

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод накачки и рентгеновского зондирования

В.В. Лидер

Описаны принципы и возможности времяразрешающего метода накачки и рентгеновского зондирования. Рассмотрены способы накачки, особенности зондирования с использованием различных импульсных источников рентгеновского излучения (лабораторных, синхротронных, лазеров на свободных электронах). Обсуждаются способы улучшения временного разрешения. Приведены примеры использования метода для исследования широкого класса объектов с применением рентгеновской микроскопии, рентгеновской лауэ-дифракции, малоуглового и широкоугольного рассеяния, абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: импульсные источники рентгеновского излучения, временное разрешение, синхротроны, лазеры на свободных электронах, дифракция, рассеяние излучения, абсорбционная спектроскопия

PACS numbers: 06.30.Ft, 07.85.Qe, **42.55. – f**, 61.05.C – , 61.05.cjDOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.06.039943>

Содержание

1. Введение (962).
 2. Метод накачки – зондирования (962).
 3. Способы накачки (963).
 4. Источники излучения (963).
 - 4.1. Непрерывные источники излучения.
 - 4.2. Синхротронное излучение.
 - 4.3. Лабораторные импульсные источники.
 - 4.4. Лазеры на свободных электронах.
 5. Заключение (978).
- Список литературы (979).

1. Введение

Многие процессы в мире природы происходят в очень быстрых временных масштабах, включая движение атомов во время химических реакций, молекулярные вибрации, поглощение и излучение фотонов, а также многие явления рассеяния. Электронные движения являются наиболее быстрыми процессами в фемтосекундном (фс) и субфемтосекундном режиме, оптические и акустические фононы (колебания решётки) возникают в пикосекундном (пс) масштабе времени, движения атомов и молекулярные колебания происходят в субпикосекундном масштабе времени, тогда как диффузия тепла и теплоперенос в кристаллических твёрдых телах происходят более медленно. В диапазоне микросекунд (мкс) – миллисекунд (мс) преобладают макроскопические преобразо-

вания в кристаллах, такие как динамика доменов и доменных стенок в ферроидных кристаллах (переключение поляризации в сегнетоэлектриках), распространение макроскопических упругих деформаций; этот временной масштаб соответствует также времени жизни молекулярных метастабильных состояний [1–3]. Для решения актуальных проблем биофизики и физики твёрдого тела необходимо охватить такой широкий временной диапазон. Поэтому был разработан метод, использующий различные источники рентгеновского излучения, в англоязычной литературе получивший название "pump–probe", что буквально означает "накачка – зондирование" [4, 5].

Обычно метод измерения заключается в совместной юстировке на образце импульса накачки (например, импульсного лазера), запускающего изучаемый процесс, с импульсным рентгеновским пучком, и синхронизации двух импульсов с регулируемой временной задержкой Δt . Варьирование временной задержки соответствующего рассеянного или поглощённого рентгеновского сигнала обеспечивает прямой мониторинг индуцированной структурной эволюции образца как функции временной задержки [3].

Есть два компонента, которые имеют решающее значение для успешного проведения рентгеновских экспериментов с временным разрешением: инициирование реакции и импульсный источник рентгеновского излучения [6]. В настоящем обзоре рассмотрен каждый из этих компонентов.

2. Метод накачки – зондирования

Общий физический принцип методов исследования нестационарных фотопроцессов в различных материалах заключается в следующем: мощный импульс излучения накачки переводит вещество в нестационарное состояние, в котором его спектральные свойства отли-

В.В. Лидер

Отделение "Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова"
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИЦ "Курчатовский институт",
Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация
E-mail: vallider@yandex.ru, liders@ms.crys.ras.ru

Статья поступила 4 апреля 2024 г.,
после доработки 5 июня 2025 г.

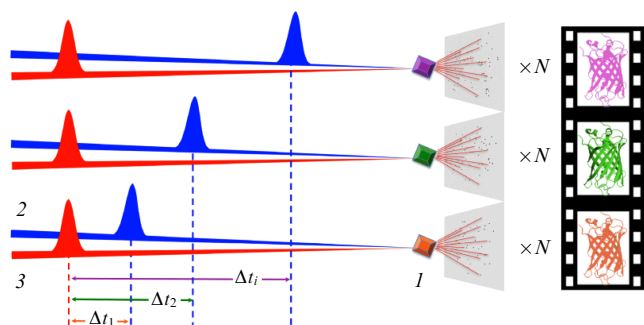


Рис. 1. Принцип кристаллографии с временным разрешением. Образец 1 исследуется с помощью рентгеновских импульсов (зондовых) 2. Временной интервал в дифракционном эксперименте определяется синхронизацией рентгеновских импульсов зондирования 2 и импульсов накачки 3. Эволюцию структуры образца 1 в стандартное время Δt_1 контролируют путём изменения задержки Δt между накачкой и зондированием. Каждая последовательность дифракционных картин повторяется N раз для создания полного набора данных, на основе которого можно определить структурную модель [8].

чаются от свойств в невозбуждённом состоянии. Через некоторое характерное время происходит релаксация возбуждения и оно возвращается в исходное состояние (обратимый процесс) или переходит в новое состояние (необратимый процесс). Полностью обратимые процессы можно инициировать повторно с очень высокой частотой повторений и исследовать стробоскопически, тогда как необратимые процессы можно изучать только один раз с данным кристаллическим образцом [4, 7].

Реакция в образце запускается при $t = 0$ (насос), а дифракционная картина (зонд) собирается по истечении чётко определённой временной задержки Δt_1 . Необходимо иметь количество картин, достаточное для получения хорошего отношения сигнал/фон, на основе которых можно определить конформационные изменения в образце для временной задержки Δt_1 после инициирования реакции. Затем задержку изменяют на Δt_2 , и процедуру повторяют. Структура, определённая при каждом Δt_i , представляет собой кадр фильма, демонстрирующий конформационные изменения по ходу реакции (рис. 1) [8].

Понятно, что в стробоскопических дифракционных экспериментах пульсации накачивающего образец излучения должны быть синхронизированы по времени с зондирующими рентгеновскими импульсами. Длительность каждого рентгеновского импульса должна быть меньше времени жизни индуцированного возбуждённого состояния. Но вместе с тем длительность измерения не должна превышать времени жизни возбуждённого состояния, поскольку тогда будет измеряться преимущественно структура основного, а не возбуждённого состояния. Поскольку при исследовании обратимых процессов измерения обычно проводятся на одном образце, последний должен быть достаточно прочным и радиационно стойким [4].

