

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОД КВАНТОВЫХ НАУК И ТЕХНОЛОГИЙ

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Структурная динамика тонкоплёночных материалов:
достижения, проблемы, перспективы

С.А. Асеев, Б.Н. Миронов, Д.Г. Пойдашев, Е.А. Рябов, Д. Ли, А.А. Ищенко

Использование коротких фотоэлектронных импульсов открыло возможность изучения структурной динамики с высоким пространственно-временным разрешением. В рамках такой методологии импульсный электронный пучок, формируемый за счёт фотоэффекта, обеспечивает зондирование светоиндуцированных быстротекающих процессов в веществе в разные моменты времени. Интеграция пико-фемтосекундной лазерной техники и электронной оптики в едином экспериментальном комплексе оказалась исключительно эффективной для наблюдения за поведением атомно-молекулярных структур на их естественных масштабах в пространственно-временном континууме. В режиме визуализации данная концепция привела к созданию 4D электронной микроскопии, а в режиме электронной дифракции появилась уникальная возможность снимать атомно-молекулярные видеоролики. Высокая чувствительность метода в сочетании со сравнительно низким радиационным повреждением образца (в отличие от рентгеновского лазера на свободных электронах) позволила проводить исследование тонкоплёночных перспективных материалов на компактных установках в стандартных лабораториях. В обзоре рассмотрено развитие этого научного направления от исследования наносекундной структурной динамики до фемтосекундной квантовой томографии на основе сверхбыстрой электронной дифракции.

Ключевые слова: сверхбыстрая электронная микроскопия и дифракция, динамические процессы, структурная динамика, атомно-молекулярное кино, фемтосекундное временное разрешение, атомное пространственное разрешение, электронная томография

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

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.12.039828>

Содержание

1. Введение (681).
2. Импульсный электронный пучок малой длительности — основа UED/UEM (683).

С.А. Асеев^(1,a), Б.Н. Миронов^(1,b), Д.Г. Пойдашев^(1,2,c),
Е.А. Рябов^(1,d), Д. Ли (Zh. Li)^(3,4,5,e), А.А. Ищенко^(6,f)

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

⁽²⁾ Национальный исследовательский университет
"Высшая школа экономики",
ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Российская Федерация

⁽³⁾ State Key Laboratory for Mesoscopic Physics
and Collaborative Innovation Center of Quantum Matter,
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

⁽⁴⁾ Collaborative Innovation Center of Extreme Optics,
Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China

⁽⁵⁾ Peking University Yangtze Delta Institute of Optoelectronics,
Nantong, Jiangsu 226010, China

⁽⁶⁾ РТУ-МИРЭА — Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
просп. Вернадского 86, 119571 Москва, Российская Федерация

E-mail: ^(a) isanfemto@yandex.ru, ^(b) mironov@isan.troitsk.ru,
^(c) poydashev@isan.troitsk.ru, ^(d) ryabov@isan.troitsk.ru,
^(e) zheng.li@pku.edu.cn, ^(f) aischenko@yasenevo.ru

Статья поступила 18 октября 2024 г., после доработки 6 декабря 2024 г.

3. Развитие методов детектирования структурной динамики с помощью электронных импульсов и освоение фемто-аттосекундного диапазона (685).
 4. Перспективы детектирования структурной динамики ионных каналов (688).
 5. Фемтосекундная квантовая томография: на пути к квантовому пределу (688).
 6. Заключение (692).
- Список литературы (693).

К 100-летию гипотезы Луи де Бройля

Электрон больше нельзя рассматривать
как одну маленькую гранулу электричества;
он должен ассоциироваться с волной...

Луи де Бройль

1. Введение

Сто лет назад, в 1924 г., Луи Виктор Пьер Раймон, седьмой герцог де Бройль (французский физик и аристократ) в своей диссертации постулировал волновую природу электронов и предположил, что вся материя обладает волновыми свойствами [1]. Эта концепция (известная как гипотеза де Бройля) является примером корпускулярно-волнового дуализма в квантовой механике. В 1929 г. Луи де Бройль был удостоен Нобелевской пре-

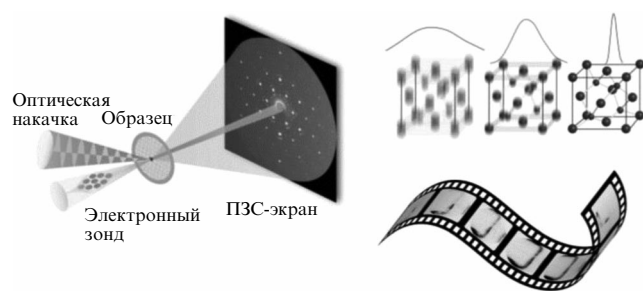


Рис. 1. Концепция импульсного электронного зонда для отображения движения атомов в твёрдом теле; если электронный пакет взаимодействует с образцом в течение длительного времени, то это сопровождается размытием атомов по мере их движения. Когда зондирующий электронный импульс достаточно короток, размытие минимально, что позволяет получить чёткое изображение структуры в определённый момент времени.

мии по физике за теоретическое предсказание волновой природы электрона, а ещё ранее, в 1927 г., Кл. Дж. Дэвиссоном и Л.Х. Джермером впервые была продемонстрирована дифракция электронов на примере кристалла никеля [2], ставшая впоследствии основой высокочувствительного метода изучения структуры твёрдого тела и молекул в газовой фазе.

На протяжении своей вековой истории электронная дифракция и микроскопия являются мощным инструментом исследования вещества, находящегося преимущественно в равновесии или в близких к нему состояниях [3]. Однако для получения полной картины изучаемого предмета важно исследовать его динамические свойства. Времяразрешённая лазерная спектроскопия с использованием импульсной лазерной техники открыла возможность наблюдения широкого спектра быстропротекающих процессов [4], но возможности чисто оптического эксперимента ограничены низким пространственным разрешением, что подчёркивает важность развития дифракционных методов.

Под действием мощных лазерных импульсов происходит "перестройка" вещества, сопровождающаяся изменением его структуры. Структурная динамика проявляется в атомно-молекулярном фильме, детектирование которого представляет огромный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и в прикладном аспекте [5]. Для прямого наблюдения лазерно-индуцированных структурных изменений необходимо прежде всего обеспечить высокое пространственно-временное разрешение. Использование очень коротких электронных (или рентгеновских) импульсов, синхронизированных с "оптическим запуском" быстропротекающих процессов в образце, является ключом решения такой проблемы [5–9] (рис. 1). Исследование очень тонких плёнок, а также молекулярно-кластерных ансамблей предпочтительно проводить с помощью импульсных электронных пучков, что обусловлено большим сечением взаимодействия с веществом (выигрыш — до 6 порядков по сравнению с рентгеновским излучением), сравнительно низкой разрушающей способностью и, что немаловажно, возможностью проводить измерения "в динамике" на компактных лабораторных установках [9].

В пионерском эксперименте [10], выполненном в 1980-х гг. в Москве, зарегистрирована структурная динамика лазерно-индуцированной диссоциации молекул

CF₃I. Для детектирования этого процесса временное разрешение импульсного лазера объединено с субатомным пространственным разрешением газофазного электронографа. Данная работа впоследствии предопределила возникновение нового научного направления — сверхбыстрой электронной дифракции (Ultrafast Electron Diffraction, UED), а затем и сверхбыстрой электронной микроскопии (Ultrafast Electron Microscopy, UEM), когда короткие электронные пучки, оптически связанные с импульсным задающим лазером, зондируют лазерно-возбуждённый образец в разные моменты времени.

Появление в научных лабораториях надёжных, доступных фемтосекундных (фс) лазеров (твёрдотельных систем, преимущественно на кристалле титан-сапфира) и создание на их базе ярких, технологически простых источников фотоэлектронных импульсов обеспечили прорыв в области сверхбыстрой электронной дифракции [5–9]. В результате Миллеру с коллегами удалось достичь субпикосекундного временного разрешения [11], что позволило, используя плотные электронные пучки в методе UED, напрямую регистрировать перемещения атомов в процессе лазерно-стимулированных химических реакций, а также исследовать корреляцию ряда важных структурных функций, лежащих в основе как химии, так и биологии [5–9]. Эти работы заложили основы фемтосекундной электронной оптики [12], которые изначально применялись к режиму электронной дифракции.

Режим изображения важен для изучения пространственно-неоднородных структур, что кардинально расширяет круг задач, решаемых с помощью электронных пучков. Четверть века назад научный коллектив под руководством А. Зевэйла (Калифорнийский технологический институт) выполнил первые эксперименты на модифицированном просвечивающем электронном микроскопе, в которых достигнуто пикосекундное временное разрешение. Вскоре возможности UEM были расширены на фемтосекундный временной диапазон, что было исключительно важным для наблюдения сверхбыстрой структурной динамики на естественных пространственно-временных масштабах исследуемого вещества [6].

Развитие просвечивающей электронной микроскопии неразрывно связано с ростом разрешающей способности [13]. Если в середине XX века возможности первых приборов были сопоставимы с характеристиками лучших оптических микроскопов и позволяли разрешать микроструктуры с характерным размером около 0,2 мкм, то сейчас электронная оптика способна уже обеспечить пространственное разрешение на уровне 0,07 нм, что достаточно для прямой визуализации атомов [13, 14]. Таким образом, просвечивающий электронный микроскоп (Transmission Electron Microscope, TEM) наряду с ионным проектором [15] и сканирующим зондовым микроскопом [16] стал высокоточным инструментом для наблюдения атомно-молекулярной структуры в веществе. Привнесение в экспериментальную схему TEM фемтосекундной твёрдотельной лазерной техники дало новый импульс развитию этого направления [5–9].

Сейчас опубликован целый ряд обзорных статей и монографий, посвящённых развитию UED/UEM. Так, работа [9] раскрывает возможности создания атомно-молекулярных фильмов с помощью ярких источников коротких электронных импульсов и прослеживает историю развития UED до 2017 г. В книге [17] представлено состояние времяразрешённой электронной микроскопии

на 2019 г., а статья [18] дополнила эти материалы. Следует также отметить фундаментальный обзор 2022 г. о развитии UED [19] и сравнительно недавно опубликованную монографию [20], посвящённую детектированию структурной динамики с помощью ультракоротких электронных и рентгеновских импульсов.

