, подробно изложена в монографии [33].

2.8. Разностный метод анализа зависящих от времени дифракционных данных

Наблюдаемые дифракционные картины, зависящие от времени задержки между возбуждающим и диагностирующим импульсами, $\Delta I(s, t_{\text{ref}}, t)$, являются разностными кривыми, относящимися к изменениям структуры переходного состояния:

$$\Delta I(s, t_{\text{ref}}, t) = I(s, t_{\text{ref}}) - I(s, t).$$

Соответственно мы можем получить:

$$\Delta sM(s, t_{\text{ref}}, t) = sM(s, t_{\text{ref}}) - sM(s, t),$$

а также разностные кривые радиального распределения $\Delta f(r, t_{\text{ref}}, t)$ в пространстве межъядерных расстояний r после преобразования Фурье разностных кривых $\Delta sM(s, t_{\text{ref}}, t)$.

Расчёт теоретического аналога зависящей от времени интенсивности рассеяния с учётом неравновесного распределения в исследуемой системе следует проводить, используя кумулянтное представление для интенсивности рассеяния и, например, стохастический подход к анализу дифракционных данных, который показал свою эффективность при TRED-анализе фотодиссоциации CS_2 [67]. Альтернативный подход, учитывающий в явном виде процесс возбуждения под действием ультракоротких лазерных импульсов и последующее исследование когерентной ядерной динамики методом TRED, состоит в использовании теории, описанной в работах [68, 69]. Разностный метод анализа данных метода TRED показал свою высокую эффективность [26].

3. Пикосекундная и субпикосекундная электронография молекул в газовой фазе

Применение фемтосекундных лазерных импульсов впервые позволило наблюдать в реальном времени динамику быстропротекающих элементарных молекулярных процессов и получить "мгновенные снимки" молекул на различных стадиях химических реакций. Возникло новое направление — фемтохимия [70–73], или когерентная химия [74]. Временное разрешение, обеспечиваемое фемтосекундными лазерными импульсами, оказывается достаточным для исследования динамики ядер в молекуле. Однако для изучения динамики электронной системы требуются ещё более короткие, аттосекундные, импульсы. Генерация аттосекундных импульсов стала возможной на основе нелинейно-оптических взаимодействий высокоинтенсивных предельно коротких лазерных импульсов со стабилизированной фазой лишь в начале XXI в. Самый короткий импульс, длительностью 12 ас, был получен в работе [75].

Взаимодействие интенсивного лазерного излучения с атомами инертных газов приводит к генерации высших

гармоник основной частоты, причём их излучение распространяется в область вакуумного ультрафиолета (УФ) и мягкого рентгеновского излучения. При плотности мощности, превышающей 10^{14} Вт см $^{-2}$, существенной становится фотоионизация атомов. Световое поле на короткое время понижает эффективный кулоновский потенциал, связывающий валентный электрон с атомным остовом. Электрон туннелирует через потенциальный барьер или проходит над ним. Преодолевающий барьер электрон сначала удаляется от иона, а затем возвращается к родительскому иону или к окружающим ионам, рекомбинирует, приводя к возбуждению связанных электронов и испусканию УФ- или рентгеновского излучения. Если длительность импульса сокращается до нескольких периодов световой волны, то при определённом уровне интенсивности ионизация может произойти за долю периода. За это время электрон не успевает оторваться от остова атома.

Предельно короткие импульсы позволяют очень быстро (за доли периода) создать высокие поля, вызывающие деформацию кулоновского потенциала, связывающего валентный электрон с ионом, и в результате уменьшения поля происходит его рекомбинация с ионом. При этом взаимодействие становится существенно зависимым от фазы колебания. Генерация высших гармоник происходит с максимальной энергией вблизи пика поля. В зависимости от фазы несущей относительно огибающей, высшие гармоники могут излучаться лишь однажды ($\varphi = 0$) или дважды за импульс ($\varphi = \pi/2$). При формировании аттосекундных импульсов особое внимание уделяется (как и для фемтосекундных импульсов) принципу синхронизации. В фемтосекундных системах необходимо обеспечить синхронизацию продольных мод лазерного резонатора. При генерации аттосекундных импульсов требуется синхронизировать фазы оптических гармоник, что обеспечивается системой стабилизации фазы несущей фемтосекундного импульса. Аттосекундный импульс получается в результате спектральной фильтрации подходящей части высших гармоник [76, 77].

На рисунке 10а представлена оптическая схема генерации аттосекундных импульсов. Фемтосекундный стабилизированный по фазе импульс длительностью 5 фс с энергией 0,3 мДж фокусируется в газовую трубку, наполненную неоном при давлении 160 мбар (плотность мощности сфокусированного импульса 7×10^{14} Вт см $^{-2}$). Взаимодействие интенсивного лазерного излучения с атомами неона приводит к генерации высших гармоник основной частоты. Многослойное зеркало спектрально фильтрует фотоны вакуумного УФ, вносит фиксированную задержку между фемтосекундным и аттосекундным импульсами и фокусирует оба луча на следующую мишень. Мишень представляет собой поток атомарного газа, из которого фотоны вакуумного УФ выбивают электроны в присутствии лазерного импульса. Распределение электронов по энергии определяется длительностью импульса. Анализируя с помощью времяпролётного электронного спектрографа распределение электронов по энергии, можно определить длительность импульса (рис. 10б).

Для калибровки времяпролётного спектрометра изменяется фаза фемтосекундного импульса, вследствие чего генерируются два аттосекундных импульса, разделённых во времени полупериодом колебания, что состав-

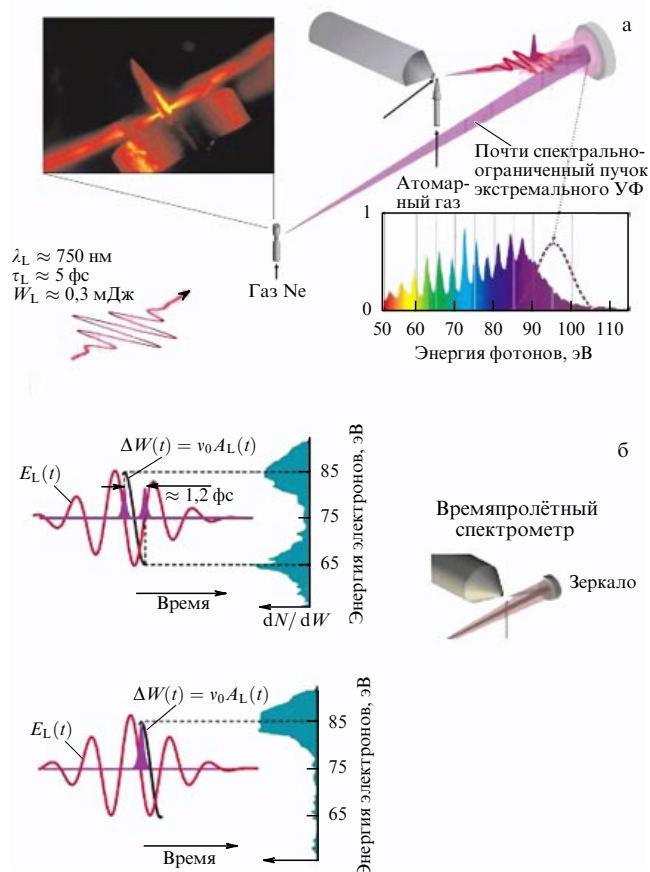


Рис. 10. (а) Оптическая схема генерации аттосекундных импульсов [78]. (б) Измерение длительности аттосекундного импульса с помощью времяпролётного электронного спектрометра [79].

ляет 1,2 фс при длине волны 750 нм (рис. 10б); длительность аттосекундного импульса составила 250 ас [79].

3.1. Создание и компрессия ультракоротких электронных сгустков, методы измерения их длительностей

Результаты исследования взаимодействия ультракороткого электронного импульса с образцом дают основную информацию о структуре и динамике изучаемой системы, поэтому вопрос о длительности взаимодействия является принципиально важным. Продолжительность фотоэмиссии электронов с поверхности твердотельного катода и соответственно начальная длительность фотоэлектронного сгустка определяются, как правило, длительностью самого лазерного импульса, облучающего фотокатод [80]. При использовании вполне доступных в настоящее время 40 фс-лазерных импульсов можно сформировать электронные сгустки соответствующей фемтосекундной длительности. Однако при распространении от фотокатода к мишени электронный пучок удлиняется во времени. Рассмотрим три основных фактора, которые обуславливают этот процесс³.

³ Описание становления пико-фемтосекундной электронно-оптической хронографии и её влияния на развитие метода сверхбыстрой дифракции электронов изложено в разделе 9 настоящего обзора. Здесь мы не затрагиваем размытие электронных импульсов вследствие того, что электроны могут пролетать от катода до образца по слегка различным траекториям, которым соответствуют разные длины путей.

В эксперименте образованные фотоэлектроны необходимо ускорить до кинетической энергии в несколько десятков или сотен килоэлектронвольт, что, в частности, сопровождается уменьшением длины волны де Бройля. Легко показать, что этот процесс обуславливает размытие электронного импульса на величину времяпролётной хроматической аберрации:

$$\Delta\tau_{\text{EF}} = \frac{\sqrt{2m_e\Delta E_e}}{eF}, \quad (10)$$

где m_e , e — масса и заряд электрона соответственно, ΔE_e — разброс в кинетической энергии электрона, F — напряжённость ускоряющего электрического поля; индекс EF — electric field — указывает на размытие электронного сгустка при ускорении электронов в электростатическом поле. Проще всего выражение (10) можно получить, решая квадратное уравнение равноускоренного движения электронов в ускоряющем промежутке длиной l :

$$v_0 t + \frac{(eF/m_e)t^2}{2} = l. \quad (11)$$

Отсюда получаем

$$\Delta v_0 + \frac{eF}{m_e} \Delta t \approx 0, \quad (12)$$

из чего сразу же следует выражение для времяпролётной хроматической аберрации. В качестве полезной иллюстрации рассмотрим численный пример. При $\Delta E_e = 0,3$ эВ и $F \approx 10^8$ В м⁻¹, что приблизительно соответствует максимально допустимой величине статического поля⁴ вблизи тщательно отполированных электродов, этот вклад составляет $\Delta\tau_{\text{EF}} \approx 60$ фс. Соответственно, когда $F \approx 10^7$ В м⁻¹, что в определённой степени является гарантией надёжной работы, $\Delta\tau_{\text{EF}} \approx 0,7$ пс. Заметим, что уменьшение ΔE_e может привести в результате к более коротким электронным сгусткам⁵. Экспериментальные возможности, позволяющие это осуществить, обсуждаются в конце настоящего раздела.

Далее, движение электронов, обладающих изначально различными кинетическими энергиями, сопровождается времяпролётным удлинением, равным

$$\Delta\tau_{\text{TOF}} \approx t_{\text{TOF}} \frac{\Delta E_e}{2K}, \quad (13)$$

где t_{TOF} — время движения ускоренных до кинетической энергии K фотоэлектронов до мишени. Например, при $K = 30$ кэВ, $\Delta E_e = 0,3$ эВ и $t_{\text{TOF}} \approx 1$ нс, что соответствует длине пролёта электронами 0,1 м, получаем $\Delta\tau_{\text{TOF}} \approx 5$ фс.

Кулоновское расталкивание заряженных частиц в пучке зачастую является основным фактором, ограничивающим возможности эксперимента. Для оценки влияния данного механизма на временные свойства пучка рассмотрим простую модель, в которой электронный

сгусток распространяется в бесполовой области. Полная энергия $(V + W)$ сгустка, состоящего из N электронов, при этом должна сохраняться:

$$V + W = \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \frac{m_e v_i^2}{2} = \text{const}. \quad (14)$$

Здесь V — энергия кулоновского взаимодействия, W — кинетическая энергия электронного сгустка. Характерную величину разброса в скоростях расталкивающихся электронов δv удобно оценить, пользуясь выражением

$$m_e \frac{\delta v^2}{2} \approx \frac{e^2 N}{16\pi\epsilon_0 \delta r}, \quad (15)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, δr — начальный размер фотоэлектронного облака. В рассматриваемой модели разброс по скоростям обуславливает размытие электронного импульса, по порядку величины равное $\Delta\tau_C \approx t_{\text{TOF}} \delta v/v_e$, где v_e — скорость распространения пучка. Последнее выражение можно переписать в виде

$$\Delta\tau_C \approx \frac{t_{\text{TOF}}}{v_e} \sqrt{\frac{e^2 N}{8\pi\epsilon_0 \delta r m_e}}. \quad (16)$$

При $v_e \approx 10^8$ м с⁻¹, $N \approx 10^4$, $t_{\text{TOF}} \approx 1$ нс и $\delta r \approx 10$ мкм (что по порядку величины совпадает с размером фокального пятна острогофокусированного лазерного пучка) этот вклад в рамках использованного приближения равен $\Delta\tau_C \approx 1,4$ пс. Естественно, что использование более высокого ускоряющего напряжения, например 200 кВ вместо 30 кВ, позволит уменьшить размытие электронного сгустка из-за кулоновского расталкивания, но при этом может наблюдаться выбивание из образца атомов более лёгких элементов⁶. Поэтому метод в определённой степени перестаёт быть неразрушающим, что может несколько затруднить исследования, например, органических материалов, содержащих в своём составе лёгкие элементы.

Повышение ускоряющего напряжения до ~ 1 МВ и более делает возможным формирование релятивистских электронных пучков⁷. Интересно отметить, что в таких условиях кулоновское расталкивание не является столь драматичным ограничивающим фактором, и уже можно получить электронные сгустки длительностью в области 100 фс [81]. Проще всего выигрыш можно пояснить следующим образом. Как хорошо известно, в системе отсчёта, связанной с релятивистским пучком, время замедляется, поэтому сверхбыстрые электроны просто не успевают испытать расталкивание. Именно с этим эффектом замедления времени связано, как известно, наблюдение в земных условиях короткоживущих частиц, прилетевших из космоса.

Существует прямой способ избежать кулоновского расталкивания. Для этого можно использовать одноэлектронные импульсы, формируемые, например, с помощью относительно маломощных импульсов фемтосекундного лазерного генератора с частотой 80 МГц [82].

⁴ В противном случае будет наблюдаться вакуумный пробой между электродами, даже когда они прошли предварительную механическую и ионную обработку.

⁵ Естественно, для того чтобы поддерживать возможность существования ультракоротких сгустков, сама величина разброса ΔE_e не может быть слишком малой.

⁶ Энергия $2p^2/M$ максимальна для лёгких атомов с массой M . Здесь p — импульс, переданный атому решётки в результате электронного удара.

⁷ Использование релятивистских электронных пучков для анализа структуры вещества рассмотрено в разделе 5 данного обзора.

Такой подход находит применение в просвечивающем электронном микроскопе, адаптированном под наблюдение быстротекущих процессов, и будет рассмотрен в разделе 7 данного обзора.

Резюмируя, можно утверждать, что временное разрешение 100 фс в электронно-оптических измерениях является той границей, которую не просто преодолеть. В общем случае для повышения временного разрешения в эксперименте необходимо тем или иным способом дополнительно компрессировать электронные импульсы. В настоящее время для этой цели активно разрабатываются и уже начинают применяться системы, в которых осуществляется радиочастотное сжатие [83]. Эти исследования, выполненные в Институте Макса Планка (Германия), являются развитием теоретических и экспериментальных работ, выполненных в отделе фотоэлектроники ИОФ РАН (см. раздел 9).

В схеме [83] специальный импульс, синхронизированный с фемтосекундным лазером, запускает осциллирующее поле в ячейке, через которую пролетает фотоэлектронный сгусток, приготовленный предварительно с помощью фемтосекундного лазерного излучения. В ячейке осциллирующее радиочастотное поле, вектор которого параллелен направлению распространения электронного пучка, фактически тормозит более быстрые электроны и ускоряет более медленные. Согласно оценкам [83], подобный подход должен позволить не только преодолеть 100 фс-барьер, но и в перспективе формировать электронные импульсы с длительностью на уровне единиц фемтосекунд. В настоящее время такая методика развивается весьма активно [84].

В то же время существует и альтернативный подход, не связанный с техникой радиочастотной компрессии (требующей синхронизации высокочастотного поля с импульсным лазером). Для этих целей может быть использована система на основе времяпролётного рефлектрона, нашедшего весьма широкое применение в масс-спектрометрии для анализа тяжёлых ионов. Электростатическое зеркало позволяет удлинить траекторию изначально более быстрых электронов и соответственно укоротить длину пути для более медленных частиц. В результате в определённой области пространства может произойти "схлопывание" пучка, когда его длительность достигает минимальной величины. Теоретический анализ данной проблемы представлен в работах [85–87]. Следует отметить, что количество работ, в которых рассматривается подобный подход, существенно меньше по сравнению с числом публикаций, посвящённых радиочастотному сжатию. В настоящее время в Институте спектроскопии РАН проводятся исследования, в которых двойной масс-рефлектор успешно используется для достижения ультракоротких электронных импульсов в адаптированном просвечивающем электронном микроскопе. Применение двух электростатических зеркал должно упростить конструкцию прибора и позволит улучшить характеристики такого компрессора.

Весьма актуальной остаётся задача наблюдения на образце дифракционной картины, создаваемой единичным ультракоротким электронным сгустком. Заметим, что в эксперименте [88] удалось впервые зарегистрировать дифракционную картину от тонкой золотой плёнки, формируемую *единичным субпикосекундным электронным импульсом*. Для компрессии импульсного сгустка, полученного при облучении специального катода фемто-

секундным лазерным излучением сверхвысокой интенсивности и содержащего около 4×10^4 фотоэлектронов, был применён магнитный сектор, что позволило в результате достичь уровня 500 фс.

Фемтосекундные лазерные импульсы не только обеспечивают формирование электронных импульсов за счёт процесса фотоэмиссии из твердотельного катода, но и позволяют измерять временные характеристики созданных фотоэлектронных сгустков, а также осуществлять дополнительную компрессию электронных пучков. Последние утверждения нуждаются в пояснении, потому что они предусматривают управление свободными электронами с помощью лазерного пучка высокой интенсивности.

На первый взгляд, это вступает в противоречие с хорошо известным фактом, что свободные электроны не могут поглощать электромагнитное излучение: невозможно одновременно удовлетворить законам сохранения энергии и импульса. Однако свободные электроны могут рассеивать такое излучение. С квантово-механической точки зрения в этом случае происходит стимулированное комптоновское рассеяние в лазерном поле.

Возможность осуществления воздействия на трансляционные степени свободы заряженных частиц, в частности свободных электронов, с помощью пространственно-неоднородного электромагнитного (ЭМ) поля была теоретически показана Гапоновым и Миллером ещё в середине 1950-х годов [89]. Такой механизм приводит к выталкиванию заряженных частиц из области сильного высокочастотного поля. В случае использования высокоинтенсивного лазерного излучения сила Гапонова–Миллера⁸ (СГМ), определяемая как пространственный градиент пондеромоторного потенциала U_{pond} , может достигать достаточно высоких значений, что может стать основой для эффективного сверхбыстрого управления электронными пучками в вакууме.

Для нерелятивистского электрона⁹ понятие пондеромоторного потенциала в пространственно-неоднородном ЭМ-поле, $E = E_0(r) \sin(\omega t)$, наиболее просто вводится с помощью усреднения соответствующего гамильтониана по быстрым осцилляциям с частотами ω и 2ω :

$$H = \frac{\langle (p + eE_0(r) \sin(\omega t)/\omega)^2 \rangle}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e} + \frac{eE_0^2(r)}{4m_e\omega^2} = \frac{p^2}{2m_e} + U_{\text{pond}}, \quad (17)$$

где символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение. В результате выражение для СГМ можно записать как

$$F_{\text{pond}} = -\frac{e^2\lambda^2}{8\pi m_e \epsilon_0 c} \nabla I_{\text{las}}(r, t), \quad (18)$$

где c — скорость света, λ — длина волны. Для иллюстрации при интенсивности острогофокусированного лазерного излучения 10^{15} Вт см⁻² в центре фокального пятна диаметром $d_{1/e} = 2$ мкм (параметр определяется по уровню $1/e$) и $\lambda = 800$ нм получим $U_{\text{pond}} \approx 60$ эВ, $F_{\text{pond}} \approx 10^{-11}$ Н, что по абсолютному значению совпа-

⁸ Другое название — пондеромоторная сила.

⁹ В релятивистском случае можно воспользоваться материалами работы [90].

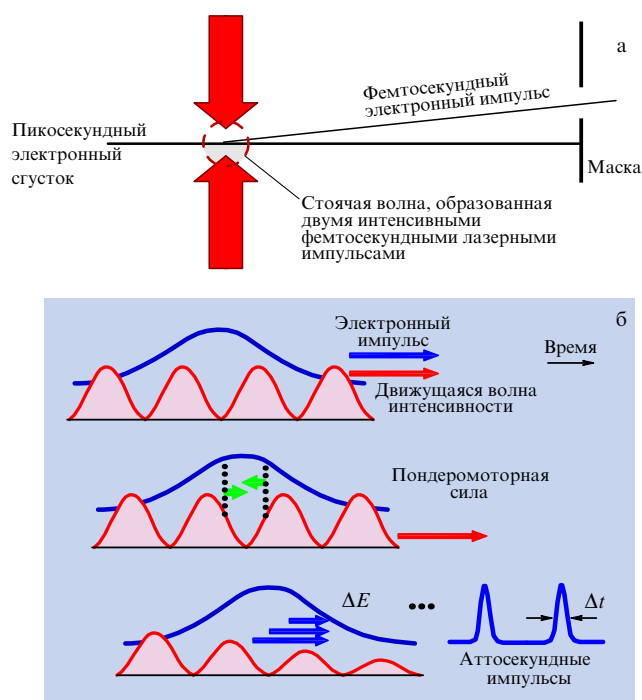


Рис. 11. Схемы использования силы Гапонова – Миллера, создаваемой ультракоротким лазерным излучением, позволяющие измерить длительность фотоэлектронных сгустков и приготовить фемтосекундные электронные пучки (а), а также осуществить компрессию исходного электронного импульса и сформировать сгустки уже аттосекундной длительности (б) [95].

дает с силой, с которой расталкиваются два электрона, разнесённые на расстояние 5 нм.

Ультракороткие лазерные импульсы позволяют осуществлять силовое воздействие на распространяющиеся в вакууме электроны на фемтосекундном временном масштабе. Это делает возможным как создание ультракоротких фотоэлектронных сгустков, так и измерение их длительности [37]. Определение временных характеристик импульсного электронного пучка основано здесь на сканировании времени задержки между лазерным излучением, формирующим фотоэлектронный сгусток, и острогофокусированным лазерным пучком, изменяющим скоростное распределение фотоэлектронов в результате действия СГМ (рис. 11а)¹⁰. Такой метод по своим характеристикам в принципе превосходит возможности стандартной стрик-камеры [37].

Напомним, что в стрик-камере электроны отклоняются в быстро изменяющемся высоковольтном электрическом поле, после чего попадают на позиционно-чувствительный детектор. Скорость изменения высоковольтного электрического поля и определяет временное разрешение прибора, которое в лучшем случае, для весьма дорогих моделей, достигает величины ~ 200 – 300 фс. Однако необходимая временная синхронизация

высоковольтного электрического импульса в самой стрик-камере и фемтосекундного лазерного импульса, формирующего анализируемый ультракороткий фотоэлектронный сгусток, зачастую представляет собой непростую техническую задачу. Здесь, безусловно, прослеживается определённая связь со схемой радиочастотной компрессии, в которой вектор электрической компоненты поля параллелен направлению распространения электронного пучка.

Исследования воздействия, оказываемого на свободные электроны пространственно-неоднородным ЭМ-полем, начались вскоре после появления работы Гапонова и Миллера и первоначально были посвящены главным образом возможности создания ловушек с использованием СВЧ-техники [91]. В экспериментальном плане особое внимание тогда уделялось изучению прохождения электронов с определённой кинетической энергией сквозь пондеромоторный потенциал, что позволяло, например, определить величину U_{pond} [91, 92].

Представляет несомненный интерес измерение силы Гапонова – Миллера, с которой острогофокусированное фемтосекундное лазерное излучение воздействует на распространяющиеся в вакууме электроны [93]. Это, прежде всего, может быть полезным для *in situ* пространственно-временной диагностики лазерных полей высокой интенсивности, а кроме того, — для проверки корректности измерения длительности ультракороткого электронного импульса, основанного на облучении электронного сгустка лазерными импульсами высокой интенсивности.

Проиллюстрируем два примера применения СГМ [94]. На рисунке 11а два распространяющихся навстречу друг другу острогофокусированных лазерных пучка формируют стоячую волну, в которой и происходит отклонение части электронного импульса.