Временное разрешение Δt традиционных экспериментов накачки – зондирования определяется тремя факторами: длительностью импульса накачки Δt_L , который инициирует структурный процесс, длительностью зондирующего рентгеновского импульса Δt_Z и временным несоответствием (джиттером) этих двух импульсов Δt_J [9]:

$$\Delta \tau = (\Delta t_L^2 + \Delta t_Z^2 + \Delta t_J^2)^{1/2}. \quad (1)$$

Синхронизация последовательностей импульсов накачки (например, лазерных) и рентгеновских импульсов должна достигаться при джиттере, существенно меньшем, чем ширина рентгеновского импульса. Однако достичь значений Δt_J намного ниже 1 пс нетривиально. Хотя сверхбыстрые лазерные импульсы со значениями Δt_L во временном диапазоне десятков фс получить легко, для рентгеновских импульсов это не так. Например, длительность рентгеновского импульса Δt_Z , излучаемого источниками синхротронного излучения (СИ), определяется длительностью импульса электронного пучка, которая, в свою очередь, ограничена 50–100 пс из-за существенных требований к долгосрочной стабильности электронного пучка [9].

3. Способы накачки

Критическим моментом эксперимента является запуск динамического процесса, который должен исследоваться. Запуск реакции должен происходить быстро, однородно по всему объёму образца и без его разрушения. Сложность этой задачи состоит в том, что из-за вероятностного характера химических и физических явлений в принципе невозможно получить стопроцентное возбуждение всех молекул и атомов даже в одном кристалле, а возникающие практически при любых способах запуска реакции термические градиенты и механические напряжения могут приводить к разрушению образца, вплоть до его теплового взрыва. Для запуска реакции годится любой физический или химический параметр, от которого зависит структура [4, 10–12].

Используемые методы накачки зависят от запускаемой реакции: УФ или видимый свет активирует светочувствительные белки или так называемые клеточные соединения, образующие комплексы со светонечувствительными белками [13]; скачок температуры смещает конформационные равновесия [14–17]; рентгеновское облучение может давать электроны, запускающие окислительно-восстановительные процессы [18], или разрушение напряжённых промежуточных состояний [19]; импульсы электрического поля позволяют изучать механику белков [20]; диффузия субстратов инициирует ферментативный катализ [21, 22]. При диффузионном смешении реакция инициируется путём смешивания субстрата с кристаллами фермента [23]. Смесь подвергается воздействию рентгеновских лучей после определённой задержки. Варьируя время задержки, реакцию можно проследить в различных временных масштабах [24].

Безусловно, наиболее распространённым методом при исследовании светочувствительных белков является оптический триггер из-за его простой технической реализации, доступности большого количества образцов с циклическими реакциями, которые необходимо изучить, а также доступности сверхбыстрых (фс – пс) временных масштабов [25–27].

4. Источники излучения

Чтобы охватить широкий временной диапазон фундаментальных процессов, наблюдаемых в природе, необходимо использовать различные источники рентгеновского излучения, отличающиеся длительностью производимых ими зондирующих импульсов: рентгеновские трубки с прерывателями, лабораторные импульс-

ные установки, источники СИ, рентгеновские лазеры на свободных электронах (ЛСЭ) [28].

4.1. Непрерывные источники излучения

Рентгеновские дифракционные эксперименты с временным разрешением удобно проводить по последовательной стробоскопической схеме [3]. В зависимости от типа источника рентгеновского излучения, лазерной накачки и детектора рентгеновского излучения существуют две разные схемы проведения измерений с использованием метода накачки–зондирования, как показано на рис. 2.

В первом случае (рис. 2а) зондирующий пучок рентгеновского излучения состоит из последовательности коротких рентгеновских импульсов $X(t)$, частота которых определяет общий временной масштаб эксперимента. В течение отдельного цикла динамический процесс инициируется путём воздействия на образец коротким лазерным импульсом, последствия которого контролируются после настраиваемой временной задержки Δt . В случае молекулярного кристалла реакция образца на накачку может быть различного типа, например, временная популяция видов метастабильных состояний, изменение симметрии кристалла, обнаруживаемое по временной модификации интенсивности дифракции, формы или положения пика Брэгга. Импульсы лазера накачки $S(t)$ точно синхронизируются с последовательностью рентгеновских импульсов, регулируя желаемую временную задержку Δt . Сигнал, рассеянный образцом, возникает только во время рентгеновских импульсов $X(t)$, поэтому удобен обычный интегрирующий ПЗС-детектор или детектор Image Plate. Циклы накачки–зонда повторяются до тех пор, пока не будет достигнуто удовлетворительное соотношение сигнал/шум, чтобы обеспечить на детекторе суммированный рассеянный сигнал, являющийся признаком переходной структуры образца, усреднённый по $X(t)$. Эти эксперименты обычно основаны на внутренней временной структуре импульсных источников.

При втором подходе (рис. 2б) непрерывный рентгеновский пучок подаётся с помощью трубки с вращающимся анодом или обычной рентгеновской трубки. В ходе цикла накачки–зондирования постоянно меняется структура кристаллического образца, а также регистрируемый сигнал на детекторе рентгеновского излучения. Чтобы исследовать переходную структуру, рассеянный сигнал отбирается с помощью детектора с быстрым стробированием, такого как гибридный пиксельный детектор [29–34], стрик-камера или лавинный фотодиод. Эффективная регистрация сигнала детектором происходит только в течение короткого регулируемого окна $X(t)$. В этом случае лазерный импульс служит триггером для стробирования детектора и синхронизации с настраиваемой задержкой времени Δt .

Эти две схемы по-разному влияют на соотношение сигнал/шум рассеянного рентгеновского излучения (здесь шум рассматривается как оценённое стандартное отклонение измеряемого сигнала). В первом случае детектор рентгеновского излучения принимает сигнал непрерывно, но рассеяние на образце происходит только во время импульсов $X(t)$. Если используется ПЗС-детектор, статистика экспериментов страдает от шума считывания ПЗС и темнового тока. Напротив, гибридный пиксельный детектор со стробированием управляется стати-

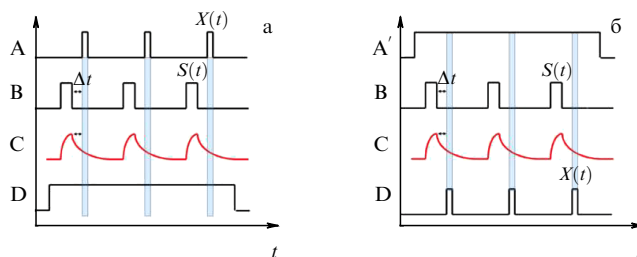


Рис. 2. Принцип измерения в методе накачки–зондирования с использованием (а) импульсного рентгеновского излучения, (б) квазинепрерывного рентгеновского пучка и детектора с быстрым стробированием (А — импульсный источник, А' — непрерывный источник, В — лазерная накачка, С — отклик образца, D — регистрируемый сигнал, Δt — время задержки) [3] (см. текст).