Целью данной статьи является, прежде всего, анализ работ в области UED/UEM, которые не были затронуты либо лишь кратко описаны в предыдущих обзорах. Для демонстрации потенциала использования коротких электронных импульсов для структурного анализа представлен ряд недавних исследований в этой перспективной области современного естествознания.

2. Импульсный электронный пучок малой длительности — основа UED/UEM

Длительность электронных импульсов τ_e является ключевым параметром, который, в основном, и определяет временное разрешение в UED/UEM. Впервые концепция фемтосекундного электронного зонда, когда $\tau_e \leq 100$ фс, приведена в [21]. Фотоэффект в твёрдом теле под действием очень коротких лазерных импульсов оказался эффективной основой электронного источника для UED и UEM, что не в последнюю очередь обусловлено практически мгновенным откликом на оптическое импульсное воздействие. Безинерционность этого процесса на фемтосекундной временной шкале экспериментально продемонстрирована в [22].

Альтернативой твердотельному катоду может стать использование холодных атомов; подпороговая оптическая ионизация такой газовой мишени способна обеспечить в эксперименте высокую пространственную когерентность зонда за счёт практически "нулевой" начальной энергии свободных электронов [23]. Сейчас достигнуты успехи в области получения субпикосекундных сгустков в результате двухступенчатой фотоионизации лазерно-охлаждённого облака рубидия [24]. С одной стороны, это несколько усложняет схему эксперимента, но с другой — перспективно в плане изучения биологических макромолекул методом UED/UEM. Важным показателем является количество электронов в каждом всплеске, что в общем случае является компромиссом между тем, "как быстро" можно проводить измерения и "насколько быстрые" процессы можно зарегистрировать, так как, в отличие от рентгеновского излучения, электроны в плотном сгустке испытывают кулоновское расталкивание, приводящее к ухудшению временного разрешения.

Формирование ультракоротких многоэлектронных импульсов является важной задачей. Здесь уместно затронуть проблему яркости электронного зонда в двух предельных случаях: при наблюдении дифракции, а также в режиме изображения. Пусть n — количество элементарных ячеек в изучаемой области кристалла. Тогда при наблюдении электронной дифракции сигнал пропорционален n^2 , а в случае изображения — всего лишь n [9]. Поэтому с точки зрения чувствительности измерений регистрация сигнала в обратном пространстве является предпочтительной.

Для плотных зондирующих импульсов разработаны методы достижения высокого временного разрешения, вплоть до десятков фс [9]. К наиболее эффективным относятся два из них. Первый — использование ячейки с радиочастотным полем для компрессии многоэлектронных сгустков. В связи с этим стоит упомянуть воз-

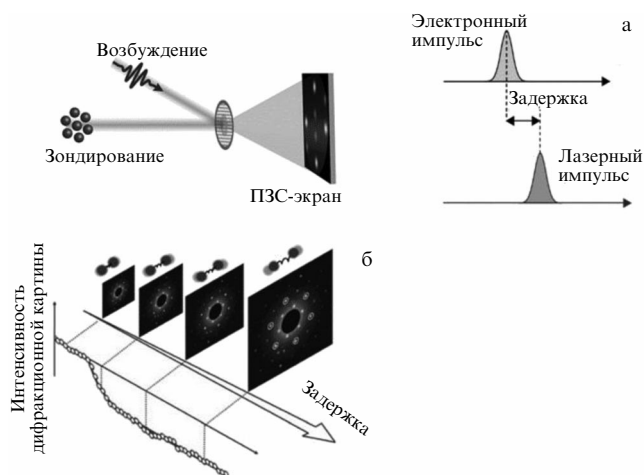


Рис. 2. (а) Схема возбуждения–зондирования структурной динамики на основе коротких электронных импульсов; (б) покадровая съёмка дифракционной картины в разные моменты времени в методе UED.

можность формирования пространственно-однородных электронных импульсов в форме эллипсоида, для которых степень компрессии максимальна [25]. Проблема получения плотных электронных импульсов в нерелятивистском режиме с $\tau_e \leq 100$ фс наглядно проиллюстрирована в [26]. Второй подход — переход к релятивистским скоростям [27, 28]. Успешная реализация указанных методов на практике открывает возможность изучения необратимых лазерно-индуцированных процессов с помощью UED [9]. В последнее время наметился прогресс в применении таких подходов к UEM на базе просвечивающей электронной микроскопии [20].

Упрощённая схема эксперимента в области UED/UEM (рис. 2) основана на методе возбуждения–зондирования (англ. pump–probe) и предусматривает ввод импульсного лазерного излучения в колонну электронографа или просвечивающего электронного микроскопа [29–34]. Один канал служит для генерации коротких электронных сгустков, полученных, например, в результате фотоэффекта при облучении твердотельного катода лазерным пучком. Второй канал отвечает оптическому возбуждению образца. Прецизионная синхронизация каналов достигается за счёт использования единого задающего лазера, а задержка между возбуждением структурной динамики и её зондированием определяется соответствующими длинами оптических путей, изменяя которые в эксперименте, можно "развернуть" исследуемый процесс во времени. Покадровая регистрация сигнала осуществляется позиционно-чувствительным детектором при каждом временном шаге.

После облучения исследуемого образца мощным лазерным импульсом наблюдаемая дифракционная картина меняется в соответствии с фактором Дебая–Воллера (Debye–Waller) в результате тепловых осцилляций атомов в кристаллической решётке (рис. 2). Особый научный интерес в рамках теории представляет собой расчёт этого фактора для сложных многоатомных систем, когда принципиально необходимо знание закона дисперсии в веществе, а также корректный учёт влияния многофононных эффектов, что представляет собой достаточно сложную задачу. Для ультракоротких электромагнитных импульсов подобный анализ можно существенно упростить [35].

По аналогии с тем, как таяние ледников способствует развитию современной теории формирования климата Земли, уменьшение интенсивности рассеяния электронного пучка кристаллом, в результате которого высота дифракционных пиков (по мере роста температуры кристаллической решётки) уменьшается, позволяет сделать важные выводы о транспорте энергии в твёрдом теле на наномасштабе. Так, в [36] на примере тонкого кристалла Al методом UED удалось детектировать отклонения от известной двухтемпературной модели, описывающей динамику возбуждения электронной и фононной подсистем в конденсированных средах [37, 38]. Также комплексный анализ дифракционных картин, полученных от лазерно-возбуждённого образца в результате покадровой съёмки с помощью коротких электронных импульсов в разные моменты времени, способен идентифицировать начальную стадию процесса нетеплового плавления в веществе, например, в тонком кристалле висмута [39]. Принципиально важным аспектом успешного эксперимента при этом является достижение достаточно низкого уровня флуктуаций фотоэлектронного пучка во времени, что представляет собой определённые технические сложности.

Адаптированный просвечивающий электронный микроскоп позволяет изучать необратимые фотоиндуцированные явления на наносекундной временной шкале в режиме одиночного импульса, содержащего до $\sim 10^8$ электронов, и строго обратимых процессов за счёт аккумуляции большого числа "разреженных" электронных сгустков ($\sim 10^3 e^-$), что обеспечивает высокое пространственно-временное разрешение за счёт подавления влияния кулоновского расталкивания [3, 6]. Создание стробоскопического метода регистрации динамических эффектов в ТЕМ относится к XX веку [40, 41]. Его суть заключается в зондировании образца (с периодически меняющимися свойствами) электронными импульсами с той же частотой и фиксированной фазой. (Заметим, что сейчас достигнуто пикосекундное временное разрешение без привлечения импульсной лазерной техники [42].) Использование лазерных источников ультракоротких импульсов обеспечило бурный прогресс в развитии этого метода. Первый ТЕМ, адаптированный для изучения сверхбыстрых лазерно-индуцированных процессов, был создан в Калифорнийском технологическом институте [8].

4D электронная микроскопия регистрирует структурную динамику в пространственно-временном континууме за счёт сочетания возможностей электронного микроскопа и импульсного лазера. Неупругое взаимодействие между электронами и фотонами в присутствии наноструктуры может сопровождаться изменением энергии зонда [43–45]. В фотонно-индуцированной ближнепольной электронной микроскопии (Photon-Induced Near-Field Electron Microscopy, PINEM) интенсивное лазерное поле переводит электрон в суперпозицию квантово-механических состояний. При начальной энергии электрона E_0 взаимодействие электрона с падающей световой волной расширяет энергетический спектр за счёт заселения новых энергетических состояний (так называемые боковые полосы), которые отделены от E_0 величинами, кратными энергии фотона $\hbar\omega$. Анализ кинетической энергии электронным спектрометром (методом Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) в ТЕМ способен расширить круг решаемых задач с помощью UEM [44].

Ранее коллективные плазмонные резонансы в твёрдом теле изучались на просвечивающем электронном микроскопе лишь в стационарных условиях, что исключало наблюдение быстропротекающих процессов в реальном времени, а сверхбыстрая оптическая спектроскопия оказалась не способной обеспечить приемлемое пространственное разрешение в силу дифракционного предела. В [41] с помощью PINEM в колонне адаптированного ТЕМ исследовано поведение фотоиндуцированных плазмонов с энергетическим разрешением 20 мэВ, определяемым исключительно шириной лазерной линии. В результате развития нового метода 5D UEM [45, 46] открылась возможность доступа к пространственно-временному континууму, дополненному разрешением по энергии.

В отличие от традиционных методов неупругого рассеяния, разрешение в методе 5D UEM обусловлено исключительно спектральными свойствами лазерного возбуждения, а не ограничивается разбросом по энергии быстрых электронов [46]. Это представляет особый интерес для фотоники и плазмоники, так как возможность генерации монохроматического лазерного излучения с контролируемым временным профилем обеспечивает доступ к более широкому классу задач по сравнению с классической электронной оптикой и включает изучение практически любых низкоэнергетических мод в твёрдом теле при условии их селективного оптического возбуждения. Так, измеряя пространственно-временные и спектральные профили когерентных фононов, можно изучать не только связь между решёткой и электронной подсистемой в реальном времени, но и разработать метод управления динамикой перспективных материалов. Комбинируя 5D UEM с методом селективного заселения колебательных состояний в катализаторах на основе плазмонных наноструктур, можно визуализировать протекание химических реакций [46].

В классическом ТЕМ применяются 3 типа катодов: 1) на базе термоэлектронной эмиссии; 2) эмиттер Шоттки (Schottky), когда термоэлектронная эмиссия усилена в сильном электрическом поле; 3) а также острый холодный (cold-field) эмиттер, для которого не требуется нагрев. При адаптации микроскопа важно учитывать, что с плоским фотокатодом проблематично обеспечить приемлемую яркость электронных импульсов из-за сравнительно большого начального размера электронного источника, определяемого диаметром лазерного пучка.