Представленная схема имеет двойное назначение. Во-первых, она позволяет определить длительность исходного электронного сгустка путём сканирования временной задержки лазерных импульсов, создающих стоячую волну, и соответствующей регистрации отклонённой волны, а в общем случае — рассеянной электронной компоненты — с помощью позиционно-чувствительного детектора. Во-вторых, отклонённый электронный импульс может обладать меньшей длительностью по сравнению с исходным электронным пучком.

Здесь следует сделать два пояснения. В данной схеме предложено [37, 95] использовать стоячую волну, что требует пространственно-временного согласования двух фемтосекундных лазерных импульсов и исходного пикосекундного электронного сгустка. Применение одиночного лазерного пучка для рассеяния электронов выглядит проще. Однако в стоячей волне пространственная неоднородность электромагнитного поля составляет величину $\sim \lambda/2$, что достаточно сложно получить технически с одиночным усиленным фемтосекундным лазерным пучком. Так, например, использование короткофокусного параболического зеркала обычно позволяет сфокусировать усиленное фемтосекундное лазерное излучение с длиной волны $0,8$ мкм в пятно диаметром $d_{1/e} \sim 6$ мкм. Поэтому при прочих равных условиях, когда энергия в лазерном импульсе, длина волны лазера и условия фокусировки остаются прежними, рассеяние электронов в импульсной стоячей волне будет выражено сильнее.

¹⁰ Данная схема приведена в иллюстративных целях для электронного импульса достаточно малого поперечного размера, $\sim \lambda/4$ или менее. Предполагается также, что пучность стоячей волны не совпадает с линией электронного луча; конкретно на данном рисунке она смещена несколько вниз. Отметим, что в общем случае будет наблюдаться более сложная диаграмма рассеяния пучка электронов по сравнению с показанной на рисунке.

Другое замечание связано с предельными возможностями такого подхода. Здесь, прежде всего, нас интересует, какая точность измерения временной характеристики исходного электронного импульса, а также какая длительность отклонённого электронного сгустка могут быть достигнуты в эксперименте. Эти величины напрямую связаны с временем пролёта электронов сквозь лазерное фокальное пятно:

$$\tau_{\Pi} \approx \frac{d_{1/e}}{v_e}. \quad (19)$$

Например, при $d_{1/e} = 6$ мкм и $v_e \approx 10^8$ м с⁻¹ (что соответствует $K = 30$ кэВ) получим величину τ_{Π} , равную всего ≈ 60 фс. Поэтому для получения фемтосекундного электронного сгустка длительностью около 30 фс (см. сноску 3) методом отклонения, а также для диагностики таких импульсов на основе рассеяния электронов в пространственно-неоднородном ЭМ-поле необходима более острая фокусировка интенсивного лазерного излучения, что технически может быть довольно непростой задачей. Согласно соотношению (19), более высокие кинетические энергии электронов позволят уменьшить ошибку измерения, но соответственно потребуют использования более сильных лазерных полей.

Имеет смысл остановиться на довольно интересном способе получения аттосекундных электронных импульсов, описанном в работе [95]. В предложенной схеме эксперимента (рис. 11б) фотоэлектронный сгусток субпикосекундной длительности облучается двумя лазерными пучками с различными длинами волн, распространяющимися навстречу друг другу и вдогонку электронному сгустку. В системе отсчёта, связанной с быстрыми электронами, длины волн обоих лазерных пучков совпадают вследствие эффекта Доплера, и образуется стоячая световая волна. Пондеромоторные силы выталкивают электроны из пучностей стоячей волны сильного лазерного поля. Согласно расчёту, выполненному в [95], это может привести к формированию электронных сгустков аттосекундной длительности. Строго говоря, длительность исходного электронного сгустка сохраняется, но, что очень важно, внутри исходного импульса появляется аттосекундная временная структура.

Исходя из соотношения неопределённостей для существования ультракоротких, а в нашем случае аттосекундных, импульсов необходим достаточно широкий спектр по энергии ΔE_e . Например, 100 ас-сгусток должен иметь ΔE_e не менее 6 эВ. Изначально фотоэлектронный импульс, полученный при облучении катода фемтосекундным лазером, такими спектральными свойствами не обладает. Требуемое уширение может происходить за счёт действия СГМ. Запишем выражение для работы в классическом виде, в котором приращение энергии равно

$$\Delta E_e = e F_{\text{pond}} v_e \tau_L, \quad (20)$$

где τ_L — длительность лазерного импульса, а сама сила приблизительно определяется как

$$F_{\text{pond}} \approx \frac{2U_{\text{pond}}}{\lambda^*}, \quad (21)$$

где λ^* — длина волны лазерного излучения в системе отсчёта, связанной с быстрыми электронами. В условиях численного эксперимента [95] $U_{\text{pond}} \approx 0,2$ эВ, $\lambda^* = 370$ нм,

$v_e \approx 10^8$ м с⁻¹ и $\tau_L = 300$ фс. Получаем $\Delta E_e \approx 32$ эВ, что даже превосходит вышеуказанную величину.

Следует отметить, что схема, предложенная в работе [95], довольно элегантна. Однако не стоит забывать, что измерение длительности аттосекундных импульсов представляет собой весьма непростую экспериментальную задачу. Вполне возможно, что это относится к тому классу экспериментов, в которых легче получить ультракороткий сгусток, чем его измерить.

Как уже отмечалось, управлять длительностью фотоэлектронных пучков можно также путём изменения начального разброса в кинетической энергии электронов, ΔE_e . Так, в работе [96] с помощью перестраиваемого источника фемтосекундных УФ-импульсов была исследована фотоэмиссия электронов. Было показано, что когда энергия фотона фактически совпадала с работой выхода материала катода, разброс ΔE_e был минимальным. Соответственно в эксперименте регистрировалось уменьшение длительности приготовленных сгустков. Важно также, что при уменьшении величины ΔE_e должно происходить увеличение длины когерентности. Это позволяет расширить область применения электронной дифракции.

Для этих целей, как оказалось, можно также использовать метод лазерного охлаждения атомов [97]. Так, в эксперименте [97] атомы рубидия, предварительно охлаждённые в магнитооптической ловушке, становились затем под действием лазерного излучения источниками электронов. Перестройка длины волны лазерного излучения под границу фотоионизации атомов Rb позволила сформировать сгусток холодных электронов с характерной температурой $T_b \approx 10$ К. Длина когерентности ($L_c \sim T_b^{-1/2}$) в этом случае достигла рекордной для сверхбыстрой дифракции электронов величины, $L_c \approx 8$ нм [84]. Подобный холодный газовый источник был впоследствии использован в демонстрационном эксперименте для наблюдения электронной дифракции от графена [84] (см. раздел 5.3).

3.2. Молекулярная динамика и томография электронной плотности

Авторы работы [98], используя для реконструкции изображения метод компьютерной томографии, получили трёхмерное изображение *отдельной* молекулярной орбитали. Понятие одноэлектронных волновых функций (орбиталей) было введено для описания электронной структуры молекул. Оно характеризует состояние отдельного электрона, находящегося в усреднённом поле всех остальных электронов и ядер. На протяжении десятилетий это понятие оставалось "математической абстракцией", поскольку орбитали не были доступны непосредственному наблюдению. С развитием экспериментальной техники появились методы, позволяющие достаточно детально исследовать распределение электронной плотности в молекулах. С этой целью может использоваться, например, сканирующая туннельная микроскопия, позволяющая работать с молекулами на поверхности твёрдого тела (неизбежной платой за это является искажение распределения электронной плотности). Имеются и методы, позволяющие работать с молекулами в газовой фазе. К ним относится, например, вариант фотоэлектронной спектроскопии, позволяющий как бы "подсвечивать" молекулу электронами изнутри, что даёт возможность регистрировать дифрак-

ционную картину, отражающую распространение электронной волны в трёхмерном потенциале молекулы. Однако ни один из существующих методов не позволял получить неискажённое трёхмерное изображение электронной волновой функции, включая информацию о её фазе.

В работе [98] метод компьютерной томографии используется для исследования сложных объектов: восстановление изображения объекта со сложной внутренней структурой происходит на основании анализа пространственного распределения интенсивности излучения, прошедшего через объект (трёхмерное изображение объекта реконструируется по большому набору одномерных или двумерных проекций). Высшие занятые молекулярные орбитали ответственны за образование химических связей. Именно эти молекулярные орбитали являются наиболее интересным объектом исследований. Для реконструкции орбитали молекулы азота авторы [98] использовали генерацию высоких гармоник под действием интенсивного фемтосекундного лазерного импульса. Как уже отмечалось, в настоящее время этот метод применяется для получения импульсов электромагнитного излучения предельно малой длительности — аттосекундных импульсов.

Для того чтобы получить требуемый набор проекций, необходимо иметь возможность вращать молекулу. Поскольку работа проводится не с отдельной молекулой азота, а с макроскопическим числом молекул, то обязательным предварительным этапом эксперимента являлось одинаковое выстраивание осей молекул. С этой целью на струю молекул азота диаметром около 1 мм воздействовали лазерным импульсом длительностью 60 фс. Под воздействием этого предварительного лазерного импульса молекулы начинают вращаться, причём скорость вращения зависит от их первоначальной ориентации по отношению к оси поляризации лазерного излучения. В результате в какой-то момент времени после прохождения предварительного импульса все молекулы оказываются ориентированными одинаковым образом. Затем на ориентированные молекулы действует второй, более мощный фемтосекундный лазерный импульс (длина волны 800 нм, длительность 30 фс). Плотность мощности лазерного излучения (2×10^{14} Вт см⁻²) была достаточно большой, чтобы обеспечить туннельную ионизацию высшей занятой молекулярной орбитали за счёт подавления кулоновского барьера электрическим полем лазерного импульса. В процессе туннельной ионизации часть электронной волновой функции оказывается высвобожденной: такой электронный волновой пакет начинает двигаться под действием меняющегося электрического поля лазерного импульса.

Сначала волновой пакет удаляется от молекулы, а потом начинает возвращаться, взаимодействуя с молекулой. За время, когда электронный волновой пакет возвращается к молекуле-донору, он растягивается в направлении, перпендикулярном направлению движения, примерно до 9 Å, что значительно превышает размер молекулы (~1–2 Å). Возвращающийся волновой пакет можно рассматривать как набор плоских волн, который и производит "зондирование" соответствующим образом ориентированной молекулы. При столкновении возвращающегося волнового пакета с молекулой происходит перекрытие оставшейся части молекулярной

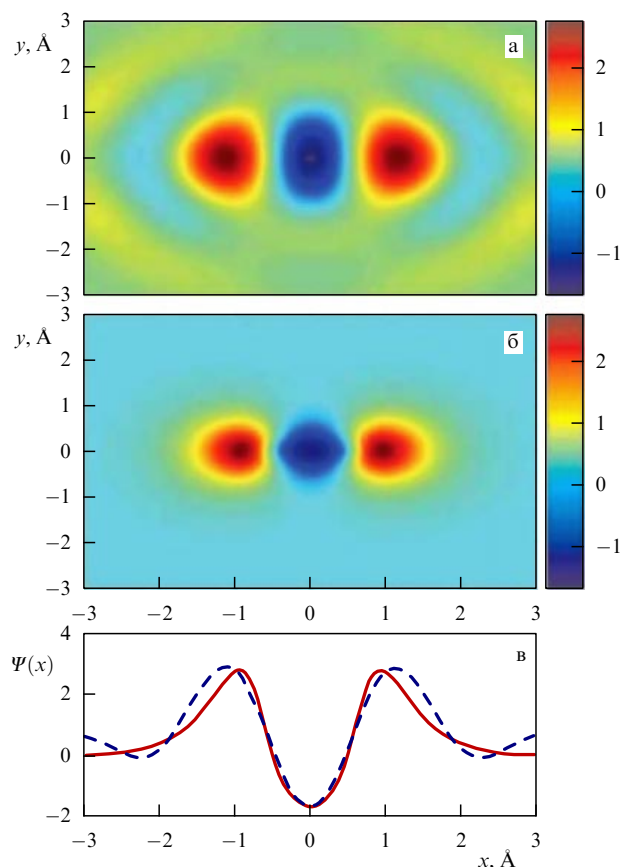


Рис. 12. (В цвете онлайн.) (а) Полученное с помощью компьютерной томографии изображение молекулярной орбитали $2p_{\sigma g}$, (б) расчёт *ab initio* структуры этой же орбитали, (в) форма волновой функции вдоль межъядерной оси (штриховая линия — реконструкция на основании экспериментальных данных, сплошная линия — расчёт *ab initio*) [98].

орбитали и волнового пакета. В силу того что оба пакета происходят из единого источника, имеет место когерентное сложение двух волновых функций (именно данный факт позволяет "работать" с отдельной молекулярной орбиталью). Возникающее при этом асимметричное распределение электронной плотности, меняющееся со временем (по мере движения возвращающегося волнового пакета), можно рассматривать как колеблющийся диполь, который излучает электромагнитные волны. Спектр генерируемого электромагнитного излучения определяется как формой молекулярной орбитали, так и ориентацией молекулы, и ограничивается сверху кинетической энергией налетающего на молекулу волнового пакета.

Зарегистрировав набор спектров ("проекций") для различной ориентации оси молекул по отношению к оси поляризации лазерного излучения (с шагом 5°), возможно реконструировать трёхмерную структуру отдельной молекулярной орбитали (рис. 12).

Естественное развитие работы [98] — наблюдение модификации молекулярных орбиталей в процессе химических реакций. Кроме того, подобная техника может быть использована для реконструкции не только высших занятых молекулярных орбиталей, но и более глубоких орбиталей.

Теоретическое исследование дифракции электронов и рентгеновского излучения, а также моделирование про-

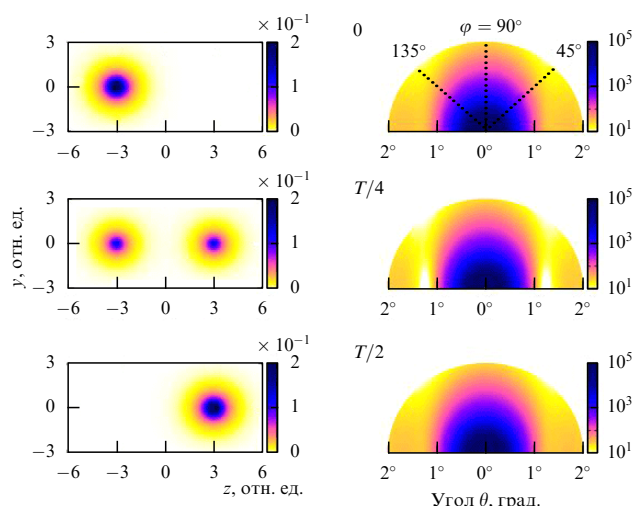


Рис. 13. (В цвете онлайн.) Левый столбец — осцилляции плотности заряда иона трития T_2^+ . Правый столбец — дифференциальные сечения рассеяния электронного пучка с энергией 10 кэВ и длительностью 0,1 фс. Последовательно, сверху вниз, рисунки соответствуют времени задержки 0, $T/4$ и $T/2$ [106].

цессов когерентной динамики электронной подсистемы молекулы впервые были осуществлены в работах [99, 100].

Как было описано в предыдущих разделах, сверхбыстрая дифракция электронов позволяет провести наблюдение переходных структур в химических реакциях и нестационарных явлений в конденсированных средах. Однако *временное разрешение — от фемтосекунд до пикосекунд — является недостаточным для изучения электронного движения в атомах и молекулах*. В последнее время были предложены методы генерации аттосекундных электронных импульсов [96, 101–105], что открывает принципиальную возможность исследования 4D когерентной динамики электронов в молекуле.

Лазерный импульс длительностью в несколько фемтосекунд создаёт суперпозицию электронных состояний, диагностика которых в дальнейшем осуществляется одноэлектронным аттосекундным импульсом с энергией 10 кэВ при различных временах задержки. В работе [106] теоретически исследовалась динамика когерентных суперпозиций электронных состояний атомарного водорода H и молекулярного иона трития T_2^+ . Дифракционные картины отражают зависимость от времени эффективного радиуса электронной плотности заряда. В свою очередь изменения дифракционной картины отражают осциллирующую во времени локализацию или делокализацию электронной плотности заряда, фактически, его "дыхание".

Представленные на рис. 13 результаты демонстрируют электронную динамику молекулы T_2^+ .

Можно надеяться, что исследование процесса 4D динамики электронной плотности в молекуле бензола позволит обнаружить структуры Дьюара (монография [107]) и экспериментально подтвердить основную концепцию теории резонанса, выдвинутую в работах [108, 109] в начале 1930-х годов.

3.3. Лазерно-индуцированная дифракция электронов

Представим себе 3D "молекулярный фильм" фотохимической реакции, в котором изменения положения атомов

в молекуле следуют кадр за кадром. В традиционной схеме исследования молекулярной структуры частицы или волны, распространяющиеся от достаточно удалённого источника, рассеиваются при столкновении с ядрами атомов или их электронной оболочкой и создают дифракционную картину [1, 110, 111]. В новой парадигме, предложенной в работе [112], используется повторное столкновение электрона с ионизированной молекулой-источником, на которой происходит рассеяние этого электрона. Такой подход к молекулярной визуализации был назван лазерно-индуцированной дифракцией электронов (Laser Induced Electron Diffraction, LIED) [112, 113]. Этот принцип, родственной обычной дифракции электронов, использует пространственную когерентность повторно сталкивающегося электрона. Измеряя 3D импульс рассеянного электрона, можно получить информацию, необходимую для реконструкции положений атомов внутри молекулы [114, 115]. Кроме того, когерентность повторно сталкивающегося электрона отличается от когерентности электрона, генерируемого из внешней области, поскольку этот электрон производится от одиночной электронной орбитали и управляется когерентным светом. Это открывает возможности для электронной голографии [114]. Например, одна часть лазерного импульса может производить референтный волновой пакет (при использовании света с круговой поляризацией), а вторая, когерентно связанная часть импульса, может производить волновой пакет, который повторно сталкивается с ионом. Интерференционная картина между этими волновыми пакетами представляет собой голограмму 3D потенциала рассеяния. Таким образом, представляется возможным осуществить оригинальную мечту D. Gabor [116] об электронной голографии: получить кадры голографического кино.

Три основных метода определения молекулярной структуры: рассеяние рентгеновского излучения, нейтронов или электронов — основаны на измерении дифракционной картины молекулы. Идея лазерно-индуцированной дифракции электронов получила дальнейшее развитие в работе [117], где был предложен принципиально новый метод *одновременного* исследования сверхбыстрой динамики ядер и электронов молекулы. Авторы использовали лазерное поле для извлечения электронов из исследуемой молекулы. Затем извлечённый электрон ускорялся. Часть этих электронов сталкивалась с родительским ионом и дифрагировала на нём; весь процесс осуществлялся в пределах доли периода лазерного излучения. Было показано, что распределение импульса извлечённого электрона является "отпечатком пальцев" высшей занятой молекулярной орбитали, в то время как дифракционная картина упруго рассеянных электронов от ядерной подсистемы молекулы позволяет определить их координаты. Таким образом, фотоэлектроны в одном методе дают подробную информацию и об электронных орбиталях, и о положении ядер.

Молекулярная многофотонная ионизация в туннельном пределе (изображена на рис. 14а) похожа на туннелирование в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). В обоих случаях электроны вырываются из внешних областей орбитали в континуум, т.е. в вакуум для многофотонной ионизации молекул в газовой фазе или в зону проводимости острия металлической иглы в СТМ. В СТМ образец зафиксирован, а зондирующая игла

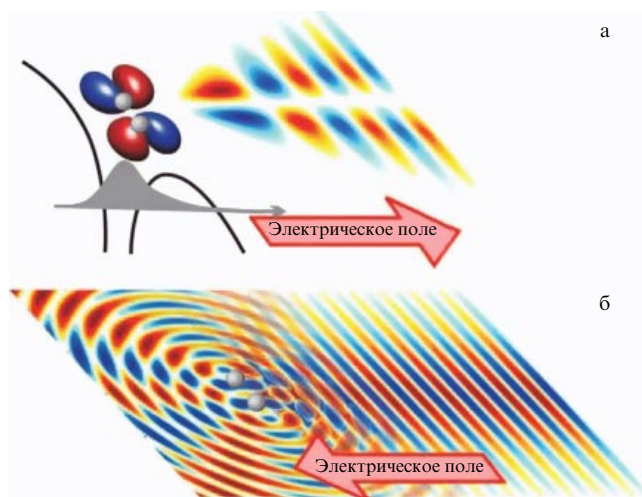


Рис. 14. (а) Туннелирование создаёт отфильтрованную проекцию молекулярных орбиталей. Примерно половина электронного волнового пакета выходит непосредственно к детектору. (б) Оставшаяся часть движется обратно к родительскому иону. Показана центральная часть повторно сталкивающегося волнового пакета, дифрагирующего на молекуле. Внешняя часть волнового пакета (не показана) слабо взаимодействует с потенциалом иона. Относительная амплитуда каждой компоненты зависит от отфильтрованной проекции молекулярных орбиталей и, следовательно, от пространственного выравнивания молекул [117].

перемещается. Вращение молекулы по отношению к направлению поля является аналогом перемещения кончика иглы. Полученная угловая зависимость вероятности ионизации предоставляет информацию о молекулах, аналогичную зависимости туннельного тока от координат детектора в СТМ. Электронный волновой пакет, который выходит в вакуум при туннелировании, сохраняет информацию об орбиталях исследуемой молекулы.

В отличие от статического поля СТМ, электрическое поле в лазерном импульсе колеблется и заставляет долю туннелировавшего волнового пакета электрона возвратиться обратно к родительскому иону, где волновой пакет может дифрагировать (рис. 14б). В случае LIED исследуемая молекула является одновременно фотокатодом, в то время как лазерное поле обеспечивает ускоряющее напряжение для электронов. Этот метод позволяет получать чрезвычайно высокие плотности тока и аттосекундные длительности импульсов электронов.

В работе [117] сообщается о результатах, полученных как методом молекулярной туннельной спектроскопии (MTS), так и LIED. Методом MTS измерялись 3D распределения импульсов электронов, генерируемых пространственно-ориентированными молекулами O_2 и N_2 . При сравнении результатов эксперимента и теории было показано, что в двух направлениях, перпендикулярных направлению поля, импульсное распределение генерируемых электронов определяется высшей занятой молекулярной орбиталью и наблюдается через фильтр подавленного действием лазерного поля связывающего потенциала [118, 119], через который электрон туннелирует. При изменении длины волны повторно сталкивающегося электрона с родительским ионом дифракционная картина меняется. Таким образом, набор измерений одновременно определяет как орбитальные волновые функции молекулы, так и положение ядер атомов.

Лазерно-индуцированное туннелирование и дифракция используют различные части волнового пакета электрона, полученного при ионизации исследуемой молекулы. Волновой пакет, который возник при убывании поля, возвращается к родительскому иону, где он может упруго рассеяться (дифрагировать), неупруго рассеяться или рекомбинировать (взаимодействовать) с орбиталью, из которой он был извлечён. Эти три процесса рассеяния открывают различные перспективы исследования молекулы.

Лежащий в основе метода процесс туннелирования даёт возможность зондирования электронной структуры нейтральной молекулы. Рекомбинационное излучение, известное как излучение высоких гармоник, позволяет получить информацию о структуре орбиталей нейтральной молекулы. Тем не менее, вследствие того что генерация высоких гармоник начинается туннелированием и заканчивается интерференцией, эти процессы необходимо разделить, прежде чем метод будет обобщён для изучения сложных орбиталей.

Упругое и неупругое рассеяние происходит на молекулярном ионе — источнике электрона. Действие ультракороткого лазерного импульса на молекулу может привести к многократной ионизации, а затем — к кулоновскому расталкиванию малых молекул, как было предсказано в теории Келдыша (см. обзорную статью [119]). Сведения о молекулярной структуре могут быть получены из векторов импульсов коррелированных ионных фрагментов. Упругое рассеяние также чувствительно к структуре потенциала молекулярного иона. Здесь молекулярная структура закодирована в дифрагирующем электронном волновом пакете, что делает этот метод визуализации применимым к более сложным молекулам.