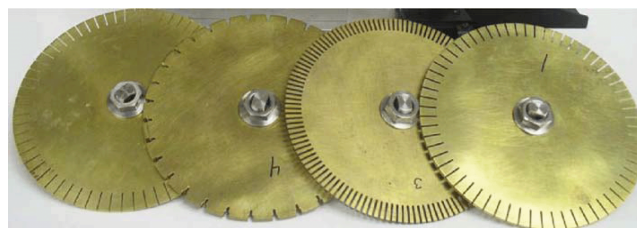


Рис. 3. Механические чопперы для использования в экспериментах с монокристаллами с временным разрешением [39].

стикой подсчёта фотонов и не страдает от темнового тока и шума считывания. Регистрация сигнала определяется настраиваемыми временными окнами измерения ($X(t)$ на рис. 2б), ширина которых ограничена только временем отклика детектора. Поэтому для лабораторных экспериментов с временным разрешением очень выгоден гибридный пиксельный детектор [3].

В первом случае (рис. 2а) для быстрых процессов с временем жизни в диапазоне от субнс до мс можно использовать отдельные импульсы СИ. Для изучения долгоживущих состояний с временем жизни в диапазоне от 10 мс до 1 мс, таких как триплетные состояния, представляющие химический интерес, лучше использовать рентгеновский пучок синхротрона в непрерывном режиме (т.е. не использовать его импульсные характеристики) [35] или рентгеновские трубки с вращающимся анодом [36–38]. В этом случае рентгеновские импульсы можно генерировать с помощью быстро вращающегося прерывающего колеса с узкими прорезями, расположенными через эквидистантные интервалы на его окружности (рис. 3). Задача таких чопперов (от английского to chop — рубить) — очень быстро перекрывать и открывать рентгеновский пучок, формируя пуги импульсов с нужной длительностью Δt_Z и временем между импульсами T .

Если V — скорость вращения чоппера в об мин⁻¹ и N — количество прорезей, то частота повторения импульсов в Гц (т.е. в секунду) будет определяться выражением

$$\nu_P = \frac{NV}{60}, \quad (2)$$

при этом время между импульсами (в секундах) равно

$$T = \frac{1}{\nu_P} = \frac{60}{NV} \quad (3)$$

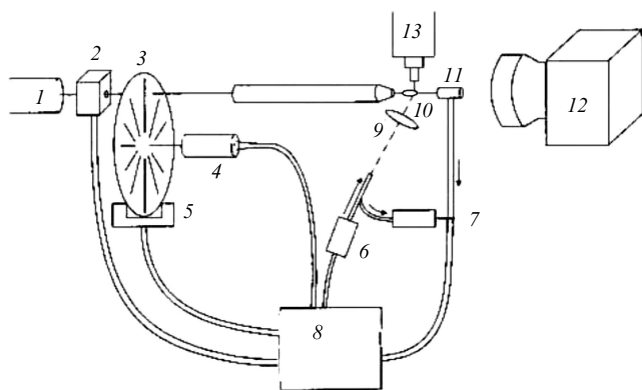


Рис. 4. Схема экспериментальной установки времяразрешающей дифрактометрии (1 — непрерывный источник излучения, 2 — затвор, 3 — чоппер, 4 — мотор, 5 — оптический датчик синхронизации, 6 — импульсный лазер Nd-YAG, 7 — детектор флуоресценции, 8 — блок синхронизации рентгеновских и лазерных импульсов, 9 — линза, 10 — образец, 11 — фотодиодная заглушка, 12 — двухкоординатный детектор, 13 — оптический микроскоп) [40].

и продолжительность рентгеновского импульса становится равной

$$\Delta t_z = \frac{w}{\pi D} \frac{V}{60}, \quad (4)$$

где w — ширина прорези и D — диаметр чоппера.

В качестве практического примера для колеса чоппера с 240 прорезями шириной 300 мкм, диаметром 135 мм и скоростью вращения 4000 об/мин⁻¹, частота рентгеновских импульсов (которые должны соответствовать частоте лазерных импульсов) составит 16000 Гц, а время открытия 10,6 мс [39].

Схема экспериментальной установки [40], в которой для формирования серии рентгеновских импульсов используется непрерывный источник излучения и чоппер, представлена на рис. 4.

Конструкция колеса чоппера с 32 радиальными прорезями шириной 0,8 мм даёт при 12000 об/мин⁻¹ частоту прерывания рентгеновского пучка 6400 Гц, что несколько выше частоты 5000 Гц, при которой Nd YAG-лазер обеспечивает максимальную общую мощность.

4.2. Синхротронное излучение

Очевидно, что невозможно использовать все импульсы первичного рентгеновского пучка СИ, поэтому на каждом канале источника используется специальный протокол для изоляции одиночного рентгеновского импульса. Частота циклов накачки — зондирования определяется временем обращения электронного сгустка (например, 2,82 мкс в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF)) и режимом заполнения накопителя, условно подразделяемым на одноканальный (режим одиночного сгустка) или многоканальный режим.

Поскольку лазерные и рентгеновские импульсы должны поступать на образец парами, для уменьшения частоты повторения рентгеновских импульсов в случае одноканального режима накопителя используется высокоскоростной механический чоппер (рис. 5). При многоканальном режиме процесс усложняется. Например, существующий лазер на канале ID09 ESRF работает на частоте 1 кГц; для сравнения, синхротрон производит им-

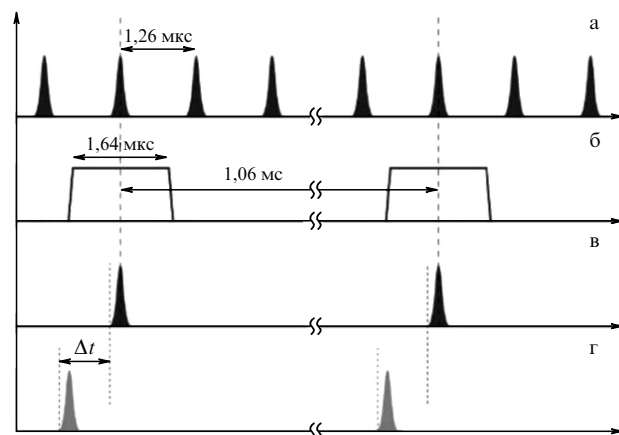


Рис. 5. Временная диаграмма системы синхронизации при использовании чоппера для синхронизации рентгеновских импульсов частотой 794 кГц и лазерных импульсов частотой 945 Гц в соотношении 1:1. Показаны настройки времени: импульсов СИ до чоппера (а), чоппера (б), рентгеновских (в) и лазерных импульсов (г) на образце [46].

пульсы частотой 5,7 МГц в 16-банчевом режиме. Пучок СИ сначала "измельчается" предварительным так называемым чоппером тепловой нагрузки [41] на импульсы длительностью 36 мкс и частотой 1 кГц. Эти макроимпульсы затем измельчаются высокоскоростным чоппером. Последний представляет собой плоский треугольник с осью вращения, перпендикулярной направлению распространения пучка. Он открывается на 265 нс, что достаточно для выделения одиночного импульса. Детали метода выделения одиночного импульса описаны в работах [42–45].