Использование острого катода позволяет решить данную проблему, так как "сжатая локальная" эмиссия сопровождается минимизацией объёма фазового пространства, занимаемого фотоэлектронами, что в свою очередь обеспечивает их высокую когерентность. В одной из первых демонстраций зонд сформирован за счёт фотоэмиссии с катода Шоттки [47]. В этом эксперименте 100-нм острей ZrO/W облучалось 2-й гармоникой фс Ti:Sa лазера ($\lambda = 400$ нм, $\hbar\omega = 3,1$ эВ). В сильном электрическом поле напряжённостью ~ 1 В нм⁻¹ работа выхода понижалась до 2,9 эВ, что обеспечивало условие для линейного фотоэффекта. В результате диаметр зонда на образце мог достигать величины 9 Å при длительности самих импульсов 200 фс и частоте их повторения f до 800 кГц, а поперечная когерентность достигала 1,2 мкм, что достаточно для изучения сложных биологических структур.

В [48] для нанолокальной фотоэмиссии применялся холодный (cold-field) эмиттер электронов. Здесь вольфра-

мовое 100-нм остриё в ТЕМ облучалось 2-й гармоникой фс волоконного лазера ($\lambda = 515$ нм) в режиме многофотонной электронной эмиссии. Важным достоинством фс волоконного лазера является высокая частота следования лазерных импульсов, которую достаточно легко изменять в эксперименте. В результате сформированы 20-электронные импульсы с f до 1 МГц и кинетической энергией 200 кэВ, что позволило осуществить прецизионные эксперименты в области электронной голографии. Заметим, что длительность подобных электронных сгустков практически не ограничена кулоновским расталкиванием и обеспечивает уникальные возможности при изучении обратимых быстропротекающих процессов с высоким пространственно-временным разрешением.

В [49] продемонстрировано создание голограмм за счёт рассеяния импульсного электронного пучка в сильном лазерном поле. Это фактически стало первым экспериментальным воплощением оригинальной идеи Габора, направленной на совершенствование просвечивающего электронного микроскопа, но изначально получившей своё развитие в оптике. Хорошо известный принцип голографии заключается в записи амплитудно-фазовых характеристик какого-либо сигнала посредством смешивания его с известным опорным сигналом. В работе [49] с помощью адаптированного просвечивающего электронного микроскопа достигнуто сверхвысокое (в перспективе аттосекундное) временное разрешение в сочетании с нанометровым пространственным при создании голограмм локальных электромагнитных полей. В отличие от "классики", где сигнальное и опорное поля изначально пространственно разделены, а затем смешиваются для формирования интерференционной картины (голограммы), в [49] электромагнитные поля расщепляют волновую функцию электрона в квантово-когерентную суперпозицию различных энергетических состояний, в результате чего пространственная модуляция распределения энергии электронов отражает фазовое соотношение между опорным и сигнальным полями. Преодоление фемтосекундного барьера и освоение аттосекундного временного диапазона является перспективной областью исследований.

3. Развитие методов детектирования структурной динамики с помощью электронных импульсов и освоение фемто-аттосекундного диапазона

Импульсный электронный пучок способен осуществлять прецизионные измерения сравнительно малых лазерно-индуцированных структурных изменений в образце, что подтверждается недавними работами в Массачусетском технологическом институте (MIT). Успех в этом направлении во многом обусловлен использованием в качестве образцов высококачественных кристаллических плёнок [50]. В работе [51] исследован гигагерцовый структурный резонанс в антиферромагнитной 16 нм плёнке (FePS_3) при охлаждении материала ниже температуры Нееля. Методом UED с кинетической энергией электронного пучка 28 кэВ зарегистрирован сдвиг слоёв в образце, когда отдельные участки тонкой плёнки антиферромагнетика, подобно когерентным осциляторам, смещаются параллельно друг другу.

Комплексные исследования двумерных (2D) кристаллов открывают новые функциональные возможности в

материаловедении. В данном классе свободновисящие плёнки представляют собой универсальную платформу для проектирования 2D материалов благодаря особенностям, отсутствующим в плоских структурах, нанесённых непосредственно на подложку. Характерным примером таких отличий являются складки, динамика которых на нанометровом масштабе практически не изучена. В работе [52] методом UED зарегистрированы лазерно-индуцированные структурные изменения в свободновисящей плёнке $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Анализ дифракционных пиков позволил проследить динамику формирования складок на пикосекундном масштабе времени. Установлено, что их развитие обусловлено достаточно быстрым расслоением образца в точке контакта (касания) между границей плёнки и креплением. Этот результат подтверждает важность учёта взаимодействия плёнки с окружением даже для свободновисящих структур.

Успех описанных экспериментальных работ не в последнюю очередь обусловлен использованием в качестве образцов тонких однородных кристаллических плёнок высокого качества, обладающих сравнительно большими латеральными размерами. Одним из принципиальных моментов, затрудняющих анализ дифракционной картины, является необходимость применения динамической теории рассеяния [53], которая, строго говоря, должна бы учитываться даже для очень тонких образцов (в качестве примера 40-нм золотая плёнка) и субрелятивистских скоростей (энергия 750 кэВ) зондирующих электронов [54].

Вследствие сильного упругого и неупругого рассеяния электронов в твёрдом теле кинематическая теория (борновское приближение малости рассеянной волны по сравнению с падающей) применима, строго говоря, исключительно для очень тонких образцов. Для "толстых" кристаллов следует использовать уже динамическую теорию, учитывающую взаимодействие первичного и дифракционных пучков. В этом случае многократное рассеяние электронов может приводить к перераспределению интенсивности между различными брэгговскими пиками. Можно отметить, что, по свидетельству очевидцев, к проблеме развития динамической теории рассеяния в середине прошлого века пытались привлечь Л.Д. Ландау (правда, безуспешно).

Для молекулярных ансамблей в газовой фазе использование кинематического приближения при анализе дифракционных картин является более оправданным. Сейчас прогресс достигнут в области газовой UED. В [55] для наблюдения динамики регидризации в электроциклической реакции применялся релятивистский электронный пучок ($\sim 3 \times 10^4 \text{ e}^-$ в импульсе) с кинетической энергией 4,2 МэВ. Компрессия электронных сгустков реализована с помощью радиочастотного поля, и достигнуто временное разрешение на уровне несколько сотен фс.

Известно, что реакции подобного типа характеризуются согласованным образованием и разрывом как σ -, так и π -связей в перициклическом переходном состоянии. Поэтому наблюдение структурной динамики такого состояния в реальном времени представляет большой интерес как в практическом, так и фундаментальном аспекте. Для решения этой важной задачи на примере молекул α -терпинена ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) в [55] использована комбинация UED (эксперимент) и моделирование волновых пакетов в возбуждённом состоянии (теория). Установлено, что при достижении перициклического минимума в

исследуемом молекулярном комплексе преобладает регбридизация двух атомов углерода, обеспечивающая трансформацию от двух к трём сопряжённым π -связям, а диссоциация σ -связи осуществляется преимущественно после перехода из перциклического минимума в основное электронное состояние. Полученные в [55] результаты могут быть обобщены и на другие электроциклические фотохимические реакции.

Водород входит в состав очень многих веществ. Однако наблюдение структурной динамики с участием атомов Н осложняется их низкими сечениями рассеяния. Для решения данной проблемы в [56] использован метод UED с 4,2-МэВ пучком электронов. Высокая чувствительность такого подхода продемонстрирована на примере лазерно-индуцированной диссоциации газообразного аммиака. В этой работе измерения ядерной и электронной динамик в молекулах газа дополнялись *ab initio* моделированием. Хотя разрешение 500 фс оказалось недостаточным для детального изучения процесса диссоциации, полученные в [56] результаты представляют собой важный шаг к наблюдению динамики протонов в пространстве и во времени.

Решение некорректной обратной задачи является отличительной чертой дифракционного подхода и сопряжено с определёнными трудностями в концептуальном плане. Изучение пространственно неоднородных структур и влияния локальных неоднородностей на динамику требует специальных методов. Поэтому наблюдения структурной динамики в режиме изображения имеют важное значение, что может быть реализовано с помощью ТЕМ. Сверхбыстрая электронная микроскопия позволяет получить новую информацию о процессе оптического возбуждения [43–46].

Фундаментальной основой практически любого взаимодействия между светом и веществом является электродинамический отклик электронов на падающую электромагнитную волну. Поэтому комплексное изучение такого процесса на субволновых (в пространстве) и субциклических (во времени) масштабах имеет важное значение для современной оптики и нанофотоники. Хотя малая длина волны де Бройля свободных электронов (например, в ТЕМ) и должна была бы в принципе обеспечить доступ к аттосекундным/ангстремовым шкалам, временное разрешение в UED/UEM до сих пор ограничивалось в лучшем случае фемтосекундной областью, что явно недостаточно для решения подобных фундаментальных задач. В [57] продемонстрирован эффективный подход, позволяющий преодолеть указанные трудности. В качестве инструмента применялся адаптированный просвечивающий электронный микроскоп, оборудованный полевым эмиттером Шоттки, с энергией электронов 183 кэВ (рис. 3). В эксперименте образец (острая вольфрамовая игла) возбуждается непрерывным лазером ($\lambda = 1064$ нм), а зондируется пучком сверхкоротких электронных сгустков. Для этого непрерывный электронный пучок преобразуется в последовательность аттосекундных импульсов в результате периодического изменения волновой функции (свободных электронов) с помощью оптических электрических полей, что достигается при их пролете сквозь модулирующую, очень тонкую 200-нм кремниевую мембрану, облучаемую лазером (рис. 3). В эксперименте [57] с помощью электронного спектрометра зарегистрированы изменения энергии электронов в раз-

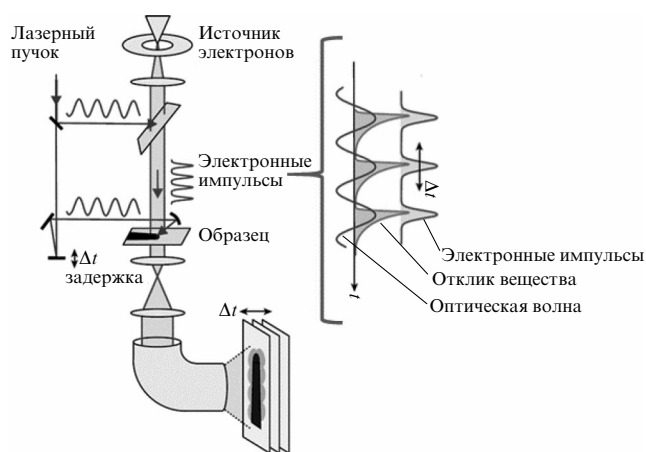


Рис. 3. Аттосекундный UEM. Непрерывное лазерное излучение облучает тонкую мембрану и сам образец. Субфемтосекундные электронные импульсы зондируют образец; изменение кинетической энергии прошедших электронов регистрируется спектрометром EELS. Справа проиллюстрирована временная синхронизация в данном подходе.