Дифракция электронов наблюдается при длине волны де Бройля электрона порядка размеров молекулы. Малые двухатомные молекулы имеют межъядерные расстояния $\sim 1-2 \text{ \AA}$ ($\sim 2-4 \text{ а.е.}$). Для достижения этой длины волны электрон должен обладать кинетической энергией $\sim 150 \text{ эВ}$. Электроны, которые ускоряются в поле лазерного излучения и повторно сталкиваются с исходной молекулой, легко достигают этого уровня кинетических энергий. С помощью системы COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) был зарегистрирован импульс электронов, связанных с туннельной ионизацией пространственно-ориентированных молекул O_2 и N_2 . COLTRIMS позволяет измерять 3D векторы импульса одиночных электронов и ионов при использовании техники совпадений. Эта возможность совпадения используется для измерения структуры O_2 и N_2 одновременно в одинаковых условиях, в смеси газов, что также позволяет устранить любые вклады в электронные спектры от неупругого рассеяния, возникающего в результате фрагментации или многократной ионизации молекул. Измерение совпадений позволяет изучать также слабые каналы фрагментации, которые предоставляют информацию о качестве пространственной ориентации исследуемых молекул.

4. Сверхбыстрая электронная кристаллография

Методом UEC (Ultrafast Electron Crystallography) можно исследовать переходные неравновесные структуры, что

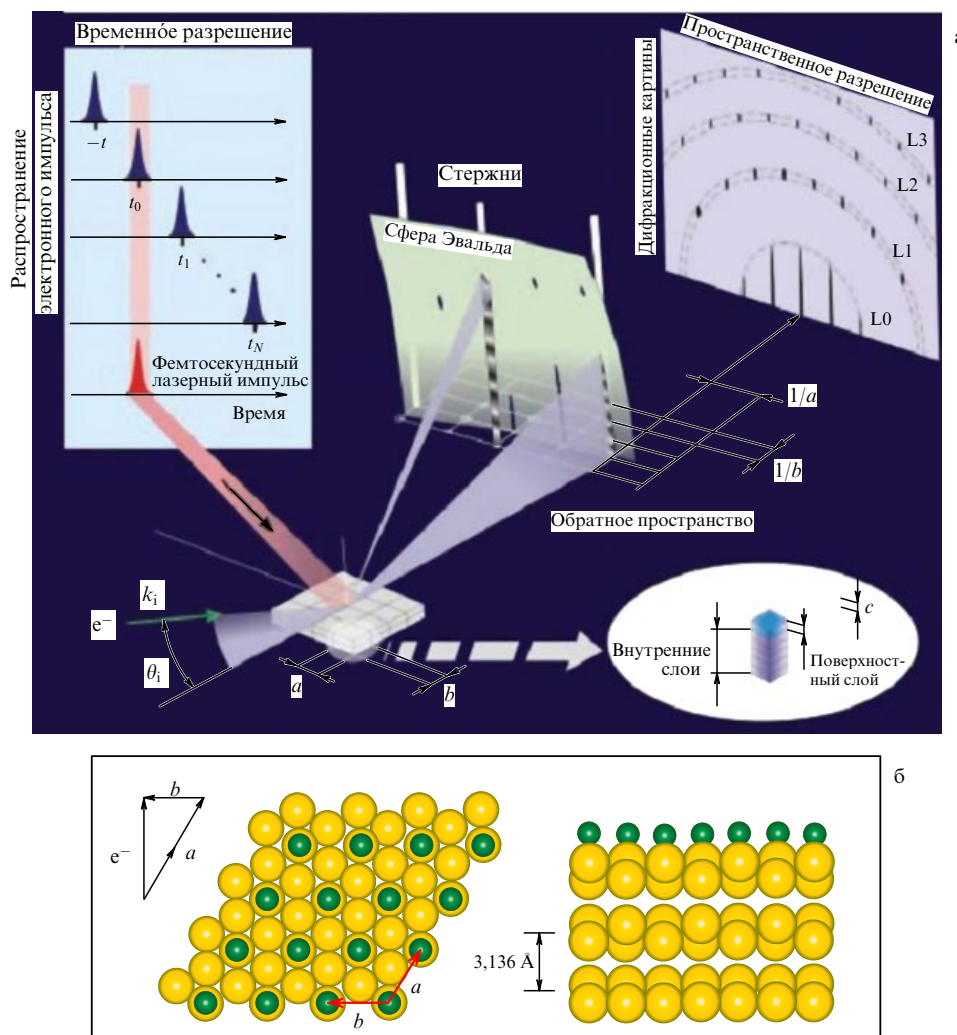


Рис. 15. (а) Иллюстрация схемы метода сверхбыстрой электронной кристаллографии (UEC). Электронный пучок направлен к поверхности кристалла Si(111) под углом $\theta_i < 5^\circ$. Показаны сферы Эвальда и зоны Лауэ (L0, L1, ..., см. текст). (б) Структура и расстояние между бислойми (3,136 Å). На поверхностном слое показаны адсорбированные атомы или молекулы [123].

даёт важную информацию для понимания процессов фазовых переходов и когерентной динамики ядер в твёрдом состоянии, на поверхности, в макромолекулярных системах. В последние годы интенсивно развивается применение этого метода для исследования динамики нанобъектов, находящихся в поле лазерного излучения [8, 29, 120, 121].

Применение дифракции электронов с временным разрешением к исследованию конденсированного состояния позволяет получить информацию о поведении вещества в 4D пространственно-временном континууме. Используя возможность объединения высокого пространственного разрешения (до сотых или тысячных долей ангстрема) и высокого временного разрешения (фемтосекундная область), можно изучать процессы изменения структуры и перераспределения энергии в режиме реального времени.

Установка для реализации метода UEC включает три камеры сверхвысокого вакуума с источником, позволяющим исследовать дифракцию низкоэнергетических электронов (LEED — Low-Energy Electron Diffraction), и оже-спектрометр, а также дозатор газа. Установка снабжена гониометром с угловым разрешением

0,005° и системой охлаждения до 110 К. Точность определения межъядерных расстояний составляет $\sim 0,01$ Å, максимальное разрешаемое расстояние ~ 50 Å. Длительность лазерного импульса 120 фс, глубина проникновения лазерного излучения составляет 4 нм на длине волны 266 нм и 7 мкм на длине волны 800 нм.

Методом UEC можно изучать когерентную динамику структуры при фотоиндуцированных фазовых переходах в наночастицах и макромолекулах, на поверхности твёрдых тел, в тонких плёнках и межфазных областях. Он позволяет исследовать динамические процессы на уровне составляющих систему элементов [120, 122, 123].

Общая схема метода UEC представлена на рис. 15а. На кристалл, содержащий адсорбированные атомы или молекулы, под углом $\theta_i < 5^\circ$ падает пучок электронов с энергией ~ 30 кэВ (длина волны $\sim 0,07$ Å), обозначенный как волновой вектор k_i . Возникающая дифракционная картина содержит информацию о структуре поверхности, определяемой подложкой и адсорбированными частицами. В работе [123] управление температурой подложки осуществлялось с помощью импульсов ИК-излучения лазера (обычно длительностью 120 фс и с длиной

волны 800 нм); использовалось также излучение УФ-диапазона, 266 нм. Точка отсчёта времени, когда возбуждающий и диагностирующий импульсы приходят на поверхность кристалла одновременно, определялась как нулевое время $t_0 = 0$ (см. вставку на рис. 15а).

В установке поддерживается вакуум 10^{-10} торр. Наблюдаемые дифракционные картины, зависящие от времени задержки между возбуждающим и диагностирующим импульсами, $\Delta I(\theta_i, s, t_{\text{ref}}, t)$, являются разностными кривыми, относящимися к изменениям структуры переносного состояния:

$$\Delta I(\theta_i, s, t_{\text{ref}}, t) = I(\theta_i, s, t_{\text{ref}}) - I(\theta_i, s, t),$$

поскольку время отсчёта t_{ref} может быть выбрано как до, так и после прихода возбуждающего импульса. Дифракционная картина в такой геометрии эксперимента отображает структуру в обратном пространстве (преобразование Фурье). Для 2D монослоя атомов в обратном пространстве наблюдаются дифракционные "стержни", разделённые расстояниями $1/a$ и $1/b$ (см. рис. 15) в пространстве обратной решётки. Стержни соответствуют конструктивной когерентной интерференции волн. Поскольку монослой внедрён в кристаллическую подложку, стержни на дифракционной картине претерпевают изменения, вызванные модуляцией межплоскостных расстояний (см. рис. 15). Для электронов сферы Эвальда, определяемые вектором \mathbf{k}_i , имеют большой радиус, и дифракционная картина, зависящая от величины θ_i , содержит как полосы при малых углах рассеяния, так и брэгговские пятна при больших углах в зонах Лауэ. По этим рефлексам можно получить информацию о статической структуре поверхности и решётки при рассеянии высокоэнергетических электронов. При наличии достаточно высокого временного разрешения оказывается возможным использование дополнительного измерения по следующим причинам. Во-первых, возможно диагностировать структурные изменения поверхностного слоя (и его реструктурирование) непосредственно в режиме реального времени. Во-вторых, имеется существенное разделение временной шкалы для процессов, происходящих в поверхностном слое и в перпендикулярном этому слою направлении. Таким образом, становится возможным выделение и диагностика начальных неравновесных структур, а не тех структур, которые возникают в процессе распространения воздействия возбуждающего импульса.

4.1. Поверхности и кристаллы

Пример исследования, отражающего возможности метода УЕС, описан в работе [124]. Была исследована структурная динамика поверхности кристаллического GaAs после увеличения температуры кристалла. По изменению брэгговской дифракции (сдвиг, ширина линий и интенсивность) было показано, что "сжатие" и "расширение" происходят на величину от $-0,01$ до $+0,02$ Å и что "переходная температура" (точное определение в работе [124] не приводится) достигает максимального значения (1565 К) за 7 пс (рис. 16). Наступление изменения структуры отстаёт от повышения температуры, что показывает эволюция неравновесных структур.

В работе [120] эти результаты были сопоставлены с результатами нетермического фемтосекундного оптического зондирования [125]. Поверхность GaAs была функ-

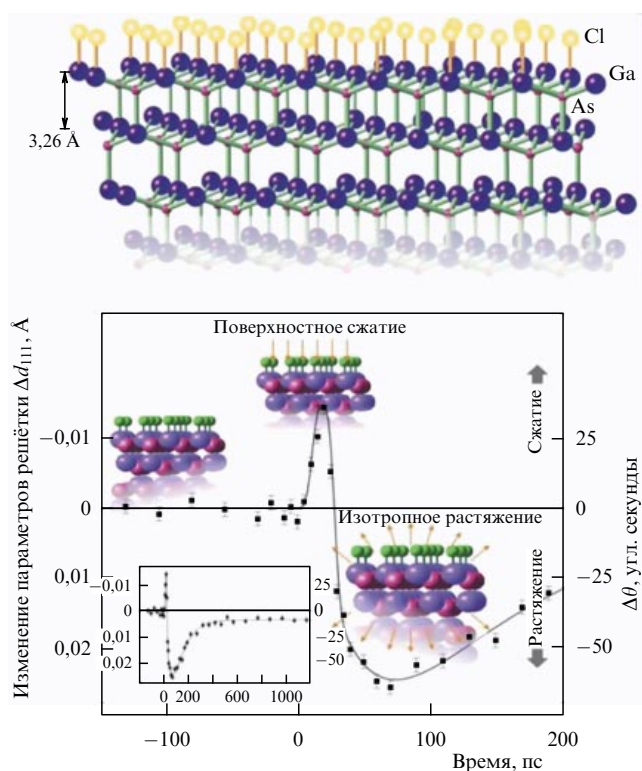


Рис. 16. (В цвете онлайн.) Изучение поверхности кристалла GaAs, покрытой атомами хлора. Показаны только изменения относительно равновесных положений постоянных решётки (см. текст). Из работы [120].

ционализирована монослоем химически связанных атомов хлора. На ультракоротких интервалах времени наблюдалось сжатие с последующим расширением, вызванным увеличением температуры фононов. На более длительных интервалах времени наблюдалась перестройка структуры и эволюция к равновесному состоянию. Наблюдаемую структурную динамику можно разделить на три режима: изменения, которые включают электронное перераспределение без движения ядер (от фемтосекунд до нескольких пикосекунд); когерентное неравновесное расширение решётки (увеличение времени от 7 пс); перестройка структуры и диффузия тепла (от 50 пс до наносекунд).

Аналогичные исследования были выполнены для кристаллов кремния в присутствии и в отсутствие адсорбатов [120, 123]. Выбор структуры основного состояния в качестве системы отсчёта показывает изменения в структуре, вызываемые начальным импульсом, относительно основного состояния образца при "отрицательном" времени задержки до наблюдаемых изменений при положительном времени. Изменение структуры проявлялось по сдвигу времени на кривой качания синфазного брэгговского пика, тогда как увеличение амплитуды колебаний сказывалось на уширении пиков. Как и в случае GaAs, наблюдалось движение поверхностных и объёмных атомов [123]. Вслед за фемтосекундным увеличением электронной температуры имело место увеличение заселённости оптических фононов, которое после пикосекундной задержки вызывает акустические волны (расширение и сжатие решётки), и, наконец, нагрев решётки. С использованием УЕС появилась возможность наблюдать сверхбыструю поверхностную и объём-

ную динамику и следить за перестройкой структуры и диффузией на более длительных интервалах времени.

К настоящему времени показана возможность использования метода УЕС для исследования структурных изменений поверхности, а также влияния адсорбированных молекул и перехода из кристаллической фазы в жидкую [8, 29, 120, 121]. Проведены исследования поверхности кремния с различными адсорбированными молекулами: водород, хлор и трифторйодметан, CF_3I . При действии лазерного излучения происходит когерентная реструктуризация поверхностных слоёв с субангстремным смещением атомов после сверхбыстрого импульса лазерного излучения, нагревающего поверхность. Наблюдается неравновесная динамика изменения поверхностной структуры (с шагом 2 пс при общем времени до 10 пс) по изменению линий интерференции, брэгговских пятен и дифракционных колец.

При переходе от водорода к хлору амплитуда колебаний уменьшается до 0,1 Å. Временной отклик для системы с молекулами хлора подобен таковому для системы с атомами водорода, однако характеризуется более медленной динамикой. В связи с этим необходимо принять во внимание существенное увеличение массы и электроотрицательности хлора по сравнению с водородом. Захват электронов поверхностью приводит к изменению потенциала и соответственно к увеличению амплитуды движений ядер адсорбированной молекулы. Адсорбция молекул трифторйодметана, имеющих меньшую эффективную электроотрицательность, вызывает уменьшение энергии адсорбции и уменьшение времени динамического отклика системы на внешнее возбуждение [8, 29, 120, 121].

Полученные первые результаты демонстрируют реалистичность прямого наблюдения структурной динамики адсорбированных слоёв и открывают новые возможности анализа состояния вещества на поверхности в 4D пространственно-временном континууме.

4.2. Молекулярные ансамбли

Для изучения структур мембранного типа проводилось исследование бислоя жирных кислот, осаждённых на гидрофобной поверхности подложки по известной технологии Ленгмюра–Блоджетт, позволяющей контролировать осаждение упорядоченных молекулярных плёнок, — слой за слоем. Такая технология используется для создания модельных биологических мембран.

В работе [126] методом УЕС определена структура и установлена ориентация алифатических цепей одного бислоя (две цепи $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$) арахидоновой (эйкозановой) кислоты. На основе этих исследований установлены размеры молекулярной подъёмной ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) и определена картина структурной динамики бислоя на подложке и движения его атомов, описана самоорганизация слоёв [127].

Все дифракционные картины состоят из пятен (и/или полос), показывающих высокое качество двумерной кристаллической структуры бислоя арахидоновой кислоты и базовой поверхности функционализированного водородом Si(111). Дифракционные картины при "отрицательном времени" задержки и малом угле падения электронов при параллельном и перпендикулярном направлениях падения дают угол наклона цепей, близкий к нулю, и параметры подъёмной бислоя: $a_0 = 4,7$ Å, $b_0 = 8,0$ Å, $c_0 = 2,54$ Å. Симметрия бислоя соответствует

ромбической упаковке R(001) с плоскостью (001), параллельной поверхности Si(111). Эти экспериментальные значения для параметров решётки отличаются от теоретических значений $a_0 = 4,96$ Å, $b_0 = 7,4$ Å [128]. Такое различие объясняется тем, что теоретические значения рассчитывались для бесконечно больших алифатических цепей и в расчётах не принималась во внимание концевая карбоксильная группа жирных кислот. Более того, бислой состоит только из двух монослоёв, так что подложка и условия его нанесения (например, давление или pH) играют важную роль в расположении на границе раздела. Расстояние c_0 между (CH_2) -плоскостями хорошо согласуется с теоретическим значением 2,54 Å. Исследована селективная структурная динамика бислоя. Уже через ~ 1 пс после импульса нагрева наблюдалось ослабление пятен Брэгга. Изменения пятен Брэгга становились более заметными со временем (10–100 пс). Удивительно, что как электронные, так и тепловые импульсы из-за ультракороткой длительности не разрушали бислой, что было доказано многократными экспериментами.

Наблюдаемое поведение дифракционной картины отражает начальное расширение ($\Delta c_0 = 0,1$ Å) подъёмной в бислой после импульсного нагрева подложки с последующим ограничением за счёт диссипации тепла. Расширение происходит с константой времени ~ 25 пс, тогда как последующее сжатие происходит с константой времени ~ 55 пс, причём более длительное по времени сжатие на наносекундных интервалах является реструктурирующим. В плоскости, перпендикулярной молекулярным цепям, не наблюдалось никаких значительных изменений. Следует отметить, что морфология и параметры решётки поверхностного слоя зависят от матрицы и модификации поверхности (см., например, работу [129]).

4.3. Электронная нанокристаллография с временным разрешением

Методы UED, UEC, UEM и DTEM (Dynamical Transmission Electron Microscopy [34]) позволяют непосредственно наблюдать структурные изменения, происходящие в исследуемом объекте в режиме реального времени, и используются в настоящее время для количественных динамических исследований явлений в наноразмерных объектах во временных интервалах от пико- до фемтосекунд (см. обзорные статьи [29, 130]). В последние годы было достигнуто существенное уменьшение пути электронного сгустка и значительное увеличение ускоряющего напряжения [29, 130, 131], что позволило получить электронные импульсы фемтосекундной длительности. Для увеличения яркости электронного импульса предложена методика радиочастотной группировки электронов [132]. Использована техника полевой эмиссии электронов для увеличения пространственной когерентности [133, 134], а также пондеромоторное ускорение волнового фронта для уменьшения несоответствия скоростей световых и электронных импульсов и сжатия электронного сгустка [102]. Эти достижения позволяют существенно расширить арсенал исследований когерентной структурной динамики наноматериалов с фемтосекундным временным разрешением.

Одной из важных стадий исследований наночастиц методом UENC (Ultrafast Electron NanoCrystallography) является подготовка поверхности матрицы, на которую

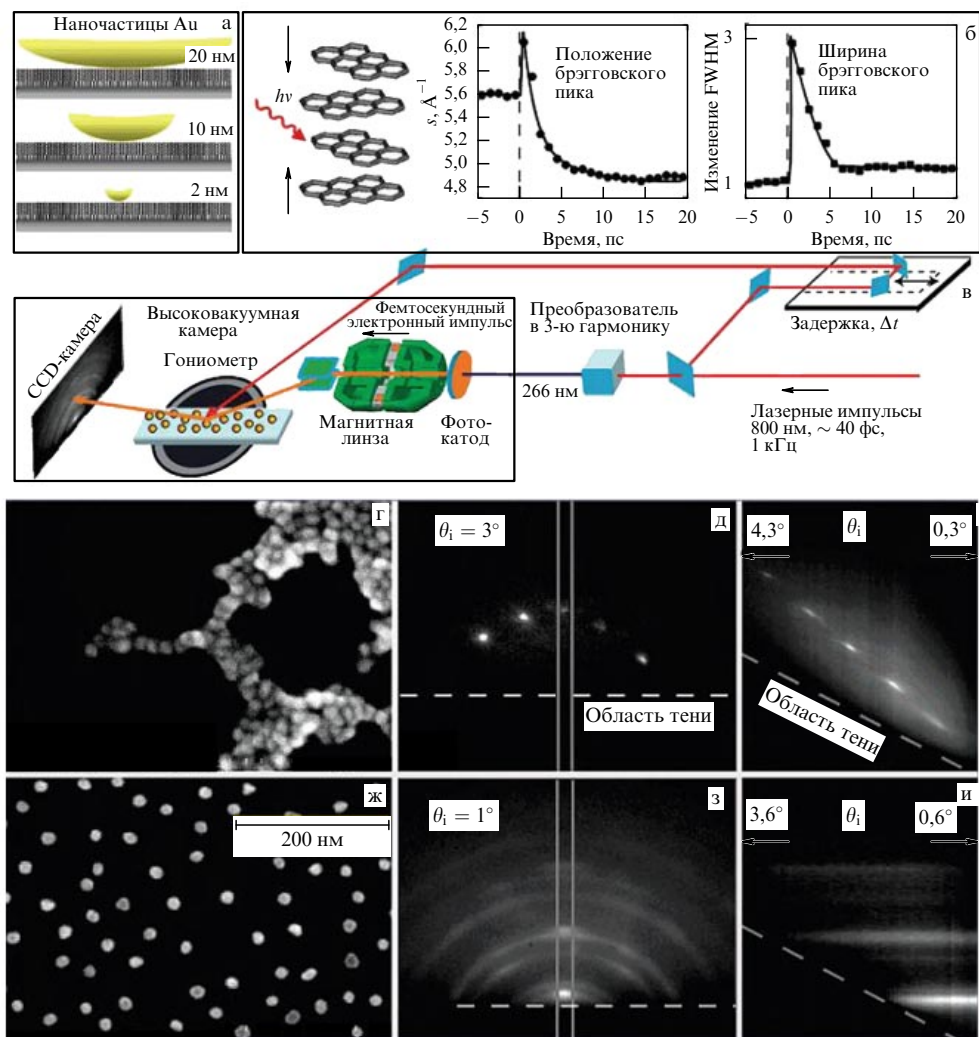


Рис. 17. (а) Наночастицы Au (Au-NPs) диспергированы по самоорганизующимся молекулярным поверхностям раздела. (б) Определение дифракционного сигнала как результата фотомеханического отклика мультислоёв графита. (в) Схема метода UENC. (г) Изображение в сканирующем электронном микроскопе (SEM) Au-NPs размером 20 нм, рассеянных на поверхности подложки без буферирования. (д) Дифракционная картина от Au-NPs размером 20 нм, показывающая места брэгговских сигналов от кремниевой подложки. (е) Кривые качания, соответствующие дифракционной картине от Au-NPs размером 20 нм (рис. д) с различной величиной угла падения θ_i . (ж) SEM-изображение Au-NPs размером 20 нм с надлежащей буферизацией. (з) Дифракционная картина, соответствующая рис. ж, показывающая дифракционные кольца Дебая – Шерера и пятна от брэгговского буферного слоя (Si, N, C и стека слоёв в самоорганизующемся аминсилане (интервал 2,2 Å, угол наклона 31°). (и) Кривая качания (рис. з). (Рисунок из статьи [136].)

наносятся изучаемые наночастицы. Эта стадия подробно описана в обзорной статье [135]. Эффективность метода UENC показана в ряде работ при исследовании перехода графита в алмаз [136], фотоиндуцированного гомогенного структурного перехода нанокристаллов золота [137], межфазной динамики заряда [138], а также в области молекулярной электроники [139]. Таким образом, высокая чувствительность и разрешающая способность метода UENC позволяют исследовать такие процессы, как поверхностное плавление наночастиц, неравновесная структурная динамика фазовых превращений и отклик адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности.

В работе [137] проведены исследования методом UENC процессов обратимого плавления поверхности и перекристаллизации наночастиц Au (размеры которых распределены от 2 до 20 нм) в субпикосекундном диапазоне при пространственном разрешении до единиц пикометра (рис. 17). В сверхбыстрых фотоиндуцирован-

ных процессах плавления наночастиц, которые происходили в неравновесных условиях, определены фазы начальной деформации решётки, неравновесного электрон-фононного взаимодействия и образования коллективных связей и нарушений координации атомов, превращающих нанокристаллиты в наножидкости при плавлении. Структурные возбуждения в период предплавления и когерентного преобразования от кристалла к жидкости в условиях сосуществования фаз при фотоплавлении отличаются от процесса рекристаллизации, где сосуществуют "горячие формы" решётки и жидкой фазы как следствие термических контактов. Важно, что степень структурных изменений и термодинамика плавления оказываются зависящими от размера наночастиц [136].

Показаны возможности применения метода для изучения не только структурных изменений, но также и перераспределения заряда и энергии на межфазных границах (см. обзорную статью [135]). Метод UENC в настоящее время позволяет работать при столь низких

поверхностных плотностях, как ~ 6 частиц на мкм^2 , фактически демонстрируя возможность исследования изолированной наночастицы. При достижении субмикрометровых размеров диагностирующего электронного ступка следует ожидать появления принципиально новых результатов исследования 4D динамики наноструктур при сочетании дифракционных и спектральных методов со сверхвысоким временным разрешением [103].

