

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Структурная динамика свободных молекул и конденсированного вещества

С.А. Асеев, А.С. Ахманов, Г.В. Гиричев, А.А. Ищенко,
И.В. Кочиков, В.Я. Панченко, Е.А. Рябов

Успехи в развитии импульсной лазерной техники предопределили дальнейший прорыв в области исследования сверхбыстрой структурной динамики ядер и электронов. В результате этого прогресса использование мощных фемтосекундных лазерных импульсов как для возбуждения образца, так и в целях формирования синхронизированных с оптическими импульсами ультракоротких (в пределе — фемто- и даже субфемтосекундных) фотоэлектронных сгустков для зондирования вещества открыло возможность наблюдения когерентной динамики ядер и электронов в исследуемых образцах на необходимых пространственно-временных масштабах. Колossalным прорывом в химической физике является возможность непосредственного наблюдения реакционного процесса. Многочастичный потенциал настолько сложен, что степень неадиабатического взаимодействия не может быть определена с точностью, необходимой для предсказания путей реакции. Как можно в дальнейшем использовать эту информацию и новый взгляд на реакционную динамику? Этот вопрос поставлен в связи с развитием нового концептуального фундамента естественных наук, знаменующего конвергенцию экспериментальных и теоретических инструментов в изучении систем любого уровня сложности с атомным разрешением. В этом подходе реализация "атомно-молекулярного кино" осуществляется при использовании взаимодополняющей информации, получаемой в триедином подходе, основанном на совместном использовании сверхбыстрой дифракции электронов (или рентгеновского излучения), спектроскопии и теории квантовой динамики вещества.

Ключевые слова: сверхбыстрая структурная динамика, сверхбыстрая электронная дифракция и микроскопия, фемтосекундное лазерное излучение, электронные пучки ультракороткой длительности

PACS numbers: 07.78.+s, 42.65.Re, 61.05.J-

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.11.038477>

Содержание

1. Введение (113).
2. Экспериментальная техника (114).
3. Эволюция яркости электронного источника: возможности наблюдения динамики реакций с атомным разрешением (115).
4. Триединство спектральных, дифракционных и квантово-химических методов для изучения сверхбыстрой структурной динамики вещества (118).
5. Сверхбыстрая электронная микроскопия (124).

С.А. Асеев^(1,*), А.С. Ахманов⁽²⁾, Г.В. Гиричев⁽³⁾, А.А. Ищенко⁽⁴⁾,
И.В. Кочиков⁽⁵⁾, В.Я. Панченко⁽²⁾, Е.А. Рябов⁽¹⁾

(1) Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация

(2) Федеральный научно-исследовательский центр
"Кристаллография и фотоника" РАН,
Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация

(3) Ивановский государственный химико-технологический
университет, просп. Шереметевский 7, 153000 Иваново,
Российская Федерация

(4) МИРЭА — Российский технологический университет,
просп. Вернадского 78, 119454 Москва, Российская Федерация

(5) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский вычислительный центр,
Ленинские горы 1, стр. 4, 119991 Москва, Российская Федерация

E-mail: (*) aseyev@isan.troitsk.ru

Статья поступила 4 октября 2018 г.,
после доработки 19 ноября 2018 г.

5.1. Примеры конструкций приборов. 5.2. Применения электронной микроскопии с временным разрешением.

6. Будущие направления (130).
7. Заключение (132).

Список литературы (134).

Посвящается памяти В.Н. Баграташвили
(01.03.1947 – 12.04.2018)

Если в физике и химии где-то существует простота, то заведомо не в микроскопических моделях. Она скорее кроется в идеализированных макроскопических представлениях, например, о простых движениях типа гармонического осциллятора или задачи двух тел. Но стоит воспользоваться такими моделями для описания поведения больших или очень маленьких систем, как простота оказывается безвозвратно утерянной. А коль скоро мы утрачиваем веру в простоту микроскопического, у нас не остается иного выхода, как должным образом вновь включить время.

И. Пригожин *От существующего к возможному: время и сложность в физических науках* (М.: Наука, 1985) с. 11

1. Введение

Химическая физика, по определению, включает структурную динамику вещества в процессе превращения молекул. Мечтой каждого исследователя является непо-

средственное наблюдение движения атомов и молекул в реальном времени в процессе химической реакции. С 1980-х гг. мировые научные лаборатории начали развитие новой области исследований — структурной динамики в режиме реального времени, создания "молекулярного кино", которое позволит визуализировать движение ядер и электронов в молекулах. Экспериментальное наблюдение поведения вещества в пространственно-временном континууме на ультракоротких масштабах является первым необходимым шагом для объяснения и, впоследствии, управления неравновесными процессами и функциональностью исследуемых систем, что позволяет проследить взаимосвязь между элементами триады структура – динамика – свойство [1].

Термин "создание молекулярного фильма" используется в контексте регистрации относительных атомных движений многочастичной сложной нелинейной системы в трёхмерном декартовом пространстве, а не для построения многомерной поверхности потенциальной энергии. Этот "мысленный эксперимент" прежде считался вне области экспериментальной науки и оставался просто ментальной конструкцией, помогающей в разработке основных понятий в естественных науках. За последние годы необходимая технология созрела до такой степени, что эта мечта теперь воплощается в жизнь; это и представлено в обзоре.

Перспектива получения достаточного пространственно-временного разрешения для (буквального) наблюдения за атомными движениями считалась невозможной. Необходимость и эффективность методик быстрого возмущения исследуемых систем (пертурбативных методов) для исследования динамики реакций были, по-видимому, впервые показаны М. Эйгеном [2]. В рамках развития этого направления был достигнут большой прогресс в объединении спектроскопии и различных вариантов методов молекулярных пучков для построения диаграмм реакций. За работы над "неизмеримо быстрыми реакциями" Манфред Эйген был удостоен Нобелевской премии по химии в 1967 г. [2]. Однако развитый подход оказался успешным исключительно для простых молекулярных систем. Кроме того, подобные измерения могут лишь идентифицировать определённое подмножество мод реакции (тех, которые возможно диагностировать спектроскопическими методами), но не определять смещения атомов по всем координатам, что является наиболее важной информацией. Ахмед Зевейл, лауреат Нобелевской премии по химии в 1999 г. [3], который анализировал реакции по времени в миллиард раз быстрее, чем М. Эйген, позже пошутил по поводу термина "неизмеримо быстрые реакции" [4]. В настоящее время понятно, что если методы аттосекундной физики действительно станут доступным инструментом в исследовательских лабораториях, то "неизмеримое" придётся снова переопределить.

Аттосекундная технология [5] кардинально улучшила временное разрешение спектроскопии в решении проблемы наблюдения сверхбыстрых явлений. Эта технология раскрыла богатство сверхбыстрых микроскопических явлений, обусловленных электронными движениями, наблюдение которых ранее было невозможным [5]. Концептуальные и экспериментальные достижения, заложившие основу для рождения аттосекундной науки, выявили принципиальную необходимость прогресса на многих рубежах, для того чтобы такая революция в

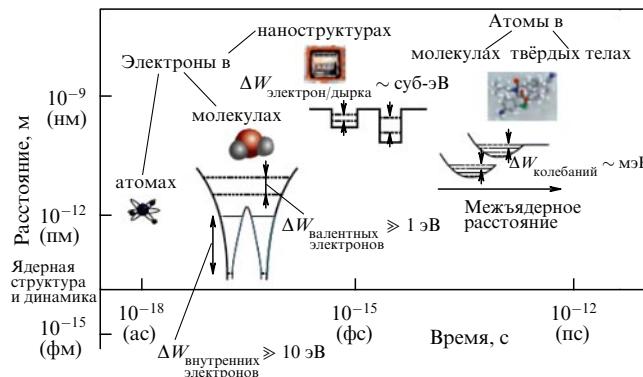


Рис. 1. Характерные пространственно-временные масштабы в микромире [5].

технологии осуществилась. Революция в науке или технике в настоящее время опирается на прогресс множества научных направлений, что, в свою очередь, зависит от сотрудничества исследователей из разных областей (равно как и от их искусства и настойчивости). Характерные пространственно-временные масштабы в атомах, молекулах, наноструктурах и твёрдых телах представлены на рис. 1.

К настоящему времени 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 [1, 6–17] и монографии [18–21]).

Основная задача состоит в том, чтобы понять обобщённые принципы, которые сводят управление химической реакцией к нескольким ключевым модам, и применять эти принципы для прогнозирования различных классов реакций. При этом цель 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 исследование не только структурной динамики исходных веществ и промежуточных (переходных) состояний, но и всей цепи переходов — молекулярное кино [6, 11, 16].

В настоящем обзоре представлены основные направления в развитии экспериментальной техники методов сверхбыстрой дифракции электронов и электронной микроскопии, направленные прежде всего на увеличение яркости структурного зонда. Показано, что для получения достаточно полной картины структурной динамики молекул и конденсированного вещества необходим совместный анализ результатов совокупности экспериментальных методов — спектроскопических и дифракционных, основанных на различных физических явлениях, дополненных квантовыми расчётами динамики атомно-молекулярных систем.

2. Экспериментальная техника

Сейчас можно выделить три основных направления в развитии экспериментальной техники метода сверхбыстрой электронной дифракции для достижения фемто-

секундного (в перспективе существенно короче 100 фс) временного разрешения. Во-первых, это использование релятивистских электронных пучков в сочетании с техникой радиочастотного сжатия (ускоряющее напряжение ~ 5 МВ, 10^6 – 10^8 электронов в импульсе длительностью < 100 фс).

Во-вторых, использование одноэлектронных зондирующих сгустков с энергией 30–200 кэВ при большой частоте повторения импульсов, порядка 1 МГц, и длительном времени накопления дифракционного сигнала. В-третьих, это 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 геометрии пересечения волнового фронта электронных и лазерных импульсов, позволяющей достичь субфемтосекундной точности синхронизации импульсов. Развитие технологии получения ультракоротких ультраярких электронных импульсов открывает возможность наблюдать движения атомов на первичных временных масштабах событий пересечения барьера, что принципиально важно для оптимизации механизмов химических реакций.

3. Эволюция яркости электронного источника: возможности наблюдения динамики реакций с атомным разрешением

Ключевой технологией, позволяющей решить основную проблему экспериментальной химической физики, стало создание импульсных источников электронов, достаточно ярких, чтобы буквально "освещать" атомные движения. Путь к этому достижению начинался с электронных пучков сравнительно низкой яркости и развивался параллельно с усовершенствованием источников света для спектроскопии. В 1980 г. были выполнены первые эксперименты, которые заложили основу методологии и техники исследования динамики химических реакций с атомным разрешением [22, 23]. Был использован метод возбуждения – зондирования лазерным импульсом для индуцирования динамики химической реакции и электронного импульса в качестве структурного зонда. В эксперименте набор отклоняющих пластин, управляющих электронным пучком, позволил достичь наносекундного временного разрешения, что уже было достаточно для определения структур переходных промежуточных соединений в фотохимии CF_3I . Эти работы продемонстрировали возможность использования электронных зондов для исследования промежуточных соединений фотоиндуцированных реакций.

Следующим важным событием для изучения когерентной структурной динамики стало использование импульсных фотоэлектронных источников (а не непрерывных электронных источников, модулируемых действием отклоняющих пластин) [24, 25]. В рамках этого направления группа Зевейла первой пересекла порог временного разрешения в несколько пикосекунд [3, 10]. С учётом низкого отношения сигнала к шуму для газофазных экспериментов по дифракции электронов эти достижения [3, 10, 22–25] тем более замечательны с точки зрения изучения структур промежуточных соединений. Указанные новаторские работы по-прежнему устанавливают стандарт для исследований фотохимии в

газовой фазе. Однако в экспериментах временнóе разрешение, ограниченное длительностью импульсов электронов и рассогласованием скоростей между лазерным возбуждением и электронным зондом, было достаточным лишь для исследования промежуточных структур, но недостаточным для наблюдения коррелированных движений атомов, ведущих к промежуточным продуктам реакции.

Первые эксперименты, в которых был преодолён пикосекундный барьер временного разрешения при достаточной яркости импульсного электронного пучка, были выполнены в лаборатории Р.Дж.Д. Миллера [11, 14, 16]. В рамках этих работ впервые удалось зарегистрировать относительные движения атомов в процессе плавления при действии поля мощного лазерного излучения. Достигнутое временнóе разрешение 600 фс позволило обнаружить движения атомов, приводящие к разрыву связей. Разрешение по времени сохранялось высоким, даже если источник электронов был достаточно интенсивным, чтобы обеспечить единичные измерения. Важнейшей особенностью этих работ было осознание того, что для изучения необратимых процессов необходим источник электронов с яркостью, достаточной для однократных измерений [11].

Критически важной характеристикой при изучении структурной динамики является временнóе разрешение эксперимента. Однако в литературе существует большая путаница, когда акцент зачастую делается исключительно на длительности импульсов электронов и использовании полностью обратимых процессов для демонстрации временного разрешения. При этом не рассматривается параметр яркости зондирующего импульса электронов. В связи с этим обсуждение возможностей метода исключительно в терминах длительности электронного импульса отвлекает от реальных проблем измерений, таких, например, как проблема реконструкции изображения, со всеми вытекающими задачами достижения достаточной яркости для надёжного извлечения компонент Фурье и достаточно точного воспроизведения изображения. В конечном итоге именно яркость источника электронов является существенной характеристикой [17].

Для того чтобы в полной мере оценить роль этого параметра при визуализации атомно-разрешённой динамики, рассмотрим элементы, необходимые для конструирования экспериментальной установки, способной зарегистрировать молекулярный фильм. Сначала рассмотрим требование к источнику изображения (освещения) для достижения пространственного разрешения, необходимого при отображении путей химической реакции. Чтобы разрешить колебательную неадиабатическую связь с координатами реакции и влияние колебательной ангармоничности, требуется субангстрёмное пространственное разрешение. Например, движение атомов углерода, участвующих в первичном акте зрительного процесса — фотоизомеризации 11-цис-ретиналя в полностью транс-форму, составляет 0,1 Å [14, 16]. Следовательно, длина волны диагностирующего излучения должна быть на этой шкале длины или короче. Используя дифракционные методы, это требование можно удовлетворить с помощью либо жёстких рентгеновских лучей, либо электронов с высокой энергией.

Теперь рассмотрим требования к временнóму разрешению. Соответствующую скорость "затвора" можно

оценить, учитывая время, в течение которого два атома (или приведённые массы) перемещаются по координате диссоциации в точку, где энергия связи больше не находится в пределах величины чисто теплового возбуждения, kT . В этот момент, соответствующий определённому значению координаты реакции, можно утверждать, что химическая связь разрушена. Для типичных скоростей ($\sim 10^3 \text{ м с}^{-1}$), определяющих тепловые флуктуации, и поверхностей потенциальной энергии, для которых требуются движения порядка 1 Å для достижения несвязанных частей потенциала, соответствующий временному масштаб равен 100 фс. Это типичная частота дискретизации уравнения Аррениуса для выражений скорости реакции первого порядка. Несмотря на упрощение, оценка даёт соответствующие временные рамки. Существуют более быстрые диссоциативные каналы с участием возбуждённых состояний, порядка 25 фс [14, 16], но большинство химических реакций связано с более дальнодействующими коррелированными движениями колективных мод, особенно в конденсированной фазе, где наиболее сильно затухающие моды вдоль координаты реакции находятся в диапазоне от 100 до 10 см⁻¹ ($> 100 \text{ фс}$) [14, 16].

Самый быстрый химический процесс, не приводящий к диссоциации и связанный с фотоиндуцированной изомеризацией, сопровождающейся внутренним вращением вокруг двойной связи фрагмента C₁₁–C₁₂, является первичным этапом зрения. Изначально предполагалось, что такой процесс происходит на временной шкале 200 фс. В настоящее время установлено, что первичный этап зрения происходит путём смешивания всего трёх ключевых мод на шкале времени 30 фс [14]. Это один из самых высокооптимизированных известных химических процессов, особенно если учесть масштаб биологической системы. Все другие химические процессы, как правило, проходят медленнее, так что временная шкала 100 фс служит полезной метрикой для требуемого временного разрешения. Однако отметим, что существуют более быстрые ядерные движения.