ные моменты времени, определяемые линией задержки. В режиме EELS, используя специальный фильтр, можно детектировать исключительные боковые полосы (отвечающие дискретному изменению кинетической энергии), что позволило прецизионно измерить отклик ближнего поля образца в пространственно-временном континууме.

Действительно, волновая функция электрона сохраняется в течение более чем одного периода оптического цикла (несколько фс), что обеспечивает принципиальную возможность регистрации когерентных боковых полос. Так как быстрые электроны пролетают отрезок 200 нм за субфемтосекундное время, то в плане зондирования электромагнитные поля внутри и на поверхности образца кажутся практически замороженными. В частности, продольные моды, отвечающие оптическому возбуждению вольфрамовой иглы, способны изменить кинетическую энергию электронов в зондирующем пучке когерентным образом, что отражается в регистрируемом EELS-спектре.

Таким образом, возможности UEM позволяют осуществить прецизионные измерения ближнего поля в пространственно-временном континууме [57]. В экспериментах с проводящими остриями, диэлектрическими резонаторами и антеннами на основе метаматериалов зарегистрирован направленный запуск хиральных поверхностных волн, а также определена задержка между дипольной и квадрупольной динамикой. Полученные результаты демонстрируют мощный потенциал UEM, что особенно важно для понимания взаимодействий света и вещества в рамках фундаментальных исследований их свойств в пространстве и во времени [57, 58].

В [59] PINEM применялась для наблюдения формирования солитонов в оптических интегральных схемах. Взаимодействие электрона с солитоном сопровождается изменением электронного распределения, что открывает новую область UEM. Сразу после первых работ в области PINEM установлено важное соотношение когерентности между различными электронными волнами, отвечающими разным боковым полосам [43–45]. Поскольку боковые полосы (с разными энергиями)

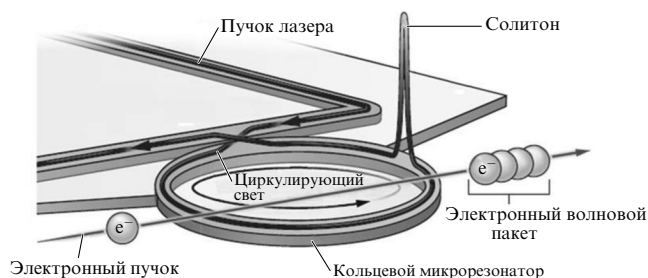


Рис. 4. Электронный пучок в ТЕМ, совмещённый с кольцевым микрорезонатором, зондирует сверхбыструю эволюцию оптических солитонов, создаваемых в кольце непрерывным лазерным излучением. Сильное электронно-фотонное взаимодействие обеспечивает формирование ультракоротких электронных импульсов со "слежка" изменённой кинетической энергией (изменение кинетической энергии электронов регистрируется спектрометром EELS).

характеризуются разными скоростями электронов, то соответствующий волновой пакет, являющийся их суперпозицией, претерпевает пространственно-временное изменение формы по мере его распространения. В итоге зонд способен принимать форму пуга очень коротких импульсов, что в принципе позволяет кардинально повысить разрешение электронного микроскопа. Также амплитуда, отвечающая боковой полосе, позволяет охарактеризовать ближнее оптическое поле, через которое пролетает электрон. В [59] этот эффект использован для исследования солитонов Керра в микрорезонаторе нитрида кремния диаметром в сотни микрон.

В принципе успешная реализация PINEM требует довольно интенсивных оптических полей, которые обычно создаются с помощью мощных лазерных импульсов. Однако эти условия можно обеспечить также с помощью оптического микрорезонатора, в частности, волновода из прозрачного нитрида кремния, изготовленного на кремниевом чипе с помощью литографии [59]. После того как свет вводится в замкнутую структуру, он много раз циркулирует внутри кольцевой полости, тем самым позволяя выполнять PINEM с помощью непрерывного лазера.

Нитрид кремния характеризуется сильным нелинейным оптическим откликом. Поэтому скорость света в Si_3N_4 зависит от интенсивности электромагнитного поля даже при умеренных мощностях лазера, а выше определённого порога нелинейность заставляет свет распространяться сложным образом, что включает в себя, например, формирование солитонов Керра. Для их возбуждения нитрид кремния облучался непрерывным лазером на длине волны $\lambda = 1,55$ мкм, обычно используемой для телекоммуникационных приложений [59]. В эксперименте (рис. 4) ось ТЕМ и микрорезонатор согласованы таким образом, чтобы свободный электрон мог дважды провзаимодействовать с образцом, тем самым зондируя электромагнитное поле в кольце в два разных момента времени, задержка между которыми контролировалась смещением зонда от центра полости. Возможность изучать распространение световой волны позволила в итоге наблюдать характерную интерференцию Рамсея.

Сигнатура солитона, наложенная на диаграмму Рамсея, проявлялась в боковых полосах более высокого по-

рядка. Оказалось, что в таких условиях также можно наблюдать формирование хаотических световых полей или пучков солитонов в зависимости от мощности лазера (рис. 4). Возможность изучения переходов между разными нелинейно-оптическими режимами на практике обусловлена высокой чувствительностью PINEM к интенсивности светового поля и его распределению в кольце.

Полученные в [59] результаты могут быть объяснены на основе известных теоретических моделей, описывающих нелинейный оптический отклик микрорезонаторов с учётом электрон-фотонного взаимодействия. Эти работы открывают возможность получения ранее недоступной информации о распространении света внутри интегральных оптических схем, что имеет важное значение. Циркулирующие по замкнутой полости солитоны способны эффективно взаимодействовать с непрерывным электронным пучком с высокой частотой повторения, приближающейся к терагерцу, что пока недоступно для существующих методов оптической модуляции, а синхронизированные с лазерным возбуждением электронные модуляции в ТЕМ способны стать основой мощных методов наблюдения динамики с пространственно-временным разрешением лучше фс нм^{-1} .

При исследовании структур белковых комплексов с высоким, вплоть до атомного, пространственным разрешением сейчас особое внимание уделяется конформационной динамике [59]. Однако большая часть экспериментов в этой области ранее выполнялась с помощью лазера на свободных электронах, в режиме последовательной фемтосекундной кристаллографии [60], что сопряжено с определёнными трудностями (применение крупномасштабных установок, включая возможное повреждение образца за счёт рентгена). Одним из существенных преимуществ использования электронов перед рентгеном в области времязрешённой дифракции является то, что на одно полезное событие рассеяния требуется меньше кристаллов белка меньшего размера.

Статья [32] посвящена детальному анализу двух перспективных методов, получивших большое распространение в последние годы: электронная микродифракция и сверхбыстрая электронная микроскопия (рис. 5). Использование электронных импульсов для изучения белковых кристаллов уже продемонстрировало свою эффективность при измерении межмолекулярных сил в подобных материалах. Показано, что такого рода эксперименты можно проводить при достаточно низкой дозе импульсного фототока в колонне модифицированного просвечивающего электронного микроскопа, что обусловлено сравнительно высоким сечением взаимодействия электронов с веществом и применением высокочувствительных детекторов.

Авторы [32] проанализировали основные трудности при сборе и обработке данных, особое внимание было уделено соотношению сигнал/шум. В этой статье подробно описана эффективность рабочего процесса при минимально допустимой дозе фотоэлектронного пучка. Также представлен ряд модельных образцов в качестве удобных кандидатов для тестовых измерений. Таким образом, использование адаптированного просвечивающего электронного микроскопа для наблюдения лазерно-стимулированных процессов в биологических молекулах перешло в практическую плоскость.

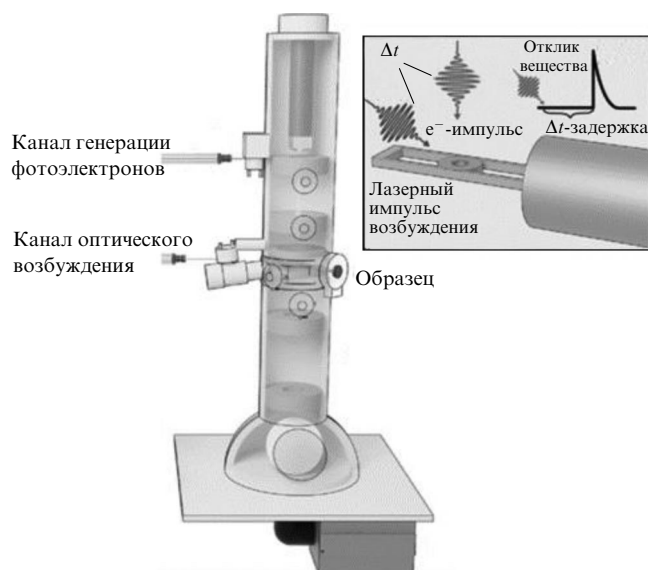


Рис. 5. Схема сверхбыстрой просвечивающей электронной микроскопии (UEM).

Комбинация microED и UEM открыла уникальные возможности в области исследования структурной динамики белковых комплексов. Как было установлено в более ранних работах по времяза разрешённой электронной дифракции органических микрокристаллов, пространственное разрешение может быть лучше $3 \text{ \AA}$ даже с учётом кулоновского расталкивания в колонне микроскопа. Это исключительно перспективно для полного понимания лазерно-индуцированной динамики сложных молекулярных комплексов на временном масштабе от микросекунд до субпикосекунд и, возможно, короче.