Рентгеновские импульсы, генерируемые синхротронами третьего поколения, имеют длительность порядка 50–150 пс и могут использоваться для исследования фотоиндуцированных структурных изменений во временных масштабах > 100 пс с помощью дифракции рентгеновских лучей, рассеяния или спектроскопии [47–49].

При использовании фемтосекундного лазерного импульса накачки и электронной системы слежения для уменьшения джиттера [50–54] временное разрешение метода будет определяться длительностью импульса зондирования. Однако временного разрешения ~ 100 пс недостаточно для изучения фундаментальных химических процессов в биологии, таких как перенос электронов (например, фотосинтез), изомеризация (например, сетчатки глаза или хромофора р-коричной кислоты в фотоактивном жёлтом белке (PYP)), а также образование и разрывы ковалентных связей (ферменты и гем-белки) [55].

Временное разрешение в фемтосекундном режиме на установках СИ может быть получено с использованием метода срезов (слайсинга) [56]. Схема срезов была предложена Жоленцем и Золоторевым [57], а её экспериментальная проверка была осуществлена авторами работы [58]. В методе лазерно-электронного среза ультракороткие (50–100 фс) лазерные импульсы коллинеарно перекрываются и синхронизируются с электронным сгустком синхротронного накопителя длительностью ~ 30 пс внутри ондулятора, настроенного на излучение с длиной волны лазера. Обмен энергией между световым импульсом и электронным сгустком позволяет энергетически

модулировать короткий временной срез электронного сгустка, который затем пространственно отделяется от основного сгустка, используя дисперсию электронно-оптической системы [59–63].

Рассмотрим возможности использования СИ в методе накачки – зондирования.

4.2.1. Рентгеновская микроскопия. Поиск новых путей к высокоплотным и сверхбыстрым энергонезависимым устройствам хранения данных привёл магнитные доменные стенки и вихри в фокус внимания исследователей. Вихри и доменные стенки могут перемещаться на высоких скоростях как при возбуждении полем, так и под воздействием тока, синусоидального или импульсного. Именно управление магнитными вихрями через спин рассматривается учёными в качестве основы электроники будущего — спинтроники. В спинтронике для хранения и обработки информации важно не перемещение электронов с места на место, не перетекание электрических зарядов — ключевую роль здесь играет спин и перемещение электронов с определённым спином, спиновый ток. Информация может передаваться не зарядом, а спином, причём совсем не обязательно с переносом заряженных частиц — сами они могут оставаться на месте, но их спины будут поворачиваться, передавая информацию "по цепочке".

Использование рентгеновской микроскопии в стробоскопическом режиме накачка – зонд (магнитной рентгеновской микроскопии) открывает возможность высокого пространственно-временного разрешения спиновых картин, что необходимо при изучении магнитодинамики.

Поскольку целью получения достаточно хорошего отношения сигнал/шум события накачка – зондирование могут повторяться многократно с фиксированными временными задержками, временное разрешение не зависит от скорости сбора данных детектором. Поэтому в режиме накачка – зондирование успешно используются как трансмиссионные рентгеновские микроскопы полного поля (РМ) [64–68], так и сканирующие трансмиссионные рентгеновские микроскопы (СРМ) [69–72].

Напомним, что РМ состоит из конденсора и объективной линзы. Последняя создаёт в плоскости детектирования увеличенное изображение образца, которое регистрируется с помощью двухкоординатного пиксельного детектора. В СРМ объективная линза фокусирует пучок рентгеновских лучей (РЛ) на образец в пятно малого размера, образец растрово сканируется, и интенсивность на выходе образца для каждой позиции сканирования регистрируется детектором. В большинстве СРМ используются детекторы без пространственного разрешения, которые интегрируют прошедшее через образец излучение [73, 74].

В магнитной рентгеновской микроскопии в качестве контрастного механизма для визуализации структур используется эффект рентгеновского магнитного кругового дихроизма, т.е. зависимость коэффициента поглощения кругового поляризованного излучения от направления намагниченности в ферромагнетике.

Схема стробоскопического РМ, описанного в работе [75], показана на рис. 6.

Для обеспечения равномерного освещения образца пятном диаметром 20 мкм используется секториальный решётчатый конденсор 4 [76], состоящий из 940 дифракционных решёток размером 25×25 мкм. Образец отобра-

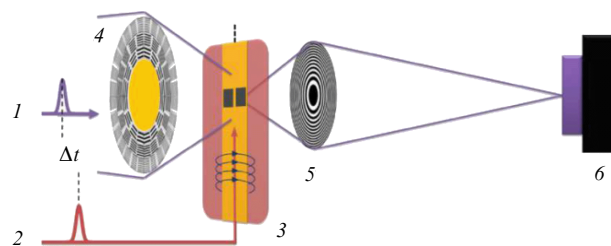


Рис. 6. Схема магнитного РМ: 1 — зондирующий импульс СИ, 2 — электрический импульс накачки, 3 — образец, 4 — секториальный решётчатый конденсор, 5 — объективная линза, 6 — двухкоординатный детектор, Δt — время задержки [75].

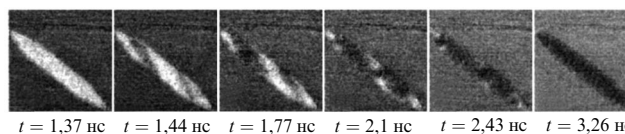


Рис. 7. Изображения процесса перемещения вихря в элементе пермаллоя размером $4 \times 0,4$ мкм (импульсу накачки соответствует $t = 1,27$ нс) [72].

ражается с 700-кратным увеличением на двумерный пиксельный детектор 6 с помощью зонной пластинки Френеля 5 диаметром 80 мкм, с шириной внешней зоны 50 нм, обеспечивающей пространственное разрешение прибора до 65 нм. Для возбуждения магнитной структуры короткие импульсы электрического тока 2 индуцируют в образце 3 импульсы магнитного поля длительностью 186 пс. Возбуждение синхронизировано с рентгеновскими импульсами СИ 1, которые зондируют намагниченность в разные моменты времени Δt после накачки.

В работе [72] представлены прямые изображения с разрешением по времени процесса перемещения вихря в элементе пермаллоя ($\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$) микрометрового размера с использованием магнитного СРМ (рис. 7). Элемент возбуждается микроволновым сигналом, наложенным на поле прямоугольного импульса электрического тока длительностью 2 нс. Область собственной резонансной частоты магнитного элемента идентифицируется изменением частоты микроволнового возбуждения. Энергия рентгеновского излучения была настроена на край поглощения $L_3\text{Ni}$ (852,7 эВ), где для пермаллоя эффект рентгеновского магнитного кругового дихроизма даёт наибольший магнитный контраст.