Более быстрое ядерное движение представляют собой валентные колебания OH-групп воды, имеющие полуperiод 10 фс. Однако среднеквадратичное смещение атомов при этом меньше 0,05 Å, что не является химически значимой шкалой длины по сравнению с теми движениями, которые связаны с процессами пересечения барьера. Это временная шкала ядерных флуктуаций, в течение которой связь различных колебательных мод приводит к высокоангармоническим локализованным движениям ядер через область барьера, что является основой химической реакции. Такие процессы происходят преимущественно в масштабе 100 фс [16]. Теплоёмкость или тепловой резервуар, ответственный за ядерные движения, вызывающие химическую реакцию, в большей степени определяется внутренней энергией системы в пределах ядерных степеней свободы. Этот факт частично объясняет успех приближения Борна–Оппенгеймера при рассмотрении молекулярных волновых функций и динамики. Единственный момент, когда динамика электронов становится медленнее, чем ядерная шкала времени, относится к коническим пересечениям, где смешивание между электронными состояниями невелико ($< 100 \text{ см}^{-1}$) [14, 16]. Однако даже здесь ядерные движения приводят систему к области пересечения барьера и определяют шкалу времени протекающего

процесса. Динамика электронов в этой точке ядерных конфигураций определяет квантовую эффективность, а не эффективную временную шкалу пересечения.

Для целей настоящего обсуждения мы используем временную шкалу 100 фс как каноническое временное разрешение, необходимое для атомного разрешения динамики химических реакций. Никакой детектор не имеет такой скорости регистрации, чтобы разрешить структурную молекулярную динамику на этой временной шкале. Нужно использовать методы, возбуждающие изучаемую систему для инициирования структурных изменений, а затем использовать структурный зонд в повторяющемся стробоскопическом режиме возбуждение–зондирование, регистрируя последовательно кадры фильма о движениях атомов, как впервые было предложено в работах [22, 23]. Этот подход в настоящее время является стандартным для фемтосекундной pump-probe-спектроскопии (спектроскопии возбуждения–зондирования).

Медленный детектор используется для считывания интенсивности зонда при каждой временной задержке. Основная проблема в прошлом заключалась в разработке достаточно коротких импульсов для временного разрешения интересующей динамики процесса. В этом свете можно было бы утверждать, что главная задача состоит в том, чтобы получить достаточно короткие импульсы рентгеновских лучей или электронов для регистрации соответствующих движений. Шкала времени 100 фс может показаться невероятно быстрой для рентгеновских лучей или источников электронного изображения. Однако существуют хорошо известные методы, использующие либо лазерную плазму, либо лазерно-индуцированную фотоэмиссию, которые позволяют получить достаточно короткие импульсы рентгеновских лучей или электронов соответственно. Реальной проблемой является яркость источника.

Потребовалось 20 лет после разработки первых фемтосекундных лазеров для достижения достаточной яркости источника. Эта проблема может быть наиболее легко понята по аналогии с кинокамерой. Поскольку мы стремимся ко всё более и более высоким скоростям затвора (временное разрешение), для поддержания качества изображения нужен всё более и более яркий источник. Качество регистрируемого изображения зависит от контраста, связанного с динамическим диапазоном детектируемого изображения, который, в свою очередь, зависит от яркости или интегрированного детектируемого потока от источника изображения. Эта проблема была движущей силой для разработки всё более высоких скоростей затвора и импульсных ламп на заре развития фотографии, чтобы "заморозить" движения.

Яркость определяет отношение сигнала к шуму (SNR) и градиенты контрастности изображения. Для того чтобы лучше понять эту проблему, необходимо рассмотреть метод визуализации. Атомно-разрешённые структуры могут быть получены с использованием метода дифракции (обратного пространства) или изображения в реальном пространстве. Сигнал для дифракционных измерений возрастает как N^2 , а визуализация в реальном пространстве масштабируется как N , где N определяется числом элементарных ячеек в объёме образца кристалла [14–16]. По этой причине дифракция экспериментально масштабируется квадратично с толщиной образца, или как N^2 . Этот коэффициент усиления

делает режим дифракции на порядок более чувствительным по сравнению с визуализацией в реальном пространстве и в пределах ограничений существующих источников является единственным вариантом для визуализации атомных движений в реальном времени.

Для простых элементарных ячеек (порядка 10 атомов на элементарную ячейку) количество электронов, необходимое для достижения достаточного числа дифракционных порядков с достаточным динамическим диапазоном для детального разрешения соответствующих движений, составляет порядка 10^4 детектируемых электронов и возрастает приблизительно линейно с увеличением числа атомов в элементарной ячейке. Существует эмпирическое правило формирования представительной выборки: для типичных молекулярных систем, имеющих ~ 100 атомов на единичную ячейку, требуется 10^5 электронов, и 10^7 электронов — для систем, сравнимых с белками. Это масштабирование можно получить на основе анализа типичных статических дифракционных картин. Реальная проблема с яркостью источника возникает из-за необходимости фотоинициировать интересующую структурную динамику.

Единичный акт химического превращения, или структурный переход, является исключительно редким событием в равновесной системе и его необходимо фотоинициировать, чтобы знать начальное время (начало процесса, $t = 0$). Чтобы получить сигнал выше фона, должно быть фотовозбуждено $\sim 10\%$ регистрируемого объёма образца. Для этого требуются высокие плотности мощности возбуждающего излучения. Поскольку фотохимические реакции, инициируемые лазерным излучением большой плотности мощности, обычно необратимы, такой уровень возбуждения приводит к повреждению образца даже при действии одиночного лазерного импульса. Важность этого пункта должна быть принята во внимание.

Пробоподготовка образцов высокого качества и толщины в диапазоне 10–100 нм, подходящих для исследования электронным пучком в просвечивающем режиме, является чрезвычайно сложной задачей. Даже если мы ограничимся исследованием полностью обратимых систем, образцы вышеуказанной толщины требуют 10–100 мс для восстановления. В результате частота повторения сигнала снижается до 10 Гц или менее, а сопоставимое отношение сигнал/шум в изображении атомных движений требует увеличения времени накопления, которое возрастает квадратично для получения достаточного сигнала. Образцы при облучении имеют ограниченное время жизни, так что чем ярче источник, тем лучше разрешение и контрастность картины атомных движений. Кроме того, требования к временному разрешению в 100 фс и энергии импульса электромагнитного излучения, необходимым для получения нужной доли возбуждённых состояний, приводят к минимальным пиковыми мощностям лазерного излучения порядка 10–100 ГВт см⁻². Пиковые мощности лазерного излучения в этом диапазоне приводят к повреждению образца, что усиливает потребность в увеличении яркости зонда, способного генерировать импульсы электронов или рентгеновских лучей с достаточной интенсивностью для определения структуры в режиме одиночного импульса.

Все технологии, которые были доступны от 1980-х до 1990-х гг., позволяли выполнять эксперименты в области

сверхбыстрой электронной дифракции лишь с источниками электронов, имеющими низкую яркость. Только недавно проблема яркости была решена [14–17]. Важно подчеркнуть, что недостаточно иметь одновременно высокое пространственное и временное разрешение (фемтосекундное возбуждение, фемтосекундные импульсы структурного зонда); структурный зонд должен обладать достаточной яркостью для определения структуры по одиночному импульсу, чтобы следовать химической реакции. Есть несколько случаев, когда фотообратимые процессы ослабляют это условие, но обычно термические эффекты определяют частоту дискретизации, что делает требование к высокой яркости источников общим условием [16, 17].

Основным ограничением яркости источника электронов является кулоновское отталкивание между электронами, которое ограничивает плотность заряда в импульсе при заданном распределении энергии или яркости. Справедливо ради следует отметить, что именно это ограничение, которое, как полагали ранее, не должно было позволить обеспечить необходимое разрешение для наблюдения атомно-разрешённой структурной динамики, и создавало особый стимул для применения рентгеновских лазеров на свободных электронах (XFEL, X-ray Free Electron Laser) для решения подобных задач.

Значительный прогресс в яркости источника электронов был обусловлен точным решением связанных уравнений движения ансамбля 10^4 электронов для имитации динамики распространения сгустка, обеспечивающего возможность получить дифракционную картину при одиночном импульсе [14–17]. В расчёте было обнаружено очень сильное удлинение импульса, которое, однако, не приводило к существенной потере пространственной когерентности или разрешающей способности при использовании необходимых плотностей электронов, особенно если электронный пучок пролетал достаточно короткое расстояние до области рассеяния. Неожиданный вывод заключался в том, что для этих условий также нет существенных потерь в пространственно-временной корреляции. Электроны на фронте импульса ускоряются до более высокой скорости относительно отстающих электронов, которые подобным образом замедляются до более низких скоростей. Для нерелятивистских электронов это приводит к самосортировке энергий электронов, так что электронный импульс имеет почти совершенный линейный чирп¹. (Отметим, что такая особенность была упущена в предшествующих аналитических методах решения задачи.) Из этих работ следует, что такие линейно-чирпированные электронные импульсы могут быть легко рекомпресированы в области образца.

Альтернативное и наиболее надёжное решение, также показанное в работах [14–17], заключалось в использовании чрезвычайно компактных электронных пушек для минимизации уширения импульсов путём ограничения длины распространения электронного сгустка. Это исследование также имеет решающее значение, предоставляемую существенную информацию в отношении экспериментальных параметров, необходимых для создания компактной электронной пушки с достаточным числом электронов и когерентностью для определения структуры по одиночному импульсу, без сжатия электрон-

¹ Chirp — временнное изменение фазы электромагнитной волны.

ного сгустка [14–17], что значительно упрощает дизайн электронной пушки. Определение структуры по одиночному импульсу теперь стало возможным даже для сложных систем [14–17]. Современные фотоэлектронные пушки позволяют генерировать импульсы, содержащие до 10^5 – 10^6 электронов при длительности импульса порядка 100 фс, с размерами пучка ~ 100 мкм, которые соответствуют типичным профилям лазерного возбуждающего импульса [10, 16].

4. Триединство спектральных, дифракционных и квантово-химических методов для изучения сверхбыстрой структурной динамики вещества

К настоящему времени значительная, если не большая, часть результатов в области изучения промежуточных соединений и динамики химических реакций получена с помощью света, а не электронов и рентгеновского излучения. При этом использовались различные спектральные методы.

История восходит к импульльному фотолизу (флеш-фотолизу), открытому в конце 1940-х – начале 1950-х гг. (см. [26]), получившему широкое распространение и признание (Нобелевская премия по химии, 1967 г.). Даже с использованием 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 перейти уже к исследованию динамических процессов с фемто- и аттосекундным временным разрешением. Мы не будем здесь подробно рассматривать эти методы. Существует многочисленная литература по этому направлению. В частности, описание данных методов, а также их различных применений можно найти в обширном издании [27] и обзоре [28]. Ограничимся лишь кратким рассмотрением ряда вопросов, наиболее близко примыкающих к теме настоящего обзора. Прежде всего, это релаксационные процессы и внутримолекулярная динамика в молекулах в основном электронном состоянии.

Появление импульсных перестраиваемых лазеров инфракрасного (ИК) диапазона позволило перейти 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 [28, 29]). Использование эффекта ИК-многофотонного возбуждения (ИК-МФВ) молекул (см. монографию [30]) позволило перейти к изучению релаксационных процессов в высоковозбуждённых молекулах. В частности, в работе [31] было показано, что скорость колебательно-поступательно-вращательной (V–T/R) релаксации является нелинейной функцией уровня колебательного возбуждения молекул. Использование эффекта ИК-МФВ позволило перейти к экспериментальному исследованию процессов внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии [30–33] (IVR — Intramolecular Vibrational Redistribu-

bution). В работе [34] была впервые обнаружена энержетическая граница стохастизации колебательной энергии в молекулах. Впоследствии, с появлением лазеров ультракороткой длительности, появилась возможность, используя методы ИК- и КРС-лазерной спектроскопии (КРС — комбинированное рассеяние света), изучать динамику IVR с пико- и фемтосекундным временным разрешением. Подробный обзор результатов в этой области можно найти в обзоре [35].

При возбуждении *вибронных* состояний, в частности, в простой двухатомной молекуле, спектроскопический сигнал, отражающий динамику волнового пакета, можно связать с динамикой молекулярной структуры. Ситуация осложняется, когда увеличивается число атомов и извлечение информации о структурной динамике становится сложной задачей даже для простых многоатомных молекул, состоящих из нескольких атомов. Это происходит потому, что оптическая спектроскопия зондирует валентные электронные состояния, затрагивающие множество участков молекулярной системы; следовательно, они лишь косвенным образом и неоднозначно связаны с динамикой ядерной подсистемы. Исключением являются некоторые благоприятные случаи, которые могут быть исследованы методом колебательной спектроскопии [36–41] и когерентной многомерной спектроскопии [42–44]. Таким образом, требуются альтернативные или дополнительные методы, обеспечивающие получение прямой структурно-динамической информации. В качестве таковых часто выбирают обозначаемые общим термином XAFS (сокращение от X-ray Absorption Fine Structure) методы исследования тонкой структуры спектра поглощения рентгеновских лучей в окрестностях скачков поглощения элементов, содержащихся в составе образца [45, 46].

Как известно, в рентгеновских спектрах поглощения при определенных 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 определенной энергией. 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. Такая информация проявляется в форме специфической волнистости спектра поглощения на участке приблизительно ± 40 эВ относительно энергии скачка поглощения и простирающейся еще примерно на 1000 эВ дальше этого участка. Всё это принято называть спектром XAFS [45, 46]. При наличии теории, описывающей 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 теория XAFS в значительной мере разработана и широко применяется для структурного анализа веществ по тонкой структуре спектров поглощения [45, 46]. Даже из кратко обозначенного

смысла метода XAFS понятно, что для его экспериментальной реализации, т.е. измерения детального 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 подходящим для таких измерений источником излучения оказались синхротроны, которые стали доступны исследователям в начале 1970-х гг. С этого времени и началось быстрое развитие теории и инструментария XAFS как метода структурного анализа [45, 46].

Несмотря на то что методы XAFS позволяют исследовать лишь структуру ближнего порядка на расстояниях, не превышающих длину 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 гoniометры и вакуумные системы, а достаточно иметь держатель образца и точечные детекторы, измеряющие интенсивность пучка рентгеновских лучей до образца и после образца.

Из распределения сигнала EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) математически можно вычислить его характеристику, такую 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 околосортированной области методом XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) существенно отличается от анализа протяжённой области EXAFS². Спектры XANES могут быть чувствительны к состояниям окисления [45, 46].

Из анализа данных EXAFS можно получить информацию о локальном окружении выбранного атома, т.е. определить тип, число и расстояние рассеивающих назад атомов вокруг резонансно поглощающего опорного атома. Следует 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 желательно проводить сравнение с данными других методов. Поскольку наблю-

даемая тонкая структура связана с краем поглощения одного конкретного сорта атомов, а энергия края поглощения зависит от химического элемента и степени его 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 [45, 46].

Поскольку методы EXAFS и XANES позволяют получить локальную структурную информацию [45, 46], при использовании этих методов может быть получен сигнал при локальном лазерном возбуждении.

EXAFS обеспечивает количественную информацию о структуре с субангстрёмным разрешением с помощью так называемого уравнения EXAFS [47], в то время как XANES обеспечивает количественную информацию — "отпечатки пальцев" — о локальной геометрии химической связи, орбитальной гибридизации в непосредственной близости от интересующего атома (атомов) [46]. Это может быть полезно для понимания молекулярной динамики в растворах, в которых среда растворителя в значительной степени влияет на динамику химической реакции.

Как и метод дифракции рентгеновского излучения с временным разрешением в жидкой фазе [48, 49], TRXL (Time Resolved X-ray Liquidography), рентгеновская спектроскопия поглощения применялась в исследованиях с временным разрешением. Схема, использующая лазер накачки и рентгеновский зонд, была применена к изучению процессов переноса заряда [47, 50–54] и спин-кроссовера [55, 56] в химии координационных соединений, динамике сольватации радикалов [57] и структурной динамике промежуточных соединений фотодиссоциации в жидкой фазе [54, 58]. 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. Методы TRXL и рентгеновская абсорбционная спектроскопия с временным разрешением хорошо дополняют друг друга, и в будущем сочетание этих методов может 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 линейных ускорителях, LINAC (LINEar ACcelerator), в которых можно получить субпикосекундные рентгеновские импульсы с высоким потоком фотонов и почти полной когерентностью. Недавно при использовании XFEL достигнуто временное разрешение 67 фс (<https://www-srsl.slac.stanford.edu/stohr/xfels.pdf>). Следовательно, становится возможным изучение движения атомов вдоль поверхности потенциальной энергии в реальном времени, образования и разрушения химических связей и процессов изомеризации в жидкой фазе.