4. Перспективы детектирования структурной динамики ионных каналов

С развитием микрофокусных станций на базе синхротронов и созданием рентгеновских лазеров на свободных электронах серийная кристаллография стала рабочим инструментом изучения мембранных белков в структурной биологии. В рамках такой методологии дифрактограмма (рентгенограмма) от биологического микрокристалла, находящегося при комнатной температуре, формируется за время, меньшее, чем характерное время радиационного повреждения образца, что в итоге и обеспечивает эффективный сбор структурной информации об исследуемом белке. Применение мощных сфокусированных рентгеновских импульсов (с характерным размером фокального пятна $\sim 10 \text{ нм}$ при длительности самих импульсов $\sim 10 \text{ фс}$) приводит к уникальным возможностям в рамках исследования биологических структур. Одной из принципиальных трудностей в структурной биологии является пробоподготовка кристаллического образца. Так, мембранные белки склонны к образованию очень маленьких кристаллов; при этом качество полученных дифрактограмм существенно хуже по сравнению с образцами растворимых белков. Для решения данной проблемы оказалось удобным использовать так называемую липидную кубическую фазу (ЛКФ) [61]. В результате метод серийной фемтосекундной кристаллографии (СФК) получил большое распро-

странение за счёт специальных инжекторов для вязких растворов мембранных белков. В СФК регистрация рентгенограмм осуществляется с целого ансамбля микрокристаллов в ЛКФ; причём с каждого кристалла регистрируется лишь одна дифрактограмма. Затем весь массив экспериментальных данных совмещается в один набор [62, 63].

В структурной биологии светоиндуцированная изомеризация ретиналя бактериородопсина считается одной из самых быстрых реакций. С развитием метода СФК оказалось возможным исследовать фотохимические реакции в таком белке с фемтосекундным временным и пространственным атомным разрешением. Для справки, бактериородопсин (bR) является мембранным светочувствительным белком, который, подобно хлорофиллу, обеспечивает преобразование энергии солнечного света в энергию химических связей и фактически действует как светоиндуцированная протонная помпа. Поглощение фотона сопровождается практически мгновенным изменением структуры белка, благодаря чему и осуществляется перенос протона из цитоплазмы на внешнюю сторону клеточной мембраны. При фотоизомеризации хромофор (ретиналь), прикреплённый внутри пучка спиралей и перекрывающий центральный канал bR, переходит из полностью *транс*-состояния в *13-цис*-форму. В процессе фотоиндуцированного изгиба ретиналь переносит протон с одного конца семиспирального пучка на другой.

Достаточно низкое сечение рассеяния рентгеновского излучения веществом диктует использование в эксперименте "толстых" образцов, для которых оптическое возбуждение лазерно-индуцированной динамики представляет определённую проблему. Действительно, при низкой интенсивности лазерного пучка вследствие его поглощения структурная динамика развивается исключительно в пристеночном слое, а при увеличении мощности оптического возбуждения начинают доминировать многофотонные процессы [64], не отвечающие биологической функции белка [65, 66].

Важным преимуществом зондирования биологического образца импульсным электронным пучком по сравнению с рентгеновским излучением является возможность обеспечить фактически однородное по исследуемому объёму оптическое возбуждение (иницирующее структурную динамику) при сравнительно низком уровне радиационного повреждения и компактности экспериментальной схемы. В самой ближайшей перспективе такого рода исследования станут возможными [67].

5. Фемтосекундная квантовая томография: на пути к квантовому пределу

Квантовая томография (КТ) широко применяется во многих областях, включая квантовую оптику [68–70], квантовые вычисления [71, 72] и квантовую информацию [73, 74]. В 1933 г. Паули поднял проблему КТ для одномерного чистого квантового состояния $\psi(x)$. Может ли измерение временно эволюционирующей плотности вероятности $\text{Pr}(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ определить квантовое состояние $\psi(x, t)$? Согласно [75, 76], модуль волновой функции $|\psi(x, t)|$ может быть напрямую известен из $\text{Pr}(x, t)$, а фаза может быть восстановлена путём измерения $\text{Pr}(x, t)$ для ряда временных точек. Метод был рас-

ширен до общего одномерного квантового состояния, которое полностью описывается его матрицей плотности $\hat{\rho}$, или, что эквивалентно, функцией Вигнера $W(x, p)$ [77], определяемой как

$$W(x, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \int dx' \langle x + x' | \hat{\rho} | x - x' \rangle \exp\left(\frac{i2px'}{\hbar}\right). \quad (1)$$

$W(x, p)$ представляет собой распределение квазивероятности в фазовом пространстве, а плотность вероятности

$$\text{Pr}(x) = \int dp W(x, p).$$

Обратное преобразование Радона используется для томографии фазового пространства [78, 79].

Рассмотрим случай одномерного гармонического осциллятора. Временная эволюция положения x и импульса p в фазовом пространстве представляет собой круговое движение,

$$x_\theta = x \cos \theta + p \sin \theta, \quad p_\theta = -x \sin \theta + p \cos \theta,$$

где $\theta = \omega t$ — угол поворота, ω — частота гармонического осциллятора. Аналогично компьютерной томографии, если измерять интегральную проекцию функции Вигнера вдоль каждой повернутой оси p_θ ,

$$\text{Pr}_\theta(x) = \int dp W(x_\theta, p_\theta), \quad (2)$$

то функция Вигнера может быть восстановлена с помощью обратного преобразования Радона [79, 80]

$$W(x, p) = -\mathbf{P} \frac{1}{2\pi^2\hbar} \int dx' \int d\theta \frac{\text{Pr}_\theta(x')}{(x \cos \theta + p \sin \theta - x')^2}, \quad (3)$$

где $\mathbf{P}$ — главное значение Коши. Помимо потенциала гармонического осциллятора, показано, что полное квантовое состояние для произвольного одномерного ограниченного потенциала $U(x)$ может быть восстановлено путём измерения движения волновых пакетов [81]. Начальная матрица плотности в базисе собственных состояний $\psi_n(x)$ — это ρ_{mn} , а временная эволюция плотности вероятности определяется следующим образом:

$$\text{Pr}(x, t) = \sum_{mn} \rho_{mn} \psi_m(x) \psi_n(x) \exp[-i(\omega_m - \omega_n)t], \quad (4)$$

где $\psi_n(x)$ — собственное состояние с собственной частотой ω_n . Элементы матрицы плотности могут быть извлечены из измеренного $\text{Pr}(x, t)$ с помощью [81]

$$\rho_{mn} = \int dx \tilde{\text{Pr}}(x, \omega_m - \omega_n) \frac{\partial}{\partial x} [\psi_m(x) \phi_n(x)], \quad (5)$$

где $\tilde{\text{Pr}}(x, \omega)$ — преобразование Фурье $\text{Pr}(x, t)$, а $\phi_n(x)$ — n -е нерегулярное собственное состояние уравнения Шрёдингера [82].

Существует множество теоретических [78, 83–86] и экспериментальных [87–89] исследований методов томографической реконструкции и их применения к различным системам. Например, реконструкция кванто-

вого состояния свободных электронов реализуется в сверхбыстрой просвечивающей электронной микроскопии [69]. Функция Вигнера диссоциирующей молекулы I_2 определяется путём зондирования распределения положения и скорости атомных фрагментов [90]. Степень свободы центра масс атомов Не определяется с помощью дифракционных картин с временным разрешением [91]. Колебательный волновой пакет димера натрия Na_2 восстанавливается из измерений спектра флуоресценции, зависящего от времени [89]. Появление методов сверхбыстрой электронной и рентгеновской дифракции [92–97] вызвало огромный интерес к наблюдению за ядерными движениями и созданию "молекулярных фильмов". Сочетание наблюдаемых из сверхбыстрой дифракционной визуализации и квантовой томографии открывает огромные перспективы для визуализации молекулярных волновых функций и получения полной информации о квантовом состоянии. Однако проблема размерности [78, 83, 84] серьёзно ограничивает применение традиционных методов КТ, и последняя не может применяться для всех вращательных и большинства колебательных волновых пакетов в молекулах.

Традиционные методы КТ основаны на интегральных преобразованиях, таких как обратное преобразование Радона, для восстановления матрицы плотности из плотности вероятности волнового пакета. Рассмотрим молекулярный колебательный волновой пакет. Плотность вероятности $\text{Pr}(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$ является $(N+1)$ -мерной, где N — число колебательных мод. Размерность его матрицы плотности составляет $2N$, и традиционные методы КТ могут быть использованы только для одномерных колебательных движений, поскольку интегральное преобразование сохраняет размерность [78]. Аналогичные проблемы существуют для вращательных состояний. Для линейного ротора плотность вероятности $\text{Pr}(\theta, \phi, t)$ является трёхмерной, тогда как матрица плотности является четырёхмерной.

Проблема размерности КТ решается путём добавления дополнительной информации для компенсации недостающих размерностей при реконструкции матрицы плотности из развивающейся во времени плотности вероятности. Аналогично кристаллографическому восстановлению фазы (CPR) [98, 99], для реконструкции фазовой информации формфакторов $f(s)$ из интенсивности дифракции $I(s) = |f(s)|^2$ преобразование между электронной плотностью реального пространства и формфактором пространства Фурье выполняется итеративно для добавления физических ограничений обоих пространств [100–102].

Итерационный метод проекции, который преобразует пространство матрицы плотности в пространство плотности вероятности, используется для КТ вращательного волнового пакета выровненных лазером молекул N_2 , как показано на рис. 6 [103].

Дополнительная информация включает физические ограничения пространства матрицы плотности, такие как её положительная полуопределённость и эрмитовость, а также правила выбора приготовления начального состояния. Метод может быть напрямую обобщён на квантовую механику для высокоразмерных колебаний [103] и на другие системы, где с помощью неполных измерений можно получить лишь ограниченную информацию о квантовом состоянии (рис. 7).