5. Дифракция релятивистских электронных пучков субпикосекундной и фемтосекундной длительности

Методами сверхбыстрой электронной дифракции, кристаллографии и микроскопии проведён ряд структурно-динамических исследований свободных молекул и конденсированного состояния вещества. Эти исследования включают изучение когерентной динамики ядер — от простых молекул и атомных кристаллов до сложных биологических объектов (см. обзорные статьи [16, 26, 29, 31, 32, 34, 120, 135], а также монографии [8, 33]):

- перехода энергии электронно-возбуждённых атомов в колебательную энергию продуктов фотодиссоциации;
- промежуточных стадий реакций фотопревращения молекул, динамики конформеров на сложных поверхностях потенциальной энергии;
- динамики молекул воды на поверхности протеинов;
- межфазного поведения молекул воды;
- динамики бислоев липидов, молекулярных ансамблей;
- конформационных переходов в молекулах белков, ДНК, РНК;
- фазовых переходов, включая предплавление и плавление нанокристаллов;
- динамики образования кристаллов;
- динамики кристаллической решётки;
- лазерно-индуцированных колебаний в наномеханических системах.

Основная цель всех этих исследований состоит в раскрытии взаимосвязи основных элементов триады "структура — динамика — функция", что должно привести к новому уровню понимания и управления рядом физико-химических, химических и биохимических процессов. Для достижения этой цели требуется изучение не только структурной динамики исходных веществ и промежуточных (переходных) состояний, но и всей цепи переходов — "молекулярное кино" [29, 31, 33]. Однако в большинстве выполненных исследований это пока не реализовано по следующим причинам.

1. *Недостаточно высокое временное разрешение.* Для изучения когерентной ядерной динамики молекулярных систем требуется разрешение не хуже 10–100 фс. Это было показано в ряде работ начиная с 1994 г. [15, 16, 140]. В то же время все выполненные к настоящему времени работы, в которых проведены попытки исследования структурной динамики различных систем, имеют разрешение не лучше нескольких пикосекунд. В ряде работ эта величина, по-видимому, существенно больше, чем сообщается, что связано прежде всего со значительными трудностями в измерении начального времени t_0 (см. раздел 2.3), в контроле длительности ультракоротких электронных импульсов и синхронизации возбуждающего лазерного и электронного импульсов, в обеспече-

нии стабильности эксперимента при больших временах накопления дифракционного сигнала. При этом для возбуждения объекта и получения ультракоротких (фемтосекундных) электронных импульсов изначально могут быть использованы ультракороткие лазерные импульсы (10–50 фс). Однако такие факторы, как большое различие групповой скорости света и электронов при обычно используемом ускоряющем напряжении 30–100 кВ, расплывание электронного ступка при его движении к объекту, делокализация молекул мишени в случае TRED в газовой фазе и большой путь прохождения электронов в образце (геометрия скользящего отражения) в UEC и UENC приводят к значительному увеличению разрешающего времени. Вследствие этого наблюдаемые дифракционные картины реально позволяют определить структурно-динамические параметры исследуемых систем, усреднённые за столь большие промежутки времени, что детали процесса просто исчезают. Аналогичная ситуация наблюдается и в методе дифракции рентгеновского излучения с временным разрешением (см. обзорные статьи [141–144]).

2. *Использование неадекватной теории рассеяния электронов при расшифровке дифракционных данных.* В процессе возбуждения исследуемого объекта ультракороткими импульсами лазерного излучения большой плотности мощности происходит генерация неравновесного распределения по электронно-колебательным и вращательным степеням свободы изучаемого объекта. Неравновесность может сохраняться длительное время, вплоть до наносекунд, и отчётливо проявляться в дифракционных данных, что надёжно показано в ряде работ (см., например, [15, 16, 140]). Это обстоятельство требует принципиального изменения теории и методики расшифровки экспериментальных данных. Применение традиционной теории, восходящей к классической работе Дебая [145] и упрощённой впоследствии до стандартных уравнений метода дифракции электронов, повсеместно используемой в настоящее время (см., например, монографию [111]), является достаточно адекватным для равновесных ансамблей. Однако в случае структурно-динамических исследований неравновесных систем применение стандартных уравнений при расшифровке экспериментальных данных даёт заведомо ошибочные результаты [15, 16, 20, 33, 67–69]. Тем не менее практически все известные исследования с помощью методов UED, UEC и DTEM используют варианты структурного анализа, основанного на уравнении Дебая, и его упрощения, выполненного в последующих работах [111]. Кроме того, высоковольтные колебательные состояния, вплоть до границы диссоциации, характеризуются движением ядер молекулы с большой амплитудой, что также не учитывается последовательно в рамках используемой теории. Поэтому данные проведённых к настоящему времени исследований структурной динамики свободных молекул требуют существенного пересмотра.

За прошедшие 30 лет после публикации пионерских работ [2–5] достигнут большой прогресс в технике формирования коротких электронных импульсов и измерения их параметров. За последнее десятилетие произошло также интенсивное развитие техники регистрации электронной дифракционной картины [26, 33, 84, 135, 146]. Эти успехи открывают новые возможности в исследовании структурной динамики — создании экспериментальной техники и методологии съёмки сверхско-

ростного "молекулярного кино" с фемтосекундным временным разрешением, позволяющего с использованием адекватной методологии обработки последовательности зависящих от времени дифракционных картин отобразить когерентную динамику ядер в режиме реального времени.

5.1. Экспериментальная техника

Сейчас можно выделить три основных направления в развитии экспериментальной техники метода сверхбыстрой дифракции для достижения фемто- и аттосекундного временного разрешения:

1) дифракция сгустков релятивистских электронов при ускоряющем напряжении ~ 5 МэВ, содержащих 10^6 – 10^8 электронов, при длительности импульса < 100 фс, что достигается техникой радиочастотного сжатия электронного пучка; большое число электронов в сгустке позволяет получить дифракционную картину от единичного импульса [34, 38, 81];

2) дифракция единичных электронов с энергией 30–200 кэВ при большой частоте повторения импульсов, порядка 1 кГц, и длительном времени накопления дифракционного сигнала [8];

3) временная линза и неортогональное пересечение волнового фронта возбуждающего оптического и зондирующего электронного импульсов; дифракция нерелятивистских ультракоротких электронных импульсов низкой интенсивности с высокой частотой повторения и наклонной геометрией пересечения волнового фронта электронных и лазерных импульсов, позволяющей обеспечить точность синхронизации импульсов < 1 фс, несмотря на большое несоответствие групповых скоростей света и электронов: 0,3–0,7с при ускоряющем напряжении 30–200 кэВ [101–104].

5.2. Дифракция релятивистских электронных сгустков

Формированию ультракоротких электронных импульсов в электронных пучках мешает явление кулоновского расталкивания, приводящее к распаду электронных сгустков. Однако с приближением энергии электронов к релятивистской эффекты кулоновского расталкивания в электронных сгустках ослабевают. В релятивистском пучке частиц существует также магнитная сила взаимодействия параллельно движущихся частиц с зарядом одного знака, существенно компенсирующая кулоновское расталкивание. Ослабление происходит в γ^2 раз (γ — релятивистский фактор, равный отношению энергии частиц к их энергии покоя). Благодаря магнитному притяжению одноимённых зарядов, движущихся в одном направлении, их разлёт в направлении, перпендикулярном к направлению движения, уменьшается по сравнению с неподвижными зарядами в γ^2 раз. Поэтому в релятивистском электронном пучке на электрон, движущийся по краю пучка, действует сила eE/γ^2 , где E — напряжённость поля бесконечного цилиндрического пучка электронов. Силу кулоновского расталкивания при достаточно высоких значениях γ можно компенсировать и внешними полями.

В работе [81] предложен новый подход к реализации сверхскоростного метода TRED. Использовался электронный пучок, генерируемый на линейном ускорителе LINAC (Стэнфордский университет, США), первоначальная энергия которого может достигать 50 МэВ. Электронный пучок, генерируемый при лазерной фото-

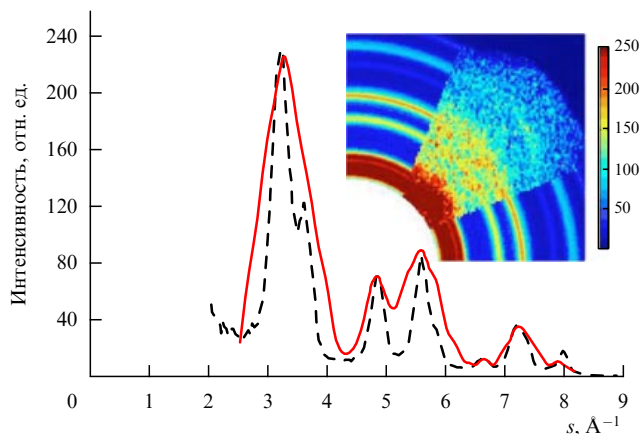


Рис. 18. Дифракционная картина от алюминиевой фольги толщиной 160 нм, полученная при рассеянии единственного электронного импульса длительностью 500 фс с энергией 5,4 МэВ (сплошная линия) и рассчитанная кривая (штриховая линия). На вставке дано двумерное изображение соответствующих экспериментальных и рассчитанных интенсивностей дифракции [10].

эмиссии с медного катода установки LINAC, подвергается радиочастотному сжатию, что в принципе позволяет получать электронные импульсы длительностью ~ 100 фс. Использование ускоряющего напряжения 5 МэВ позволяет достичь релятивистских скоростей электронов и сократить время доставки электронного сгустка до мишени, что существенно уменьшает распыление электронного пучка при его транспорте к точке рассеяния.

Основой концепции является радиочастотное сжатие электронных импульсов, используемое в лазерах на свободных электронах. Физика этих источников электронов хорошо изучена и сочетает в себе следующие преимущества:

1) энергии электронов 5–6 МэВ легко достижимы. Могут быть генерированы интенсивные, хорошо коллимированные пучки электронов [34];

2) напряжённость электрического поля в электронной пушке может превышать 100 МВ м^{-1} . Таким образом, электроны достигают релятивистских скоростей на пути в несколько миллиметров. Поскольку электроны имеют релятивистские скорости, кулоновское отталкивание в продольном направлении перестаёт играть важную роль в уширении импульса, так как импульс, необходимый для изменения скорости релятивистских электронов, значительно выше, чем для нерелятивистских электронов. Кроме того, релятивистские пучки имеют относительно узкое распределение скоростей, что приводит к минимальному уширению импульса при его движении от катода до мишени. При радиочастотном сжатии длительность электронного импульса может быть меньше длительности лазерного импульса [147]. В работе [10] была получена дифракционная картина от тонкой алюминиевой фольги (160 нм) при действии единственного электронного импульса длительностью ~ 500 фс (рис. 18).

Таким образом, в работе [10] впервые была показана возможность получения электронной дифракционной картины от единственного ультракороткого импульса с энергией 5,4 МэВ. Использование релятивистских электронов значительно уменьшает пространственно-зарядовые ограничения по сравнению с пучками меньшей энергии. Электронный импульс длительностью 500 фс

Таблица. Сравнительные характеристики традиционного и релятивистского методов TRED

Параметр	Традиционный метод TRED	Релятивистский метод TRED
Энергия, кэВ	20–300	$(3–5) \times 10^3$
Ускоряющий градиент у катода, МВ м ⁻¹	2–5	80–100
Число частиц в электронном сгустке	$10^4–10^5$	$10^7–10^8$
Длительность импульса, фс	$\sim 10^3$	$< 10^2$
Типичный угол Брэгга ($d = 2 \text{ \AA}$), мрад	10	0,5
Средняя длина свободного пути в Al, нм	20	200

содержит достаточное число электронов для получения дифракционной картины под действием единственного импульса, несмотря на существенное уменьшение сечения рассеяния релятивистских электронов.

Аналогичная схема эксперимента по дифракции релятивистских электронов используется в лаборатории UCLA (University of California, Los Angeles, США) [148, 149]. В таблице приведены некоторые характеристики установки, позволяющей получать электронные импульсы длительностью < 100 фс [150].

Разработана также методика измерения длительности ультракоротких импульсов релятивистских электронов [150], и показана зависимость длительности лазерной эмиссии от заряда электронного сгустка при различных величинах площади фотовозбуждаемой области катода. Релятивистские электроны имеют скорость, близкую к скорости света, что позволяет существенно уменьшить различие групповых скоростей и таким образом улучшить разрешающее время экспериментальной установки.

5.3. Исследование тонких плёнок и одиночных кристаллов

Использование установки для релятивистского варианта TRED [149] позволило получить дифракционные кар-

тины за время единственного импульса электронного пучка длительностью 100 фс, содержащего 10^8 электронов, от титановой и алюминиевой фольги толщиной 200 нм каждая (рис. 19).

В работе [81] выполнено моделирование интенсивностей дифракции электронов при ускоряющем напряжении 5 МэВ. Изучена возможность получения дифракционной картины от тонкой алюминиевой фольги (150 нм) при однократном воздействии фемтосекундного электронного импульса, содержащего 10^7 электронов. Такие импульсы можно получить с использованием радиочастотного сжатия на линейном ускорителе электронов. Прежде всего была изучена вероятность рассеяния релятивистских электронов на алюминиевой фольге толщиной 150 нм. Показано, что основной вклад вносят однократно рассеянные электроны. Однако вклад двукратного рассеяния также является существенным и составляет $\sim 30\%$ от однократного рассеяния. Заметное рассогласование экспериментальных и теоретических кривых (см. рис. 18, 19), возможно, связано с эффектами многократного рассеяния электронов [81].

Первый экспериментальный результат исследования структурной динамики лазерного плавления одиночных кристаллов Au с использованием релятивистского пучка электронов длительностью ~ 100 фс опубликован в работе [149]. Сообщается об изучении динамики лазерного плавления одиночных кристаллов золота. Для возбуждения образца использовался Ti-сапфировый лазер: энергия импульса 2 мДж, длина волны излучения 800 нм, длительность импульса 40 фс. Дифракционные картины были получены при использовании релятивистских одиночных электронных импульсов длительностью 100 фс, содержащих 10^7 электронов в импульсе и полученных при ускоряющем напряжении 3,5 МэВ (градиент вытягивающего поля $> 75 \text{ МВ м}^{-1}$) с последующим радиочастотным сжатием. Исследовалась золотая фольга толщиной 20 нм. При сканировании импульса возбуждения образца изучались изменения амплитуд брэгговских пиков при нагреве и плавлении. Экспериментальные данные хорошо описываются двухтемпературной моделью нагрева тонкой фольги [151].

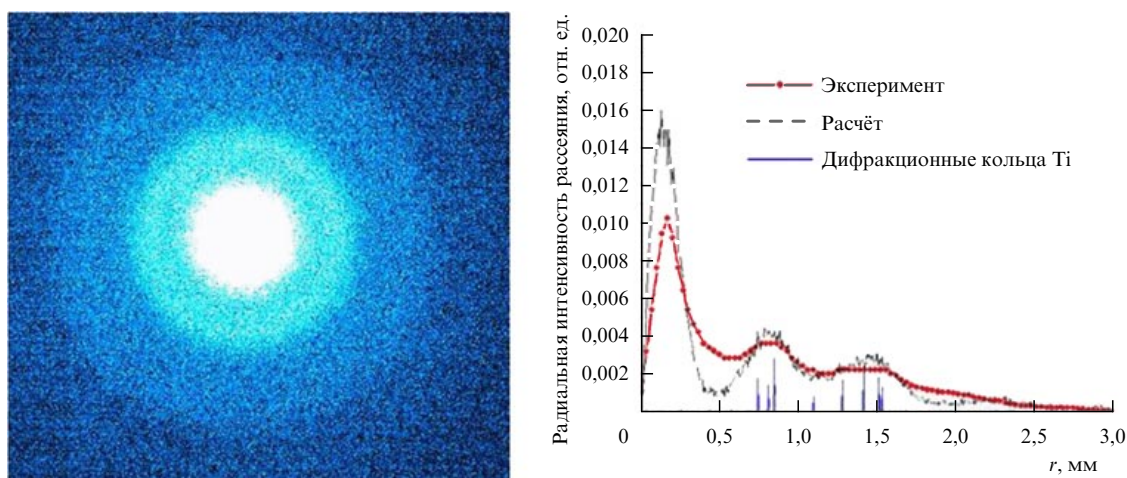


Рис. 19. (В цвете онлайн.) Дифракционная картина от титановой фольги толщиной 200 нм, полученная при рассеянии единственного электронного импульса длительностью 100 фс с энергией ~ 5 МэВ (красная сплошная) и рассчитанная кривая (чёрная штриховая). Штрихи на оси радиального расстояния r показывают положение дифракционных колец [149].

Наблюдаемое поведение амплитуд пиков Брэгга является прямым тестом для понимания процессов лазерно-индуцированного нагрева и плавления образца одиночного кристалла металла. Лазерная энергия поглощается в поверхностном слое толщиной 7–8 нм, создавая населённость быстрых электронов, которые баллистически перемещаются по образцу со скоростями Ферми [152]. В связи с сильным электрон-электронным рассеянием распределение электронов быстро термализуется, так что по окончании воздействия 40 фс-импульса света электронная температура становится однородной по всему образцу. К окончанию импульса вследствие электрон-фононного взаимодействия происходит также процесс выравнивания электронной температуры и температуры кристаллической решётки. Хорошим приближением, справедливым после нескольких начальных сотен фемтосекунд, является приближение баллистического транспорта электронов при изменении глубины проникновения энергии лазерного возбуждения и использование двухтемпературной модели [151]. Увеличение температуры решётки является источником потерь когерентности брэгговских пиков. Тепловое движение, индуцированное электрон-фононным взаимодействием, действует как размытие положений атомов в кристалле и уменьшает амплитуды пиков Брэгга (эффект Дебая–Уоллера). Результаты расчёта изменений амплитуд пиков Брэгга, полученные с помощью двухтемпературной модели для кристаллов Au, показаны на рис. 20.

Наилучшее согласование с экспериментом достигается при значении параметра электрон-фононной связи λ

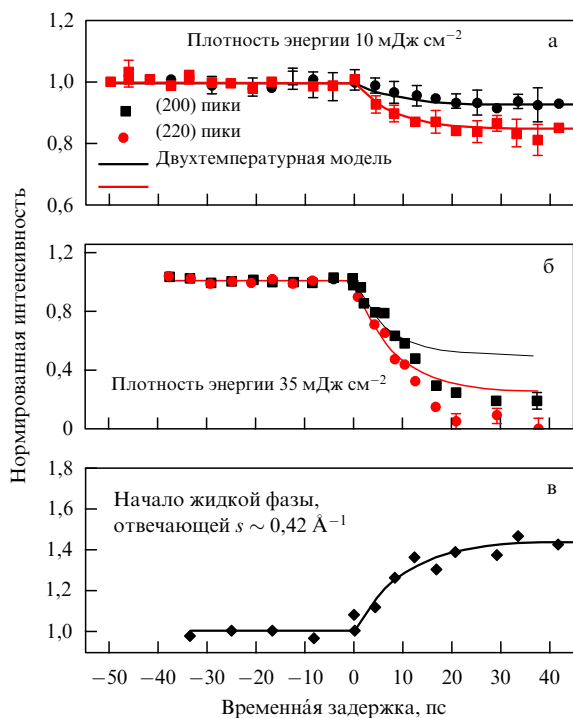


Рис. 20. (В цвете онлайн.) (а, б) Изменение нормированных амплитуд брэгговских пиков одиночных кристаллов Au: (200) — чёрные квадраты, (220) — красные кружки, при действии лазерных импульсов с плотностью энергии 10 и 35 мДж см⁻² соответственно. Сплошной линией показаны результаты расчёта на основе двухтемпературной модели (TTM, [151]). (в) Нормированная интенсивность рассеяния в области $s = 0,42 \text{ \AA}^{-1}$. Образование пика жидкости соответствует экспоненциальной функции с постоянной времени 10 пс [149].

(являющегося важной величиной в теории сверхпроводимости), равном 0,15, что прекрасно согласуется с литературными данными [153]. Показано также, что высшие порядки дифракции исчезают быстрее, чем низшие, в соответствии с зависимостью вектора рассеяния в факторе Дебая–Уоллера. Когда плотность энергии увеличивается до 35 мДж см⁻², температура решётки возрастает выше точки плавления. Тогда вначале твёрдая фаза становится перегретой, а затем происходит фазовый переход. Это можно наблюдать по отклонению фактора Дебая–Уоллера, рассчитанного в приближении модели двух температур в период 12–18 пс после первоначального лазерного возбуждения образца (см. рис. 20). Поскольку релятивистские электроны проникают в образец на достаточно большую глубину, следующим шагом исследований может быть наблюдение зависимости процесса воздействия лазерного излучения от толщины плёнки.

6. Когерентная ядерная динамика пространственно-ориентированных молекул в лазерном поле

Вследствие хаотичной ориентации молекул в газовой фазе, в отличие от рентгеновской дифракции на кристалле, метод электронографии *без привлечения дополнительной информации* (например, о симметрии равновесной конфигурации исследуемой системы, эквивалентности некоторых химических связей, характере распределения колебательной энергии) позволяет определить только одномерную структуру молекулы или некоторый набор межъядерных расстояний. Указанное обстоятельство приводит к ограничению возможностей метода дифракции электронов при изучении структуры и динамики сложных многоатомных молекул. Для решения структурной задачи даже в случае сравнительно малых молекул требуется привлечение данных других экспериментальных методов (например, колебательной спектроскопии) и/или квантово-химических расчётов.

Как известно, рентгеновская кристаллография является наиболее адекватным методом определения структуры сложных многоатомных молекул. Однако использование этого метода возможно только для объектов, которые образуют кристаллические структуры. Кроме того, влияние окружения молекулы искажает её структуру и осложняет изучение динамики ядер.

В работе [154] был предложен новый подход к структурным исследованиям, основанный на облучении изолированной молекулы большим числом фотонов одного импульса рентгеновского лазера. Лазерный импульс имеет достаточно малую длительность, что позволяет получить дифракционную картину до момента разрушения изучаемой системы. Были получены дифракционные картины для объектов микро- и нанометровых размеров при использовании фемтосекундных импульсов мягкого рентгеновского излучения [155–158]. Однако эта методика в настоящее время эффективна только для достаточно крупных объектов — наноразмерных частиц.

Альтернативным подходом является использование метода TRED для анизотропных ансамблей ("ориентированных" молекул или молекул, дипольные переходы которых ориентированы в направлении поляризации лазерного излучения) в газовой фазе. Анизотропная среда лазерно-возбуждённых молекул может созда-

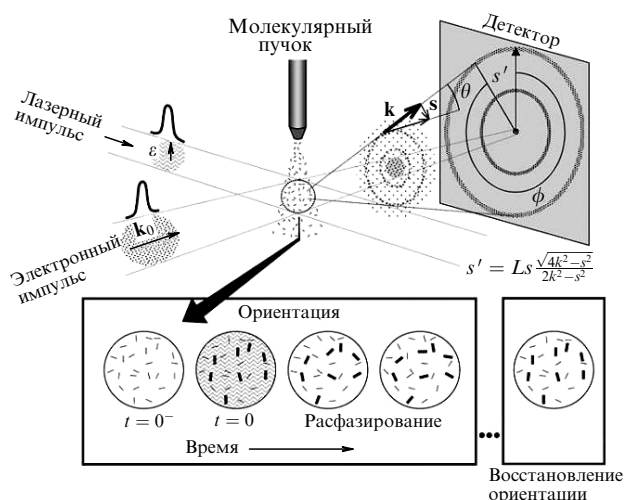


Рис. 21. Схема эксперимента UED для исследования анизотропных ансамблей лазерно-возбуждённых молекул. На вставке дано схематичное представление временного ряда дипольных переходов молекул образца в рассеивающем объёме установки UED. При $t = 0$ вертикально поляризованный импульс лазера пересекает объём, создавая определённую населённость возбуждённых состояний, состоящую из молекул, имеющих дипольные переходы, преимущественно ориентированных в вертикальном направлении (тёмные линии). Вращение с различными угловыми скоростями как возбуждённых, так и невозбуждённых молекул является причиной дефазировки ориентированных молекул и потери первоначального порядка. На существенно больших временных интервалах этот порядок может быть восстановлен за время вращательного возрождения волнового пакета [28].

ваться, например, в результате воздействия фемтосекундных импульсов поляризованного лазерного излучения. В работах [16, 28, 47, 159–162] было показано теоретически, что электронная дифракционная картина от "ориентированных" молекул в газовой фазе даёт возможность определения не только межъядерных расстояний, но и валентных углов.