² Различие методов EXAFS и XANES нагляднее всего проиллюстрировать, если рассматривать дебройлевскую длину волны, λ_D , для фотоэлектронов, образованных в результате облучения материала рентгеновским излучением. Когда квант имеет энергию чуть выше края поглощения для данного химического элемента, энергия созданных фотоэлектронов мала, а λ_D соответственно велика и может быть больше характерного расстояния между атомами в образце (XANES). При этом необходимо учитывать многократные процессы рассеяния фотоэлектронов на окружении. В другом предельном случае (EXAFS), когда дебройлевская длина волны становится малой по сравнению с характерным расстоянием между атомами, в первом приближении достаточно учитывать лишь однократные процессы рассеяния.

Однако при использовании рентгеновских импульсов столь короткой длительности нарушается предположение о тепловом равновесии растворённого вещества, а также используемые гидродинамические уравнения для растворителя [49]. Поэтому необходима разработка новых теоретических методов анализа данных TRXL для исследования сверхбыстрой структурной динамики. Когда эти проблемы будут решены, TRXL будет иметь большое влияние на изучение динамики химических реакций в конденсированной фазе.

Замена оптического зонда рентгеновским [45, 59–75] или электронным диагностирующим импульсом 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, возбуждающего электронные или колебательные переходы хромофорных групп, рентгеновское излучение и электроны дифрагируют (или рассеиваются) на всех атомах и атом-атомных парах. Это рассеяние несёт прямую 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.

XFEL являются источниками самоусиленного спонтанного излучения (SASE, Self-Amplified Spontaneous Emission) и имеют 100%-ную вариабельность. Усреднённое в течение минутных интервалов времени (30–100 Гц) среднеквадратичное значение амплитудной неустойчивости составляет 5–12 %, а соответствующее значение неустойчивости длины волны составляет 0,1 % при энергетической стабильности 0,1 % [59], что влияет на качество изображения в дифракции. Эта стабильность должна сравниваться со стабильностью источников электронов, реплицирующих амплитудную стабильность твердотельного лазера, используемого для фотоинжекции. Здесь среднеквадратичное значение амплитудной стабильности составляет 0,1 % для аналогичного времени интегрирования; энергетическая стабильность соответствует изменению $< 10^{-5}$.

По существу, более короткая длина волны электронов также обеспечивает гораздо более высокое пространственное разрешение, чем обычные рентгеновские лучи (полученные при ускоряющем напряжении 10 кэВ). Негативная сторона заключается в том, что пробоподготовка образцов для дифракционных измерений с помощью электронов существенно сложнее, чем при использовании рентгеновских источников. Образцы должны иметь толщину порядка 100–200 нм или менее (зависит от состава, номера элемента Z и энергии электронов), чтобы избежать эффектов многократного рассеяния при дифракции, и должны иметь достаточную площадь поверхности, чтобы обеспечить возможность сбора необходимого количества временных точек для решения проблемы структурной динамики. Это различие является основным преимуществом XFEL, особенно при изучении биологических систем, где протоколы создания тон-

ких кристаллов большой площади (толщиной до 100 нм) ещё не разработаны. В настоящее время XFEL являются единственным источником, способным к атомному разрешению динамики в биологических системах, для которых существует ряд ключевых вопросов взаимосвязи структуры с биологическими функциями [45, 60–75]. Однако имеется большой класс систем, пригодных для изучения с помощью электронных зондов, а яркость источника электронов уже достаточна для изучения биологических систем (как обсуждалось в разделе 3).

С появлением нанотехнологий и в результате длительных усилий сообщества электронной микроскопии по обеспечению достаточно тонких образцов для электронных зондов проблему пробоподготовки стало возможно разрешить. Наиболее важным является решение проблемы создания и характеризации достаточно ярких источников электронов для изучения динамики химических реакций с атомным разрешением. Это продвижение привело к первым атомно-молекулярным фильмам о структурной динамике с достаточно дифракционными порядками для разрешения ключевых относительных атомных движений, направляющих структурный переход на временных масштабах быстрее, чем столкновительные процессы, которые могут размыть детали процесса. Теперь всё сводится к систематическому исследованию различных химических процессов. Ключом, позволяющим свести вопрос к тому, что формирование образца является основной экспериментальной задачей, является разработка источников электронов высокой яркости.

Следует упомянуть, что проблема электронного пространственного заряда также может быть решена путём перехода к пучкам с низкой электронной плотностью и соответственно к электронной пушке, обычно используемой в просвечивающих электронных микроскопах (TEM), или дифракционных установках для изучения газовой фазы [32, 37, 38, 45, 46, 49]. Ограничение пространственного заряда во временном разрешении должно быть тщательно отделено от общих требований к восстановлению изображения, как обсуждалось выше. В пределе одноэлектронных импульсов эффекты пространственного заряда могут быть полностью устранены. Концепция одноэлектронных импульсов была выдвинута как окончательное решение проблемы временного разрешения, если пренебречь расплыванием электронных сгустков при их распространении в ускоряющем промежутке, ~ 60 –300 фс. Это утверждение не учитывает всех деталей восстановления электронного дифракционного изображения и минимального динамического диапазона, необходимого для инвертирования дифракционной картины в изображение в реальном пространстве. Однако существует одно важное преимущество источников одноэлектронных импульсов на основе нанострийных катодов, состоящее в том, что пространственное разрешение, в принципе, если возможно добиться достаточно высокого отношения SNR, может быть на порядки больше, чем при использовании плоских фотокатодов. При этом принципиально может быть достигнута сколь угодно высокая поперечная когерентность. Однако тогда основной задачей становится накопление достаточной выборки для построения изображения.

Чтобы проиллюстрировать ограничение одноэлектронного подхода, рассмотрим картину дифракции, образованную примерно миллионом рассеянных электронов

(при условии 100%-ной эффективности детектора) для системы с элементарной ячейкой в диапазоне 3–10 нм (например, белковой системы) и умеренном требовании к пространственной когерентности таких источников. Тогда выборка (общее количество событий) возбуждения и зондирования должна быть порядка 10^8 , чтобы иметь 0,01 электрона на импульс фотоинжекции для обеспечения генерации одиночных электронов и без потери пространственно-временной когерентности от источника размером 10 мкм. Для получения изображения в реальном пространстве пространственное разрешение для данного SNR напрямую связано с числом электронов и приближается к ещё более нереалистичным числам событий возбуждения, а именно 10^{15} для разрешения в 1 Å, при достаточном контрасте изображения, обеспечиваемом величиной SNR = 100 [39–41].

Предшествующие обсуждения фемтосекундного временного разрешения с пространственным разрешением 1 Å проводились без учёта этого критического обстоятельства [41]. Была также упущена из рассмотрения проблема фотообратимости. В настоящее время нет известных образцов, подвергающихся химическим реакциям, которые могут выдерживать $\sim 10^6$ фотоциклов в полностью обратимых условиях, как этого требует рассматриваемый одноэлектронный подход. Напомним, что подготовка образца высокого качества является основным ограничением для просвечивающей электронной микроскопии, а одноэлектронные подходы требуют экспозиций, на порядок большей, чем источники, способные к атомному разрешению при одиночном импульсе.

Набор обратимых процессов существенно ограничен по сравнению с множеством систем и объектов, в которых происходят необратимые процессы под действием возбуждающего излучения и которые возможно исследовать, используя источники электронов высокой яркости. При этом серьёзная проблема состоит в нагреве образца. Даже в пределе полностью обратимых систем шкала времени полной тепловой релаксации между лазерными импульсами, во избежание накопления артефактов, связанных с нагреванием и воспроизведимостью, будет ограничивать частоту повторения импульсов до 100 Гц, что связано со временем, необходимым для восстановления образца [39, 40]. Эти, казалось бы, тривиальные технические детали приводят к существенному увеличению продолжительности эксперимента и количества проб, а также к тому, что одноэлектронный подход становится принципиально возможным только для исследования реакций в газовой фазе, в обновляющемся потоке вещества.

Более того, как следует из приведённого обсуждения, нет причин использовать источники одноэлектронных импульсов для изучения структурной динамики с точки зрения соответствующих временных масштабов. Современные источники высокой яркости достигли необходимого пространственно-временного разрешения для наблюдения ядерной динамики. Обратим внимание на тот факт, что перспектива использования источников одиночных электронов для изучения динамики реакции в качественном аспекте аналогична использованию однофотонных источников в фемтосекундной спектроскопии. Аналогичным образом можно было бы накапливать спектры с фемтосекундным временным разрешением, используя импульсы одиночных фотонов, но для этого

потребовалось бы в 10^8 раз больше времени в обычных методах накачки–зондирования (при условии типичных энергий в импульсе ~ 100 пДж) для достижения того же интегрального потока фотонов при регистрации сигнала и существенно меньшего SNR, с учётом более высокого уровня шума при длительном сборе данных.

Возможность изучения фемтосекундной динамики была реализована благодаря введению лазеров, обеспечивающих достаточный поток фотонов и соответственно измерение малых изменений оптических свойств, коррелирующих с динамикой квантового состояния изучаемых объектов. Лазеры — источники высокой яркости, которые сделали эти измерения возможными. На сегодняшний день нет результатов по атомно-разрешённой химической динамике, где в эксперименте использовался бы одноэлектронный подход. Всё сводится к проблеме накопления выборки, и только в пределе, когда пространственные или временные ограничения не могут быть преодолены с помощью источников с высокой яркостью, было бы целесообразно использовать одиночные электроны для изучения динамики реакций с атомным разрешением.

Однако существуют определённые области, в которых одноэлектронные источники имеют большое преимущество. В этом отношении было выполнено интересное исследование аттосекундной динамики для пространственного картирования динамики электронов с использованием рентгеновских лучей [39]. Источники одноэлектронных импульсов более адекватны задачам аттосекундного временного разрешения динамики электронов изучаемой системы или проблем физики твёрдого тела для изучения сильно коррелированных движений в масштабах длины 10–100 нм, которые, как правило, полностью обратимы. При этом возможно более полно использовать высокую пространственную когерентность одноэлектронных источников. Сравнение источников одиночных электронов и ультраярких источников электронов показывает, что проблема атомно-разрешённой динамики химических реакций на самом деле является проблемой визуализации с максимально возможными скоростями кадрирования из-за ограничений образца [40]. Источник должен иметь не только достаточное пространственное разрешение, но также яркость и стабильность для достижения максимального отношения сигнал/шум, получения максимального контраста и динамического диапазона для воссоздания атомного фильма, как и обычные кинокамеры.

Сечение рассеяния электронов примерно в миллион раз выше, чем рентгеновского излучения, поэтому метод дифракции электронов с временным разрешением (TRED, Time-Resolved Electron Diffraction) очень эффективен при зондировании структурной динамики свободных молекул и поверхностных слоёв, наноструктур и тонких плёнок. С другой стороны, рентгеновские лучи, благодаря значительно меньшему сечению рассеяния, могут проникать на несколько порядков глубже, чем электроны. Следовательно, на практике более удобно использовать рентгеновские лучи, а не электроны для исследования кристаллических и жидких образцов толщиной в несколько десятков микрометров. Действительно, с развитием источников синхротронного рентгеновского излучения и XFEL, которые могут генерировать высокие плотности потока излучения, методы TRXD (Time-Resolved X-ray Diffraction) 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 [45, 60–75].

Альтернативным методом электронного изображения динамики реакции является ридберговская спектроскопия [76]. Дискуссия по этому вопросу была сосредоточена на взаимодействии свободных электронов с молекулярным ансамблем для моделирования молекулярной динамики в газовой или конденсированной фазе. Кулоновские взаимодействия между движущимся электроном и комплексным электростатическим потенциалом молекулы вызывают фазовые сдвиги в волновой функции проходящего электрона. При дифракции электронов эти фазовые сдвиги проецируются на удалённый детектор и наблюдаются как дифракционная картина.

Альтернативный подход к использованию электронных волновых функций для наблюдения структурной динамики связан с внешними электронами в ридберговских состояниях. Как и в случае свободно движущихся электронов, стационарные волновые функции ридберговских электронов испытывают фазовые сдвиги, возникающие из-за кулоновских взаимодействий со всеми ядрами и электронами молекулярной системы. Следовательно, энергия связи ридберговского электрона, т.е. энергия, которой электрон связан с ядром молекулярного иона остова, зависит от структуры молекулы, как показано на рис. 2 [76–79]. Поэтому измерение энергий связи ридберговских электронов можно использовать как метод структурной спектроскопии. Поскольку орбитальные периоды для ридберговских состояний с умеренными квантовыми числами намного короче, чем типичные временные масштабы химической динамики, ридберговская спектроскопия может быть реализована с временным разрешением (см. рис. 2).

Электронная спектроскопия ридберговских состояний даёт возможность измерения структурной динамики, поскольку размеры ридберговских орбиталей пре- восходят размеры типичных молекул. Следовательно, метод может быть применён в равной степени как к

большим, так и к малым молекулам [79]. Поскольку число ридберговских состояний определяется квантовой механикой состояний углового момента, сложность спектров не масштабируется размером молекулы. Ридберговские состояния возможны для нейтральных молекул или положительно заряженных ионов. Это связано с тем, что любой положительно заряженный молекулярный ион вызывает кулоновское притяжение к отрицательно заряженному электрону и определяет орбиты Ридберга. Химическое связывание не обязательно влияет на энергию связи Ридберга: даже для слабосвязанных кластеров ван-дер-Ваальса эффект соседней кластерной молекулы может быть порядка 0,5 эВ [80], что легко наблюдать спектроскопическим методом.

В некоторых молекулах низшие ридберговские состояния слабо смешиваются с валентными состояниями, и чётко выраженные ридберговские состояния часто начинаются при $n = 3$ (n — главное квантовое число). Влияние структурных изменений на энергию ридберговских орбиталей при таких низких квантовых числах значительно, поэтому спектральное разрешение, достигаемого фемтосекундными лазерами, уже достаточно для регистрации даже слабых изменений. В результате таким способом были разрешены изомерные формы молекулярных структур [78, 81–83]. И даже спектры конформеров могут быть разделены на основе характерных значений энергий связи [84]. Это позволило наблюдать кинетику реакций [85, 86] и динамику движения [86, 87] молекулярных систем на сложных ландшафтах поверхности потенциальной энергии конформационных перегруппировок.

Энергия ридберговских орбиталей зависит от распределения зарядов в ионе остова. Следуя эволюции энергии электронов на ридберговских орбиталах во времени, можно наблюдать поведение молекулы в различных зарядовых состояниях [88–92]. На рисунке 2 показаны проявления динамики конформеров и делокализация заряда на примере N, N', N'', N'''-тетраметилэтилендиамина [93]. Молекула может находиться в локализованном или зарядово-делокализованном состоянии с различной структурой. Зарядово-делокализованное состояние имеет симметричную геометрическую структуру с равномерно распределённым зарядом между двумя эквивалентными атомами азота третичных аминогрупп. Существует несколько неэквивалентных зарядово-локализованных структур, которые можно идентифицировать путём сравнения наблюдаемых энергий связи с величинами, вычисленными с использованием теории DFT (Density Functional Theory) с коррекцией самодействия [84].

Лазерное возбуждение переводит молекулу в одну из зарядово-локализованных структур, но движения ядер на субпикосекундном временном масштабе быстро перемещают систему из области, соответствующей переходу Франка – Кондона, в другие части поверхности потенциальной энергии, соответствующие локализованным состояниям заряда. Некоторые из этих структур показаны на рис. 3б. Для делокализации заряда молекула должна иметь подходящую геометрию. Это осуществляется при колебаниях ядер и последующей перестройке электронов, которая следует за движениями ядер, что приводит систему к более устойчивой геометрии. В целом, это приводит временной масштаб реакции делокализации заряда на пикосекундную шкалу [88–93].