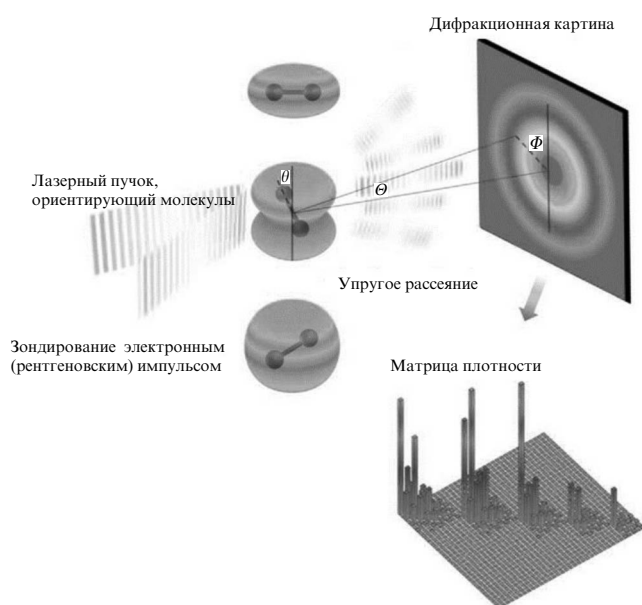


Рис. 6. Схема квантовой томографии состояния молекулярного вращательного волнового пакета с помощью сверхбыстрой дифракции. Вращательный волновой пакет молекулы N_2 подготавливается импульсным выравнивающим лазерным импульсом и исследуется сверхбыстрой рентгеновской/электронной дифракцией. Матрица плотности вращательного волнового пакета N_2 восстанавливается из дифракционной картины [103].

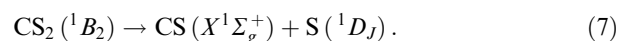
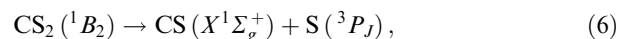
Мы обсудили КТ как для вращательных, так и для колебательных волновых пакетов, и естественно обобщить КТ, включив электронные степени свободы (Degrees Of Freedom, DOF), таким образом реконструируя полную информацию о квантовом состоянии молекул. Однако динамика электронного состояния сильно связана с ядерным движением, и это взаимодействие приводит к фундаментальному различию в вычислении КТ для ядерных и электронных степеней свободы. При рассмотрении КТ для одной DOF, такой как колебания или

вращение, мы используем квантовую томографию состояний (Quantum-State Tomography, QST), в которой известна временная эволюция $\rho_{mn}(t)$. В базисе вращательных и колебательных собственных состояний матрица плотности претерпевает только эволюцию динамического фазового фактора

$$\rho_{mn}(t) = \rho_{mn}(0) \exp[-i(\omega_m - \omega_n)t].$$

В QST временная эволюция $\rho_{mn}(t)$ известна, поэтому измерение в разные моменты времени предоставляет дополнительную информацию для восстановления фазы волновой функции [76].

Сильная связь между электронами и ядрами играет роль взаимодействия система – окружение, так что временная эволюция для матриц уменьшенной плотности как ядерных, так и электронных степеней свободы нетривиально доминируется гамильтонианом ядерной или электронной степеней свободы. Поэтому весь процесс временной эволюции матрицы плотности необходимо реконструировать в каждый момент времени. Пионерская работа по выявлению эффекта связи электронов и ядер с ядерным движением с использованием QST была основана на динамике фотодиссоциации CS_2 , возбуждаемой лазером 193 нм, которая преимущественно протекает по следующим двум каналам [104]:



На основе данных электронной дифракции с временным разрешением измеряется распределение вероятностей межъядерного расстояния CS для различных временных интервалов — для реконструкции функции распределения Вигнера при различных временных задержках τ_d [80]. Как показано на рис. 7, в течение первых 20 нс система переходит в равновесное состояние за счёт межмолекулярного колебательного переноса энергии, а би-

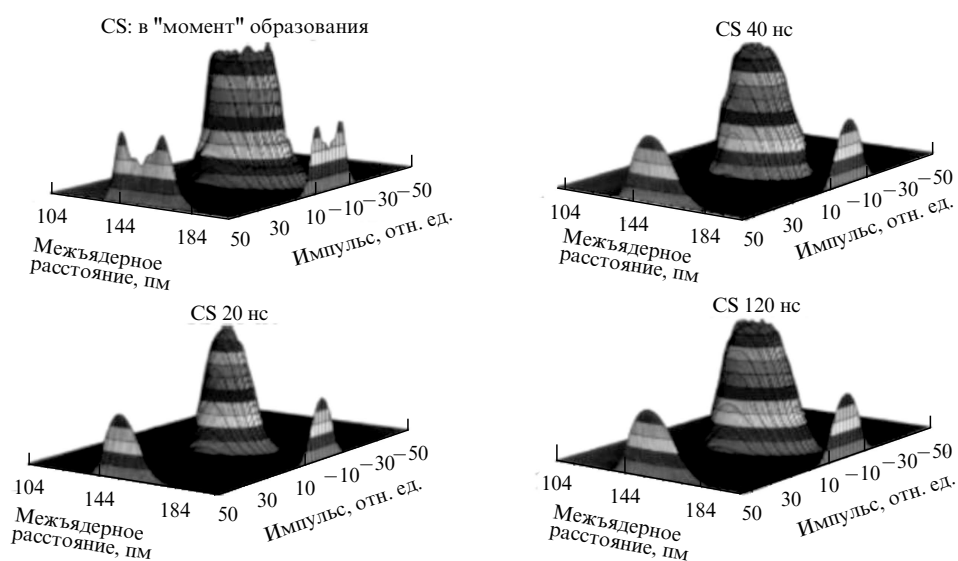


Рис. 7. Функция Вигнера молекулы CS. Для начального распределения (~ 1 пс) функция Вигнера определялась с использованием полной матрицы плотности, полученной из расчётов КТ. Функции Вигнера для различных временных задержек $\tau_d = 20$ нс, 40 нс и 120 нс получены в результате томографической реконструкции с использованием описанной в работе [104] процедуры.

модальное распределение функции Вигнера переходит в более узкое мономодальное распределение. В течение 20–40 нс изменение функции Вигнера вызвано процессами передачи электронной колебательной энергии посредством столкновений между атомами S и молекулами CS [80].

КТ для приведённой матрицы плотности в базисе электронного состояния может быть использована для реконструкции временной эволюции популяций и когерентностей. Рассмотрим волновую функцию

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \phi_g(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi_g(\mathbf{R}, t) + \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{R}, t), \quad (8)$$

где $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$ — электронные и ядерные координаты, ϕ_g и ϕ_e — основное и возбуждённое состояние электронов, ψ_g и ψ_e — соответствующие ядерные волновые пакеты в каждом электронном состоянии.

Приведенная матрица плотности в базисе электронных состояний имеет вид

$$\rho_{ab}(t) = \int d\mathbf{R} \psi_a^*(\mathbf{R}, t) \psi_b(\mathbf{R}, t) \quad (a, b = g, e), \quad (9)$$

где ρ_{gg} и ρ_{ee} — заселённость в основном и возбуждённом состоянии, ρ_{eg} — когерентность. Ядерные волновые пакеты ψ_g и ψ_e движутся вдоль поверхностей потенциальной энергии основного и возбуждённого состояний, а их интеграл перекрытия определяет ρ_{eg} . В отличие от QST, необходимо реконструировать временную эволюцию $\rho_{ab}(t)$, которая отражает переход заселённости и динамику когерентности связанных ядерных и электронных степеней свободы.

Сверхбыстрая рентгеновская и электронная дифракционная визуализация кодирует информацию о матрице плотности электронных состояний $\rho_{ab}(t)$. Полный дифракционный сигнал для волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в уравнении (8), включая как упругую, так и неупругую части, равен [105–108]

$$I(s, t) = \sum_{ab} \int d\mathbf{R} \psi_a^*(\mathbf{R}, t) I_{a,b}(\mathbf{R}, \mathbf{s}) \psi_b(\mathbf{R}, t), \quad (10)$$

$$I_{a,b}(\mathbf{R}, \mathbf{s}) = \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \phi_b(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (11)$$

где $\mathbf{s}$ — вектор передачи импульса падающего рентгеновского луча или электрона, $\hat{\sigma}$ — оператор рассеяния.

Для дифракции рентгеновских лучей и дифракции электронов операторы рассеяния равны [109, 110]

$$\hat{\sigma}_x = \sum_j \exp(i\mathbf{s}\mathbf{r}_j), \quad (12)$$

$$\hat{\sigma}_e = \frac{1}{s^2} \left[\sum_v N_v \exp(i\mathbf{s}\mathbf{R}_v) - \sum_j \exp(i\mathbf{s}\mathbf{r}_j) \right], \quad (13)$$

где $\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{R}_v$ — координаты j -го электрона и v -го ядра, а N_v — заряд ядра. Уравнение (10) выходит за рамки традиционной модели независимого атома (Independent Atom Model, IAM) [94, 111], которая учитывает эффект структурных изменений, но пренебрегает перераспределением электронной плотности из-за образования связей и эффектами двухэлектронной корреляции.

Полный дифракционный сигнал в уравнении (10) включает две части. Диагональные члены $a = b$ соответствуют рассеянию из основного состояния и возбуждённого состояния, а члены $a \neq b$ соответствуют рассеянию из электронной когерентности [108]. Член когерентности играет важную роль, когда ядерный волновой пакет проходит через конические области пересечения, что приводит к изменениям в дифракционном сигнале [112]. Но член когерентности намного меньше диагональных членов в уравнении (10), и прямое наблюдение электронной когерентности по интенсивности дифракции остаётся сложной задачей.

Разрешённая по времени закрученная рентгеновская дифракция — сверхбыстрая нерезонансная рентгеновская дифракция (X-Ray Diffraction, XRD) с применением закрученных рентгеновских пучков, которые несут орбитальный угловой момент (Orbital Angular Momentum, OAM). Величина OAM не ограничена и может иметь любое целое значение [113]. Использование закрученных рентгеновских пучков с орбитальным угловым моментом l позволяет компенсировать вклады диагональных членов и напрямую регистрировать динамику электронной когерентности [113]. Изменение интенсивности дифракции кодирует информацию как ядерной, так и электронной динамики. В сверхбыстрой электронной дифракции молекулы пиридина два компонента естественным образом распутываются [110]. Переходы электронного состояния отражаются малоугловыми сигналами, а ядерная структурная динамика соответствует большим угловым сигналам. Малоугловый сигнал доминирует за счёт неупругого рассеяния [110, 114], возникающего из-за эффектов двухэлектронной корреляции из-за кулоновского отталкивания и принципа исключения Паули [115, 116].