В работе [77] использовался рентгеновский микроскоп в режиме накачка – зондирование для наблюдения термического распада в монокристалле германия за счёт лазерно-индуцированной тепловой диффузии. По мнению авторов работы, её результаты откроют новые возможности для исследования материалов, связанных с лазерно-индуцированными динамическими явлениями в твёрдых телах в субнаносекундных масштабах времени, прямой визуализации эволюции лазерно-индуцированного приповерхностного нагрева и плавления, распространения деформационных волн в материалах.

4.2.2. Лауэ-дифракция. Структурные исследования определённых белков с временным разрешением направлены на детальное раскрытие работы биологической макромолекулы и её взаимодействий с другими молекулами в

органелле или организме [78]. Поскольку многие белки функционально активны в кристаллическом состоянии, можно проводить "кинетические" кристаллографические эксперименты, при этом в кристалле намеренно генерируются один или несколько интермедиатов, структуры которых могут быть определены [10, 79, 80]. Подход основан на использовании дифракции Лауэ [81] и в основном нацелен на светочувствительные белки, претерпевающие повторяющиеся фотоциклы, включающие короткоживущие промежуточные соединения во временном диапазоне 100 пс – 100 мкс [82, 83].

В традиционной синхротронной кристаллографии дифракционные картины получаются либо путём вращения кристалла во время воздействия монохроматического рентгеновского пучка, либо путём освещения неподвижного кристалла полихроматическими РЛ. Оба подхода гарантируют, что все части кристалла, независимо от какого-либо кристаллического беспорядка, вносят полный вклад в каждое пятно всей дифракционной картины.

Обработка монохроматических данных не требует анализа зависимости процесса рассеяния и отклика детектора от длины волны и позволяет избежать уширения максимумов отражения, свойственного методу Лауэ. Однако применение монохроматического излучения подразумевает очень неэффективное использование фотонов в синхротронном пучке и, следовательно, более длительные периоды рентгеновского зондирования, тем самым ограничивая достижимое временное разрешение.

Отказавшись от монохроматора и используя только зеркало для отсекаания высокоэнергетичных РЛ, возможно получить "розовый пучок" с относительным разбросом энергии фотонов $\Delta E/E \approx 5\%$, с потоком примерно в 100 раз большим, чем у монохроматического пучка. Аналогично, увеличение пропускной способности уменьшает количество снимков, что, в свою очередь, сокращает время эксперимента.

Другое преимущество заключается в том, что при использовании источников розового рентгеновского излучения большинство отражений являются полными: слегка разные длины волн будут полно отображать блочный кристалл. По той же причине можно ожидать получения большего количества отражений на дифракционном изображении.

Однако, поскольку возникающие отражения генерируются в определённом диапазоне длин волн, приведение к единому набору структурных факторов требует знания спектрального распределения падающего пучка и других эффектов, зависящих от длины волны, таких как поглощение, аномальное рассеяние и энергетическая зависимость детектора. На практике все эффекты, зависящие от длины волны, находят отражение в " λ -кривой", которая в большинстве программ, включая программу PRECOGNITION [78, 84], выводится из интенсивностей эквивалентных отражений, собранных несколько раз на разных длинах волн, и требуют относительного масштабирования кадров в наборе данных.

Элегантной модификацией дифракционных экспериментов является метод RATIO, в котором используется последовательность зондирование – накачка – зондирование и соотношение между интенсивностями рентгеновского излучения до и после накачки [85, 86] или между независимой эталонной интенсивностью и интенсивностью после накачки [87].

Метод RATIO даёт результаты, независимые от длины волны, не использует предположения об изотропном поглощении излучения и не требует относительного масштабирования различных кадров, поскольку парные кадры собираются при одной и той же температуре, в одинаковых условиях для образца. Таким образом, устраняется ряд неопределённостей, присущих стандартной обработке данных лауэ-дифракции. Чтобы в полной мере использовать этот метод, интенсивность каждого отражения при включении и выключении лазера должна собираться сразу друг за другом. Это устраняет колебания интенсивности рентгеновского пучка на больших расстояниях, эффекты медленного радиационного ухудшения качества образца и различия в поправках на поглощение.

Одним из наиболее сложных аспектов метода полихроматической лауэ-дифракции является анализ данных. Первый шаг обработки лауэ-дифрактограмм — индексирование. Алгоритмы автоматического индексирования, реализованные в широко используемом программном обеспечении, включая MOSFLM [88], XDS [89] и DirAx [90], изначально были разработаны для данных, собранных в режиме вращения образца с использованием монохроматического излучения. Обычно они работают плохо, когда образец освещается розовым пучком из-за их зависимости от конкретных условий эксперимента. Современными программами, обеспечивающими индексацию одиночных широкополосных дифракционных картин макромолекулярных кристаллов, являются PRECOGNITION [78, 84] и PinkIndexer [91].

Информация, необходимая для определения структуры белка, закодирована в относительной интенсивности наблюдаемых дифракционных пятен. Когда задача индексации решена, а частичные интенсивности масштабированы и объединены, интегрированные интенсивности можно преобразовать в амплитуды стандартными методами [92]. Как только амплитуды структурных факторов будут найдены для всех временных задержек, могут быть рассчитаны разностные карты Фурье и затем зависящие от времени разностные распределения электронной плотности. Из этих распределений может быть получена структурная и механистическая количественная информация [7, 9].

В последние годы программное обеспечение для обработки данных лауэ-дифракции стало достаточно зрелым, обеспечивая точность, автоматизацию и скорость [85, 93]. Например, были разработаны такие специальные программные обеспечения, как LAUEUTIL [94, 95] и PRECOGNITION [78, 84]. Обе программы предлагают разные подходы в решении этих вопросов [93]. Эти два инструментария, несмотря на то что они направлены на решение одних и тех же проблем, на самом деле фундаментально различаются с точки зрения реализуемого подхода. В то время как программа PRECOGNITION более универсальна, а её алгоритмы разработаны таким образом, чтобы отдавать предпочтение макромолекулярным системам, LAUEUTIL предназначена для обработки данных Лауэ, собранных для кристаллических молекул малого и среднего размера.

Существуют серии работ, посвящённых изучению методом накачки – зондирования как макромолекулярных [42, 44, 78, 84, 96, 97], так и низкомолекулярных систем [98 – 102].

Временное разрешение от ~ 100 пс до 5 нс было достигнуто в исследованиях миоглобина [103 – 107], ди-

мерного гемоглобина [83], фотоактивного жёлтого белка (РУР) [13, 82, 108], органической молекулы 1,4-дибром-2,5-бис(октилокси)бензола [38], комплекса CuI [109].

Приведённые примеры доказывают, что метод накладки – зондирования может с успехом использоваться в белковой кристаллографии.