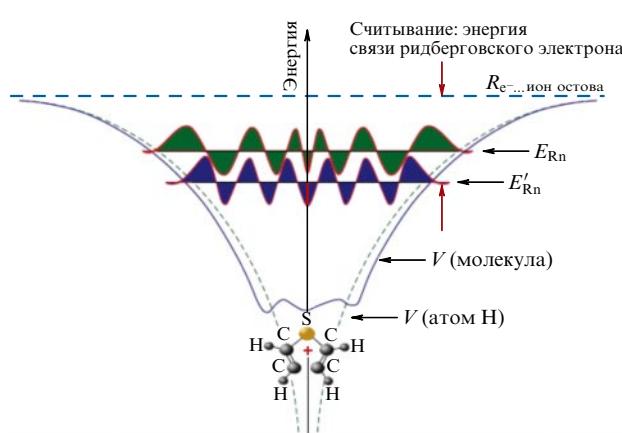


Рис. 2. Энергия связи ридберговского электрона: разность энергий между уровнем вакуума и ридберговской орбиталью чувствительна к структуре молекулярного иона остова, поскольку взаимодействия между ридберговским электроном, ядрами и внутренними электронами приводят к фазовым сдвигам, зависящим от их положения [78]. E_{Rn} , E'_{Rn} — энергии ридберговских состояний.

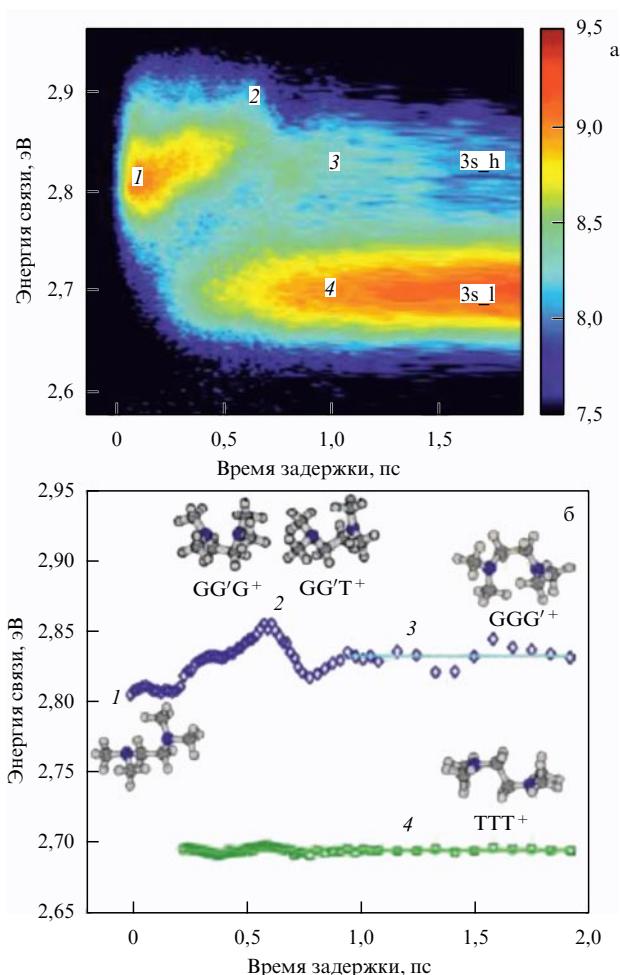


Рис. 3. (В цвете онлайн.) (а) Зависящий от времени ридберговский спектр N, N', N'', N'''-тетраметилэтилендиамина. Четыре различных положения пика обозначены как 1–4: три находятся в области высоких энергий связи и отражают заряженные локализованные состояния, один — при более низкой энергии связи и отражает зарядово-делокализованное состояние. (б) Центры деконволюционных пиков с более высокой энергией связи (синие ромбы и линия 3) и более низкая энергия связи (зелёные квадраты и линия 4) идентифицируются как локализованные и делокализованные состояния заряда соответственно. Геометрия молекулярных структур (пронумеровано от 1 до 4) приводит к появлению спектральных пиков, обозначенных в части (а). Молекулярные структуры идентифицированы положениями гош (G) и транс (T) для вращений вокруг одинарных связей [93].

Исследование динамики делокализации заряда даёт существенную информацию, поскольку лазерное возбуждение переводит молекулы в неравновесные состояния. Следовательно, внутримолекулярные движения и приближение к равновесию характеризуют не только структурную динамику молекулы, но и термодинамические параметры, такие как относительные разности энергий между различными зарядовыми состояниями. Эти достижения были недавно использованы для тестирования различных вычислительных методов [94]. Предполагается, что тесное взаимодействие эксперимента с теорией обеспечит развитие новых квантово-химических методов, которые будут лучше описывать молекулярные системы с учётом возможности делокализации заряда.

Одно из важных достоинств ридберговской спектроскопии, позволяющих успешно исследовать тонкие изменения в молекулярной структуре, конформационной

динамике и делокализации заряда, заключается в слабой чувствительности спектров к колебательному возбуждению. Это связано с тем, что для большинства молекул поверхности потенциальной энергии ридберговских состояний очень похожи на соответствующие поверхности ионов, так что вся огибающая Франка – Кондона находится в узкой спектральной полосе. В результате ионизационные переходы из ридберговских состояний проявляются в виде локализованных пиков даже в системах, где электронные переходы с участием валентных уровней уширяются из-за сильной инверсной заселённости колебательных уровней [95, 96]. Поскольку ридберговские спектры возможно измерять при атмосферном давлении, этот метод может быть применён для исследования промежуточных структур в пламени. Недавно методом спектроскопии ридберговских состояний с временным разрешением было проведено исследование пространственного распределения метильных радикалов в различных видах пламени [97].

Наконец, следует упомянуть, что существуют другие способы зондирования молекулярных структур на фемтосекундных временных масштабах с помощью внутренних электронов. С развитием аттосекундной спектроскопии появилась возможность использовать корреляции в генерации высоких гармоник по отношению к сформированному гармоническому профилю для изображения электронной волновой функции [87]. Существует множество интерференционных методик, так что этот подход в значительной степени зависит от теории, необходимой для связи наблюдаемых сигналов со структурой изучаемых молекул. Аналогичным образом генерация высоких гармоник с использованием ~ 5 -фс лазерных импульсов со стабилизированной фазой может быть применена для управления фотоэлектронной эмиссией при энергиях около 100 эВ, эффективно создавая зондирующие электронные импульсы внутри самой молекулы с длиной волны порядка ангстрема.

Этот экспериментальный подход, получивший название лазерно-индукционной электронной дифракции (LIED — Laser Induced Electron Diffraction) [98], аналогичен ридберговской спектроскопии при использовании внутренних электронов для определения молекулярной структуры. Разница заключается в гораздо большей энергии электронов, участвующих в LIED, и соответственно гораздо меньшей длине волны де Броиля. В этом случае наблюдаемый сигнал чувствителен к колебаниям и коррелированным ядерным движениям. Диапазон энергии почти идентичен низкоэнергетической электронной дифракции (LEED — Low Energy Electron Diffraction).

Основное отличие LIED от LEED заключается в том, что пространственная когерентность источника не может быть определена корректным образом. Это обусловлено тем, что на этапе фотоэмиссии происходит множество е–е взаимодействий с источником рассеяния (молекулой-донором) и сопутствующих корреляционных эффектов, которые приводят к необходимости использовать сложный теоретический аппарат для интерпретации распределения рассеянного электрона и связи этого распределения со структурными изменениями. Необходимый уровень теории и нелинейное масштабирование членов рассеяния с увеличением числа атомов, вероятно, ограничивают этот метод малыми системами. Тем не менее методом LEED получены изображения коррелирован-

ных атомных движений в ответ на изменения в распределении электронов. Основные преимущества LIED связаны с полным отсутствием влияния фона (постороннего рассеяния) и исключительно высоким временным разрешением. Основным недостатком является то, что для измерения требуются сильные лазерные поля, которые существенно влияют на молекулярную динамику, что может ограничить применение LIED лишь исследованием явлений, сопутствующих процессу фотоионизации [99].

Уникальная особенность аттосекундной физики состоит в том, что она открывает возможности изучения взаимодействия сильных электромагнитных полей с перспективой контроля сверхбыстрой динамики электронов. В будущем эти методы позволят получить уникальную информацию для разработки масштабируемой, зависящей от времени теории *ab initio*, которая будет способствовать решению проблемы прямого наблюдения динамики реакций с атомным разрешением при использовании импульсных источников электронов с высокой яркостью.

5. Сверхбыстрая электронная микроскопия

Как следует из простых оценок, визуализация движения атомов в молекулярных и конденсированных системах требует разрешения пикометрических смещений на шкале времени ~ 10 фс. В работе [100] продемонстрировано сжатие одноэлектронных импульсов с длиной волны де Броиля 0,08 Å до величины 28 фс (на половине высоты, FWHM), существенно меньшей, чем для большинства периодов фоновых колебаний в твёрдом теле и нормальных мод колебаний молекул.

Важной задачей в области 4D электронной микроскопии остаётся наблюдение изображения или дифракционной картины, создаваемой одним электронным импульсом, что ранее было уже реализовано для импульсов наносекундной длительности [101]. Решение этой проблемы позволило бы изучать сверхбыстрые необратимые процессы. Прорыв был достигнут благодаря сотрудничеству учёных из Университета Брауна (США) и Стенфордского университета (США), на установке SLAC (Stanford Linear Accelerator Center), где использовали ультракороткие импульсы электронов с энергией 5,4 МэВ для регистрации однократных дифракционных картин от плёнок алюминия толщиной 160 нм [102, 103]. Эти работы показали, что электроны с энергией несколько МэВ позволяют достигать временного разрешения ~ 100 фс в режиме одиночных снимков. Впоследствии физики Японии, применяя магнитный сектор для сжатия электронных сгустков, смогли получить дифракционные картины тонких плёнок золота от одиночного электронного сгустка субпикосекундной длительности [104].

В связи с этим отметим, что для компрессии электронных сгустков разрабатывается система на основе времяпролётного рефлектрона [105]. В настоящее время для компрессии используется радиочастотное сжатие.

5.1. Примеры конструкций приборов

Электронная микроскопия высокого разрешения возникла благодаря двум из трёх основных свойств электрона: малой длине волны и наличию электрического заряда, позволяющему легко управлять его движением с

помощью электрических и магнитных полей [17, 106–124]. В начале 1960-х годов начали эффективно использовать третье свойство — малую массу электрона, благодаря чему возникла так называемая стробоскопическая электронная микроскопия для исследования периодических процессов в образцах [125].

Суть метода довольно проста: образец с периодически меняющимися во времени свойствами (частота изменений фиксирована) нужно облучать короткими электронными импульсами с той же частотой и фиксированной фазой — тогда полученное изображение "замрёт" и будет фиксировать состояние образца в моменты прихода электронных импульсов.

В начале 1960-х гг. в СССР (работы Г.В. Спивака с соавторами; см., например, [126, 127]) и в других странах стробоскопические методики были разработаны для всех основных типов электронных микроскопов: просвечивающих, растровых, эмиссионных, зеркальных. Эти методики позволили исследовать различные быстропеременные процессы в тонких плёнках (просвечивающие микроскопы) и в приповерхностных слоях твёрдых тел (растровые, эмиссионные и зеркальные микроскопы): переполяризацию разных сегнетоэлектриков; особенности доменной структуры при перемагничивании тонких магнитных плёнок и неоднородности переменных полей магнитных головок; локальные дефекты p–n-переходов при быстром переключении их в запертное или открытое состояние и т.п. [128].

Первые исследования методом стробоскопической электронной микроскопии были выполнены с микро- и наносекундным разрешением, а затем в нескольких лабораториях были изучены периодические процессы с пикосекундным временным разрешением (обычно в растровых стробоскопических электронных микроскопах).

Основные трудности возникали при стробировании (прерывании, модуляции) электронного пучка. Обычно используют один из двух методов: либо меняют интенсивность пучка (запирают или отпирают его), когда непосредственно в электронной пушке микроскопа подают соответствующие импульсы напряжения на катод или модулятор, либо сформированный электронный пучок отклоняют электрическим или магнитным полем мимо пропускающей (отсекающей) диафрагмы малого диаметра. Нужно хорошо синхронизировать бланкирующие (запирающие или отпирающие) импульсы с частотой сигналов на образце и жёстко фиксировать фазу этих импульсов — избегать джиттера (дрожания).

Очевидно, что чем больше скважность бланкирующих импульсов (отношение периода к длительности открывающего импульса), тем лучше временное разрешение стробоскопического микроскопа, но тем меньше яркость изображения, поэтому нужно искать оптимальный режим в каждом конкретном случае. К тому же при очень коротких открывающих импульсах ухудшается разрешение микроскопа из-за неидеальности фронтов этих импульсов, появления хроматической aberrации (в просвечивающих микроскопах) и проявления эффекта Бёрша [129]: перехода части продольной составляющей скорости электронов в поперечную из-за кулоновского отталкивания.

Возможности стробоскопической электронной микроскопии ещё далеко не исчерпаны. Например, теоретически возможно исследование микроструктуры растворов (гелей) в периодических реакциях типа реакции Бело-

усова – Жаботинского, исследование (при малых энергиях электронов, менее 100 эВ) периодических процессов сорбции – десорбции, процессов катализа [128].

Просвечающая электронная микроскопия с обширным арсеналом инструментов долгое время была мощным методом во многих областях исследования, позволяющим достичь разрешения долей нанометра, но не дающим ультракороткого разрешения во времени. Оптическая микроскопия с использованием флуоресцентных проб, например, зелёных флуоресцентных белков, обеспечила возможность визуализации явлений, происходящих *in vitro* [18]. Однако, несмотря на возможности разрешения по времени, в пространственном разрешении оптические методы обычно ограничены используемыми длинами волн 200–800 нм.

В обзорной статье [131] и монографии [18] описана разработка методов 4D динамической просвечающей электронной микроскопии (DTEM) и сверхбыстрой электронной микроскопии (UEM) соответственно. Изображения и дифракционные картины в работе [131] были получены при ускоряющем напряжении 120 кэВ для материалов (единичных кристаллов золота, аморфного углерода и поликристаллического алюминия) и для биологических клеток кишечника крыс [132]. Стробируемый пучок содержит один электрон на импульс, контрольная доза составляет несколько электронов на \AA^2 , однако импульсы полностью контролируются в пространстве и времени.

Влияние пространственного заряда может быть полностью устранено с помощью электронных импульсов, содержащих в крайнем пределе только один электрон. Зевейл и его группа успешно продемонстрировали резльтативность такого подхода [10, 131, 132] с использованием фемтосекундного задающего лазера с частотой 80 МГц для генерации тока в диапазоне 500 пА, что предполагает около 40 электронов на импульс.

В то время как стробоскопический подход ограничивается повторяющимися сигналами, в которых последовательность электронных импульсов стабилизирована по частоте и фазе, другой подход, DTEM, позволяет захватывать изображения, следующие за одноразовыми событиями [130], так же как временные последовательности кадров Мейбриджа были предшественниками реальных фильмов. Можно ожидать, что пошаговое получение изображений в конечном итоге приведёт к созданию долгожданных молекулярных фильмов.

Сложным аспектом конструкции DTEM является минимизация пространственно-зарядовых взаимодействий между электронами в связи с необходимостью иметь достаточное количество электронов для получения изображения. Это достигается за счёт работы устройства с длительностью импульса электронов 10 нс. Такие длинные импульсы могут поддерживать требуемые числа электронов порядка 10^8 , для того чтобы осуществить съёмку одним импульсом.

Недавно был разработан компактный источник электронов, специально предназначенный для исследований сверхбыстрой электронной дифракции [133]. Чрезвычайно компактный дизайн в сочетании с небольшим числом электронов в сгустке позволяет проводить эксперименты без использования коллимирующей электронный пучок магнитной линзы.

Ещё один важный аспект технологического прогресса связан с регистрацией прошедших образец электронов.

Проблема с обычным детектором, регистрирующим электронное изображение, заключается в том, что считывание детектора должно быть достаточно быстрым. Для решения этой проблемы используется отклоняющая система считывания изображений, формируемых различными электронными пучками на разных частях детектора, так что для получения нескольких снимков можно использовать CCD-камеру в режиме прямого детектирования (без защиты поверхности CCD-детектора) [130]. Как показано в [20, 21], наносекундное временное разрешение прибора достаточно для изучения многих явлений в материаловедении, например, таких как распространение фронтов плавления при локальном нагреве. Подход DTEM с мультикадровым детектором привлекателен также потому, что он приближает к конечной цели — записи фильмов одноразовых событий.