По сравнению с рентгеновской дифракцией фактор $1/s^2$ в $\hat{\sigma}_e$ уравнения (13) значительно увеличивает чувствительность электронной дифракции к сигналам малоуглового рассеяния. Если для определённого диапазона s приближение $I_{a,b}(\mathbf{R}, \mathbf{s}) \approx I_{a,b}(\mathbf{R}_0, \mathbf{s})$ справедливо для фиксированной ядерной геометрии $\mathbf{R}_0$, когда амплитуда ядерного движения мала, тогда

$$I(\mathbf{s}, t) \approx \sum_{ab} \rho_{ab}(t) I_{a,b}(\mathbf{R}_0, \mathbf{s}).$$

В этом случае дифракционный сигнал напрямую связан с приведённой матрицей плотности $\rho_{ab}(t)$, т.е. с временной эволюцией заселённости и когерентности, и $\rho_{ab}(t)$ может быть восстановлена из сверхбыстрой интенсивности дифракции, как показано на рис. 8 [107] для фотовозбуждённой молекулы пиррола.

Помимо сверхбыстрой дифракционной визуализации, КТ электронных состояний и молекулярных орбиталей также может быть реализована методами спектроскопической визуализации. Например, молекулярная КТ в NH_3 с помощью разрешённого во времени углового распределения фотоэлектронов и спектра кинетической энергии может полностью характеризовать динамику его электронного состояния, заселённость и когерентность [117]. Самая высокая занятая молекулярная орбиталь (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) молекулы N_2 томографически реконструируется путём регистрации спектров генерации высоких гармоник для различных углов ориентации молекулы в поле лазерного излучения [118].

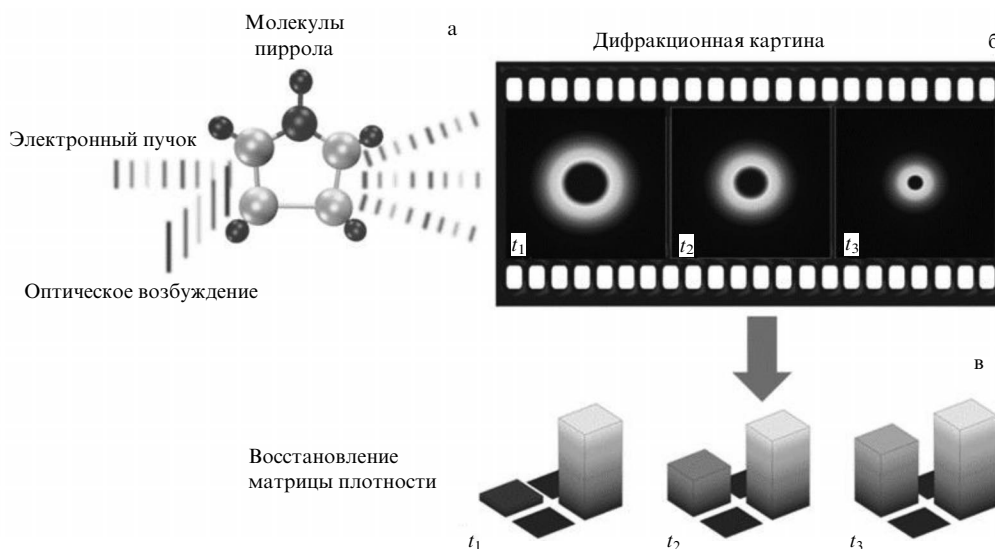


Рис. 8. Схема квантовой томографии для электронных состояний с помощью сверхбыстрой электронной дифракции. (а) Молекула пиррола возбуждается лазером накачки и зондируется сверхбыстрым электронным импульсом. (б) Дифракционные картины с временным разрешением для различных временных задержек накачки – зондирования. (в) Матрицы приведённой плотности в базисе электронных состояний реконструируются с помощью квантовой томографии из картин сверхбыстрой электронной дифракции [107].

В данном разделе мы представили квантовую томографию для молекулярных колебаний, вращений и динамики электронных состояний. В сочетании с методами сверхбыстрой дифракционной визуализации и спектроскопической визуализации КТ предоставляет метод для полной характеристики квантового состояния через эти наблюдаемые и позволяет создавать квантовую версию "молекулярных фильмов". Более сложной целью КТ динамики электронного состояния является квантовая томография процессов (Quantum Process Tomography, QPT) для реконструкции матрицы процесса, которая позволяет предсказывать временную эволюцию начиная с произвольного (но известного) начального состояния [119, 120]. КТ динамики электронного состояния также является многообещающим новым направлением для реконструкции одноэлектронных и двухэлектронных матриц приведённой плотности. Последняя включает информацию об эффектах электронной корреляции, что имеет решающее значение в сильнокоррелированных системах.

6. Заключение

В настоящем обзоре изложены основные этапы развития в области детектирования сверхбыстрой структурной динамики с помощью коротких электронных импульсов начиная с 1980-х гг., когда и был выполнен пионерский эксперимент в Москве. Успехам в данном научном направлении сопутствовало появление в научных лабораториях надёжных твердотельных пико-фемтосекундных лазеров.

С развитием UED/UEM появилась возможность исследовать лазерно-индуцированные процессы на их естественных пространственно-временных масштабах [121, 122]. Детектирование структурной динамики с помощью ультракоротких электронных импульсов позволило даже создавать молекулярное кино. Для этого потребовалось обеспечить высокое пространственно-временное разрешение, а также прецизионную схему

регистрации. Применительно к существующим электронным источникам решение такой амбициозной задачи пока возможно лишь с помощью UED, что обусловлено более высокой чувствительностью данного метода, особенно при изучении сложных биологических молекул. Для наблюдения необратимых лазерно-индуцированных процессов важно использовать плотные многоэлектронные импульсы. Пико-фемтосекундное временное разрешение, когда каждый зондирующий сгусток содержит до нескольких миллионов электронов, достигается за счёт компрессии в ячейке с радиочастотным полем либо переходом к релятивистскому режиму. Сейчас такие подходы начинают применяться также в области UEM.

К принципиальным достоинствам адаптированного просвечивающего электронного микроскопа относится широкий спектр решаемых задач. В режиме изображения можно изучать воздействие пространственных неоднородностей образца на структурную динамику. Время-разрешённые измерения кинетической энергии электронов методом EELS позволяют, с одной стороны, перейти от 4D к 5D UEM для исследования лазерно-индуцированных процессов (в пространственно-временном континууме, дополненном высоким разрешением по энергии), а с другой стороны, обеспечить развитие аттосекундной (субфемтосекундной) микроскопии.

Для демонстрации потенциала времязрешённого электронного зондирования сверхбыстрых лазерно-индуцированных процессов в обзоре описан ряд достаточно важных экспериментов в области UED/UEM, выполненных за последние годы. Также в статье представлена фемтосекундная квантовая томография, обеспечивающая новые возможности в области исследований структурной динамики в пространственно-временном континууме. Настоящий обзор хочется закончить пророческим высказыванием Луи де Бройля: "В пространстве – времени всё, что для каждого из нас составляет прошлое, настоящее и будущее, даётся в блоке ...".

С.А.А., Б.Н.М., Д.Г.П. и Е.А.Р. поддержаны в рамках проекта FFUU-2025-0006 Института спектроскопии РАН.