Лауэ-дифракция также нашла применение для изучения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который относится к числу перспективных методов получения тугоплавких соединений. Реакция инициируется пороховым зарядом и развивается далее за счёт выделяющегося в ходе реакции тепла. Исходный образец представляет собой спрессованную таблетку смеси порошков исходных компонентов. При инициировании реакции с одной стороны образца фронт реакции перемещается по образцу со скоростью от нескольких миллиметров до нескольких десятков метров в секунду. Температура в зоне реакции может достигать 5000 °С, что позволяет синтезировать тугоплавкие соединения [110].

Современная технология пучков СИ позволяет исследовать изменение структуры вещества в процессе СВС с временным разрешением около 5 мс и получать принципиально новую, ранее недоступную информацию о кинетике химической реакции и о возникновении или отсутствии промежуточных фаз [111–113].

Первые экспериментальные данные по СВС были получены около 40 лет назад в Новосибирске [114, 115]. В дальнейшем были изучены различные интерметаллические соединения. Например, Ni и Al, а также материалы на их основе представляют интерес для получения высокотемпературных материалов, защитных покрытий, катализаторов и т.д. Система Ni–Al представляет собой интересный и непростой объект для подобных исследований вследствие большого количества фаз, как упорядоченных, так и разупорядоченных, которые могут образовываться в процессе синтеза конечного продукта. Таким образом, знание о последовательности превращений фаз имеет важное значение для практики, а также для исследователей, изучающих механизмы твердофазных реакций.

Результаты, полученные в работе [112], указывают на то, что соединение NiAl образуется в первые миллисекунды после начала реакции в волне горения. Упорядочение этой фазы может продолжаться за фронтом волны горения. Наблюдаемые после прохождения фронта горения изменения дифрактограмм объясняются процессами рекристаллизации, роста размеров зёрен и упорядочения в моноалюминиде никеля.

Полученные авторами работы [111] данные дают основание разделить процесс реакции на стадии. На первой стадии (0–20 мс) интенсивность пика Ni уменьшалась, тогда как интенсивность пика Al оставалась примерно такой же, пики интерметаллидов и других фаз не наблюдались. При этом жидкая фаза не образовывалась (интенсивность диффузного рассеяния была низкой). Вторая стадия имела место в течение следующих 20–45 мс. Она сопровождалась дальнейшим уменьшением пика Ni, уменьшением пика Al и появлением нового пика интерметаллида. Одновременно происходил процесс плавления (наблюдалось увеличение интенсивности диффузного рассеяния). Пик Al исчез в конце этой стадии (предположительно, Al расплавился и жидкий Al взаимодействовал с частицами Ni, давая NiAl). Следующая

стадия продолжалась 70–80 мс с начала реакции. Частицы Ni продолжали реагировать с расплавленным Al, пока они не были полностью израсходованы реакцией. В течение последней стадии (80 мс – 70 с) дебаевское кольцо интерметаллида разделилось на отдельные пятна. Интенсивность пятен увеличивалась, что предполагает процесс рекристаллизации.

4.2.3. Малоугловое и широкоугольное рассеяние. Хотя лауэ-дифракция является отличным инструментом для исследования структурной динамики макромолекул, у неё есть два основных недостатка. Во-первых, метод применим только к белкам, которые можно кристаллизовать. Во-вторых, структурная динамика, исследуемая лауэ-дифракцией, происходит в кристаллической фазе и может отличаться от динамики, имеющей место в водной среде, которая является физиологическим состоянием живых организмов. Например, большие конформационные изменения, такие как сворачивание/разворачивание белка, могут разрушить кристаллическую решётку. Поскольку большинство биологических функций живых организмов выполняется в растворе, желательно наблюдать структурные изменения белков именно в растворе. В связи с этим рассеяние растворами актуально для наблюдения за движением белков в их физиологических состояниях [116]. Поэтому была разработана время-разрешающая рентгенография растворов (рассеяние растворами) [117, 118] — метод, называемый в англоязычной научной литературе liquidography.

Преимущество рассеяния растворами перед рентгеновской кристаллографией белков с временным разрешением заключается в том, что с помощью этого метода можно исследовать необратимые реакции и крупномасштабные конформационные изменения, которые не могут происходить внутри кристалла [45, 119].

Однако визуализация динамики реакции в растворе не так проста, как для реакций в кристаллической фазе, поскольку молекулы в растворе расположены неравномерно и беспорядочно ориентированы. В результате из образов раствора получаются centrosymmetric картины рассеяния, а не пятна Брэгга (рис. 8), поэтому рассеяние растворами по своей сути имеет более низкое пространственное разрешение, чем белковая кристаллография.

Для расчёта интенсивности рассеяния рентгеновских лучей можно использовать программы, такие как CRY SOL и FoXS [120, 121]. Параметр $\Delta S(q, t)$, который представляет собой разность между интенсивностями рассеяния рентгеновских лучей при временной задержке (t) и эталонной временной задержке (t_{ref}), можно выразить следующим образом [122]:

$$\Delta S(q, t) = S(q, t) - S(q, t_{\text{ref}}). \quad (5)$$

Одномерные разностные кривые $\Delta S(q)$ умножаются на q для увеличения интенсивности при больших углах рассеяния ($q = (4\pi/\lambda) \sin(2\theta/2)$, где λ — длина волны РЛ, а 2θ — угол рассеяния). Кривые $q\Delta S(q)$ содержат информацию в q -пространстве о структурных изменениях в растворённом веществе и растворителе.

Однако в фазе раствора интересующая молекула растворённого вещества окружена большим количеством молекул растворителя, не принимающих непосредственного участия в реакции, и на картине рассеяния раствором доминирует вклад молекул растворителя.

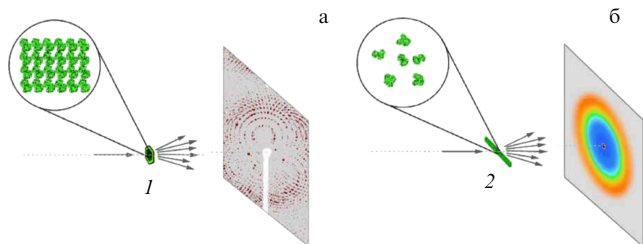


Рис. 8. Дифракция РЛ с временным разрешением на кристаллах белка (1 на рис. а) и рассеяние РЛ на белковых растворах (2 на рис. б) [45].

Чтобы свести к минимуму вклад растворителя, кривые разностного рассеяния получают с учётом разницы между кривыми рассеяния, измеренными до и после иницирования реакции. После того как серия кривых разностного рассеяния с разрешением по времени измерена с различными временными задержками, их можно кинетически проанализировать с использованием метода, основанного на разложении по сингулярным значениям (SVD) [97, 123], или анализа главных компонент (PCA) [124]. Кинетический анализ позволяет выявить динамику конформационных изменений белков [116, 122].