С использованием подхода 4D UEM [134, 135] были получены изображения различных материалов, поликристаллических и единичных кристаллов (см. также монографию [18]). Для калибровки были использованы изображения, получаемые при блокировке фемтосекундных импульсов, подаваемых в электронный микроскоп. В этом случае картина не наблюдалась, подтверждая то, что электроны, генерируемые в электронном микроскопе, действительно были получены оптически, и что тепловыми электронами, генерируемыми катодом, можно пренебречь [135]. Электронный микроскоп может работать в режимах UEM и DTEM. Для исследований с разрешением атомных размеров использовалась UEM в режиме дифракции путём установления промежуточной линзы для выбора задней фокальной плоскости линзы объектива в качестве объекта. Метод 4D UEM продолжает интенсивно развиваться [18, 136–142].

Пикосекундное временное разрешение представляет несомненный интерес для решения задач, связанных с исследованием разнообразных лазерно-индуцированных быстропротекающих процессов в тонких пленках. В качестве примера можно обозначить изучение сверхбыстрой поверхностной и объёмной динамики в полупроводниках, генерацию когерентных акустических фонаров, поверхностное плавление наночастиц, неравновесную структурную динамику фазовых превращений и наблюдение отклика адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности [18].

Наблюдение электронной дифракции с времененным разрешением может быть реализовано с помощью лабораторного экспериментального инструментария. Например, компактного фемтосекундного электронографа с одиночной магнитной линзой для формирования плоскопараллельного в области образца фотоэлектронного пучка. Заметим, что недавно был также разработан компактный прибор с временным разрешением ~ 300 фс, не содержащий электронно-оптических линз и системы радиочастотного сжатия электронного пучка [142].

В работе [141] на базе коммерчески доступного электронного микроскопа с ускоряющим напряжением 75 кэВ Hitachi H-300, предназначенного для измерений в непрерывном режиме, была создана конструкция сверхбыстрого просвевающего прибора.

При реконструкции серийного микроскопа был решён ряд задач. Прежде всего, это задача ввода импульсного электромагнитного излучения в область катода и зону образца внутри колонны микроскопа, что в значительной степени не было предусмотрено самой идеологией

промышленных приборов с непрерывным электронным пучком, изначально не предназначенных для работы в режиме ультракоротких электронных импульсов.

В условиях ограниченного пространства в области катода достаточно сложно обеспечить устойчивое совмещение фотоэлектронных и лазерных импульсов в непосредственной близости от мишени в вакууме. Напомним, что в экспериментах по схеме возбуждение – зондирование необходимо найти нулевую точку отсчёта, когда возбуждающие образец лазерные и зондирующие электронные импульсы перекрываются не только в пространстве, но и во времени. В случае фемтосекундной лазерной спектроскопии это достигается путём нахождения "ко-герентного артефакта" [141]. Однако данный способ оказывается неприменим к сверхбыстрой электронной микроскопии, и возникает задача поиска альтернативного подхода к определению нулевой точки отсчёта. Следует отметить, что использование импульсов ультракороткой длительности, с одной стороны, позволяет достичь сверхвысокого временного разрешения, но, с другой, создаёт трудности при нахождении области пространственно-временного совмещения, особенно в случае отсутствия прямого визуального доступа к образцу внутри колонны электронного микроскопа в процессе эксперимента.

Необходимым условием проведения надёжных измерений является поддержание пространственного перекрытия электронных и световых пучков в области исследуемой мишени, что в сверхбыстром просвечивающем электронном микроскопе осложнено их малыми, порядка нескольких десятков микрометров, поперечными размерами. Если для электронного пучка это обусловлено апертурой внутренней диафрагмы, то для лазерного луча, инициирующего сверхбыстрые фазовые переходы, это, прежде всего, связано с необходимостью иметь в зоне образца достаточную плотность энергии ($\sim 1 \text{ мДж см}^{-2}$ или $1 \text{ эВ } \text{\AA}^{-2}$) и выше, что при использовании лазерных источников с частотой повторения импульсов в диапазоне от десятков до сотен Гц достигается путём жёсткой фокусировки лазерного излучения.

Высокая частота повторения лазерных импульсов, в свою очередь, позволяет обеспечить необходимое соотношение сигнал/шум, используя зондирующие образец сгустки с небольшим числом электронов. Такое решение технической задачи позволяет достичь режима неразрушающего исследования образца и уменьшить расплывание электронного сгустка вследствие кулоновского отталкивания электронов. Однако в этом подходе повышаются требования к системе детектирования электронов. Кроме того, возникает необходимость реализации режима малых экспозиций, что особенно важно при исследовании органических структур и биологических объектов.

Невысокий уровень вакуума в ряде доступных моделей просвечивающих электронных микроскопов ($\sim 10^{-6}$ Торр) требует решения технических задач для увеличения продолжительности устойчивой генерации электронов фотокатодом. В этих условиях необходимо подобрать материал фотокатода и выбрать оптимальный режим воздействия на него лазерным излучением, для того чтобы обеспечить стабильную работу созданного прибора на всём отрезке времени, необходимом для проведения эксперимента.

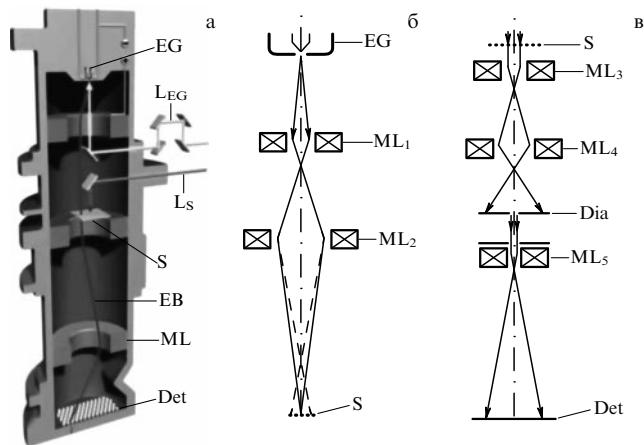


Рис. 4. (а) Принципиальная схема сверхбыстрого просвечивающего фотоэлектронного микроскопа. Схема формирования электронного пучка (б) и схема формирования изображения образца (в) в микроскопе Hitachi H-300. Введены следующие обозначения: EG — электронная пушка, LEG и Ls — лазерные пучки для облучения электронной пушки и образца соответственно, EB — электронный пучок, ML — магнитная линза, ML₁ — магнитная линза первого конденсора, ML₂ — второй конденсор, S — образец, ML₃ — магнитная линза объектива, ML₄ — промежуточная линза, Dia — диафрагма, ML₅ — проектирующая линза, Det — детектор (флуоресцентный экран в случае Hitachi H-300, до реконструкции прибора) [141].

В работе [141] эти задачи были успешно решены. На созданной установке выполнены эксперименты по наблюдению сверхбыстрого взаимодействия лазерно-индукционной плазмы с импульсным фотоэлектронным пучком, что позволило определить основные параметры зондирующего фотоэлектронного пучка: длительность фотоэлектронных сгустков, среднее число электронов в импульсе и средний поперечный размер импульса электронного пучка в области мишени.

Для визуализации фотоэлектронных сгустков реализован "плазменный ключ", позволивший периодически изменять траекторию фотоэлектронного пучка при действии на него облака электронов, сформированного при облучении металлической мишени мощными фемтосекундными лазерными импульсами. На основе наблюдавшегося эффекта предложен метод определения нулевой точки отсчёта регистрации изображения и дифракционной картины, когда возбуждающие образец и зондирующие импульсы перекрываются не только в пространстве, но и во времени [141].

Принципиальная схема сверхбыстрого просвечивающего фотоэлектронного микроскопа представлена на рис. 4а. На рисунке 4б, в схематично показаны система формирования электронного пучка и система формирования изображения образца в этом микроскопе. Электронный пучок, освещивающий образец, формируется в два этапа с помощью двух магнитных конденсоров. Первый уменьшает диаметр пятна электронного пучка, образующегося на выходе из катодного узла, а второй фокусирует это промежуточное изображение пятна на поверхность образца. Между конденсорами, с помощью входящего в состав электронного микроскопа узла, можно помещать калибранные диафрагмы, уменьшающие диаметр электронного пучка и его расходимость. Изображение образца формируется системой, состоящей из магнитных линз, в которую включаются

одна, две или три линзы в зависимости от требуемого коэффициента увеличения. Изображение образуется на поверхности, покрытой люминофором, и может либо наблюаться визуально, либо регистрироваться с помощью фотопластины.

Для фотоэмиссии электронов из фотокатода использовалась либо третья гармоника (длина волны 270–283 нм) фемтосекундного лазера (Mai-Tai, Spectra-Physics), либо четвёртая гармоника (263 нм) фемтосекундного волоконного лазера (ANTAUS, Авеста-Проект). В качестве материалов фотокатода было опробовано несколько металлов и сплавов с работой выхода электронов меньше энергии кванта используемого лазерного излучения. Среди опробованных материалов наилучшие результаты по сочетанию таких факторов, как эффективность и стабильность, были достигнуты для фотокатода из серебра, который и использовался в дальнейших исследованиях.

В созданной установке [141] были проведены измерения средней величины фотоэлектронного тока в микроскопе, вызванного лазерным излучением, падающим на катод. Для проведения измерений электронный пучок в микроскопе перекрывался цилиндром Фарадея, и регистрировался сигнал, возникающий на сопротивлении, подключённом последовательно с цилиндром Фарадея. В измерениях использовалось излучение четвёртой гармоники (энергия кванта 4,72 эВ) фемтосекундного волоконного лазера с длительностью импульса ~ 300 фс и частотой следования импульсов $f_L = 500$ кГц. При средней мощности излучения 10 мВт был зарегистрирован ток ~ 22 пА. С учётом частоты следования импульсов можно оценить число фотоэлектронов, попадающих в цилиндр Фарадея за один лазерный импульс, как равное ~ 280 , что соответствует квантовому выходу фотокатода $\sim 10^{-8}$ электронов на один квант излучения. Отметим, что достигнутая величина квантовой эффективности значительно меньше, чем полученная в работах [134, 135] для аналогичного катода и равная 2×10^{-5} . Возможно, на квантовую эффективность фотоэмиссии в созданной установке значительное влияние оказывает качество поверхности фотокатода и условия её подготовки, а также относительно невысокий вакуум в колонне микроскопа, отличающие наши измерения [141] от условий экспериментов, описанных в работах [134, 135].

Введение в электронный пучок диафрагмы диаметром 70 мкм с помощью входящего в состав электронного микроскопа узла со сменными диафрагмами улучшало качество пучка и уменьшало его расходимость, однако значительно (в ~ 50 раз) уменьшало интенсивность электронного пучка в области образца. Тем не менее при наличии высокочувствительной системы регистрации, позволяющей работать в режиме счёта электронов, полученного потока фотоэлектронов оказалось достаточно для проведения исследований. Более того, для достижения предельно коротких фотоэлектронных импульсов необходимым условием является достаточно малое количество электронов в импульсе, для того чтобы уменьшить удлинение по времени импульса под действием кулоновского расталкивания зарядов.

Начальная длительность электронного сгустка, полученного в результате фотоэмиссии из твердотельного катода, определяется временными характеристиками фемтосекундного лазерного импульса, облучающего фотокатод. При распространении импульсный

фотоэлектронный пучок удлиняется во времени. Рассмотрим два основных механизма, обусловливающих это поведение.

Во-первых, ускорение фотоэлектронов в статическом электрическом поле вблизи катода (в работе [141] до энергии 75 кэВ) вызывает удлинение электронного сгустка на величину времязрётной хроматической aberrации. При $\Delta E \approx 0,4$ эВ [134, 135] и оценке напряжённости ускоряющего электрического поля вблизи фотокатода, $F \approx 3,8 \times 10^6$ В м⁻¹, этот вклад равен ~ 600 фс.

Заметим, что данный механизм расплывания электронного импульса, когда формирование пучка быстрых электронов происходит вследствие ускорения в электростатическом поле, не связан с кулоновским расталкиванием одноимённо заряженных частиц. Этот механизм будет проявляться даже в экспериментах с зондирующими импульсами, содержащими несколько фотоэлектронов, например, когда используется задающий лазер с мегагерцовой частотой повторения, но затем осуществляется усреднение экспериментальных данных по многим лазерным импульсам.

Для формирования ультракоротких фотоэлектронных импульсов, обладающих требуемой кинетической энергией электронов, равной десяткам и сотням кэВ, можно использовать сверхсильное электростатическое поле в ускоряющем промежутке, и это обстоятельство целесообразно учитывать при конструировании прибора для работы в режиме сверхбыстрой электронной дифракции. Ограничением здесь является вакуумный пробой между ускоряющими электродами.

Для увеличения отношения сигнал/шум осуществлялось усреднение по нескольким прилегающим пикселям системы регистрации изображения и накопление сигнала в течение интервала времени, соответствующего большому числу импульсов электронного пучка. Чувствительность системы регистрации позволяла накапливать сигнал в течение временного интервала, в котором отмечалось стабильное сохранение всех условий проведения эксперимента. Для измерений, выполненных в работе [141], это время составляло ~ 10 мин. Типичное значение усреднённого сигнала в максимуме яркости изображения электронного пучка составляло $\sim 10^4$ электронов в точке изображения при времени накопления 1 с. Изменяя длину линии задержки, можно было в стробоскопическом режиме наблюдать динамику влияющих на электронный пучок процессов, вызванных воздействием на образец лазерного излучения. Следует отметить, что в процессе проведения измерений было обнаружено влияние механических колебаний системы (лазер + микроскоп) на уровень шумов в регистрируемом сигнале. Поэтому для уменьшения шумов необходимо предпринимать специальные меры по устранению механических колебаний системы и их влияния на сигнал.

На рисунке 5 представлена зависимость яркости изображения S электронного пучка микроскопа в его центральной части от времени задержки t между воздействующим на образец лазерным импульсом и зондирующим электронным импульсом. Плотность мощности и плотность энергии лазерного излучения в сфокусированном пятне на образце составляли $\sim 2 \times 10^{10}$ Вт см⁻² и ~ 5 мДж см⁻² соответственно. На графике положительные значения времени задержки соответствуют случаю, когда зондирующий импульс приходит в область образца позже возбуждающего, а отрицатель-

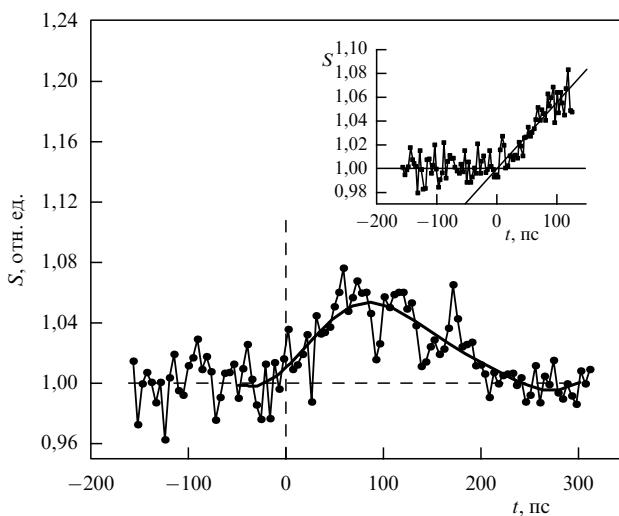


Рис. 5. Зависимость яркости изображения S электронного пучка микроскопа в его центральной части от времени задержки t между воздействующим на образец лазерным импульсом и зондирующими электронным импульсом. На вставке приведена зависимость S от времени на начальной стадии эволюции электронного пучка. Время накопления сигнала в каждой точке 4 с. Сплошной линией показана аппроксимирующая функция [141].

ные — наоборот, когда возбуждающий импульс приходит позже зондирующего. На рисунке 5 заметно, что плотность электронного пучка в его средней части сначала увеличивается в течение ~ 100 пс под действием формирующегося вблизи поверхности образца "облака" зарядов (проходящий через него электронный пучок слегка поджимается), а затем возвращается в исходное состояние.