Список литературы

- De Broglie L "Recherches sur la théorie des quanta", Doctoral Dissertation (Paris: Masson, 1924); *Ann. Physique* **10** (3) 22 (1925) <https://doi.org/10.1051/anphys/192510030022>
- Davissou C, Germer L H *Phys. Rev.* **30** 705 (1927)
- Williams D B, Carter C B *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science* (New York: Springer, 2008)
- Keller U *Nature* **424** 831 (2003)
- Miller R J D *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 583 (2014)
- Zewail A H, Thomas J M *4D Electron Microscopy. Imaging in Space and Time* (London: Imperial College Press, 2010)
- Chergui M, Zewail A H *Chem. Phys. Chem.* **10** 28 (2009)
- Ischenko A A, Aseyev S A *Time Resolved Electron Diffraction: for Chemistry, Biology and Materials Science* (San Diego: Elsevier, 2014)
- Ischenko A A, Weber P M, Miller R J D *Chem. Rev.* **117** 11066 (2017)
- Ischenko A A et al. *Appl. Phys. B* **32** 161 (1983)
- Siwick B J et al. *Science* **302** 1382 (2003)
- Siwick B J et al. *J. Appl. Phys.* **92** 1643 (2002)
- Muller D A *Nature Mater.* **8** 263 (2009)
- Uhlemann St et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 046101 (2013)
- Müller E W Z. *Phys.* **131** 136 (1951)
- Binnig G, Quate C F, Gerber Ch *Phys. Rev. Lett.* **56** 930 (1986)
- Campbell G H, McKeown J T, Santala M K, in *Springer Handbook of Microscopy* (Eds P W Hawkes, J C H Spence) (Cham: Springer, 2019) p. 455, https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_8
- Aseyev S A et al. *Crystals* **10** (6) 452 (2020)
- Filippetto D et al. *Rev. Mod. Phys.* **94** 045004 (2022)
- Amini K, Rouzée A, Vrakking M J J (Eds) *Structural Dynamics with X-ray and Electron Scattering* (London: Royal Society of Chemistry, 2023) <https://doi.org/10.1039/9781837671564>
- Balykin V I, Subbotin M V, Letokhov V S *Opt. Commun.* **129** 177 (1996)
- Миронов Б Н и др. *ЖЭТФ* **133** 1155 (2008); Mironov B N et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **106** 1007 (2008)
- van der Geer S B et al. *Microsc. Microanal.* **15** (4) 282 (2009)
- de Raadt T C H, Franssen J G H, Luiten O J *Phys. Rev. Lett.* **130** 205001 (2023)
- van Oudheusden T et al. *J. Appl. Phys.* **102** 093501 (2007)
- van Oudheusden T et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 264801 (2010)
- King W E et al. *J. Appl. Phys.* **97** 111101 (2005)
- Xu C et al. *Nat. Commun.* **14** 1265 (2023)
- Kieft E et al. *Struct. Dyn.* **2** 051101 (2015)
- Андреев С В и др. *Квантовая электроника* **47** 116 (2017); Andreev S V et al. *Quantum Electron.* **47** 116 (2017)
- Aseyev S A et al. *Chem. Phys. Lett.* **797** 139599 (2022)
- Du D X, Simjanoska M, Fitzpatrick A W P *J. Struct. Biol.* **215** 107941 (2023)
- Shimajima T, Nakamura A, Ishizaka K *Microscopy* **72** (4) 287 (2023)
- Shimajima T, Nakamura A, Ishizaka K *Rev. Sci. Instrum.* **94** 023705 (2023)
- Макаров Д Н, Матвеев В И *Письма в ЖЭТФ* **101** 677 (2015); Makarov D N, Matveev V I *JETP Lett.* **101** 603 (2015)
- Waldecker L et al. *Phys. Rev. X* **6** 021003 (2016)
- Анисимов С И и др. *ЖТФ* **36** 1273 (1966); Anisimov S I et al. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **11** 945 (1967)
- Анисимов С И, Капельович Б Л, Перельман Т Л *ЖЭТФ* **66** 776 (1974); Anisimov S I, Kapeliovich B L, Perel'man T L *Sov. Phys. JETP* **39** 375 (1974)
- Sciaini G et al. *Nature* **458** 56 (2009)
- Спивак Г В, Сапарин Г В, Быков М В *УФН* **99** 635 (1969); Spivak G V, Saparin G V, Bykov M V *Sov. Phys. Usp.* **12** 756 (1970)
- Bostanjoglo O, Rosin Th *Opt. Acta Int. J. Opt.* **24** 657 (1977)
- Jing Ch et al. *Ultramicroscopy* **207** 112829 (2019)
- Barwick B, Flannigan D J, Zewail A H *Nature* **462** 902 (2009)
- Taleb N *Near-Field-Mediated Photon-Electron Interactions* (Springer Ser. in Optical Sciences, Vol. 228) (Cham: Springer, 2019) <https://doi.org/10.1007/978-3-030-33816-9>
- Kim Y-J et al. *Sci. Adv.* **9** eadd5375 (2023)
- Pomarico E et al. *ACS Photon.* **5** 759 (2018)
- Feist A et al. *Ultramicroscopy* **176** 63 (2017)
- Houdellier F et al. *Ultramicroscopy* **186** 128 (2018)
- Madan I et al. *Sci. Adv.* **5** eaav8358 (2019)
- Bie Y-Q et al. *Ultramicroscopy* **230** 113389 (2021)
- Zong A et al. *Nature* **620** 988 (2023)
- Su Y et al. *Nano Lett.* **23** 10772 (2023)
- González Vallejo I et al. *Phys. Rev. B* **97** 054302 (2018)
- Durham D B et al. *Struct. Dyn.* **9** 064302 (2022)
- Liu Y et al. *Nat. Commun.* **14** 2795 (2023)
- Champeriois E G et al. *Phys. Rev. Lett.* **131** 143001 (2023)
- Nabben D et al. *Nature* **619** 63 (2023)
- Mattes M, Volkov M, Baum P *Nat. Commun.* **15** 1743 (2024)
- Yang Y et al. *Science* **383** 168 (2024)
- Orville A M *Curr. Opin. Struct. Biol.* **65** 193 (2020)
- Caffrey M, Cherezov V *Nat. Protoc.* **4** 706 (2009)
- Cherezov V et al. *Science* **318** 1258 (2007)
- Nogly P et al. *Science* **361** eaat0094 (2018) <https://doi.org/10.1126/science.aat0094>
- Nass Kovacs G et al. *Nat. Commun.* **10** 3177 (2019)
- Miller R J D et al. *Nat. Commun.* **11** 1240 (2020)
- Francis W J C et al. *Struct. Dyn.* **11** 024301 (2024)
- Nikbin E et al. *Microsc. Microanal.* **30** (Supplement_1) ozae044.936 (2024) <https://doi.org/10.1093/mam/ozae044.936>
- Lvovsky A I, Raymer M G *Rev. Mod. Phys.* **81** 299 (2009)
- Priebe K E et al. *Nature Photon.* **11** 793 (2017)
- Smithey D T et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1244 (1993)
- Cai X et al. *Science* **338** 363 (2012)
- Miquel C et al. *Nature* **418** 59 (2002)
- Murch K W et al. *Nature* **502** 211 (2013)
- Saglamyurek E et al. *Nature Photon.* **9** 83 (2015)
- Pauli W, in *Quantentheorie* (Handbuch der Physik, Eds H Bethe et al.) (Berlin: Springer, 1933) p. 83, https://doi.org/10.1007/978-3-642-52619-0_2
- Weigert S *Phys. Rev. A* **53** 2078 (1996)
- Kim Y S, Noz M E *Phase Space Picture of Quantum Mechanics. Group Theoretical Approach* (World Scientific Lecture Notes in Physics, Vol. 40) (Singapore: World Scientific, 1991) <https://doi.org/10.1142/1197>
- Li Z et al. *ACS Photon.* **7** 296 (2020)
- Janicke U, Wilkens M J. *Mod. Opt.* **42** 2183 (1995)
- Ischenko A A, Schaefer L, Ewbank J D *Proc. SPIE* **3516** 580 (1999); in *23rd Intern. Congress on High-Speed Photography and Photonics, 1998, Moscow, Russian Federation*
- Leonhardt U, Raymer M G *Phys. Rev. Lett.* **76** 1985 (1996)
- Leonhardt U et al. *Opt. Commun.* **127** 144 (1996)
- Mouritzen A S, Mølmer K *Phys. Rev. A* **73** 042105 (2006)
- Mouritzen A S, Mølmer K *J. Chem. Phys.* **124** 244311 (2006)
- Opatrný T, Welsch D-G, Vogel W *Phys. Rev. A* **56** 1788 (1997)
- Branderhorst M P A et al. *J. Phys. B* **41** 074004 (2008)
- Margulis B et al. *Science* **380** 77 (2023)
- Laurell H et al. *Phys. Rev. Research* **4** 033220 (2022)
- Dunn T J, Walmsley I A, Mukamel S *Phys. Rev. Lett.* **74** 884 (1995)
- Skovsen E et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 090406 (2003)
- Kurtsiefer Ch, Pfau T, Mlynek J *Nature* **386** 150 (1997)
- Stankus B et al. *Nat. Chem.* **11** 716 (2019)
- Starodub D et al. *Nat. Commun.* **3** 1276 (2012)
- Yang J et al. *Science* **361** 64 (2018)
- Wolf T J A et al. *Nat. Chem.* **11** 504 (2019)
- Eichberger M et al. *Nature* **468** 799 (2010)
- Mehrabi P et al. *Science* **365** 1167 (2019)
- Chapman H N et al. *Nature* **470** 73 (2011)
- Seibert M M et al. *Nature* **470** 78 (2011)
- Chen C-C et al. *Phys. Rev. B* **76** 064113 (2007)
- Fienup J R *Appl. Opt.* **21** 2758 (1982)
- Marchesini S *Rev. Sci. Instrum.* **78** 011301 (2007)
- Zhang M et al. *Nat. Commun.* **12** 5441 (2021)
- Ewbank J D, Schäfer L, Ischenko A A *J. Mol. Struct.* **524** 1 (2000)
- Ischenko A A, Weber P M, Miller R J *DVcnexu xumuu* **86** 1173 (2017); *Russ. Chem. Rev.* **86** 1173 (2017)
- Ischenko A A *Phys. Res. Int.* **2013** 236743 (2013)
- Jiang J et al. *J. Chem. Phys.* **160** 104101 (2024)

108. Kowalewski M, Bennett K, Mukamel S *Struct. Dyn.* **4** 054101 (2017)
109. Zhang M et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 1668 (2022)
110. Yang J et al. *Science* **368** 885 (2020)
111. Santra R J. *Phys. B* **42** 169801 (2009)
112. Keefer D et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **118** e2022037118 (2021)
113. Yong H et al. *Phys. Rev. Lett.* **129** 103001 (2022)
114. Mu X et al. *Ultrafast Sci.* **3** 0015 (2023)
115. Iijima T, Bonham R A, Ando T J. *Phys. Chem.* **67** 1472 (1963)
116. Bartell L S, Gavin R M J. *Am. Chem. Soc.* **86** 3493 (1964)
117. Morigan L et al. *Phys. Rev. Lett.* **131** 193001 (2023)
118. Itatani J et al. *Nature* **432** 867 (2004)
119. Yuen-Zhou J, Aspuru-Guzik A J. *Chem. Phys.* **134** 134505 (2011)
120. Yuen-Zhou J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 17615 (2011)
121. Aseyev S A, Weber P M, Ischenko A A J. *Anal. Sci. Meth. Instrum.* **3** 30 (2013) <https://doi.org/10.4236/jasmi.2013.31005>
122. Ischenko A A et al. *Fine Chem. Technol.* **12** (1) 5 (2017) <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-1-5-25>

Structural dynamics of thin-film materials: achievements, problems, prospects

S.A. Aseyev^(1,a), B.N. Mironov^(1,b), D.G. Poydashev^(1,2,c), E.A. Ryabov^(1,d), Z. Li^(3,4,5,e), A.A. Ischenko^(6,f)

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

⁽²⁾ National Research University Higher School of Economics, ul. Myasnitskaya 20, 101000 Moscow, Russian Federation

⁽³⁾ State Key Laboratory for Mesoscopic Physics and Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

⁽⁴⁾ Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China

⁽⁵⁾ Peking University Yangtze Delta Institute of Optoelectronics, Nantong, Jiangsu 226010, China

⁽⁶⁾ MIREA — Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, prosp. Vernadskogo 86, 119571 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(a) isanfemto@yandex.ru, ^(b) mironov@isan.troitsk.ru, ^(c) poydashev@isan.troitsk.ru,

^(d) ryabov@isan.troitsk.ru, ^(e) zheng.li@pku.edu.cn, ^(f) aischenko@yasenevo.ru

The use of short photoelectron pulses has opened up the possibility of studying structural dynamics with high spatiotemporal resolution. Within the framework of this methodology, a pulsed electron beam formed due to the photoelectric effect provides probing of light-induced fast processes in matter at different moments in time. The integration of pico-femtosecond laser technology and electron optics in an experimental setup has proven to be extremely effective for observing the behavior of atomic-molecular structures at their natural scales in the spatiotemporal continuum. In imaging mode, this concept has led to the creation of 4D electron microscopy, and, in the electron diffraction mode, a unique opportunity has appeared to shoot atomic-molecular movies. The high sensitivity of the method in combination with relatively low radiation damage to the sample (in contrast to an X-ray free electron laser) has made it possible to study promising thin-film materials on compact setups in standard laboratories. The review examines the development of this scientific field from the study of nanosecond structural dynamics to femtosecond quantum tomography based on ultrafast electron diffraction.

Keywords: ultrafast electron microscopy and diffraction, dynamic processes, structural dynamics, atomic-molecular cinema, femtosecond time resolution, atomic spatial resolution, electron tomography

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

Bibliography — 122 references

Received 18 October 2024, revised 6 December 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (7) 681 – 694 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (7) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.12.039828>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.12.039828>