Схема эксперимента приведена на рис. 21. Линейно-поляризованный импульс лазера (ϵ) возбуждает молекулы в газовой фазе, и образец диагностируется электронным импульсом с определённым временем задержки. Лазерный и электронный пучки пересекаются под углом 90° . Электронный импульс, рассеиваемый образцом, представлен как сгусток электронов, имеющий протяжённость в продольном направлении, равную $v\Delta t$, где v — скорость электронов и Δt — длительность импульса. На выходе из рассеивающего объёма импульс (сгусток электронов) представляет собой центральное ядро нерассеянных электронов, окружённое расширяющимся облаком рассеянных электронов, имеющих изменения интенсивности, которые на рисунке представлены кольцами. Электронная дифракционная картина регистрируется на удалении от центра рассеяния в относительно малой области углов рассеяния на плоском детекторе, центр которого совпадает с осью падающего пучка электронов. Каждая точка на детекторе характеризуется углом рассеяния θ и азимутальным углом ϕ , которым соответствует волновой вектор \mathbf{k} и вектор изменения импульса \mathbf{s} . Радиальное расстояние между точкой регистрации и центром нерассеянного пучка электронов, обозначенное как s' , на рисунке представлено выражением через величины s , k и камерное расстояние L от точки рассеяния до центра дифракционной картины на детекторе.

Первое экспериментальное подтверждение теории было получено в работах [163–165] для адиабатически ориентированных молекул CS_2 при использовании метода TRED с разрешением 10 нс.

Для определения структуры органических молекул, таких как белки с малой молекулярной массой, которые трудно кристаллизовать, в работе [166] использовалась струя каплей жидкого гелия и непрерывный электронный пучок для получения электронной дифракционной картины. Органические молекулы (например, небольшие белки) в капле и в стекловидной оболочке льда могут быть пространственно ориентированы под действием поляризованного излучения мощного непрерывного лазера. Предложены итерационные методы решения фазовой проблемы.

6.1. Иллюстрация особенностей

дифракционного сигнала для возбуждённых молекул

Разделение дифракционного сигнала, полученного при рассеянии быстрых электронов на молекулярном ансамбле, на некогерентную "атомную" и когерентную "молекулярную" составляющие, $I_{\text{total}}(s) = I_{\text{atomic}}(s) + I_{\text{mol}}(s)$, является математической конструкцией, позволяющей выделить осциллирующую составляющую из полной интенсивности рассеяния, $I_{\text{total}}(s)$, которая очень быстро убывает с увеличением s (примерно как $s^{-6} - s^{-7}$). Однако такое представление является упрощением, и было бы неправильным утверждение о том, что рассеяние молекулярным ансамблем состоит из различных аддитивных составляющих — атомного и молекулярного вкладов. Скорее дифракционный сигнал является фурье-преобразованием молекулярной структуры, которое определяется полной молекулярной функцией плотности вероятности, включающей электронную, колебательную и вращательную составляющие и их взаимодействие.

Малая глубина модуляции наблюдаемого дифракционного сигнала для молекул в газовой фазе связана с ориентационным усреднением по изотропному молекулярному ансамблю, а также с тем, что для равновесных ансамблей (усреднённых по температуре ансамбля) плотность вероятности распределения межъядерных расстояний представляет собой гауссову функцию. Поэтому весьма интересно и поучительно рассмотреть дифракционные картины, полученные в результате возбуждения конкретных, чётко определённых квантовых состояний молекулы. Такие результаты для молекул CS_2 в определённых колебательных состояниях были получены в работе [161]. Было показано, что движения атома углерода и атомов серы проявляются в колебаниях волновой функции. Поскольку масса серы значительно больше массы углерода, смещение последнего существенно больше: по существу, атом углерода колеблется между атомами серы, которые находятся в почти стационарном состоянии. Колебательное возбуждение молекул в таком состоянии привносит дополнительные модуляции в дифракционную картину, как показано в работе [161].

На рисунке 22 показаны результирующие дифрактограммы для молекул, которые фиксированы в определённых состояниях ориентации относительно падающего пучка электронов и уходящего рассеянного пучка. Видно, что, когда молекулы CS_2 ориентированы перпендикулярно направлению наблюдения (X) и электронного пучка (Z), молекулярная составляющая дифракционной

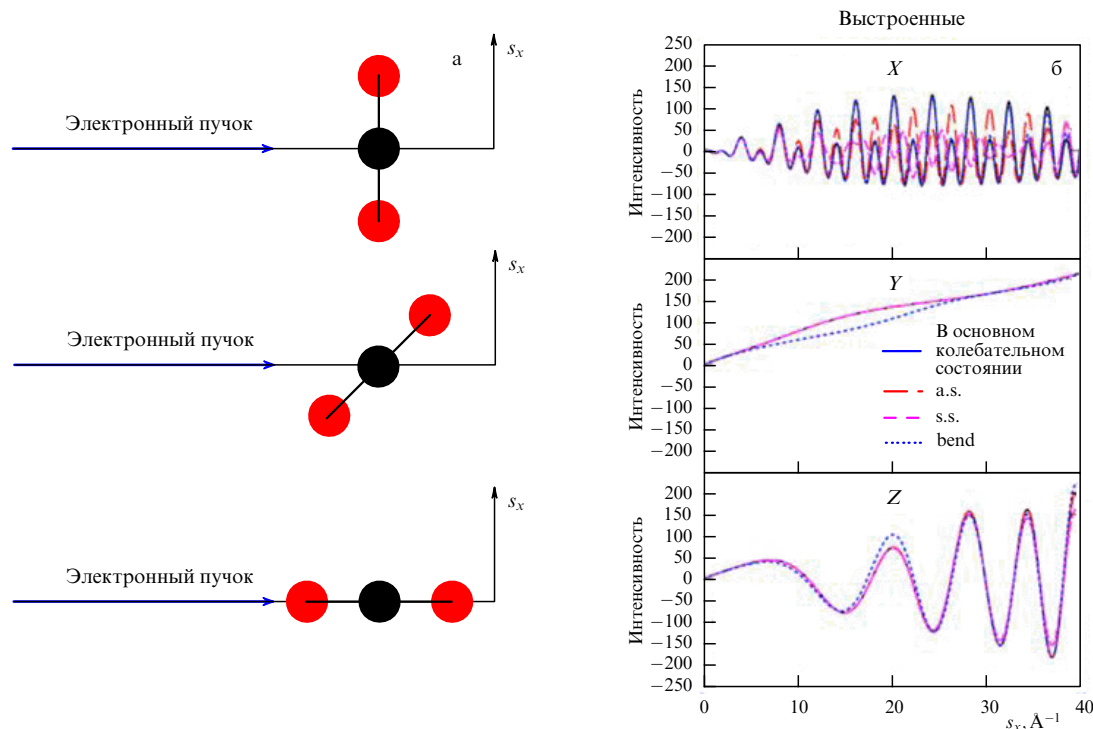


Рис. 22. (В цвете онлайн.) Дифракционные картины, возникающие в результате различных колебательных возбуждений молекулы CS₂, фиксированной в определённых состояниях ориентации (а). На рисунке б показаны молекулярные компоненты дифракционных картин для молекулы CS₂ в основном колебательном состоянии и в случае, когда возбуждались четыре кванта симметричного валентного (s.s), антисимметричного валентного (a.s) и деформационного (bend) колебания [161].

интенсивности практически не содержит структурной информации: рассеянные волны на каждом из атомов (почти) всегда находятся в фазе (средний кадр). Когда в молекуле возбуждается симметричное либо антисимметричное валентное колебание, никаких изменений не происходит. Однако при возбуждении деформационного колебания (голубая штриховая линия) в дифракционной картине возникают небольшие модуляции.

При рассеянии электронов в X -направлении от молекул CS₂, ориентированных в X -направлении (верхний кадр на рис. 22), дифракционный сигнал более чувствителен к молекулярной структуре, как видно из быстро осциллирующей (чёрная сплошная кривая) интенсивности основного состояния молекулы. Возбуждение либо симметричного, либо антисимметричного валентного колебания вызывает дополнительные осцилляции интенсивности, которые легко наблюдаются на дифракционной картине. В этой геометрии возбуждение деформационных колебаний не приводит к изменениям дифракционной картины по сравнению с основным состоянием. Однако для молекул, ориентированных в направлении электронного пучка (нижний рисунок), возбуждение деформационных колебаний приводит к модуляции дифракционной картины.

Эти концепции могут быть легко распространены на дифракционные интенсивности больших колебательно-возбуждённых молекул. В работах [159–161] представлены результаты расчётов для молекул, содержащих шестичленное ароматическое кольцо S-тетразина (C₃H₃N₃) в возбуждённом электронном состоянии S₁. Дифракционный сигнал, который был бы получен, если бы молекулы были фиксированы в определённых ориентациях относительно входящего и рассеянного электронного пучка, имеет хорошо структурированный характер.

В многоатомной молекуле S-тетразина колебательное возбуждение приводит к дополнительным особенностям структуры дифракционного сигнала вследствие изменения функции плотности вероятности распределения межъядерных расстояний для колебательно-возбуждённых молекул. Изменение дифракционной картины по сравнению с основным колебательным состоянием проявляется для изотропных ансамблей, возбуждаемых линейно-поляризованным лазерным излучением, которое вносит существенную анизотропию и позволяет наблюдать возбуждение отдельных колебательных мод. Рисунок 23 иллюстрирует это проявление для различных колебательных движений в возбуждённом S₁-электронном состоянии S-тетразина. Примечательно, что, подобно случаю линейной молекулы CS₂, деформация изгиба плоскости колебаний цикла (колебательная мода 16a) имеет качественно иной сигнал, чем дифракционный сигнал при возбуждении валентных колебаний в плоскости цикла (колебательные моды 1 и 6a).

6.2. Ориентация молекул в сильном лазерном поле

Рассмотрим ансамбль молекул в основном электронном и колебательном состоянии. Этот ансамбль может быть получен путём охлаждения молекул в импульсной струе газа, когда газ протекает в вакуумную камеру через небольшое отверстие. В импульсном режиме можно уменьшить нагрузку (т.е. скорость откачки) для вакуумных насосов установки.

Молекулы в струе можно сравнить с толпой пассажиров, которые совершают переход на эскалаторе станции метро в час пик: траектория каждого пассажира в этом случае полностью определяется движением толпы, в то время как индивидуальные движения в толпе минимальны. В подготовленном ансамбле молекулы нахо-

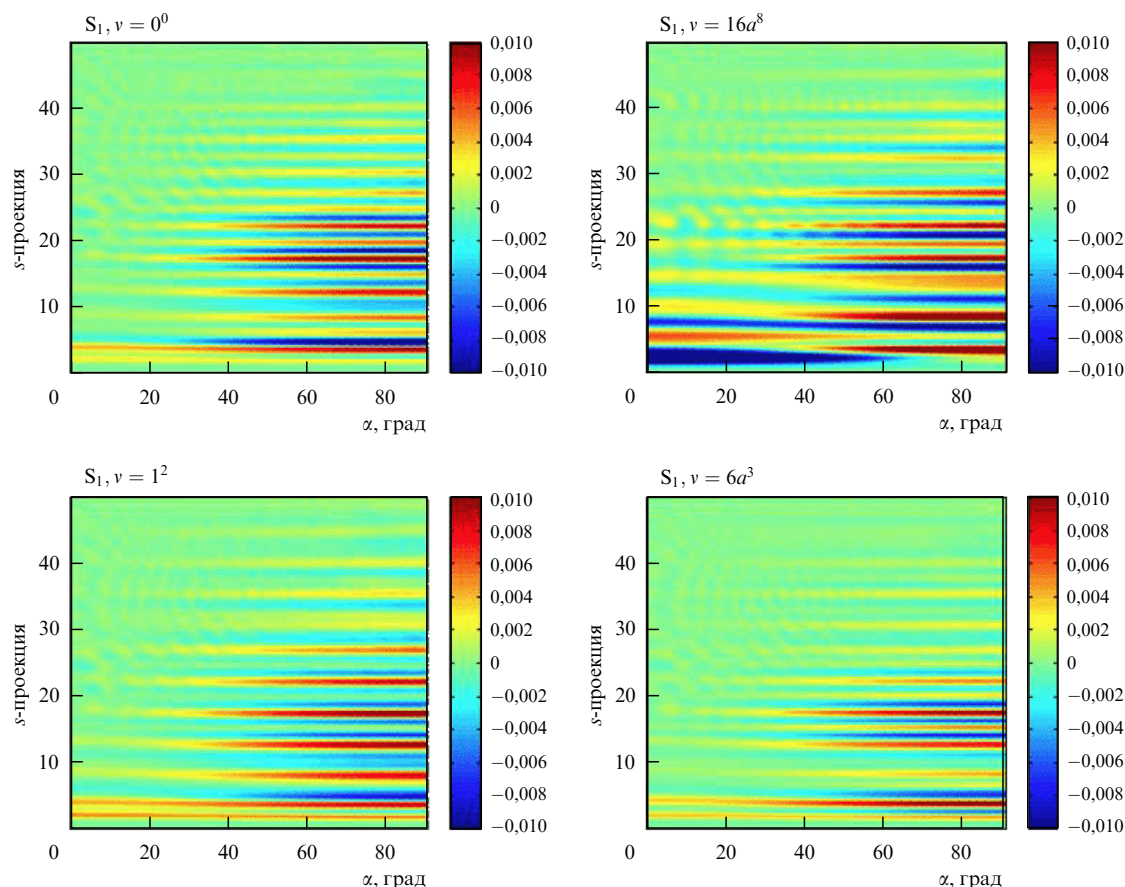


Рис. 23. (В цвете онлайн.) Разностные дифракционные картины между основным и возбуждённым состояниями молекулы S-тетразина. Поляризованное лазерное излучение возбуждает выделенные вибронные состояния в ансамбле изотропно ориентированных молекул. Ось абсцисс — угол вращения вокруг электронного пучка при угле поляризации лазерного излучения $\alpha = 0^\circ$, ось ординат — проекция вектора \mathbf{s} на плоскость детектора [160].

дятся в разных вращательных состояниях. Как хорошо известно, разности энергий между соседними уровнями линейно возрастают с увеличением углового момента импульса молекулы. Но, когда на молекулы действует мощное линейно-поляризованное лазерное излучение, картина меняется. (Следует отметить, что используемое лазерное излучение не должно приводить к значительной ионизации молекулярных систем.) Молекулярный спектр в сильном лазерном поле трансформируется в спектр с эквидистантным распределением [167]. Как оказывается, в линейно-поляризованном сильном ЭМ-поле трёхмерное пространственное распределение молекул стремится к одномерному случаю: молекулы ориентированы в лазерном поле [168], но совершают при этом колебания.

Это можно легко понять, используя следующие довольно простые соображения. Электронная поляризуемость молекулы, α_{pol} , связывающая индуцированный дипольный момент системы и амплитуду внешнего поля, является анизотропной функцией. Например, для самых простых — двухатомных — структур поляризуемость вдоль молекулярной оси в $\sim 1,5$ –2 раза выше, чем в перпендикулярном направлении. Поэтому, когда такие молекулы выровнены во внешнем поле, их потенциальная энергия достигает минимума. В большинстве случаев, когда используемое лазерное излучение не находится в резонансе с электронно-колебательными переходами, при расчётах удобно принимать во внимание

вместо α_{pol} только статическую восприимчивость электронов. Следует отметить, что такие выровненные молекулярные состояния существуют только в течение ограниченного периода времени. По окончании действия импульсного лазерного поля выравнивание быстро разрушается, и ансамбль перестаёт быть квазиодномерным. Тем не менее при определённых условиях выравнивание может быть впоследствии восстановлено даже без лазерного импульса. Выстраивание облегчается для молекулярных пучков, где вращательная температура $T_{\text{rot}} \sim 10$ K и возбуждено только несколько вращательных состояний. Обзор экспериментальных и теоретических исследований в этой области можно найти в работе [169].

Рассматриваемый процесс весьма интересен для многих приложений: возможно управление химическими реакциями, упрощение процедур анализа (вместо трёхмерного распределения мы получаем одномерный случай), исследование поведения молекул в сильном лазерном поле (генерация высоких гармоник, изучение фотоионизации молекул при изменении их ориентации по отношению к оси поляризации ионизирующего лазерного излучения и т.д.).

Таким образом, молекулы могут быть выровнены в сильном линейно-поляризованном поле лазерного излучения. Но что произойдет, если ось поляризации лазерного излучения начнёт вращаться? Это может быть реализовано экспериментально, если мы добавим два

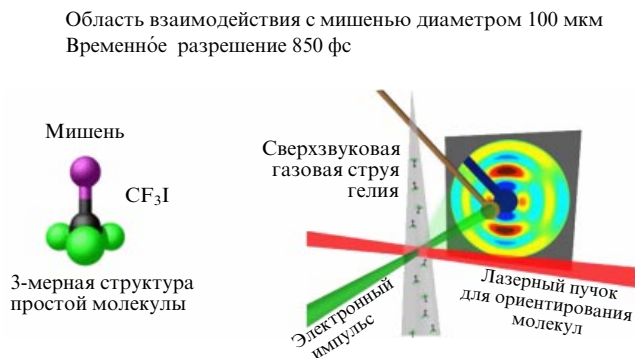


Рис. 24. Выравнивание молекул в сильном лазерном поле. Первый эксперимент в газовой фазе с субпикосекундным разрешением [173].

специально chirпированных лазерных луча [170, 171]. Оказывается, что при определённых условиях (исходные молекулы являются достаточно холодными, а лазерное поле достаточно интенсивно) значительная часть молекулярного ансамбля начинает вращаться с ускорением, следуя за лазерным полем. Такие молекулярные "пропеллеры", или суперротаторы, могут диссоциировать и даже разделяться на атомные фрагменты в результате достижения достаточно высокой энергии вращения [171]. Эта область исследований является весьма перспективной. Текущее состояние в этой области молекулярной физики описано в работе [172].

Несомненный интерес представляет то, что выравнивание молекул в лазерном поле даёт возможность восстановить трёхмерную молекулярную структуру методом сверхбыстрой дифракции электронов [173]. Это весьма впечатляющий результат, поскольку в данном случае не требуется дополнительных параметров для восстановления трёхмерной структуры, если молекулы выровнены в сильном лазерном поле (рис. 24). Это первый UED-эксперимент с субпикосекундным временным разрешением для свободных пространственно-ориентированных многоатомных молекул.

6.3. Пространственно-ориентированные промежуточные структуры в отсутствие внешних ориентирующих полей

В разделе 6.2 обсуждалось, что молекулы могут быть пространственно-ориентированы при использовании метода активного лазерного возбуждения [169]. В то же время возможно также получение ориентированных промежуточных соединений путём селективной лазерной диссоциации [162]. Для формирования дифракционных картин в начальный период времени, до начала процессов дефазировки исследуемых частиц вследствие их вращения, необходимо использовать ультракороткие электронные импульсы.

В работе [174] впервые наблюдались дифракционные картины от ориентированных промежуточных продуктов фотодиссоциации 1,2-дйодтетрафторэтана, C₂F₄I₂. Разрыв связи давал отчётливый сигнал в зависящей от времени дифракционной картине, что упрощало исследование эффекта пространственной ориентации промежуточного соединения — моноидтетрафторэтана, C₂F₄I. Молекулы фотовозбуждались и диссоциировали под действием линейно-поляризованного фемтосекундного лазерного импульса. Величина соответствующего

сечения поглощения пропорциональна $\cos^2 \alpha$, где α — угол между направлениями поляризации лазерного излучения и дипольного момента перехода.

Сверхзвуковая струя газа вводилась в вакуумную камеру с помощью сопла Лавала. За счёт газового потока, состоящего из молекул C₂F₄I₂ в буферном газе (гелии), осуществлялось вращательное охлаждение. Рассчитанное значение вращательной температуры составляло 168 К. Использовалась третья гармоника лазерного излучения на длине волны 800–267 нм (100 мкДж) с длительностью импульса 50 фс и частотой повторения импульсов 1 кГц. УФ-излучение лазера фокусировалось в пучок диаметром 200 мкм и направлялось внутрь газовой струи для возбуждения реакции фотодиссоциации. Небольшая часть основной энергии лазерного импульса отщеплялась и использовалась для запуска эмиссии электронов из фотокатода. Электронный ступок содержал около 10000 электронов и ускорялся до 29 кэВ до прохождения газовой струи. Электронный пучок, лазерный луч и газовая струя были взаимно ортогональны. Первичный электронный пучок блокировался, а дифракционная картина регистрировалась CCD-камерой, на которую она поступала после прохождения через волоконно-оптическую систему, снабжённую люминесцирующим экраном. Длительность импульса электрона на мишени составляла 2,3 пс. Из-за несоответствия скоростей электронного и лазерного импульсов общее разрешение системы составляло 4 пс.

На рисунке 25а — в представлены полученные разностные значения — изменения молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, $\Delta sM(s, \phi, t)$, для различных значений времени задержки между возбуждающим лазерным и зондирующим электронным импульсами. Для невозбуждённых молекул кривые интенсивности хорошо согласовывались с известными данными для C₂F₄I₂ [175]. Рисунок 25а соответствует $\Delta sM(s, \phi, t = 0)$ для значений времени задержки, близких к нулю. На этом раннем этапе времени сигнал диссоциации небольшой, что обусловлено характеристическим временем отклика установки UED [174], однако дифракционная картина имеет значительную анизотропию. Интенсивность рассеяния существенно выше по направлению поляризации лазерного излучения. Это свидетельствует о том, что диссоциированные молекулы ориентированы вдоль направления поляризации лазерного излучения. Рассчитанные значения разностных кривых интенсивности в предположении, что диссоциации подверглась только 1/3 исходных молекул, дают хорошее согласование с экспериментом. Используя результаты, представленные на рис. 25а, можно рассчитать степень пространственной ориентации радикалов C₂F₄I, $\langle \cos^2 \alpha \rangle = 0,5$, которая оказывается близкой к теоретическому значению, равному 0,6 для принятой модели. Эта величина представляет среднее значение ориентационного эффекта по отношению к поляризации лазерного излучения. Значение $\langle \cos^2 \alpha \rangle = 1/3$ соответствует изотропному ансамблю, а $\langle \cos^2 \alpha \rangle = 1$ — полностью ориентированному ансамблю. Рисунок 25б представляет результаты для более длительного периода, когда анизотропия становится слабее, но всё ещё отчётливо видна. Соответствующая теоретическая зависимость рассчитана как средневзвешенное значение между анизотропным и изотропным ансамблями в предположении, что 2/3 молекул ансамбля ориентировано случайным образом по отношению к

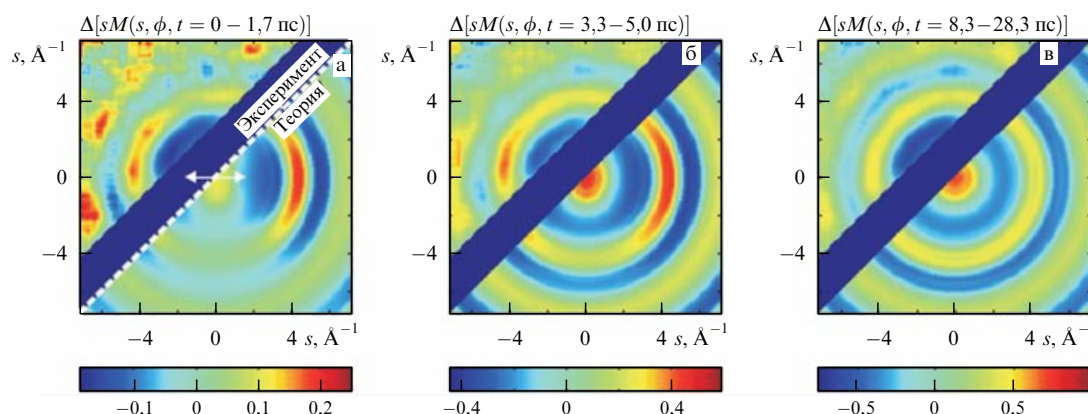


Рис. 25. 2D дифракционные картины с временным разрешением. (а) $\Delta sM(s, \phi, t)$ для времени задержки между импульсами возбуждения и диагностики, близкого к нулю: разностная дифракционная картина является результатом усреднения интенсивностей рассеяния электронов для интервала значений времени задержки 0–1,7 пс. Стрелка показывает направление поляризации лазерного излучения. Верхняя левая часть рисунков представляет экспериментальные результаты, а нижняя правая — рассчитанные значения. Тёмная полоса в центре рисунков обусловлена проекцией устройства, устраняющего первичный пучок электронов (beam stop). (б, в) Величина $\Delta sM(s, \phi, t)$ является результатом усреднения интенсивностей рассеяния электронов для интервала значений времени задержки 3,3–5,0 пс и 8,3–28,3 пс соответственно [174].