Важным параметром в спектральных исследованиях по методу накачка — зондирование является так называемая "нулевая точка" временной шкалы эксперимента. Это время определяется оптическими путями возбуждающего и зондирующего лазерных пучков, когда пучки приходят в область образца одновременно. В случае зондирования исследуемого образца фотоэлектронами методом динамической электронной микроскопии задержка во времени между возбуждающим лазерным импульсом и диагностирующим электронным импульсом включает в себя время пролёта фотоэлектронов от поверхности фотокатода до образца. *Задержка на время фотоэмиссии электронов с фотокатода лежит в аттосекундной области и, таким образом, не вносит значительной ошибки при определении времени совпадения прихода электронного пучка и лазерного излучения к мишени в случае расчёта параметров установок с пико- и фемтосекундным временным разрешением.*

На вставке на рис. 5 представлена зависимость сигнала S от времени на начальной стадии эволюции электронного пучка.

Применение современной импульсной лазерной техники позволило создать источник фотоэлектронного пучка ультракороткой длительности, который может быть использован в просвечивающем электронном микроскопе для наблюдения быстропротекающих процессов, инициируемых в твёрдом теле фемтосекундным лазерным излучением. В рамках решения этой задачи выполнена реконструкция прибора Hitachi H-300 для работы в режиме сверхбыстрой электронной микроско-

пии и дифракции. С помощью сверхбыстрого "плазменного ключа", основанного на импульсном воздействии лазерно-индукционной плазмы вблизи металлической мишени на траектории суб-100-кэВ фотоэлектронного пучка, визуализированы характерные размеры зондирующих мишень сгустков, каждый из которых содержит ~ 300 фотоэлектронов: ~ 30 мкм в диаметре и $\sim 1,4$ мм в продольном измерении. Заметим, что при одном и том же среднем токе в колонне электронного микроскопа в импульсном фотоэлектронном режиме концентрация электронов в зондирующем пучке возрастает в $(f_L \tau_p)^{-1} \sim 10^7$ раз по сравнению с непрерывной, термоэмиссионной модой [141].

5.2. Применения электронной микроскопии с временным разрешением

Прогресс в развитии технологии сверхбыстрых и ультраярких источников электронов (и рентгеновских лучей) позволяет проводить кристаллографические исследования на пико- и фемтосекундной временной шкале [142]. Достижения в этой области позволили наблюдать структурную динамику с атомным разрешением для всей более сложных систем, а также для разрешения далёких от равновесия состояний системы и её структурной динамики, которые в целом приводят к необратимым изменениям в различных образцах. Съёмка фильмов о структурной динамике наноразмерных объектов, которые подвергаются необратимым динамическим процессам, является одной из важнейших задач электронной микроскопии с временным разрешением.

5.2.1. Лазерно-индукционная кристаллизация. В работе [101] описано наблюдение необратимых фазовых переходов, возникающих в результате быстрого нагревания образца коротким лазерным импульсом. В частности, авторы сообщили о наблюдении лазерно-индукционной кристаллизации в GeTe (рис. 6). Последовательность изображений охватывает временной интервал до $\sim 2,5$ мкс после его облучения. В эксперименте лазерный импульс нагревает образец до температуры, превышающей 800 К в центральной части лазерного пучка. Материал реагирует путём фазового перехода с образованием кристаллизованного GeTe, который осуществляется в микросекундном масштабе времени. Поскольку эта временная шкала намного длиннее длительности каждого электронного импульса, 17,5 нс, каждая экспозиция "замораживает" движения во времени, что позволяет получить изображения с хорошим пространственным разрешением [101].

5.2.2. 4D электронная томография. Электронная томография начала развиваться с 1960-х гг. [143]. Прогресс в этом направлении определялся в основном развитием электронно-вычислительной базы (компьютеров), так как необходимо было обработать большое число двумерных электронограмм и свести их в единую картину.

Использование современной лазерной техники позволило встроить в электронную томографию четвёртое измерение — время, и тем самым создать уникальный прибор (рис. 7).

В работе [144] методом 4D томографии исследовалось нестационарное поведение углеродной нанотрубки. Образец был скручен в виде браслета. Измеренная длина нанотрубки составляла величину $L \approx 4,4$ мкм. Снимки на

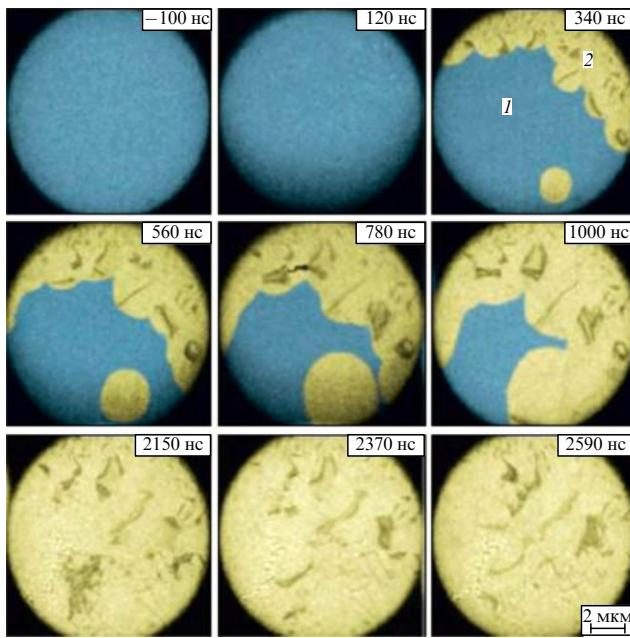


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Кадры фильма, иллюстрирующие переход аморфного GeTe (синий цвет 1) в кристаллические области (жёлтый цвет 2) после воздействия лазерных импульсов с энергией 4,7 мДж. Отдельные кадры регистрировались с использованием импульсов электронов длительностью 17,5 нс, отклонённых на разные области детектора в разные моменты времени, как указано на рисунке [101].

рис. 8 получены с помощью 200-кэВ электронных импульсов. Возбуждение фемтосекундным лазером приводило к нагреву нанотрубки, что вызывало последующие структурные изменения, которые начинались на пико-секундной временной шкале.

Но что вызывает особенный интерес у достаточно широкой аудитории — так это возможность создать видеоролик, а в перспективе и настоящее атомное кино, используя результаты 4D электронной томографии. Следует подчеркнуть, что демонстрационный экспери-

мент [144] не вносил необратимых изменений в структуру нанотрубки. Суммарная же доза, полученная углеродным образцом за время эксперимента, была на ~2 порядка меньше значения, при котором могла произойти его необратимая деформация. Во многом это является заслугой предельно высокой эффективности детектирования, достигнутой в 4D электронном микроскопе.

5.2.3. Плазмоника,nanoфотоника и топологическая фаза вещества. Хорошо известно, что быстро меняющиеся электромагнитные поля являются основой работы практически любого фотонного или электронного устройства. Понимание взаимодействия света с веществом в наномасштабе имеет решающее значение для плазмоники и nanoфотоники. Эти области обещают продвижение как в скорости компьютеров, так и в разработке способов создания сверхчувствительных молекулярных биосенсоров нового поколения.

Методом сверхбыстрой электронной микроскопии внутренняя структурная, объёмная электронная и поверхностная динамика ближнего поля фотонных устройств может быть исследована с высоким пространственно-временным разрешением, что позволяет сопоставить эволюцию связанных с фотоникой явлений [145]. Установление временных масштабов различных переходных структур позволяет определить возможный предел производительности, что имеет решающее значение для освоения новых горизонтов плазмоники и nanoфотоники.

Понимание динамики электронов и пространственно-временной эволюции электромагнитных полей внутри материала или устройства является ключом к оптимизации их функциональной эффективности. Электронная микроскопия может в принципе использоваться для измерения движения коллективных носителей заряда и электромагнитных полей с субвольновым разрешением. В работе [146] последовательность сжатых электронных импульсов длительностью 80 фс (FWHM) применялась для покадровой визуализации электромагнитного возбуждения в образце метаматериала. Соответствующая

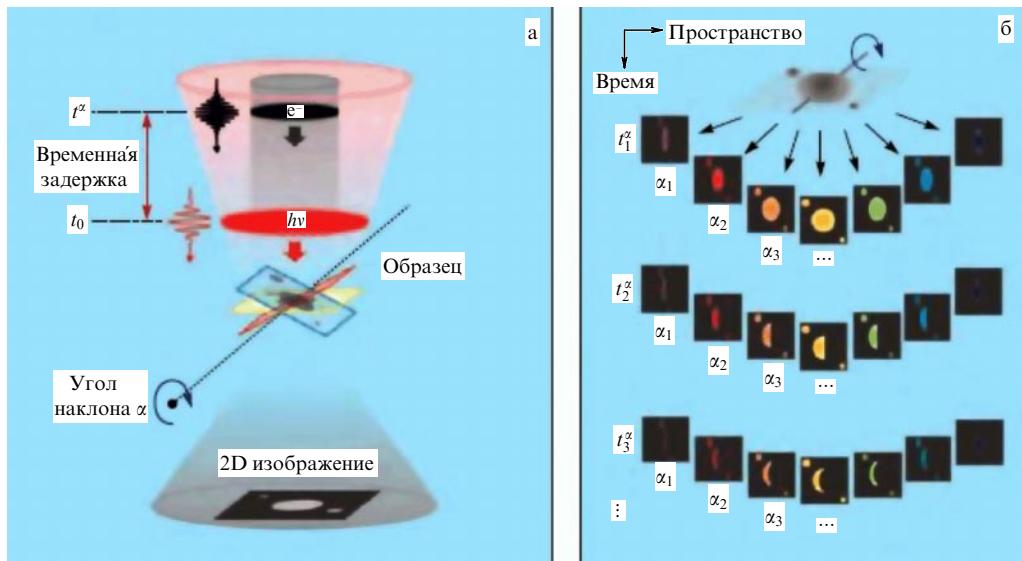


Рис. 7. (а) Принципиальная схема 4D электронной томографии. (б) Серия двумерных электронных изображений, полученных при различных углах α и временных задержках. Угол наклона изменялся в диапазоне от -58° до 58° с приращением в 1° , при этом общее число проекций достигало 4000 [144].

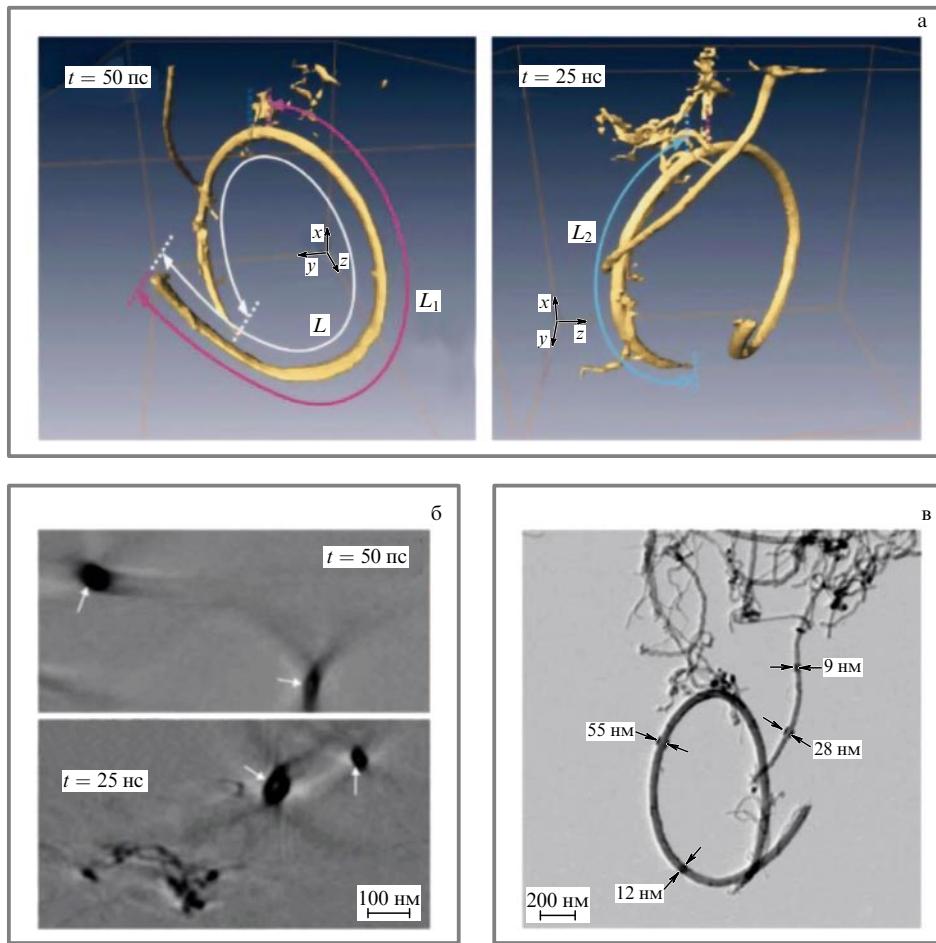


Рис. 8. (а) 3D снимки многостенной углеродной нанотрубки в разные моменты времени. Через L_1 и L_2 обозначены длины соответствующих сегментов вокруг закреплённой области. (б) Поперечный срез 3D изображений. Показаны двумерные срезы в плоскости xy . Толщина среза 4,6 нм. Тёмные области, указанные стрелками, соответствуют углеродным стенкам нанометровой толщины. Как следует из приведённых изображений, пространственное разрешение метода вполне достаточно для корректного отображения каналов диаметром ~ 10 нм. (в) Снимок, полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа [144].

экспериментальная установка [146] представлена на рис. 9.

Сверхбыстрый электронный микроскоп (см. рис. 9) может быть использован для визуализации электродинамических явлений в различных миниатюрных сверхбыстрых устройствах [146]. Так, этим методом авторы работы [146] наблюдали движение коллективных носителей заряда и поля с высоким пространственно-временным разрешением. Коллимированный фотоэлектронный пучок фемтосекундной длительности проходил через резонатор из метаматериала, возбуждаемый однопериодным терагерцовыми электромагнитными импульсами. Если зондирующий электронный сгусток короче по длительности, чем половина периода поля накачки, то "замороженные" по времени силы Лоренца искажали изображения квазиклассически. В результате регистрировалась последовательность колебаний векторов электромагнитного поля в образце с полной детализацией, включая их время, фазу, амплитуду и поляризацию [146].

В работе [147] электронная и структурная динамика в топологическом изоляторе Bi_2Te_3 , инициированная сильным фотовозбуждением, исследовалась методами сверхбыстрой электронной дифракции и сверхбыстрой ИК-лазерной спектроскопии. Такой материал, характеризуе-

мый как объёмный изолятор с электронной поверхностью проводимостью, ранее изучался исключительно в условиях приложенного давления, магнитного поля или циркулярно поляризованного света, а атомные движения и их корреляция между электронными системами в таком типе твёрдых тел при интенсивном лазерном возбуждении прежде не наблюдалась. В работе [147] для топологического изолятора продемонстрировано, что модификация электронных структур посредством фотопод воздействия атомных движений представляет собой новый механизм управления шириной запрещённой зоны. Данные сверхбыстрой кристаллографии указывают на то, что фотовозбуждение индуцирует двухступенчатые атомные движения: сначала висмута, а затем центрально-симметричные смещения теллура. Эти атомные движения в Bi_2Te_3 вызывают 10%-ное сужение полосы, что согласуется с результатами сверхбыстрой ИК-спектроскопии.

6. Будущие направления

Сочетание пространственного наноразрешения и субпикосекундного временного, а в перспективе и фемтосекундного, разрешения является основой атомного

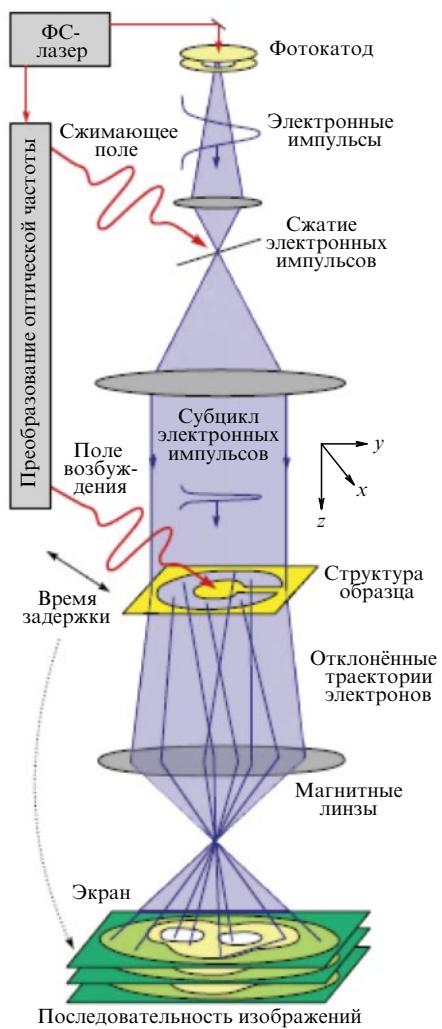


Рис. 9. Концепция электронной микроскопии электромагнитных волн и схема экспериментальной установки. Фемтосекундный (ФС) лазер позволяет формировать однопериодные терагерцовые импульсы, которые локально характеризуют электродинамику образца [146].