При малых значениях q все электроны белка рассеивают в фазе, что существенно увеличивает вклад белка в интенсивность рассеяния на фоне растворителя. Картина рассеяния белка более или менее безлика при $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. При более высоких значениях q структурированная картина проявляется в основном за счёт корреляций между белковыми субъединицами ($0,15 < q < 0,25 \text{ \AA}^{-1}$), спиралями или листами ($0,25 < q < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$), а также между атомами, образующими вторичные структуры ($q > 0,6 \text{ \AA}^{-1}$) [125–127].

Условно рентгенографию растворов можно разделить на две области: область малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) с диапазоном изменения q от 0 до $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ и область широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) ($0,25 < q < 1,0 \text{ \AA}^{-1}$) [128].

Область МУРР чувствительна к размеру и форме белка [129], а область ШУРР обеспечивает дополнительную структурную информацию с более высоким разрешением [130].

Известны исследования структурных изменений белков в растворе с помощью МУРР, обусловленных различными возмущениями, включая скачок температуры, вызванный лазером [15, 131, 132], скачком pH [133], фотовосстановлением [119], фотовысвобождением АТФ (аденозинтрифосфата) [134, 135], а также прямым фотовозбуждением [136–138].

Метод ШУРР, основанный на более ранних исследованиях динамики реакций малых фотохимических молекул [139–141], был использован для исследования процессов сверхбыстрой динамики белков [142], запускаемых светом, таких как фотодиссоциация СО от гем-групп миоглобина [143–145], гомодимерного гемоглобина [127], а также реакций, вызванных изомеризацией хромофора в составе фотоактивного жёлтого белка [146, 147], бактериородопсина [148] и протейродопсина [148, 149].

Отметим, что первые эксперименты с использованием МУРР в режиме накачки и рентгеновского зонда были начаты в 1973 г. в Сибирском центре СИ группой А.А. Вазиной [150]. Объектами исследования являлись изолированные волокна и интактные мышцы лягушки, рыб и насекомых.

Кроме того, в Сибирском центре СИ проводились эксперименты по изучению характера и механизма деградации конденсированной фазы, а также динамики роста новых, в том числе и кристаллических, образований [110, 151–154].

При детонации взрывчатых веществ с высоким содержанием углерода наряду с газообразными продуктами взрыва наблюдается значительная доля конденсированного остатка. Конденсированный остаток состоит из углерода в различных фазовых формах. Постоянное внимание к этой проблеме продиктовано, с одной стороны, необходимостью учёта этой особенности для описания детонационных и взрывных течений, а, с другой стороны, для технологически простого детонационного синтеза углеродных наночастиц, в том числе алмазных. Использование МУРР позволяет определить динамику ряда усреднённых характеристик конденсированной фазы. На основе интегральной интенсивности МУРР с учётом изменяющейся контрастности среды оценивается время образования суммарной доли конденсированного углерода, не различая формы и размеры образующихся частиц. Для зарядов на основе триаминотринитробензола (ТАТБ) диаметром 20 мм оно составляет около 2 мкс. Динамика среднего размера частиц определена на основе углового распределения МУРР для зарядов различных взрывчатых веществ [152].

Первые результаты, касающиеся образования наноразмерных алмазов, полученных при взрыве, были представлены в 1989 г. [155]. Предполагалось, что процесс синтеза определяется в основном зоной химической реакции исходя из постоянства распределения размеров частиц наноалмазов в очищенных продуктах (сохраняющегося после взрыва) для различных размеров взрывчатых веществ [155]. Однако в работах [156, 157] было показано, что конденсация происходит вне зоны химической реакции.

4.2.4. Абсорбционная спектроскопия. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия с использованием СИ является хорошо зарекомендовавшим себя методом, позволяющим получить информацию об электронных, структурных и магнитных свойствах вещества.

В зависимости от энергетического диапазона спектроскопия в области края поглощения РЛ разделена на две части:

- 1) низкоэнергетическую область, где существенным оказывается многократное рассеяние фотоэлектрона, называемую ближней или окологороговой тонкой структурой — XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure);
- 2) высокоэнергетическую область, называемую протяжённой, или дальней, тонкой структурой — EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), где главный вклад в поглощение даёт однократное рассеяние фотоэлектрона.

Спектры рентгеновского поглощения характеризуются краями поглощения (K, L, M,...), уникальными для типа поглощающих атомов, и тонкими структурами в низкоэнергетической части вблизи края поглощения (XANES) и в области высоких энергий, от десятков до сотен эВ выше края поглощения (EXAFS).

В режиме XANES в процесс рассеяния вовлекается существенно большее количество атомов окружения, чем в режиме EXAFS, причём в рассеянии участвуют атомы не только из первой координационной сферы, но и из сфер, находящихся на значительных расстояниях от по-

глощающего атома. Анализ спектров XANES позволяет получать информацию о локальной геометрии расположения атомов вокруг поглощающего атома, в том числе и о валентных углах, которые слабо влияют на спектр EXAFS [158].

Очевидно, что в сочетании с оптическими лазерами рентгеновская абсорбционная спектроскопия с временным разрешением является мощным инструментом для отслеживания динамики электронных систем [159, 160] и их структур [161]. Простота эксперимента делает этот метод привлекательным для различных областей исследований, включая материаловедение, биологию и химию [162].

Информация о валентном состоянии, предоставляемая XANES, используется для отслеживания динамики широкого диапазона процессов переноса заряда (например, катализ и перенос заряда металл – лиганд), а EXAFS может предоставить подробную информацию о структурных смещениях, происходящих в молекуле вследствие изменения длины связи в метастабильных состояниях [93]. Кроме того, EXAFS способна одновременно контролировать геометрическую структуру с высоким пространственным разрешением. Эти свойства делают новый инструмент пригодным для изучения различных явлений в достаточно сложных системах, даже в неупорядоченных средах. Таким образом, представляется возможным изучать, например, самые первые моменты биологической активности белков в физиологических средах [163].

Большинство работ по абсорбционной рентгеновской спектроскопии в режиме накачка – зондирование было выполнено в пикосекундном временном масштабе (например, [161, 163 – 171]). Сообщалось об экспериментах с использованием стрик-камеры в качестве детектора с разрешением в несколько пс [172], а также об использовании схемы слайсинга пучка СИ для достижения субпикосекундного временного разрешения [159, 173 – 175].

Был исследован широкий круг объектов и явлений, например, фотоиндуцированные изменения электронного распределения заряда, молекулярной структуры и спинового состояния полипиридилных комплексов Fe(II) [173, 176], локализация электронов в фотовозбужденном анатазе TiO₂ [175], природа и время жизни электронных ловушек при комнатной температуре в TiO₂ [177], электронные изменения, возникающие в результате фотоиндуцированного сверхбыстрого фазового перехода изолятор – металл в кристаллах VO₂ [174], динамика замещения лигандов Fe(CO)₅ в этаноле [164], светоиндуцированный перенос электронов и связанных с ним структурных и спиновых изменений, происходящих в двух фотовозбужденных гетеробиметаллических комплексах рутения – кобальта [178], характеристика электронно-возбужденных состояний комплексов Cu(I) [179], анизотропная упругая деформация элементарной ячейки плёнки BiFeO₃ [180], захват дырок в водной среде наночастицами ZnO [181], модификация электронного состояния и процесс распада WO₃ после фотопоглощения [182], светоиндуцированный перенос электронов и связанных с ним структурных и спиновых изменений, происходящих в двух фотовозбужденных гетеробиметаллических комплексах рутения – кобальта [178], наблюдение электронных состояний фотовозбужденного гематита [183]. Также было показано, что времяз разрешающая абсорбционная спектроскопия может успешно использоваться в режиме *operando* [184, 185].