направлению поляризации лазерного излучения. Рисунок 25в показывает значения $\Delta sM(s, \phi, t)$ для $t = 8,3$ пс. Дифракционная картина становится изотропной. В результате вращения молекул их выравнивание в поле поляризованного излучения полностью затухает. Теоретические дифракционные интенсивности, приведённые на рис. 25в, рассчитаны для изотропного ансамбля в предположении, что все радикалы C_2F_4I превратились в конечный продукт — C_2F_4 .

Анализ TRED-данных, выполненный в работе [174], показал, что пространственная ориентация первоначального продукта фотодиссоциации молекулы $C_2F_4I_2$ — радикала C_2F_4I — происходит практически мгновенно после отщепления атома йода. Было установлено, что пространственная ориентация C_2F_4I имеет постоянную времени $2,6 \pm 1,2$ пс.

7. Сверхбыстрая электронная микроскопия — инструмент XXI в.

Развитие метода сверхбыстрой электронной дифракции для исследования когерентной ядерной динамики молекул и конденсированного состояния вещества [33] позволило перейти от электронографа к технически более сложному прибору — электронному микроскопу [29, 34]. Первый просвечивающий электронный микроскоп был адаптирован под наблюдение быстропротекающих процессов в начале XXI в. в Калифорнийском технологическом институте, в лаборатории Ahmed H. Zewail [8]. Этот подход получил общее название 4D UEM. Первоначально это был электронный микроскоп на 120 кэВ, потом под эти цели была адаптирована установка на 200 кэВ. К достоинству такого подхода следует отнести то, что в этом случае область исследований не ограничена наблюдением электронной дифракции [8, 33].

7.1. Фазовый переход в тонких плёнках

Как хорошо известно, диоксид ванадия (VO_2) испытывает фазовый переход первого рода из низкотемпературной моноклинной фазы (М) в высокотемпературную тетрагональную фазу рутила (R) при $\sim 67^\circ C$. С момента своего открытия, почти полвека назад, этот фазовый

переход был предметом интенсивных исследований разнообразными методами. В работе [176] он впервые был исследован методом 4D UEM. Образец облучался в ближнем ИК-диапазоне фемтосекундным лазерным излучением. При этом был использован режим одиночных зондирующих электронных импульсов. Микроскоп может работать как в штатном режиме с непрерывным пучком, так и в режиме с импульсным пучком. В дифракционных картинах (атомный масштаб) и UEM-изображениях (нанометровый масштаб) отчётливо проявляется структурный фазовый переход в наночастицах VO_2 (рис. 26). В эксперименте атомы ванадия сначала, на очень короткое время, отдаляются друг от друга, а затем начинают движение в направлении своего конечного положения. Исследование фазового перехода на примере данного образца оказалось вполне успешным и перспективным. Это, в частности, продемонстрировало, что метод 4D UEM позволяет изучать сверхбыстрые фазовые переходы типа металл — диэлектрик.

7.2. Визуализация движения наноструктур: от кантилевера к "музыкальным наноинструментам"

С помощью созданного прибора UEM стало возможным прямое наблюдение колебательного движения наноструктур в ультразвуковом диапазоне, охватывающем интервал от килогерц до гигагерц [177]. Напомним, что методами оптической интерферометрии нельзя обеспечить полное трёхмерное пространственное разрешение, а возможности стандартной электронной микроскопии ограничены временным разрешением на уровне ~ 30 мс.

В работе [177] использован квазиодномерный молекулярный материал — кристалл $Cu(TCNQ)$ с сильно анизотропными электрическими и оптическими характеристиками (TCNQ — 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан). Показано, что нитевидные микрокристаллы квазиодномерного полупроводника $Cu(TCNQ)$ проявляют оптомеханический эффект, который может быть применён в нанотехнологиях. При облучении микрокристаллов лазерными импульсами их нити становятся длиннее, а после выключения лазерных импульсов нити полностью восстанавливают первоначальные размеры. При разрушении кристаллов под действием импульса лазерного

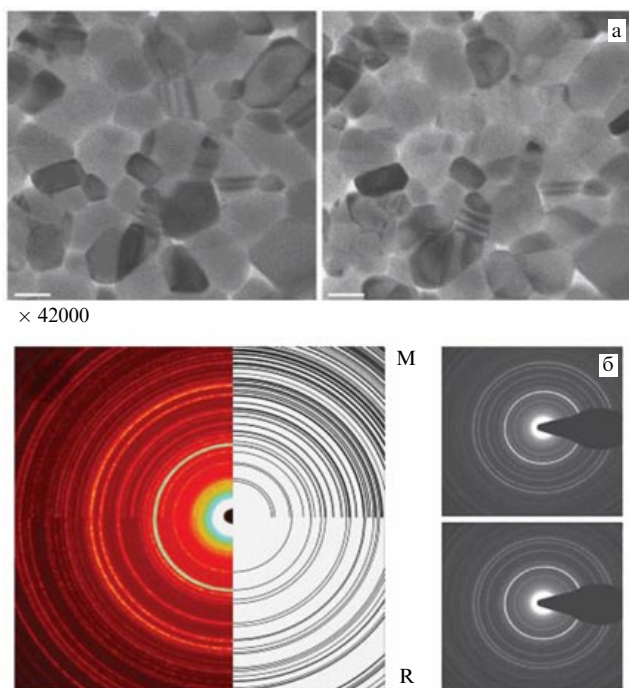


Рис. 26. (а) Изображения, полученные методом УЕМ до фазового перехода в плёнках VO_2 (слева) и после фазового перехода (справа). Увеличение равно 42000, шкала — 100 нм. (б) Дифракционные картины, полученные методом УЕМ до фазового перехода в VO_2 (верхняя часть) и после него (нижняя часть). На левой панели эксперимент (левая часть) сравнивается с теорией (правая часть) [176]. "Перо" на правой панели — это шторка, прикрывающая нулевой, наиболее яркий, порядок электронной дифракции.

излучения в месте слома образуется трещина размером 10×100 нм. Под действием лазерного излучения и при растяжении кристалла трещина затягивается, а после завершения облучения возникает вновь и восстанавливает прежние размеры. Таким образом, эффект является обратимым.

Изменение размеров кристаллитов связано с тем, что энергия лазерных импульсов выбивает электроны из молекул $\text{Cu}(\text{TCNQ})$, образующих кристаллическую решётку. Эти электроны частично захватываются фрагментами TCNQ , и распределение зарядов в них изменяется. В результате молекулы теряют дипольный момент, что и приводит к их реорганизации и увеличению размеров всего тела. Мера растяжения кристаллов в таком случае должна зависеть от интенсивности облучения. На основе $\text{Cu}(\text{TCNQ})$ были созданы нано- и микрокантилеверы с толщинами 300 нм и 2 мкм соответственно. Оптомеханическое движение в таком кристалле инициируется передачей заряда от (TCNQ) к меди $\text{Cu}(\text{I})$. В эксперименте передача заряда происходила в результате облучения кристалла наносекундными 670 нм-лазерными импульсами. Возникшие после этого перемещения кантилевера визуализировались импульсным фотоэлектронным пучком с энергией 120 кэВ. Полученные результаты позволили определить модуль Юнга, измерить резонансные частоты колебаний образца, а также рассчитать энергию, запасённую в результате оптомеханического расширения используемого кристалла.

Чуть позже эксперименты такого типа были продолжены с другими материалами. Так, с помощью фото-

электронных сгустков с энергией 200 кэВ были визуализированы механические колебания очень тонкого листа графита, толщиной всего 75 нм, в субмиллисекундном интервале времени, после воздействия на него импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм [8]. Первоначально, сразу же после импульсного лазерного нагрева, отдельные группы атомов углерода в мембране (соответствующие моды) вибрировали в хаотическом порядке. Но по истечении нескольких десятков микросекунд моды этой мембраны начинали синхронизироваться, что в итоге превращалось в "бой барабанов" с частотой в районе 1 МГц.

Достигнутый успех вдохновил исследователей на поиск других "музыкальных наноинструментов". Так, "арфа" и "пианино", исполненные в наномасштабе, представляли собой уже массивы кантилеверов и были приготовлены путём микроstructuring многослойной заготовки $\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ с помощью остросфокусированного ионного пучка [178]. Сама же заготовка состояла из слоёв никеля и титана толщиной 30 нм, последовательно нанесённых на 15 нм-плёнку Si_3N_4 . Для пианино кантилеверы имели практически одинаковую длину, приблизительно равную 4,6 мкм, но их ширины изменялись от ~ 400 нм до 2,3 мкм. В случае арфы длина и ширина отдельных элементов варьировались в диапазонах 1,2–9,1 мкм и ~ 300 –600 нм соответственно.

Первоначально "музыкальный наноинструмент" облучался наносекундными импульсами второй гармоники с фиксированной частотой повторения от Nd:YAG-лазера. В результате нагревания образца, состоящего из слоёв с разным коэффициентом теплового расширения, происходила механическая деформация материала, что запускало колебания инструмента, которые зондировались фотоэлектронными сгустками, полученными при облучении фотокатода четвёртой гармоникой Nd:YAG-лазера.

В следующей серии экспериментов применение фемтосекундного лазерного излучения с мегагерцевой частотой следования ($f_{\text{las}} \sim 25$ МГц) лазерных импульсов позволило "играть на инструменте". Для этого был использован волоконный лазерный генератор с перестраиваемой частотой следования импульсов. Плотность энергии в импульсе составляла 20 – 30 мкДж см^{-2} . Изменяя f_{las} , в эксперименте можно было "запускать" различные резонансные частоты наноустройств, что затем отчётливо проявлялось в микрограммах, полученных с помощью импульсной электронной техники.

Помимо чисто академического интереса, рассмотренные здесь музыкальные наносистемы имеют вполне конкретные приложения. В качестве одного из примеров авторы работы [178] отмечают, что подобные слоистые наноструктуры могут быть использованы для прецизионного измерения температуры с пространственным разрешением на уровне 10 мкм в сочетании с наносекундным временным разрешением.

7.3. 4D электронная томография

Электронная томография начала быстро развиваться с 1960-х годов [179]. Прогресс в этом направлении определялся развитием электронно-вычислительной базы [179], так как необходимо было обработать огромное число двумерных изображений и свести их в единую картину. Использование современной лазерной техники позволило встроить в электронную томографию четвёртое

измерение — время — и тем самым создать совершенно уникальную методику.

В работе [180] методом 4D томографии исследовалось нестационарное поведение углеродной нанотрубки (УНТ) длиной около 4,4 мкм, скрученной в виде браслета. Были использованы зондирующие электронные импульсы с энергией 200 кэВ. Возбуждение фемтосекундным лазером приводило к нагреву УНТ, что вызывало последующие структурные изменения, которые начинались на пикосекундной временной шкале. Серия электронных микрограмм получена при различных углах α_{CNT} и различных временных задержках. В работе [180] α_{CNT} изменялся в диапазоне от -58° до 58° (0° соответствует нормальному падению электронного импульса на УНТ в форме браслета) с приращением в 1° , а общее число двумерных электронных изображений достигало 4000. Достигнутого экспериментально пространственного разрешения оказалось вполне достаточно для корректного отображения каналов диаметром ~ 10 нм. В результате были визуализированы пико- и наносекундные механические колебания углеродного нанобраслета. Следует подчеркнуть, что демонстрационный эксперимент [180] не вносил необратимых изменений в структуру самой нанотрубки. Суммарная доза, которую получал углеродный образец за время эксперимента, была примерно на два порядка меньше значения, при котором могла произойти его необратимая деформация. Во многом это стало возможным благодаря предельно высокой эффективности детектирования, достигнутой в 4D электронном микроскопе. Полученные в [180] результаты могли бы показаться интересными лишь узкому кругу специалистов, работающих в области электронной оптики. В то же время у достаточно широкой аудитории вызывает особенный интерес возможность создать видеоролик, а в перспективе и настоящее атомное кино, используя результаты 4D электронной томографии.

7.4. Электронная микроскопия с высоким пространственно-временным и спектральным разрешением

Как уже подчёркивалось, комбинация пространственного наноразрешения и временного субпикосекундного, а в перспективе и фемтосекундного разрешения является основой атомного кино. Но это — ещё не всё, на что способен электронный микроскоп нового поколения, работающий с ультракороткими фотоэлектронными импульсами. При измерении кинетической энергии прошедших сквозь образец электронов, что возможно осуществить с помощью коммерчески доступной приставки — анализатора энергии, появляется возможность определять пространственные, временные и спектральные характеристики образца в едином экспериментальном цикле. Отметим, что для большинства современных научных лабораторий подобное исследование представляет серьёзный вызов в экспериментальном плане. Поэтому прецедент в этом направлении играет немаловажную роль.

В работе [181] данная идея была реализована на примере одиночной металлической наноструктуры — частицы серебра треугольной формы с характерной длиной 130 нм и толщиной 20 нм, — предварительно помещённой на подложку из графена (рис. 27). Образец облучался фемтосекундными 520 нм-лазерными импульсами, которые возбуждали плазменные колебания в се-

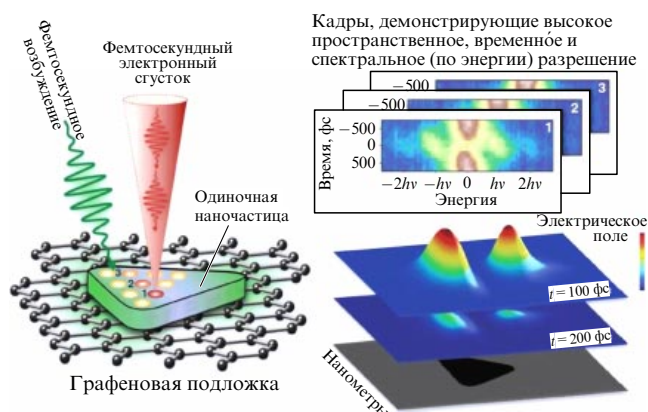


Рис. 27. Процесс сверхбыстрой спектральной визуализации. Для каждого положения зонда (электронный 10 нм-импульс) регистрировалось изменение кинетической энергии электронов (их спектр) в зависимости от задержки между возбуждающим фемтосекундным лазерным и зондирующим электронным импульсами. Приращение энергии электронов измерялось в единицах кванта лазерного излучения, $h\nu = 2,4$ эВ [181].

ребре. Для их зондирования использовался состоящий из ультракоротких электронных сгустков пучок диаметром 10 нм, который мог перемещаться по поверхности образца; при этом в дополнение к *обычным* пространственно-временным характеристикам измерялось также приращение энергии у прошедших сквозь образец электронов.

Важно подчеркнуть, что вследствие действия локализованного на поверхности металлической частицы поля электроны могут не только терять кинетическую энергию, как было бы в случае с обычным просвечивающим микроскопом, но и приобретать её. В принципе, перестраивая длину волны лазерного излучения, этим процессом можно управлять. Точность при этом определяется спектральной шириной лазерного импульса и может достигать ~ 1 мэВ.

В результате был измерен плазменный рельеф, созданный фемтосекундным лазером на поверхности серебра. Полученные данные наглядно продемонстрировали, что поле плазменных колебаний, возбуждаемое лазерным излучением, концентрировалось вблизи вершин треугольной частицы, а это хорошо согласуется с теорией [181]. Таким образом, первые измерения образца в 5D континууме, объединяющем пространство, время и энергию (спектр), оказались вполне успешными. Но может ли это что-либо дать в практическом плане уже сейчас?

Как выяснилось, развитая в работе [181] методика позволяет определить длительность зондирующих электронных сгустков. Согласно докладу [84], в просвечивающем электронном микроскопе на 200 кэВ могут быть получены фотоэлектронные импульсы длительностью 0,4–0,6 пс. Этот результат демонстрирует возможность диагностики зондирующих импульсов без существенных конструктивных изменений колонны самого прибора.

Здесь уместно задать вопрос: насколько необходимо применение ультракоротких электронных импульсов в современном микроскопе? Воспользуемся следующей аналогией. Как хорошо известно, в фотографии используются преимущественно импульсные световые

пучки, которые передают информацию на матрицу или фотоплёнку. В ином случае оптическая визуализация многих процессов получается смазанной. Так, делая снимок улиц ночного города фотоаппаратом с большой экспозицией, получим в результате довольно нечёткое изображение, хотя и приводящее к новому художественному восприятию окружающей действительности.

Глядя на историю развития микроскопии, можно отчётливо проследить тенденцию повышения разрешающей способности данного метода. Если в середине XX в. электронный микроскоп "чуть-чуть превосходил оптический аналог", то на рубеже XX и XXI вв. в электронной микроскопии за счёт корректирующей аберрации электронной оптики [182, 183] достигнуто уже атомное пространственное разрешение. Это, в свою очередь, требует применения ультракоротких электронных пучков, которые не позволяют исказить изображение, полученное с беспрецедентно высокой степенью детализации.

В заключение этого раздела напомним, что коммерческий электронный микроскоп, адаптированный под изучение сверхбыстрых процессов, работает преимущественно в режиме одноэлектронных зондирующих импульсов, когда можно пренебречь кулоновским расталкиванием частиц в пучке. Это помогает обеспечить штатное функционирование магнитных линз, управляющих электронным пучком стандартно низкой интенсивности в приборе, и предотвратить соответствующий канал расплывания электронных сгустков. Фактически, в предельном случае такая 4D микроскопия оперирует с одноэлектронными волновыми пакетами. Однако, насколько нам известно, их корректное описание, в отличие от многоэлектронных волновых пакетов, испытывает весьма серьёзные трудности. Можно ли "заново открыть электрон", если методично изучать его взаимодействие с веществом, претерпевающим сверхбыстрые изменения? Иными словами, возможно ли ожидать проявления новых, необычных свойств одноэлектронных волновых пакетов, используя в качестве своеобразного полигона адаптированный просвечивающий электронный микроскоп? Естественно, положительный ответ на эти вопросы оказался бы чересчур смелым утверждением. Заметим, что сравнительно недавно обнаружен новый тип тождеств [184], которые при анализе динамики электронных волновых пакетов позволяют преобразовывать плотности локальных псевдоимпульсов в локальную плотность импульса, что существенно упрощает описание динамики волновых пакетов электронов.

8. Дополнительность спектральных и дифракционных методов изучения структурной динамики вещества

В предшествующих разделах представлен обзор современного состояния исследований динамических процессов (включающий, прежде всего, структурную динамику вещества) методами сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии. Вместе с тем следует отметить, что до сих пор значительная, если не большая, часть данных в этой области получена с помощью света, а не электронов. При этом использовались различные оптико-спектральные методы. История восходит к импульсному фотолizu (флэш-фотолizu), созданному в конце 1940-х — начале 1950-х годов (см. [185]), получившему широкое распространение и признание (Нобелевская премия по химии,

1967 г.). Даже при использовании классических источников света — импульсных ламп — этот метод позволил идентифицировать промежуточные продукты фотоиндуцированных реакций с временным разрешением вплоть до субмикросекундного уровня. Появление лазеров, перестраиваемых в широком диапазоне частот и генерирующих короткие импульсы света, позволило создать большое число различных методов лазерной спектроскопии и к настоящему времени перейти к исследованию динамических процессов с фемтосекундным временным разрешением. Мы не будем здесь подробно рассматривать такие методы, на эту тему существует многочисленная литература. В частности, описание этих методов, а также их различных применений можно найти в обширном издании [186]. Ограничимся лишь кратким рассмотрением ряда вопросов, наиболее близко примыкающих к теме данного обзора. Прежде всего, это релаксационные процессы и внутримолекулярная динамика в молекулах в основном электронном состоянии.

Появление импульсных перестраиваемых лазеров ИК-диапазона дало возможность приступить к исследованию процессов, возникающих при возбуждении колебательных состояний молекул, т.е. при прямом возбуждении их ядерной подсистемы. В первую очередь, это существенно продвинуло изучение столкновительной релаксации колебательного возбуждения: V-V обмена и V-T/R релаксации (см. обзоры [187, 188]). Использование эффекта ИК-многофотонного возбуждения (ИК МФВ) молекул (подробнее см. [189]) позволило осуществить исследование релаксационных процессов в высоковозбуждённых молекулах. В частности, в работе [190] было показано, что скорость колебательно-поступательной V-T/R релаксации является нелинейной функцией уровня колебательного возбуждения молекул. Использование эффекта ИК МФВ позволило, по-видимому, впервые перейти к экспериментальному исследованию процессов внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (IVR), которое является отражением стохастизации колебательного движения ядер в многоатомных молекулах. (Подробнее о процессах IVR и стохастизации см., например, [191, 192].) Так, в работе [193] была впервые обнаружена энергетическая граница стохастизации в молекулах. Впоследствии с появлением лазеров ультракороткой длительности стало возможным, используя методы ИК- и КРС-лазерной спектроскопии (КРС — комбинационное рассеяние света), изучать динамику IVR с пико- и фемтосекундным временным разрешением. Подробный анализ результатов в этой области можно найти в обзоре [194].

При возбуждении *вибронных* состояний, в частности, в простой двухатомной молекуле, спектроскопический сигнал, отражающий динамику волнового пакета, можно связать с динамикой молекулярной структуры [72]. Ситуация усложняется, когда увеличивается число атомов, и извлечение информации о структурной динамике становится сложной задачей даже для простых многоатомных молекул, состоящих из нескольких атомов, не говоря уже о макромолекулах [32, 33, 68, 69]. Это происходит потому, что оптическая спектроскопия зондирует валентные электронные состояния, которые затрагивают множество участков молекулярной системы и, следовательно, лишь косвенным образом и неоднозначно связаны с динамикой ядерной подсистемы, за исключением лишь некоторых благоприятных случаев,

которые могут быть исследованы методом колебательной спектроскопии [195–200] и когерентной многомерной спектроскопии [201–203]. Таким образом, требуются альтернативные или дополнительные методы, которые обеспечивают получение прямой структурно-динамической информации. В качестве таковых часто выбирают обозначаемые общим термином XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) методы исследования тонкой структуры спектра поглощения рентгеновских лучей в окрестностях скачков поглощения элементов, содержащихся в составе образца [204, 205].

Как известно, в рентгеновских спектрах поглощения при определённых энергиях фотонов наблюдаются резкие края (резкий рост поглощения), называемые скачками поглощения. При энергии фотонов немногим выше энергии края поглощения они способны ионизировать внутренние оболочки атомов/ионов вещества, генерируя фотоэлектроны с определённой энергией. Эти фотоэлектроны, распространяясь в окрестностях резонансно поглощающего (т.е. со скачком, обусловленным рождением фотоэлектрона) атома, рассеиваются на сгустках окружающей электронной плотности (электронных оболочках окружающих атомов/ионов) и при возвращении на исходное место в заключение процесса релаксации приносят информацию об окружающих соседях — их числе, типе и расстоянии до опорного атома. Эта информация проявляется в форме специфической волнистости спектра поглощения на участке приблизительно ± 40 эВ относительно энергии скачка поглощения и простирающейся ещё примерно на 1000 эВ дальше этого участка. Всё это принято называть спектром XAFS [204, 205]. При наличии теории, описывающей этот рентгеновский фотоэффект от поглощения фотона до релаксации возбуждённого атома, можно уточнить модель процесса с учётом взаимного расположения рассеивающих атомов относительно поглощающего, т.е. определить структуру ближнего порядка. К настоящему времени такая теория XAFS в значительной мере разработана и широко применяется для структурного анализа веществ по тонкой структуре спектров поглощения [204, 205]. Даже из кратко обозначенного смысла метода XAFS понятно, что для его экспериментальной реализации, т.е. детального измерения спектра поглощения на интервале около 1000 эВ, нужно иметь специфический зонд — пучок рентгеновского излучения либо с широким непрерывным спектром, либо со спектром, тонко регулируемым в широком диапазоне энергий. Наиболее подходящими для таких измерений источниками излучения оказались синхротроны, которые стали доступны исследователям в начале 1970-х годов. С этого времени и началось быстрое развитие теории и инструментария XAFS как метода структурного анализа [204, 205].

Несмотря на то что методы XAFS позволяют исследовать лишь структуру ближнего порядка на расстояниях, не превышающих длины свободного пробега фотоэлектрона в образце, они очень привлекательны для материаловедов: во-первых, тем, что применимы для исследования веществ в любых агрегатных состояниях, во-вторых, простотой систем измерения, где, как правило, не нужны сложные гониометры и вакуумные системы, а достаточно иметь держатель образца и точечные детекторы, измеряющие интенсивность пучка рентгеновских лучей до прохождения образца и после него.