кино. Отметим, что для большинства современных научных лабораторий подобное исследование представляет достаточно серьёзный вызов в экспериментальном плане. Поэтому прецедент в этом направлении играет немаловажную роль.

В работе [148] идея была реализована на примере одиночной металлической наноструктуры. В этом эксперименте частица серебра треугольной формы с характерной длиной 130 нм и толщиной 20 нм, помещённая на подложку из графена (рис. 10), облучалась фемтосекундными лазерными импульсами с энергией кванта 2,4 эВ. Плазмонные колебания в серебре, возбуждаемые оптическим излучением, затем зондировались ультракоротким электронным пучком диаметром 10 нм, который мог перемещаться по поверхности образца. При этом, в дополнение к пространственно-временным характеристикам, измерялось также приращение энергии у электронов.

Важно подчеркнуть, что в результате действия локализованного на поверхности металлической частицы поля электроны могли не только терять кинетическую энергию, как было бы в случае с обычным просвечивающим микроскопом, но и приобретать её [148]. Следует отметить, что в принципе, меняя энергию кванта, т.е. перестраивая длину волн лазерного излучения, таким процессом можно управлять. Точность при этом определяется спектральной шириной лазерного импульса и может достигать ~ 1 мэВ.

Результаты измерений созданного на поверхности серебра плазменного "рельефа" представлены на рис. 11. На рисунке 11, в частности, видно, что поле плазмонных колебаний, возбуждаемое лазерным излучением, концентрируется вблизи вершин (заострений) треугольной частицы. Это достаточно хорошо согласуется с теорией. Качественно близкие результаты были получены вблизи острой кромки меди, облучаемой лазером [148].

Достижения 4D сверхбыстрой электронной микроскопии в области наноплазмоники и нанофотоники позволили наблюдать за динамикой взаимодействий фотон-

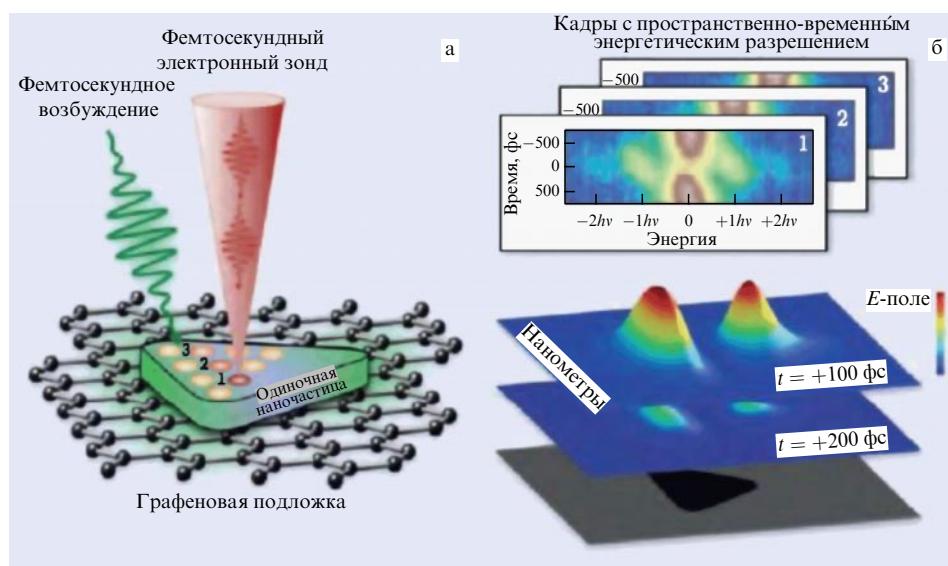


Рис. 10. Процесс сверхбыстрой спектральной визуализации. Электронный 10-нм пучок сканировал серебряную частицу, предварительно возбужденную фемтосекундным лазерным излучением. (а) Для каждого положения зонда (электронного сгустка) регистрировался спектр (изменение кинетической энергии) электронов в зависимости от задержки между возбуждающим (оптическим) и зондирующими (электронным) импульсами. (б) Приращение энергии электронов измерялось в единицах кванта лазерного излучения, $h\nu = 2,4$ эВ [148].

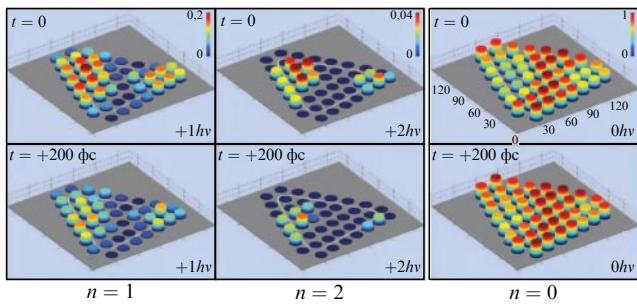


Рис. 11. Визуализация плазмонных колебаний, возбуждаемых оптическим способом вnanoструктуре Ag, выполненная с помощью электронного 10-нм пучка. Величина электронного сигнала пропорциональна высоте соответствующего цилиндра. На каждой панели энергия, приобретённая электронами в результате взаимодействия с нанолокализованными полями, указана в правом нижнем углу [148].

нов и вещества в атомном масштабе со сверхбыстрым разрешением в изображении, дифракционном и энергетическом пространстве [149]. В этой работе фотонно-электронные взаимодействия были зафиксированы методом фотонной индуцированной ближнепольной электронной микроскопии (Photon Induced Near-field Electron Microscopy, PINEM) в пространстве изображений и энергии. Следует подчеркнуть, что метод дифракции PINEM открывает путь для изучения структурной динамики в обратном и энергетическом пространстве со сверхвысоким временным разрешением.

Сверхбыстрая электронная микроскопия открыла возможность непосредственного наблюдения процессов, происходящих в материалах в нестационарных состояниях. Временное разрешение порядка 100 фс соответствует временному масштабу переходов квантовой системы через энергетический барьер потенциальной поверхности и образованию или распаду химических связей при химической реакции. Таким образом, успехи электронной микроскопии с временным разрешением открывают возможность исследования когерентной ядерной динамики молекулярных систем и конденсированного вещества [18, 150, 151].

За последние два десятилетия стало возможным наблюдать движения ядер на временных интервалах, соответствующих периоду колебаний ядер. Изменения в ядерной системе в течение этих временных интервалов открывают фундаментальный переход от макроскопической кинетики химической системы к динамике фазовой траектории одной молекулы, молекулярной квантовой томографии [1, 13, 17, 151–153].

В настоящее время как разработка инструмента, так и исследование новых явлений продолжаются быстрыми темпами. Методы сверхбыстрой электронной кристаллографии и электронной микроскопии с временным разрешением от микросекунд до фемтосекунд открывают большие возможности для изучения 4D структурной динамики. Недавние успехи в формировании ультракоротких электронных импульсов позволяют достичь аттосекундного временного разрешения и наблюдать когерентную динамику электронов в молекулах [154–156]. Совершенно очевидно, что захватывающие события в этой области будут продолжаться и в дальнейшем.

Существует несколько исследовательских лабораторий по всему миру, которые проводят или планируют

проводить эксперименты методом сверхбыстрой дифракции электронов и обладают электронными микроскопами, приспособленными для работы с ультракороткими электронными пучками. Следует подчеркнуть, что создание электронного микроскопа нового поколения имеет решающее значение, поскольку успешная реализация этого проекта демонстрирует потенциал ведущих национальных исследовательских центров и их способность работать на переднем крае современной науки.

7. Заключение

В настоящее время аттосекундная физика в состоянии обеспечить беспрецедентное временное разрешение и управление динамикой электронов [154–156]. Для того чтобы получить пространственное разрешение временных изменений в электронной плотности при наблюдении зависящей от времени картины рассеяния электронов, необходимо использовать диагностирующие импульсы электронов аттосекундной длительности.

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 и экспериментально продемонстрированы методы генерации аттосекундных электронных импульсов, что открывает принципиальную возможность исследования 4D когерентной динамики электронов в молекуле.

В настоящее время установки сверхбыстрой электронной дифракции, кристаллографии и микроскопии хотя и являются достаточно сложными и дорогостоящими комплексами (что особенно относится к сверхбыстрым просвечивающим электронным микроскопам), имеются уже во многих научных центрах по всему миру, а исследования структурной динамики свободных молекул и конденсированного состояния вещества развиваются бурными темпами.

Как и в ряде других времязарегистрируемых измерений, эксперименты в области аттосекундной физики зачастую позволяют лишь восстановить быстропротекающую динамику на основе непрямых измерений; однако лежащие в их основе методы обладают большим потенциалом для практического решения задач динамики электронов и ядер. Имеются достаточно убедительные доказательства того, что исследователи правильно интерпретируют аттосекундные процессы с точки зрения реальных наблюдаемых, таких как информация о сдвиге фаз, распределения времени прихода и спектральные сдвиги в атомах, даже для сложных систем. Исследователи в конечном итоге получат фильмы о переносе заряда электронов с аттосекундным временным разрешением: таким образом, мы скоро начнём понимать миграцию заряда в больших молекулах с использованием существующих методов аттосекундной физики [157].

Самые первые, но довольно многочисленные исследования в области аттосекундной физики ограничивались использованием сильных полей ближнего ИК-диапазона или комбинированных аттосекундных и фемтосекундных ИК-импульсов из-за весьма низкой интенсивности субфемтосекундного излучения. За последнее время в этой перспективной области исследований наме-

тился чрезвычайно быстрый прогресс, связанный с ростом энергии аттосекундных импульсов. Дальнейшее развитие этого направления обеспечит покрытие большего диапазона длин волн (в области экстремального ультрафиолета) и практическую возможность измерений в режиме аттосекундной накачки – аттосекундного зондирования. Будут разработаны нелинейные рентгеновские методы для исследования валентных электронов и сопутствующих процессов образования химических связей [28, 158]. Методы совпадения [28] при этом обеспечат новые возможности для исследования более сложных (многомерных) нелинейных систем.

Совокупность дополняющих друг друга спектральных и дифракционных методов с высоким временным разрешением, основанных на различных физических явлениях, открывает новые возможности для изучения вещества с необходимой интеграцией триады структура – динамика – функция в физике, химии, биологии и науке о материалах. С 1980-х гг. ведущие научные лаборатории начали разрабатывать новое направление исследований, позволяющее создавать фильмы о когерентной динамике ядер в молекулах, быстрых процессах в биологических объектах — атомно-молекулярное кино.

Использование источников ультракороткого лазерного излучения сделало возможным кардинальным образом изменить традиционные подходы к исследованию вещества с помощью электронных пучков и достичь на этом пути высокого пространственно-временного разрешения. Введение временной развертки в дифракционные методы вместе с разработкой принципов изучения когерентной динамики атомов открыло путь для наблюдения динамики волновых пакетов, переходного состояния реакционного центра, электронов в молекулах — *перехода от кинетики к динамике фазовой траектории молекулы при изучении химических реакций*.

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 различных фазовых переходов, происходящих в конденсированных средах, в том числе в нанообъёмах твёрдых тел.

Как хорошо известно, для изучения процессов, происходящих в природе и технике, требуется различный инструментарий, что, в частности, обусловлено характерной длительностью самих процессов. В работах [159, 160] приведены некоторые характеристические временные масштабы. Представленные данные охватывают по величине беспрецедентные 60 порядков начиная от длительности Большого взрыва, временного масштаба, отвечающего сильному ядерному взаимодействию и периоду 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 анализа свойств полупроводников с субпикосекундными характеристическими 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 частоте ультракоротких лазерных импульсов [161].

В области сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии развитие соответствующей экспериментальной базы сделало возможным на едином комплексе сочетать пространственное разрешение на уровне $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ Å с пикосекундным и даже субпикосекундным временным разрешением. В ряде случаев удалось преодолеть 100-фс временной рубеж на основе использования ~ 80 -фс электронных сгустков [162–166]. С развитием 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 исключительное многообразие быстропротекающих процессов в веществе и сопутствующие изменения в структуре. Параллельно с этим необходимо разработать эффективный метод, позволяющий надёжно измерять столь короткие временные характеристики электронных сгустков.

В обзоре рассмотрены процессы, которые изучались с помощью современных источников фемтосекундного лазерного излучения на шкале времени от пико- до фемтосекунд и короче, затрагивая даже субфемтосекундную (аттосекундную) область. В связи с этим у читателя может возникнуть следующий 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 [167]. Естественно, что развитие такого достаточно нового и перспективного направления потребует значительных усилий со стороны как экспериментаторов, 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, химии и новейших технологий [168, 169].

Сейчас мы фактически становимся свидетелями того, что электронная микроскопия на рубеже своего векового юбилея успешного развития и широкого внедрения в практику не только переживает второе рождение, но и выходит на принципиально новый уровень своих характеристик. В результате появляется принципиальная воз-

можность изучать свойства вещества в пространственно-временном континууме, используя короткие фотоэлектронные пучки.

С появлением новых возможностей изучения вещества в пространственно-временном континууме методами сверхбыстрой дифракции электронов открывается возможность наблюдения квантовых явлений в структурной динамике и при химических реакциях на атомно-молекулярном уровне.

Основной вывод состоит в том, что реализация атомно-молекулярного кино осуществляется при использовании комплементарной информации, получаемой в триедином подходе к этой проблеме, основанном на совместном использовании данных дифракционных методов, спектроскопии и квантово-химических расчётов. Многочастичный потенциал настолько сложен, что степень неадиабатического взаимодействия между электронной и ядерной степенями свободы не может быть определена с точностью, необходимой для предсказания путей реакции. Колossalным прорывом является возможность непосредственного наблюдения реакционного процесса. Как можно в дальнейшем использовать эту информацию и новый взгляд на реакционную динамику? Этот вопрос поставлен в связи с развитием нового концептуального фундамента естественных наук, знаменующего конвергенцию экспериментальных и теоретических инструментов в изучении систем любого уровня сложности с атомным разрешением.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность за ценные обсуждения А.С. Авилову (НИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН), П.М. Веберу (Brown University, Providence, USA), В.Н. Задкову (Институт спектроскопии РАН), Р.Дж.Д. Миллеру (Max Plank Institute for Structure and Dynamics of Matter, Hamburg, Germany).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-29-11679 ОФИ_м.

Список литературы

1. Ищенко А А, Баграташвили В Н, Авилов А С *Кристаллография* **56** 805 (2011); Ishchenko A A, Bagratashvili V N, Avilov A S *Crystallogr. Rep.* **56** 751 (2011)
2. Eigen M *Discuss. Faraday Soc.* **17** 194 (1954)
3. Zewail A H *J. Phys. Chem. A* **104** 5660 (2000)
4. Bhattacharjee Y *Nature* **412** 474 (2001)
5. Krausz F, Ivanov M *Rev. Mod. Phys.* **81** 163 (2009)
6. Sciaiani G, Miller R J D *Rep. Prog. Phys.* **74** 096101 (2011)
7. Ischenko A A , Weber P M, Miller R J D *Успехи химии* **86** 1173 (2017); *Russ. Chem. Rev.* **86** 1173 (2017)
8. Ruan C-Y et al. *Microsc. Microanalysis* **15** 323 (2009)
9. Shorokhov D, Zewail A H *J. Chem. Phys.* **144** 080901 (2016)
10. Zewail A H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 65 (2006)
11. Dwyer J R et al. *Phil. Trans. R. Soc. A* **364** 741 (2006)
12. Srinivasan R et al. *Helv. Chim. Acta* **86** 1761 (2003)
13. Ewbank J D, Schäfer L, Ischenko A A *J. Mol. Struct.* **524** 1 (2000)
14. Miller R J D *Science* **343** 1108 (2014)
15. Ищенко А А и др. *УФН* **184** 681 (2014); Ischenko A A et al. *Phys. Usp.* **57** 633 (2014)
16. Miller R J D *Faraday Discuss.* **194** 777 (2016)
17. Ischenko A A, Weber P M, Miller R J D *Chem. Rev.* **117** 11066 (2017)
18. Zewail A H, Thomas J M *4D Electron Microscopy. Imaging in Space and Time* (London: Imperial College Press, 2010)
19. Ischenko A A, Aseyev S A (Eds) *Time-Resolved Electron Diffraction: For Chemistry, Biology and Materials Science (Advances in Imaging and Electron Physics, Vol. 184)* (San Diego: Elsevier, 2014)
20. Ищенко А А, Гиричев Г В, Тарасов Ю И *Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированного вещества* (М.: Физматлит, 2012)
21. Ищенко А А *Структура и динамика свободных молекул и конденсированного вещества* (М.: Физматлит, 2018)
22. Ischenko A A et al. *Appl. Phys. B* **32** 161 (1983)
23. Ищенко А А и др. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия* **26** (2) 140 (1985)
24. Ахманов С А и др. *Письма в ЖТФ* **11**(3) 157 (1985); Akhmanov S A et al. *Sov. Tech. Phys. Lett.* **11** 63 (1985)
25. Williamson S, Mourou G, Li J C M *Phys. Rev. Lett.* **52** 2364 (1984)
26. Porter G *Science* **160** 1299 (1968); Пер. на русск. яз.: Портер Дж *Успехи химии* **39** 919 (1970)
27. Demtröder W *Laser Spectroscopy* Vol. 1, 2 (Berlin: Springer, 2008)
28. Mukamel S et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** 101 (2013)
29. Flynn G W, Parmenter C S, Wodtke A M *J. Phys. Chem.* **100** 12817 (1996)
30. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Academic Publ., 1985)
31. Ахманов С А и др. *Письма в ЖТФ* **26** 603 (1977); Akhmanov S A et al. *JETP Lett.* **26** 453 (1977)
32. Nesbitt D J, Field R W *J. Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
33. Letokhov V S (Ed.) *Laser Spectroscopy of Highly vibrationally Excited Molecules* (Bristol: A. Hilger, 1989)
34. Баграташвили В Н и др. *Письма в ЖТФ* **30** 502 (1979); Bagratashvili V N et al. *JETP Lett.* **30** 471 (1979)
35. 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)
36. Li Y-L et al. *J. Org. Chem.* **67** 4228 (2002)
37. Biswas N, Umapathy S *J. Chem. Phys.* **107** 7849 (1997)
38. Kukura P et al. *Science* **310** 1006 (2005)
39. Mizutani Y, Kitagawa T *Science* **278** 443 (1997)
40. Fayer M D (Ed.) *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2013)
41. Schreier W J et al. *Science* **315** 625 (2007)
42. Asplund M C, Zanni M T, Hochstrasser R M *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 8219 (2000)
43. Zheng J R et al. *Science* **313** 1951 (2006)
44. Cho M *Chem. Rev.* **108** 1331 (2008)
45. Chergui M, Collet E *Chem. Rev.* **117** 11025 (2017)
46. Фетисов Г В *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества* (М.: Физматлит, 2007); УФН **190** 2 (2020); Fetisov G V *Phys. Usp.* **63** 2 (2020)
47. Bressler C, Chergui M *Chem. Rev.* **104** 1781 (2004)
48. Ihee H *Acc. Chem. Res.* **42** 356 (2009)
49. Kim K H et al. *Nature* **518** 385 (2015)
50. Chen L X *Angew. Chem.* **116** 2946 (2004)
51. Chen L X *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2886 (2004)
52. Bressler C, Abela R, Chergui M Z. *Kristallogr.* **223** 307 (2008)
53. Chen L X et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9616 (2007)
54. Gawelda W et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 057401 (2007)
55. Khalil M et al. *J. Phys. Chem. A* **110** 38 (2006)
56. Gawelda W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 5001 (2006)
57. Pham V-T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 1530 (2007)
58. Chen L X et al. *Science* **92** 262 (2001)
59. Altarely M (Ed.-in-Chief) *Annual Report* (Hamburg: European X-Ray Free-Electron Laser Facility GmbH, 2012)
60. Coppens P *Chem. Commun.* 1317 (2003)
61. Coppens P et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 5980 (2004)
62. Ihee H *Acc. Chem. Res.* **42** 356 (2009)
63. Ihee H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 7145 (2005)
64. Kim C D et al. *Acta Cryst. A* **58** 133 (2002)
65. Techert S, Schotte F, Wulff M *Phys. Rev. Lett.* **86** 2030 (2001)
66. Schotte F et al. *Science* **300** 1944 (2003)

67. Tomita A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 2612 (2009)
68. Šrajer V et al. *Science* **274** 1726 (1996)
69. Collet E et al. *Science* **300** 612 (2003)
70. Cavalleri A et al. *Nature* **442** 664 (2006)
71. Lee S H et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 246104 (2005)
72. Lindenberg A M et al. *Science* **308** 392 (2005)
73. Gaffney K J et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 125701 (2005)
74. Cavalleri A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 114801 (2005)
75. Fritz D M et al. *Science* **315** 633 (2007)
76. Kuthirummal N, Weber P M *Chem. Phys. Lett.* **378** 647 (2003)
77. Kuthirummal N et al. *J. Chem. Phys.* **125** 133307 (2006)
78. Gosselin J L, Weber P M *J. Phys. Chem. A* **109** 4899 (2005)
79. Liang X et al. *J. Mol. Struct.* **978** 250 (2010)
80. Guðmundsdóttir H et al. *J. Chem. Phys.* **141** 234308 (2014)
81. Deb S, Minitti M P, Weber P M *J. Chem. Phys.* **135** 044319 (2011)
82. Cardoza J D et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **165** 5 (2008)
83. Rudakov F, Weber P M *J. Chem. Phys.* **136** 134303 (2012)
84. Minitti M P, Cardoza J D, Weber P M *J. Phys. Chem. A* **110** 10212 (2006)
85. Minitti M P, Weber P M *Phys. Rev. Lett.* **98** 253004 (2007)
86. Deb S et al. *J. Phys. Chem. A* **115** 1804 (2011)
87. Bush J C, Minitti M P, Weber P M *J. Photochem. Photobiol. A* **213** 70 (2010)
88. Bush J C, Minitti M P, Weber P M *J. Phys. Chem. A* **114** 11078 (2010)
89. Cheng W et al. *J. Phys. Chem. A* **109** 1920 (2005)
90. Deb S, Cheng X, Weber P M *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2780 (2013)
91. Cheng X et al. *Chem. Sci.* **5** 4394 (2014)
92. Cheng X et al. *Chem. Sci.* **7** 619 (2016)
93. Cheng X et al. *J. Phys. Chem. A* **119** 2813 (2015)
94. Cheng X et al. *Nature Commun.* **7** 11013 (2016)
95. Cardoza J D, Weber P M *J. Chem. Phys.* **127** 036101 (2007)
96. Cardoza J D, Rudakov F M, Weber P M *J. Phys. Chem. A* **112** 10736 (2008)
97. Rudakov F et al. *Combust. Flame* **171** 162 (2016)
98. Niikura H et al. *Nature* **421** 826 (2003)
99. Kim J et al. *Acta Cryst. A* **66** 270 (2010)
100. Gliserin A et al. *Nature Commun.* **6** 8723 (2015)
101. Santala M K et al. *Appl. Phys. Lett.* **102** 174105 (2013)
102. Cavalieri A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 114801 (2005)
103. Hastings J B et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 184109 (2006)
104. Tokita S et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 215004 (2010)
105. Kassier G H et al. *J. Appl. Phys.* **105** 113111 (2009)
106. Hawkes P W, Kasper E *Principles of Electron Optics* Vols 1–3 (New York: Academic Press, 1996)
107. Fultz B, Howe J *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (Heidelberg: Springer, 2013)
108. Parish C M, Russell P E, in *Advances in Imaging and Electron Physics* Vol. 147 (Ed. P W Hawkes) (New York: Academic Press, 2007) p. 1
109. Najafi E et al. *Ultramicroscopy* **184** 46 (2018)
110. Вайнштейн Б К УФН **152** 75 (1987); Vainshtein B K *Sov. Phys. Usp.* **30** 393 (1987)
111. Brandon D, Kaplan W D *Microstructural Characterization of Materials* (Chichester: J. Wiley, 1999); Пер. на русск. яз.: Брандон Д, Каплан У *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля* (М.: Техносфера, 2004)
112. Власов А И, Елсуков К А, Косолапов И А Электронная микроскопия (Библиотека Наноинженерия, Кн. 11, Под ред. В А Шахнова) (М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011)
113. Власов А И, Елсуков К А, Панфилов Ю В *Методы микроскопии* (Библиотека Наноинженерия, Кн. 1, Под ред. В А Шахнова) (М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011)
114. Shindo D, Oikawa T *Analytical Transmission Electron Microscopy for Materials Science* (Tokyo: Springer-Verlag, 2002) <https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3>
115. Уманский Я С и др. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (М.: Металлургия, 1982)
116. Heidenreich R D *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy* (New York: Interscience Publ., 1964)
117. Hirsch P B et al. *Phys. Today* **19** (10) 93 (1966)
118. Locquin M, Langeron M *Handbook of Microscopy* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1983)
119. Spence J C H *Experimental High-Resolution Electron Microscopy* (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
120. Watt I M *The Principles and Practice of Electron Microscopy* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997)
121. Knoll M, Ruska E Z. *Phys.* **78** 318 (1932)
122. Thomas G, Goringe M J *Transmission Electron Microscopy of Materials* (New York: Wiley, 1979)
123. Amelinckx S *Methods of Direct Observation of Dislocations* (New York: Academic Press, 1964)
124. Hawkes P W *Biol. Cell* **93** 432 (2001)
125. Motosuke M, Tetsuya S "Stroboscopic scanning electron microscope", US Patent 4,538,065 (1985)
126. Спивак Г В и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **32** 1111 (1968)
127. Лукьянин А Е, Галстян В Г, Спивак Г В *Радиотехника и электроника* (11) 2424 (1970)
128. Taheri M L, Browning N D, Lewellen J *Microsc. Microanalysis* **15** 271 (2009)
129. Knauer W J. *Vac. Sci. Technol.* **16** 1676 (1979)
130. King W E et al. *J. Appl. Phys.* **97** 111101 (2005)
131. Zewail A H *Phil. Trans. R. Soc. A* **363** 315 (2005)
132. Xia T et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 13013 (2005)
133. Badali D S, Gengler R Y N, Miller R J D *Struct. Dyn.* **3** 034302 (2016)
134. Baskin J S, Zewail A H *Comptes Rendus Phys.* **15** 176 (2014)
135. Grinolds M S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 18427 (2006)
136. Williams J et al. *Struct. Dyn.* **4** 044035 (2017)
137. Hassan M Th *J. Phys. B* **51** 032005 (2018)
138. Fu X et al. *Science* **355** 494 (2017)
139. Hassan M Th et al. *Nature* **530** 66 (2016)
140. Hassan M Th et al. *Nature Photon.* **11** 425 (2017)
141. Андреев С В и др. *Квантовая электроника* **47** 116 (2017); Andreev S V et al. *Quantum Electron.* **47** 116 (2017)
142. Миронов Б Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **151** 494 (2017); Mironov B N et al. *JETP Lett.* **124** 422 (2017)
143. Frank J (Ed.) *Electron Tomography. Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell* (New York: Springer, 2006)
144. Kwon O-H, Zewail A H *Science* **328** 1668 (2010)
145. Barwick B, Zewail A H *ACS Photonics* **2** 1391 (2015)
146. Ryabov A, Baum P *Science* **353** 374 (2016)
147. Hada M et al. *J. Chem. Phys.* **145** 024504 (2016)
148. Yurtsever A, van der Veen R M, Zewail A H *Science* **335** 59 (2012)
149. Pomarico E et al. *ACS Photonics* **5** 759 (2018)
150. ASEYEV S A, Weber P M, Ischenko A A *J. Analyt. Sci. Meth. Instrum.* **3** 30 (2013)
151. Schafer L et al. *Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология* **60** (5) 4 (2017)
152. Ищенко А А, Тарасов Ю И, Шефер Л *Тонкие химические технологии* **12** (4) 5 (2017); Ischenko A A, Tarasov Yu I, Schäfer L *Fine Chem. Technol.* **12** (4) 5 (2017)
153. Ischenko A A *Phys. Res. Intern.* **2013** 236743 (2013)
154. Желтиков А М *Сверхкороткие импульсы и методы нелинейной оптики* (М.: Физматлит, 2006)
155. Shao H-C, Starace A F *Phys. Rev. A* **88** 062711 (2013)
156. Shao H-C, Starace A, Madsen L, in *43rd Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics, June 4–8, 2012, Orange County, CA, USA; Bull. Am. Phys. Soc.* **57** (5) N3.00008 (2012)
157. Leone S R et al. *Nature Photon.* **8** 162 (2014)
158. Ullrich J, Rudenko A, Moshammer R *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63** 635 (2012)

159. Kaplan A E *Nature* **431** 633 (2004)
160. Kaplan A E *Opt. Photon. News* **17** 28 (2006)
161. Zewail A H *Nature* **412** 279 (2001)
162. Щелев М Я *УФН* **170** 1002 (2000); Schelev M Ya *Phys. Usp.* **43** 931 (2000)
163. Щелев М Я *Квантовая электроника* **41** 577 (2011); Schelev M Ya *Quantum Electron.* **41** 577 (2011)
164. Andreev S A et al. *SPIE Proc.* **6279** 62797O (2007)
165. 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, 2012) Гл. 11, с. 499
166. Hansen P et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 083501 (2012)
167. Фортов В Е *УФН* **179** 653 (2009); Fortov V E *Phys. Usp.* **52** 615 (2009)
168. Zewail A H *Acta Cryst. A* **66** 135 (2010)
169. Zewail A, Zewail M *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 108 (2013)

Structural dynamics of free molecules and condensed matter

S.A. Aseyev^{(1,*),} A.S. Akhmanov⁽²⁾, G.V. Girichev⁽³⁾, A.A. Ischenko⁽⁴⁾, I.V. Kochikov⁽⁵⁾, V.Ya. Panchenko⁽²⁾, E.A. Ryabov⁽¹⁾

⁽¹⁾ Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Leninskii prospekt 59, 119333 Moscow, Russian Federation

⁽³⁾ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, prospekt Sheremetevskii 7, 153000 Ivanovo, Russian Federation

⁽⁴⁾ MIREA — Russian Technological University, prospekt Vernadskogo 78, 119454 Moscow, Russian Federation

⁽⁵⁾ Lomonosov Moscow State University, Scientific Research Computer Center, Leninskie gory 1, building 4, 119991 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(*) aseyev@isan.troitsk.ru

Advances in the development of pulsed lasers provided a further breakthrough in the study of the structural dynamics of nuclei and electrons. As a result of this progress, the use of powerful femtosecond laser pulses, both for exciting the sample and for generating ultrashort (in the limit, femto- and even subfemtosecond) photoelectron bunches synchronized with optical pulses for sensing matter, made it possible to observe the coherent dynamics of nuclei and electrons in the studied samples at the required spatio-temporal scales. The huge breakthrough in chemical physics is the possibility of direct observations of reaction processes. A many-particle potential is so complex that the degree of the interaction nonadiabaticity cannot be determined with the accuracy sufficient for predicting reaction paths. How can this information and a new look at the reaction dynamics be used in the future? This question arises in connection with the development of a new conceptual foundation of natural sciences involving the convergence of experimental and theoretical tools in studies of systems of any complexity with the atomic resolution. In this approach, the 'atomic-molecular' motion picture is obtained by using mutually complementary information received from simultaneous studies of the ultrafast electron (or X-ray) diffraction, spectroscopy, and the quantum dynamic theory of matter.

Keywords: ultrafast structural dynamics, ultrafast electron diffraction and microscopy, femtosecond laser radiation, electron beams of ultrashort duration

PACS numbers: **07.78.+s**, 42.65.Re, 61.05.J-

Bibliography — 169 references

Received 4 October 2018, revised 19 November 2018

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (2) 113–136 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (2) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.11.038477>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.11.038477>