Из распределения сигнала EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) математически можно вычислить такую его характеристику, как функция распределения $g_{\alpha\beta}(r)$ пар атомов α и β системы в прямом пространстве. При известной функции $g_{\alpha\beta}(r)$ или известной комбинации частных функций $G_{\alpha}(r)$ для конкретных атомов или ионов α , или даже известных полных функций $G(r)$ для всех элементов в жидкости их можно использовать для определения межатомных расстояний, координационных чисел и степени локального порядка вокруг выбранного атома. Анализ околопороговой области методом XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) существенно отличается от анализа протяжённой области EXAFS¹¹. Спектры XANES могут быть чувствительны к состояниям окисления [204, 205].

Из анализа данных EXAFS можно получить характеристики локального окружения выбранного поглощающего атома, т.е. определить тип, число и расстояние рассеивающих назад атомов вокруг резонансно поглощающего опорного атома. Надо отметить, что рассеивающие атомы не обязательно должны быть связаны химическими связями с поглощающим атомом. Погрешность в определении расстояния в этом методе обычно составляет около $\pm 1\%$ в пределах радиуса 6 Å. Однако ошибка в определении координационного числа сильно зависит от исследуемой системы и может быть велика. Поэтому для корректной интерпретации результатов EXAFS и получения реалистичных результатов очень желательно проводить сравнение с данными других методов. Поскольку наблюдаемая тонкая структура связана с краем поглощения одного конкретного сорта атомов, а энергия края поглощения зависит от химического элемента и его степени окисления, то методом EXAFS исследуется локальная структура вокруг данного конкретного элемента в данном состоянии окисления. Но если исследование проводить по нескольким поглощающим элементам образца, то можно получить более полную и достоверную картину строения вещества [205].

Поскольку методы EXAFS и XANES дают локальную структурную информацию [204, 205], при использовании этих методов может быть получен сигнал при локальном лазерном возбуждении. EXAFS обеспечивает количественную информацию о структуре с субангстремным разрешением с помощью так называемого уравнения EXAFS [206], в то время как XANES предоставляет количественную информацию — "отпечатки пальцев" — о локальной геометрии химической связи, орбитальной гибридизации в непосредственной близости от интересующего атома (атомов) [205]. Это может быть полезно для понимания молекулярной динамики в

¹¹ Различие методов EXAFS и XANES нагляднее всего проиллюстрировать, если рассматривать де-бройлевскую длину волны, λ_D , для фотоэлектронов, образованных в результате облучения материала рентгеновским излучением. Когда энергия кванта находится вблизи (чуть выше) края поглощения для данного химического элемента, энергия созданных фотоэлектронов мала, а λ_D соответственно велика и может превышать характерное расстояние между атомами в образце (XANES). При этом необходимо учитывать многократные процессы рассеяния фотоэлектронов на окружении. В другом предельном случае (EXAFS), когда де-бройлевская длина волны становится малой по сравнению с характерным расстоянием между атомами, в первом приближении достаточно учитывать лишь однократные процессы рассеяния.

растворах, где среда растворителя в значительной степени влияет на динамику химической реакции. Как и метод дифракции рентгеновского излучения с временным разрешением в жидкой фазе [207, 208] (TRXL, Time Resolved X-ray Liquidography), рентгеновская спектроскопия поглощения была использована в исследованиях с временным разрешением. Схема, использующая лазер накачки и рентгеновский зонд, была применена к изучению процессов переноса заряда [206, 209–213] и спин-кроссовера [214, 215] в химии координационных соединений, динамике сольватации радикалов [216] и структурной динамике промежуточных соединений фотодиссоциации в жидкой фазе [213, 217]. Структурная информация, полученная при поглощении рентгеновских лучей, ограничивается локальным окружением конкретного атома — в отличие от методов дифракции, когда дифракционный сигнал несёт информацию о всех частицах, находящихся в области рассеяния. Однако в этом есть своё преимущество методов EXAFS и XANES, поскольку локальность поглощения рентгеновских лучей обеспечивает более высокую чувствительность. Таким образом, методы TRXL и рентгеновская абсорбционная спектроскопия с временным разрешением хорошо дополняют друг друга, и в будущем сочетание этих методов сможет оказаться полезным в обеспечении более полной и надёжной информации о структурной динамике в растворах.

Временное разрешение TRXL в настоящее время ограничено длительностью рентгеновских импульсов синхротронного излучения (~ 100 пс). Разрешение может быть значительно улучшено в следующем поколении источников излучения, таких как рентгеновские лазеры на свободных электронах, XFEL и линейные ускорители LINAC, в которых можно получить субпикосекундные рентгеновские импульсы с повышенным потоком фотонов и почти полной когерентностью. Предполагается, что при использовании XFEL может быть достигнуто временное разрешение < 100 фс [218]. Тогда станет возможным изучение движения атомов вдоль поверхности потенциальной энергии в реальном времени, образование и разрушение химических связей и процессов изомеризации в жидкой фазе. Однако при использовании рентгеновских импульсов столь короткой длительности нарушается предположение о тепловом равновесии растворённого вещества, а также используемые гидродинамические уравнения для растворителя [208]. Поэтому необходима разработка новых теоретических методов анализа данных TRXL для исследования сверхбыстрой структурной динамики. Когда эти проблемы будут преодолены, TRXL будет иметь большое значение для изучения динамики химических реакций в конденсированной фазе.

Замена оптического зонда рентгеновским [219–234] или электронным диагностирующим импульсом [33] открывает прямой путь к изучению динамики молекулярной структуры, поскольку эффект дифракции (рассеяния) возникает от совокупности атомов в реальном пространстве, а не оптических резонансов в энергетическом пространстве. В отличие от видимого или инфракрасного света, который возбуждает электронные или колебательные переходы хромофорных групп, рентгеновское излучение и электроны дифрагируют (или рассеиваются) на всех атомах и атом-атомных парах. Пары атомов, присутствующие в молекуле, дают прямую

Газ					Дифракция электронов
Поверхность					Дифракция электронов
Твёрдая фаза					Дифракция электронов
					Рентгеновская дифракция
Жидкая фаза					Рентгеновское рассеяние в жидкостях
Белковые кристаллы					Рентгеновская кристаллография
	100 фс	1 пс	10 пс	100 пс	1 нс

Рис. 28. Современное состояние TRED и TRXD в приложениях к изучению структурной динамики в различных фазах и временных доменах. До настоящего времени низкая глубина проникновения электронов ограничивает применение метода TRED изучением динамики свободных молекул, поверхности, наночастиц и тонких плёнок. Метод TRXD эффективен для исследования конденсированных сред — реакций в растворах кристаллов белка. Относительно низкое временное разрешение TRXD является одним из основных ограничений этого метода [235].

информацию о молекулярной структуре, которая может быть получена при решении обратной структурной задачи, как из рентгеновских, так и электронных, зависящих от времени дифракционных данных. Например, большинство 3D структур белков было определено с помощью рентгеновской кристаллографии. Применение метода дифракции импульсных рентгеновских пучков с возбуждением синхронизированными импульсами лазерного излучения открывает метод изучения структурной динамики белков. Сравнительные данные методов TRXD и TRED приведены на рис. 28.

Сечение рассеяния электронов примерно в миллион раз выше, чем рентгеновского излучения, поэтому метод TRED очень эффективен при зондировании структурной динамики свободных молекул или тонких образцов, таких как молекулы в газовой фазе, поверхности, наноструктуры и тонкие плёнки. С другой стороны, благодаря значительно меньшему сечению рассеяния глубина проникновения рентгеновских лучей может на несколько порядков превышать глубину проникновения электронов. Следовательно, на практике для исследования кристаллических и жидких образцов толщиной в несколько десятков микрометров более удобно использовать рентгеновские лучи, а не электроны. Действительно, с развитием источников синхротронного рентгеновского излучения и XFEL, которые могут генерировать высокие плотности потока излучения, применения ультракоротких жёстких рентгеновских импульсов, методы TRXD могут стать общим и достаточно мощным инструментом для изучения структурной динамики вещества, прежде всего в конденсированном состоянии. В настоящее время эти методы были успешно применены к изучению динамики химических и биологических систем [219–235].

9. Заключение

Конец 1940-х — начало 1950-х годов ознаменовались становлением нового направления в технической физике — пико-фемтосекундной электронно-оптической хронографии, физические основы которой были заложены в нашей стране трудами школы Е.К. Завойского [236–240].

Суть этого весьма информативного способа пространственно-временного анализа быстропротекающих процессов заключается в применении ЭОП для преобразования оптических изображений в их фотоэлектронный аналог с последующим фокусированием, усилением и отклонением по выходному экрану ЭОП полученных фотоэлектронных изображений.

В 1949 г. J.S. Courtney-Pratt [241–243] в своих первых опытах по развёртке щелевых фотоэлектронных изображений при помощи быстро меняющегося магнитного поля зарегистрировал изображения отдельных фаз взрывающегося вещества с максимальным временным разрешением 300 пс. Практически одновременно в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова Е.К. Завойский и С.Д. Фанченко с соавторами, используя отечественные многокамерные ЭОП типа УМИ-95, созданные специально для целей высокоскоростной фотографии, построили первую хронографическую камеру [239, 244]. На этой камере были зарегистрированы отдельные фазы свечения высокочастотного искрового разряда с временным разрешением 10 пс при скорости развёртки 10^9 см с^{-1} . За счёт многокаскадного усиления яркости (10^5 – 10^6) регистрировался практически каждый отдельный фотоэлектрон, покидающий входной фотокатод. В 1961 г. этими же авторами [245] был создан ЭОП типа УМИ-95В, в котором напряжённость поля у входного фотокатода была повышена по сравнению с УМИ-95 на порядок (вплоть до 0,6 кВ мм^{-1}), а скорость развёртки точечных фотоэлектронных изображений доведена до 2×10^{10} см с^{-1} , что обеспечило достижение технического временного разрешения 500 фс. Результаты этих уникальных экспериментов явились мощным стимулом для дальнейшего развития основ высокоскоростной электронно-оптической фотографии и установления предела её временного разрешения.

Отечественные достижения по экспериментальной реализации и обоснованию физических принципов пикосекундной электронно-оптической регистрации быстропротекающих процессов были по достоинству оценены А.М. Прохоровым [246]. Вскоре были начаты разработки нового поколения ЭОП с ускоряющей сеткой у фотокатода и СВЧ отклоняющей системой [247].

Анализируя историю развития лазерно-ориентированного электронно-оптического приборостроения, следует отметить, что начиная с 1960-х годов ЭОП внесли существенный вклад в развитие лазерной физики, обеспечивая исследования быстропротекающих процессов, изучение которых было недоступно при использовании других известных методов и средств, в то время как лазеры создавали надёжные ориентиры для развития ЭОП [248–251]. Лейтмотивом этой работы было постоянное улучшение временного разрешения ЭОП вслед за сокращением длительности излучения вновь создаваемых лазеров: 10 пс — 1968 г., 700 фс — 1976 г., 200 фс — 2001 г., лучше 100 фс — настоящее время. Наиболее заметные успехи в этом направлении были достигнуты при регистрации излучения Тi-сапфирового лазера, когда было экспериментально реализовано временное разрешение, равное 160–200 фс, в стрик-режиме при скорости развёртки 5×10^{10} см с^{-1} [252].

Таким образом, от момента создания первой стрик-камеры до сегодняшних дней временное разрешение ЭОП было улучшено более чем на три порядка величины. Однако совокупность технических трудностей, с

которыми пришлось столкнуться в последние два десятилетия, существенно замедлила эту тенденцию и не позволила приблизиться на практике к предсказанному теоретическому пределу 10 фс.

Новой вехой в экспериментальной реализации фемтосекундного временного разрешения в фотоэлектронике стало предложение по сжатию фотоэлектронных пучков в нестационарных фокусирующих полях [253]. В результате исходный фотоэлектронный пучок длительностью 7 пс был сжат до 280 фс. Теоретические оценки показывают, что в нестационарных фокусирующих полях в принципе возможно формирование электронных пучков аттосекундной длительности [254]. Такие пучки, помимо прямого использования в экспериментах по электронной дифракции с временным разрешением, могут с успехом применяться для тестирования систем развёртки фотоэлектронных изображений в ЭОП для определения предельной точности пространственно-временных измерений с фемтосекундным разрешением. На базе накопленного потенциала в ИОФ РАН им. А.М. Прохорова делается попытка определить наиболее рациональные пути приложения будущих усилий в этом направлении [251, 255].

Таким образом, интеграция электронной оптики и импульсной лазерной техники в едином экспериментальном комплексе позволила создать эффективный метод изучения структурной динамики вещества, обладающий высоким пространственно-временным разрешением. Новое направление оказалось весьма перспективной областью современной физики и химии потому, что исследования в 4D связанном пространственно-временном континууме необходимы для лучшего понимания как динамических свойств разнообразных молекулярных систем со сложным ландшафтом поверхности потенциальной энергии, так и механизмов различных фазовых переходов, происходящих в конденсированных средах, в том числе в нанобъёмах твёрдых тел.

Как хорошо известно, для изучения процессов, встречающихся в природе и технике, требуется различный инструментарий, что, в частности, обусловлено характерной длительностью самих процессов. В качестве примеров на рис. 29 приведены некоторые типичные временные масштабы [256, 257]. Представленные данные охватывают беспрецедентные 60 порядков по величине — от длительности Большого взрыва (временного масштаба, отвечающего сильному ядерному взаимодействию) и периода обращения электрона вокруг ядра (электронной динамики) до возраста нашей Вселенной.

С развитием импульсных лазерных источников наблюдение электронной динамики стало возможным в реальном времени. Фактически, пикосекундная, фемтосекундная и даже субфемтосекундная области стали сейчас доступными для широкого класса исследований, начиная от регистрации сверхбыстрых процессов методами спектроскопии до характеристики полупроводников с субпикосекундными временами релаксации. Другое приложение — так называемая терагерцевая технология, которая получила новый импульс развития в связи с появлением мощных коммерчески доступных фемтосекундных лазеров. Также одним из наиболее важных прорывов с богатым потенциалом для практического применения стало открытие возможности контроля химических реакций с фемтосекундным разрешением, фемтохимии, при использовании перестраиваемых по

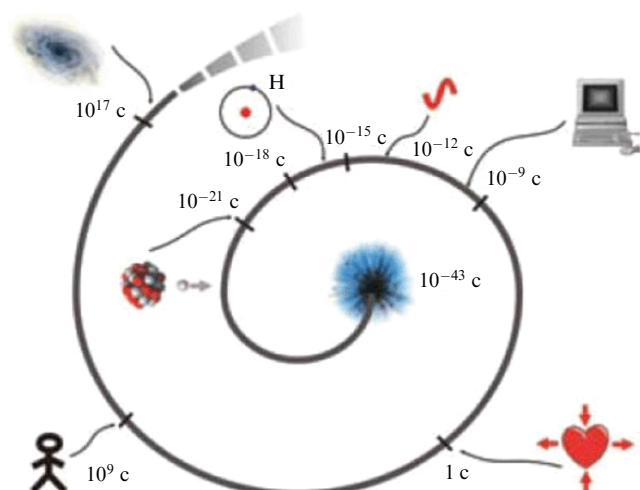


Рис. 29. Характерные временные масштабы в природе и технике. Время жизни Вселенной составляет 14 млрд лет = 5×10^{17} с, средняя продолжительность жизни человека — 70 лет = 2×10^9 с, сердечный ритм — 1 с, быстродействие компьютера — 3×10^{-10} с, длительность терагерцевой импульсы — 10^{-12} с = 1 пс, период колебания светового поля — 3×10^{-15} с = 3 фс, период обращения электрона вокруг протона в атоме водорода — $1,5 \times 10^{-16}$ с = 150 ас, сильные ядерные взаимодействия — 10^{-21} с = 1 зс, начальная вспышка Большого взрыва (время Планка) — 10^{-43} с [256].

частоте ультракоротких лазерных импульсов [70–73, 258].

В области сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии развитие соответствующей экспериментальной базы сделало возможным сочетать на едином комплексе пространственное разрешение на уровне $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ Å с пикосекундным и даже субпикосекундным временным разрешением. В ряде случаев были получены электронные импульсы длительностью ~ 200 фс [251, 259–263]. При развитии этого направления формирование импульсов, содержащих $10^4 - 10^6$ электронов и обладающих длительностью на уровне 10 фс, стало бы шагом исключительной важности, так как это позволило бы наблюдать огромное разнообразие быстропротекающих процессов в веществе и сопутствующие изменения в структуре. Параллельно с этим необходимо разработать эффективный метод, позволяющий надёжно измерять столь короткие временные характеристики электронных густов [251].

В настоящем обзоре рассмотрены процессы, которые изучались с помощью современных источников фемтосекундного лазерного излучения на шкале времени от наносекунд до фемтосекунд и короче, затрагивая даже субфемтосекундную (аттосекундную) область. В связи с этим у читателя может возникнуть вопрос: возможно ли с помощью сверхбыстрой дифракции электронов исследовать процессы, происходящие за очень короткие промежутки времени (скажем, короче 1 ас)? В принципе, это может быть реализовано при дифракции одиночных релятивистских электронов, поскольку рассеяние таких частиц происходит с характеристическим временем $\tau = D_{\text{nucl}}/c \sim 10^{-22} - 10^{-23}$ с. В благоприятном случае полученные результаты, на наш взгляд, могут открыть новые возможности исследования динамики экстремального состояния вещества [264]. Естественно, что развитие такого достаточно нового и перспективного направления потребует значительных усилий со стороны как экспери-

ментаторов, так и теоретиков, а также весьма существенных финансовых вложений в экспериментальную базу. Представляется возможным предположить, что успех на данном пути будет определяться тем, насколько эффективно удастся сочетать в едином экспериментальном комплексе методы и подходы из разных областей физики и техники [265, 266].

Нельзя исключить также того, что сочетание двух микроскопов различных типов, а именно электронного микроскопа и, например, сканирующего зондового микроскопа, на единой экспериментальной платформе может стать вполне оправданным шагом, позволяющим улучшить характеристики уникального измерительного прибора в целом, как это было реализовано в работе [267]. В связи с этим уместно сообщить, что в настоящее время в Институте спектроскопии РАН разрабатывается оригинальный метод сканирующей вакуумной зондовой микроскопии на основе пустотелого острья [268]. Такое острие — диэлектрический или покрытый тонким слоем металла капилляр — может иметь 100 нм-апертуру на кончике в коммерческом варианте или 10 нм-сквозное отверстие в лабораторном исполнении [269]. Разрабатываемый прибор позволит модифицировать поверхность, используя микропучки ионов, электронов или мягкого рентгеновского излучения, направленные на образец сквозь капилляр, а также исследовать молекулярные комплексы на поверхности, пропускающие фотоны или фотоэлектроны сквозь сканирующее полое острие. В фотоионной моде использование времяпролётной масс-спектрометрии позволит реализовать нанолокальную фотодесорбцию молекулярных ионов, когда высокое пространственное разрешение объединено с высокой химической, элементной селективностью. Использование подобного прибора поможет дополнить информацию об образце, получаемую на электронном микроскопе.

Сейчас мы фактически становимся свидетелями того, что электронная микроскопия на рубеже векового юбилея своего успешного развития и широкого внедрения в практику не только переживает второе рождение, но и выходит на принципиально новый уровень характеристик. В результате появляется принципиальная возможность изучать свойства материи в пространственно-временном континууме, используя короткие фотоэлектронные пучки. Подчёркнём, что если в настоящее время в мире насчитывается около 30–40 научных лабораторий, в которых проводятся или будут в ближайшей перспективе осуществляться эксперименты по сверхбыстрой электронной дифракции [84], то центров, в которых есть электронные микроскопы, адаптированные под ультракороткие электронные пучки, — на порядок меньше.

Поэтому достаточно ценным является то, что в России, в Институте спектроскопии РАН в содружестве с Институтом проблем лазерных и информационных технологий (ИПЛИТ) РАН и Московским государственным университетом тонких химических технологий (МИТХТ) им. М.В. Ломоносова создана установка динамической просвечивающей электронной микроскопии¹² на базе серийного прибора Hitachi H-300 и современных источников фемтосекундного лазерного излучения. Новый уникальный экспериментальный комплекс

¹² В данном микроскопе используется электронный пучок с энергией 75 кэВ.

позволит наблюдать, например, быстротекающие фазовые переходы с атомным пространственным разрешением на пикосекундной временной развёртке. При этом особое внимание планируется уделить исследованиям новых материалов¹³. Следует отметить, что создание электронного микроскопа нового поколения становится шагом исключительной важности, так как успех на данном пути наглядно демонстрирует возможности ведущих национальных научных центров выполнять научно-исследовательские задачи, соответствующие передовому уровню развития современной мировой науки.

Авторы выражают благодарность Р.М. Weber (Brown University, USA), Г.В. Фетисову (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за ценные замечания и предоставление материалов, которые использовались при написании обзора.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-02-00868-а, 12-02-00840-а, 11-02-00796-а, 12-02-12048-офи_м, 13-02-12407 офи_м2, а также Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

- Goodman P (General Ed.) *Fifty Years of Electron Diffraction* (Dordrecht: D. Reidel, 1981)
- Ischenko A A et al. *Appl. Phys. B* **32** 161 (1983)
- Rood A P, Milledge J J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **280** 1145 (1984)
- Ахманов С А и др. *Письма в ЖТФ* **11** (3) 157 (1985); Akhmanov S A et al. *Sov. Tech. Phys. Lett.* **11** 63 (1985)
- Williamson S, Mourou G, Li J C M. *Phys. Rev. Lett.* **52** 2364 (1984)
- Sciaini G et al. *Nature* **458** 56 (2009)
- Cavalleri A. *Nature* **458** 42 (2009)
- Zewail A H, Thomas J M. *4D Electron Microscopy. Imaging in Space and Time* (London: Imperial College Press, 2010)
- Gliserin A et al. *New J. Phys.* **14** 073055 (2012)
- Hastings J B et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 184109 (2006)
- Tokita S et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 215004 (2010)
- Ищенко А А и др. *Вестн. Моск. университета. Сер. 2. Химия* **26** (2) 140 (1985)
- Вабищевич М Г, Ищенко А А, Авт. свид. СССР № 1679907, зарегистрировано 22 мая 1991 г., приоритет 14 октября 1988 г.
- Norrish R G W, Porter G. *Nature* **164** 658 (1949)
- Ewbank J D, Schäfer L, Ischenko A A. *J. Mol. Struct.* **321** 265 (1994)
- Ewbank J D, Schäfer L, Ischenko A A. *J. Mol. Struct.* **524** 1 (2000)
- Bagratashvili V N, Doljikhov V S, Letokhov V S, Ryabov E A. *Appl. Phys.* **20** 231 (1979)
- Голубков В В и др., в сб. *XII Всесоюз. конф. по электронной микроскопии, Сумы, октябрь 1982 г., Тезисы докладов* (М.: Наука, 1982) с. 62
- Голубков В В., Згурский А В, Ищенко А А, Петров В И. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47** 1115 (1983)
- Ischenko A A et al. *J. Mol. Struct.* **300** 115 (1993)
- Lobastov V A, Ewbank J D, Schäfer L, Ischenko A A. *Rev. Sci. Instrum.* **69** 2633 (1998)
- Ischenko A A, Ewbank J D, Schaefer L J. *Phys. Chem.* **98** 4287 (1994)
- Dudek R C, Weber P M. *J. Phys. Chem. A* **105** 4167 (2001)
- Cardoza J D et al. *Chem. Phys.* **299** 307 (2004)
- Williamson J C et al. *Nature* **386** 159 (1997)
- Srinivasan R et al. *Helv. Chim. Acta* **86** 1763 (2003)
- Ihee H et al. *J. Phys. Chem. A* **106** 4087 (2002)
- Baskin J S, Zewail A H. *ChemPhysChem* **6** 2261 (2005)
- Dwyer J R et al. *Phil. Trans. R. Soc. A* **364** 741 (2006)
- Ihee H et al. *Science* **291** 458 (2001)
- Sciaini G, Miller R J D. *Rep. Prog. Phys.* **74** 096101 (2011)
- Ищенко А А, Баграташвили В Н, Авиллов А С. *Кристаллография* **56** 805 (2011); Ischenko A A, Bagratashvili V N, Avilov A S. *Crystallogr. Rep.* **56** 751 (2011)
- Ищенко А А, Гиричев Г В, Тарасов Ю И. *Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества* (М.: Физматлит, 2013)
- King W E et al. *J. Appl. Phys.* **97** 111101 (2005)
- Tao Z et al. *J. Appl. Phys.* **111** 044316 (2012)
- Raman R K et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 181108 (2009)
- Hebeisen C T et al. *Opt. Express* **16** 3334 (2008)
- Musumeci P et al. *Rev. Sci. Instrum.* **80** 013302 (2009)
- Rentzepis P M (Ed.) *Proc. SPIE* **2521** (1995)
- Ischenko A A, Ewbank J D, Schafer L J. *Phys. Chem.* **99** 15790 (1995)
- Ischenko A A, Schafer L, Ewbank J, in *Time-Resolved Diffraction* (Oxford Series on Synchrotron Radiation, 2, Eds J R Helliwell, P M Rentzepis) (New York: Oxford Univ. Press, 1997) Ch. 13, p. 323
- Bonham R A, Fink M. *High-Energy Electron Scattering* (New York: Van Nostrand Reinhold, 1974)
- Bonham R A, Peixoto E M A. *J. Chem. Phys.* **56** 2377 (1972)
- Kohl D A, Arvedson M M. *J. Chem. Phys.* **73** 3818 (1980)
- Miller B R, Bartell L S. *J. Chem. Phys.* **72** 800 (1980)
- Kohl D A, Bonham R A. *J. Chem. Phys.* **47** 1634 (1967)
- Ischenko A A, Schäfer L, Ewbank J D. *J. Mol. Struct.* **376** 157 (1996)
- Вилков Л В, Пентин Ю А. *Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия* (М.: Высшая школа, 1987)
- Hargittai I, in *Accurate Molecular Structures: their Determination and Importance* (Intern. Union of Crystallography Monographs on Crystallography, 1, Eds A Domenicano, I Hargittai) (Oxford: Oxford Univ. Press, 1992); Харгиттай И, в сб. *Молекулярные структуры. Прецизионные методы исследования* (Газовая электронография, Под ред. А Доменикано, И Харгиттай) (М.: Мир, 1997) с. 123
- Hargittai I, in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction Pt. A* (Eds I Hargittai, M Hargittai) (New York: VCH, 1988) p. 1
- Karle I L, Karle J J. *Chem. Phys.* **17** 1052 (1949)
- Bartell L S. *J. Chem. Phys.* **23** 1219 (1955)
- Bartell L S. *J. Mol. Struct.* **84** 117 (1982)
- Bartell L S, in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction Pt. A* (Eds I Hargittai, M Hargittai) (New York: VCH, 1988) p. 55
- Kuchitsu K, Bartell L S. *J. Chem. Phys.* **35** 1945 (1961)
- Kuchitsu K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** 498 (1967)
- Kuchitsu K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** 505 (1967)
- Kuchitsu K, Nakato M, Yamamoto S, in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction Pt. A* (Eds I Hargittai, M Hargittai) (New York: VCH, 1988) p. 227
- Spiridonov V P et al., in *Diffraction Studies on Non-crystalline Substances* (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, 13, Eds I Hargittai, W J Orville-Thomas) (Amsterdam: Elsevier, 1981) p. 159
- Spiridonov V P, Ischenko A A, Ivashkevich L S. *J. Mol. Struct.* **72** 153 (1981)
- Spiridonov V P, in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction Pt. A* (Eds I Hargittai, M Hargittai) (New York: VCH, 1988) p. 265
- Spiridonov V P. *Adv. Mol. Struct. Res.* **3** 53 (1997)
- Spiridonov V P, Vogt N, Vogt J. *Struct. Chem.* **12** 349 (2001)
- Stuchebrukhov A A. *J. Mol. Struct.* **178** 261 (1988)
- Ischenko A A et al. *J. Mol. Struct.* **172** 255 (1988)
- Ischenko A A, Tarasov Yu I, Spiridonov V P. *Struct. Chem.* **1** 217 (1990)
- Ischenko A A et al. *J. Phys. Chem.* **98** 8673 (1994)
- Ищенко А А. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* **52** (8) 59 (2009)
- Ищенко А А. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* **52** (8) 62 (2009)
- Zewail A H (Ed.) *Femtochemistry — Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond Vols 1, 2* (Singapore: World Scientific, 1994)
- Zewail A H. *J. Phys. Chem.* **100** 12701 (1996)
- Zewail A H, in *Les Prix Nobel: The Nobel Prizes 1999* (Ed. T Frängsmyr) (Stockholm: Almqvist & Wiksell Intern., 2000)
- Zewail A H. *J. Phys. Chem. A* **104** 5660 (2000)
- Бучаченко А Л. *Ученые химии* **68** 99 (1999); Buchachenko A L. *Russ. Chem. Rev.* **68** 85 (1999)
- Koke S et al. *Nature Photon.* **4** 462 (2010)
- Baltuska A et al. *Opt. Lett.* **22** 102 (1997)
- Baltuska A et al. *Nature* **421** 611 (2003)
- Krausz F, Ivanov M. *Rev. Mod. Phys.* **81** 163 (2009)
- Kienberger R et al. *Nature* **427** 817 (2004)
- Миронов Б Н, Асеев С А, Миногин В Г, Чекалин С В. *ЖЭТФ* **133** 1155 (2008); Mironov B N, Aseev S A, Minogin V G, Chekalin S V. *JETP* **106** 1007 (2008)
- Hastings J B et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 184109 (2006)
- Zewail A H. *Science* **328** 187 (2010)
- Gliserin A et al. *New J. Phys.* **14** 073055 (2012)
- Workshop on Ultrafast Electron Sources for Diffraction and Microscopy Applications UESDM-2012, December 12–14, 2012 Univ. of California, Los Angeles, USA*
- Weber P M, Carpenter S D, Lucza T. *Proc. SPIE* **2521** 23 (1995)
- Kassier G H et al. *J. Appl. Phys.* **105** 113111 (2009)

¹³ В качестве примера можно указать нанокремний [270], имеющий широкий спектр применений.

87. Wang Y, Gedik N *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* **18** 140 (2012)
88. Tokita S et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 215004 (2010)
89. Гапонов А В, Миллер М А *ЖЭТФ* **34** 242 (1958); Gaponov A V, Miller M A *Sov. Phys. JETP* **7** 168 (1958)
90. Андреев С Н, Макаров В П, Рухадзе А А *Квантовая электроника* **39** 68 (2009); Andreev S N, Makarov V P, Rukhadze A A *Quantum Electron.* **39** 68 (2009)
91. Геккер И Р *Взаимодействие сильных электромагнитных полей с плазмой* (М.: Атомиздат, 1978); Gekker I R *The Interaction of Strong Electromagnetic Fields with Plasmas* (Oxford: Clarendon Press, 1982)
92. Федоров М В *Электрон в сильном световом поле* (М.: Наука, 1991)
93. Асеев С А, Миронов Б Н, Миногин В Г, Чекалин С В *ЖЭТФ* **139** 894 (2011); Aseyev S A, Mironov B N, Minogin V G, Chekalin S V *JETP* **112** 780 (2011)
94. Aseyev S A, Weber P M, Ischenko A A *J. Analyt. Sci. Meth. Instrum.* **3** 30 (2013)
95. Baum P, Zewail A H *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18409 (2007)
96. Aidelburger M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 19714 (2010)
97. McCulloch A J et al. *Nature Phys.* **7** 785 (2011)
98. Itatani J et al. *Nature* **432** 467 (2004)
99. Ben-Nun M, Cao J, Wilson K J. *Phys. Chem. A* **101** 8743 (1997)
100. Fill E et al. *New J. Phys.* **8** 272 (2006)
101. Baum P, Zewail A H *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 16105 (2006)
102. Baum P, Zewail A H *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18409 (2007)
103. Baum P, Zewail A H *Chem. Phys. Lett.* **366** 2 (2009)
104. Baum P, Manz J, Schild A *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **53** 987 (2010)
105. Hilbert S A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 10558 (2009)
106. Shao H-C, Starace A F *Phys. Rev. Lett.* **105** 263201 (2010)
107. Pauling L *The Nature of the Chemical Bond, and the Structure of Molecules and Crystals; an Introduction to Modern Structural Chemistry* (London: Oxford Univ. Press, 1940); Паулинг Л *Природа химической связи* (М. – Л.: Госхимиздат, 1947)
108. Hukkel E Z. *Phys.* **70** 204 (1931)
109. Pauling L, Wheland G W *J. Chem. Phys.* **1** 362 (1933)
110. Mark H, Wierl R *Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung* (Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1931) Марк Г, Вирль Р *Дифракция электронов* (Л. – М.: Гос. техн.-теоретич. изд-во, 1933)
111. Hargittai I, Hargittai M (Eds) *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction* Pt. A (New York: VCH, 1988)
112. Zuo T, Bandrauk A D, Corcum P B *Chem. Phys. Lett.* **259** 313 (1996)
113. Lein M, Marangos J P, Knight P L *Phys. Rev. A* **66** 051404(R) (2002)
114. Spanner M et al. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **37** L243 (2004)
115. Yurchenko S N et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 223003 (2004)
116. Gabor D *Nature* **161** 777 (1948)
117. Meckel M et al. *Science* **320** 1478 (2008)
118. Келдыш Л В *ЖЭТФ* **47** 1945 (1964); Keldysh L V *Sov. Phys. JETP* **20** 1307 (1965)
119. Попов В С *УФН* **174** 921 (2004); Popov V S *Phys. Usp.* **47** 855 (2004)
120. Zewail A H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 65 (2006)
121. Billinge S J L, Levine I *Science* **316** 561 (2007)
122. Lobastov V A et al., in *Ultrafast Optics IV. Selected Contributions to the 4th Intern. Conf. on Ultrafast Optics, Vienna, Austria* (Springer Series in Optical Sciences, Vol. 95, Eds F Krausz et al.) (New York: Springer, 2004) p. 413
123. Ruan C-Y et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 1123 (2004)
124. Vigliotti F et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2705 (2004)
125. Sundaram S K, Mazur E *Nature Mater.* **1** 217 (2002)
126. Chen S, Seidel M T, Zewail A H *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 8854 (2005)
127. Ruan C-Y, Yang D-S, Zewail A H *J. Am. Chem. Soc.* **126** 12797 (2004)
128. Китайгородский А И *Молекулярные кристаллы* (М.: Наука, 1971)
129. Zanchet D et al. *Chem. Phys. Lett.* **157** 167 (2000)
130. Cao J et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 1044 (2003)
131. Siwick B J et al. *Science* **302** 1382 (2003)
132. Anderson S G et al. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **8** 014401 (2005)
133. Outhousden T et al. *J. Appl. Phys.* **102** 0943501 (2007)
134. Hommelhoff P et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 077401 (2006)
135. Ruan C-Y et al. *Microsc. Microanalysis* **15** 323 (2009)
136. Raman R K et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 077401 (2008)
137. Ruan C-Y et al. *Nano Lett.* **7** 1290 (2007)
138. Murdick R A et al. *Phys. Rev. B* **77** 245329 (2008)
139. Wang W, Lee T, Reed M A *Rep. Prog. Phys.* **68** 523 (2005)
140. Ischenko A A, Ewbank J D, Schäfer L J. *Mol. Struct.* **320** 147 (1994)
141. Kim T K et al. *ChemPhysChem.* **10** 1958 (2009)
142. Kim T W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3145 (2012)
143. Ihee H et al. *Science* **309** 1223 (2005)
144. Ihee H et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **29** 453 (2010)
145. Debye P J. *Chem. Phys.* **9** 55 (1941)
146. Levesque J, Corkum P *Can. J. Phys.* **84** 1 (2006)
147. Wangler T P *Principles of RF Linear Accelerators* (New York: Wiley, 1998) p. 190
148. Li R K et al. *J. Appl. Phys.* **110** 074512 (2011)
149. Musumeci P, Moody J T, Scooby C M *Ultramicroscopy* **108** 1450 (2008)
150. Andonian G et al. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **14** 072802 (2011)
151. Анисимов С И, Капелиович Б Л, Перельман Т Л *ЖЭТФ* **66** 776 (1974); Anisimov S I, Kapeliovich B L, Perel'man T L *Sov. Phys. JETP* **39** 375 (1974)
152. Brorson S D, Fujimoto J G, Ippen E P *Phys. Rev. Lett.* **59** 1962 (1987)
153. Allen P B *Phys. Rev. Lett.* **59** 1460 (1987)
154. Neutze R et al. *Nature* **406** 752 (2000)
155. Chapman H N et al. *Nature Phys.* **2** 839 (2006)
156. Bogan M J et al. *Nano Lett.* **8** 310 (2008)
157. Bogan M J et al. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **43** 194013 (2010)
158. Yoon C H, Schwander P, Abergel C *Opt. Express* **17** 16542 (2011)
159. Ryu S, Stratt R M, Weber P M *J. Phys. Chem. A* **107** 6622 (2003)
160. Ryu S et al. *J. Phys. Chem. A* **108** 1189 (2004)
161. Ryu S, Weber P M, Stratt R M *J. Chem. Phys.* **112** 1260 (2000)
162. Williamson J C, Zewail A H *J. Phys. Chem.* **98** 2766 (1994)
163. Hoshina K et al. *Chem. Phys. Lett.* **353** 27 (2002)
164. Hoshina K et al. *Chem. Phys. Lett.* **353** 33 (2002)
165. Hoshina K et al. *J. Chem. Phys.* **118** 6211 (2003)
166. Spence J H C, Doak R B *Phys. Rev. Lett.* **92** 198102 (2004)
167. Зон Б А, Кашельсон Б Г *ЖЭТФ* **69** 1166 (1976); Zon B A, Katsnel'son B G *Sov. Phys. JETP* **42** 595 (1975)
168. Friedrich B, Herschbach D R *Phys. Rev. Lett.* **74** 4623 (1995)
169. Stapelfeldt H, Seideman T *Rev. Mod. Phys.* **75** 543 (2003)
170. Villeneuve D M et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 542 (2000)
171. Villeneuve D M et al. *Appl. Phys. B* **74** S157 (2002)
172. Korobenko A, Milner A A, Milner V "Complete control, direct observation and study of molecular super rotors", arXiv:1304.0438
173. Hensley C J, Yang J, Centurion M *Phys. Rev. Lett.* **109** 133202 (2012)
174. Reckenthaeler P et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 213001 (2009)
175. Thomassen H, Samdal S, Hedberg K *J. Am. Chem. Soc.* **114** 2810 (1992)
176. Grinolds M S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 18427 (2006)
177. Flannigan D J et al. *Nano Lett.* **9** 875 (2009)
178. Baskin J S, Park H S, Zewail A H *Nano Lett.* **11** 2183 (2011)
179. Frank J (Ed.) *Electron Tomography: Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell* 2nd ed. (New York: Springer, 2006)
180. Kwon O-H, Zewail A H *Science* **328** 1668 (2010)
181. Yurtsever A, van der Veen R M, Zewail A H *Science* **335** 59 (2012)
182. Hawkes P W, Kasper E *Principles of Electron Optics: Wave Optics* Vol. 1 – 3 (San Diego, CA: Academic Press, 1996)
183. Hawkes P W *Biol. Cell* **93** 432 (2001)
184. Minogin V G *Ann. Physics* **327** 823 (2012)
185. Porter G *Science* **160** 1299 (1968); Портер Дж *Успехи химии* **39** 919 (1970)
186. Demtröder W *Laser Spectroscopy* Vol. 1, 2 (Berlin: Springer, 2008)
187. Yardley J T *Introduction to Molecular Energy Transfer* (New York: Academic Press, 1980)
188. Flynn G W, Parmenter C S, Wodtke A M *J. Phys. Chem.* **100** 12817 (1996)
189. Bagratashvili V N, Letokhov V S, Makarov A A, Ryabov E A *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
190. Ахманов С А, Гордиенко В М, Михеенко А В, Панченко В Я *Письма в ЖЭТФ* **26** 603 (1977); Akhmanov S A, Gordienko V M, Mikheenko A V, Panchenko V Ya *JETP Lett.* **26** 453 (1977)
191. Nesbitt D J, Field R W *J. Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
192. Letokhov V S (Ed.) *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Bristol: A. Hilger, 1989)
193. Баграташвили В Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **30** 502 (1979); Bagratashvili V N et al. *JETP Lett.* **30** 471 (1979)
194. Макаров А А, Малиновский А Л, Рябов Е А *УФН* **182** 1047 (2012); Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *Phys. Usp.* **55** 977 (2012)
195. Li Y L et al. *J. Org. Chem.* **67** 4228 (2002)
196. Biswas N, Umapathy S *J. Chem. Phys.* **107** 7849 (1997)
197. Kukura P et al. *Science* **310** 1006 (2005)
198. Mizutani Y, Kitagawa T *Science* **278** 443 (1997)
199. Schreier W J et al. *Science* **315** 625 (2007)
200. Williams S O, Imre D G *J. Phys. Chem.* **92** 3363 (1988)

201. Asplund M C, Zanni M T, Hochstrasser R M *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 8219 (2000)
202. Zheng J R et al. *Science* **313** 1951 (2006)
203. Cho M *Chem. Rev.* **108** 1331 (2008)
204. Аксенов В Л и др. *Кристаллография* **51** 971 (2006); Aksenov V L et al. *Crystalllogr. Rep.* **51** 908 (2006)
205. Фетисов Г В *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ* (М.: Физматлит, 2007)
206. Bressler C, Chergui M *Chem. Rev.* **104** 1781 (2004)
207. Kim T K et al. *Chem. Phys. Chem.* **10** 1958 (2009)
208. Ihee H et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **29** 453 (2010)
209. Chen L X *Angew. Chem.* **116** 2946 (2004)
210. Chen L X *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2886 (2004)
211. Bressler C, Abela R, Chergui M Z. *Kristallogr.* **223** 307 (2008)
212. Chen L X et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9616 (2007)
213. Gawelda W et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 057401 (2007)
214. Khalil M et al. *J. Phys. Chem. A* **110** 38 (2006)
215. Gawelda W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 5001 (2006)
216. Pham V T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 1530 (2007)
217. Chen L X et al. *Science* **92** 262 (2001)
218. European X-Ray Free-Electron Laser Annual Report 2012 (Ed. in Chief M Altarelli) (Hamburg: European XFEL GmbH, 2012); http://www.xfel.eu/documents/annual_reports/
219. Coppens P *Chem. Commun.* (12) 1317 (2003)
220. Coppens P et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 5980 (2004)
221. Ihee H *Acc. Chem. Res.* **42** 356 (2009)
222. Ihee H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 7145 (2005)
223. Kim C D et al. *Acta Cryst.* **A 58** 133 (2002)
224. Techert S, Schotte F, Wulff M *Phys. Rev. Lett.* **86** 2030 (2001)
225. Schotte F et al. *Science* **300** 1944 (2003)
226. Tomita A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 2612 (2009)
227. Srajer V et al. *Science* **274** 1726 (1996)
228. Collet E et al. *Science* **300** 612 (2003)
229. Cavalleri A et al. *Nature* **442** 664 (2006)
230. Lee S H et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 246104 (2005)
231. Lindenberg A M et al. *Science* **308** 392 (2005)
232. Gaffney K J et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 125701 (2005)
233. Cavalleri A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 114801 (2005)
234. Fritz D M et al. *Science* **315** 633 (2007)
235. Kim J et al. *Acta Crystallogr.* **66** 270 (2010)
236. Завойский Е К, Фанченко С Д *ДАН СССР* **100** 661 (1955)
237. Завойский Е К., Фанченко С Д *ДАН СССР* **108** 218 (1956)
238. Zavoisky E K, Fanchenko S D *Appl. Opt.* **4** 1155 (1965)
239. Бутслов М М, Степанов Б М, Фанченко С Д *Электронно-оптические преобразователи и их применение в научных исследованиях* (М.: Наука, 1978)
240. Фанченко С Д, в сб. *Труды 14 Межд. конгресса по высокоскоростной фотографии и фотонике* (М.: ВНИИОФИ, 1980) с. 26
241. Courtney-Pratt J S *Research* **2** 287 (1949)
242. Courtney-Pratt J S *J. Photographic Sci.* **B 1** 21 (1953)
243. Courtney-Pratt J S *Photographic J.* **B 92** 137 (1952)
244. Бутслов М М *Успехи научной фотографии* (6) 76 (1959)
245. Фанченко С Д *Приборы и техника эксперимента* (1) 5 (1961)
246. Прохоров А М *Вестник РАН* **73** 483 (2003); Prokhorov A M *Herald Russ. Acad. Sci.* **73** 249 (2003)
247. Иванов В С и др. *Опико-электронные измерения* (М.: Университетская книга, 2005)
248. Щелев М Я *Квантовая электроника* **41** 577 (2011); Schelev M Ya *Quantum Electron.* **41** 577 (2011)
249. Щелев М Я *Квантовая электроника* **37** 927 (2007); Schelev M Ya *Quantum Electron.* **37** 927 (2007)
250. Щелев М Я *Квантовая электроника* **33** 609 (2003); Schelev M Ya *Quantum Electron.* **33** 609 (2003)
251. Schelev M Ya et al. *Aspects of Streak Image Tube Photography* (Advances in Imaging and Electron Physics, Vol. 180) (Amsterdam: Academic Press, 2013)
252. Прохоров А М и др. *Квантовая электроника* **32** 283 (2002); Prokhorov A M et al. *Quantum Electron.* **32** 283 (2002)
253. Monastyrski M A et al. *Proc. SPIE* **4948** 305 (2003)
254. Vartak S D, Lawandy N M *Opt. Commun.* **120** 184 (1995)
255. Щелев М Я *УФН* **170** 1002 (2000); Schelev M Ya *Phys. Usp.* **43** 931 (2000)
256. Kaplan A E *Nature* **431** 633 (2004)
257. Kaplan A E *Opt. Photon. News* **17** (2) 28 (2006)
258. Zewail A *Nature* **412** 279 (2001)
259. Degtyareva V P et al. *Proc. SPIE* **4948** 281 (2002)
260. Degtyareva V P et al. *Proc. SPIE* **5580** 416 (2005)
261. Andreev S et al. *Proc. SPIE* **6279** 70 (2007)
262. Дегтярёва В П, Монастырский М А, Щелев М Я, в кн. Ищенко А А, Гиричев Г В, Тарасов Ю И *Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества* (М.: Физматлит, 2013) Гл. 11, с. 499
263. Hansen P et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 083501 (2012)
264. Фортов В Е *УФН* **179** 653 (2009); Fortov V E *Phys. Usp.* **52** 615 (2009)
265. Zewail A H *Acta Crystallogr.* **66** 135 (2010)
266. Zewail A, Zewail M *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 108 (2013)
267. Алиджанов Э К и др. *Вестник Оренбургского гос. ун-та* (12) 150 (2007)
268. Асеев С А и др. *Квантовая электроника* **43** 308 (2013); Aseyev S A et al. *Quantum Electron.* **43** 308 (2013)
269. Grams M P et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** 930 (2006)
270. Ищенко А А, Фетисов Г В, Асланов Л А *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М.: Физматлит, 2011); Ischenko A A, Fetisov G V, Aslanov L A *Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control* (Cambridge: CRC/Taylor & Francis, 2014)

Ultrafast electron diffraction and electron microscopy: present status and future prospects

A.A. Ischenko

*M.V. Lomonosov State University of Fine Chemical Technologies,
prosp. Vernadskogo 86, 119571 Moscow, Russian Federation
E-mail: aischenko@yasenevo.ru*

S.A. Aseyev, E.A. Ryabov

*Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: ryabov@isan.troitsk.ru*

V.N. Bagratashvili, V.Ya. Panchenko

*Institute on Laser and Information Technologies, Russian Academy of Sciences,
ul. Svyatozerskaya 1, 140700 Shatura, Moscow region, Russian Federation*

Acting as complementary research tools, high time precision spectroscopy and diffractometry techniques using various physical principles open up new possibilities for studying matter with necessary integration of the "structure–dynamics–function" triad in physics, chemistry, biology and materials science. Since the 1980s, a new field of research has started at the leading research laboratories, aimed at developing means of filming the coherent dynamics of nuclei in molecules; and fast processes in biological objects ("atomic and molecular movies"). The use of ultrashort laser sources has significantly modified traditional electron beam approaches to and provided high space-time resolution for the study of materials. Diffraction methods using frame-by-frame filming and the development of the main principles of the study of coherent atomic dynamics have provided insights into wave packet dynamics, the dynamics of the intermediate states of reaction centers, and that of electrons in molecules, thus allowing the transition from the kinetics to the dynamics of the phase trajectories of the molecules in the investigation of chemical reactions.

PACS numbers: **07.78.+s**, 61.05.J–, 64.70.D–, 64.70.K–, 68.37.Og
Bibliography — 270 references
Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (7) 681–722 (2014)

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201407a.0681
Received 26 September 2013, revised 18 October 2013
Physics–Uspekhi **57** (7) (2014)