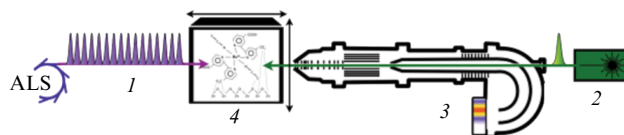


Рис 9. Схема установки РЭС на ALS: 1 — пакет импульсов СИ, 2 — лазер, 3 — анализатор, 4 — образец [174] (см. текст).

4.2.5. Фотоэлектронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РЭС) — один из наиболее мощных методов количественного анализа химического состава и электронной структуры поверхностей и интерфейсов неразрушающим способом. Этот метод нашёл широкое применение во многих областях исследований и промышленности благодаря его способности получать количественную информацию об атомном составе и электронной структуре твёрдых и жидких поверхностей. В частности, в области физики поверхности и межфазной химии он превратился в мощный спектроскопический инструмент, который не только выявляет присутствие небольших следов атомных частиц на поверхности на основе их характерных энергий связи электронов, но также даёт представление об их химическом окружении. Например, одновременная чувствительность РЭС с временным разрешением к динамике носителей заряда внутри полупроводниковой подложки и электронной конфигурации адсорбированных молекул даёт возможность исследовать динамику потока электронного заряда через гибридные интерфейсы молекула – полупроводник [186].

На рисунке 9 показана схема экспериментальной установки РЭС, использующей мягкую рентгеновскую часть спектра СИ усовершенствованного источника света (ALS) для мониторинга динамики фотоиндуцированных электронов на интерфейсе, образованном молекулами N3 (Ruthenium 535), нанесёнными на подложку ZnO. Установка обеспечивает рентгеновские импульсы длительностью 150 пс с энергией 635 эВ. Импульсы видимого света ($\lambda = 527$ нм) от лазера 2 с диодной накачкой направляются в вакуумную камеру через вакуумное смотровое окно в задней части полусферического анализатора 3 и вдоль центральной оси электростатической линзовой системы на образец 4. Коаксиальное расположение лазерного луча и системы линз электронного полусферического анализатора существенно упрощает процедуру юстировки экспериментальной установки [187].

Измерения методом фотоэмиссионной спектроскопии с временным разрешением для отслеживания изменения поверхностного потенциала после воздействия поверхностной фотоЭДС на атомарно-чистую поверхность Si(111) 7×7 [188], исследования релаксации эффекта поверхностной фотоЭДС на атомно-контролируемых поверхностях In/Si (111) [189], а также изучение электронно-дырочной рекомбинации на поверхности (0001) монокристалла ZnO [190] проводились на линии BL07LSU синхротронного центра SPring-8 [191].

4.2.6. Дифракция на монокристаллах. Рентгеновская дифракция является, вероятно, наиболее известным методом изучения структуры монокристаллов на атомном уровне. Такие параметры кривой дифракционного отражения (кривой качания), как её положение, инте-

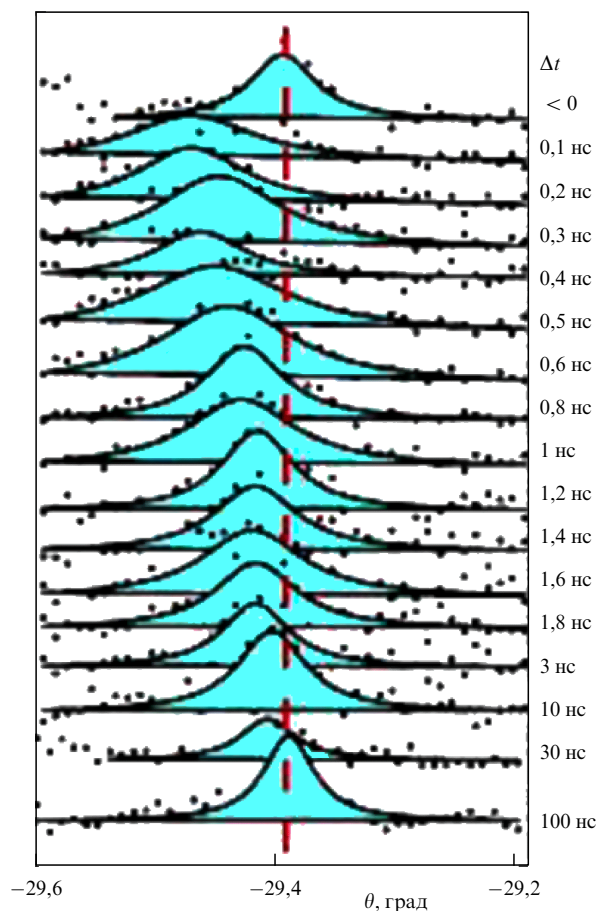


Рис. 10. Изменение положения, площади и формы кривой качания монокристалла Cr(011) в зависимости от временной задержки Δt . Положение максимума, измеренного при отсутствии импульса накачки, показано штриховой линией (θ — угол Брэгга) [193].

гральная интенсивность и ширина на половине высоты дают информацию о структурных несовершенствах монокристалла, например, деформации и степени мозаичности.

С использованием закона Брэгга авторы работы [192] преобразовали измеренный сдвиг пика дифракционного отражения кристалла Ge(111) в пространственный профиль деформации, генерируемой фотопоглощением импульса накачки.

В работе [193] модуляция волны зарядовой плотности (ВЗП) и деформация решётки монокристаллического хрома (рис. 10) изучались с помощью пикосекундной дифракции рентгеновских лучей в зависимости от времени, прошедшего после фемтосекундного лазерного возбуждения. Авторы работы приводят доказательства существования переходной сдвиговой деформации ВЗП, которая нарушает симметрию узлов решётки. Эта деформация характерна для скользящих ВЗП, как это наблюдается в других несоизмеримых системах ВЗП, что указывает на возможность лазерно-индуцированного скольжения ВЗП в трёхмерных системах. Этот результат, по мнению авторов, открывает перспективы для нетрадиционного лазерного транспорта коррелированных зарядов.

Однако малое количество дифракционных исследований монокристаллов, использующих рентгеновские импульсы СИ пикосекундной длительности, говорит о том,

что для изучения быстропротекающих процессов в монокристаллах следует использовать более короткие (субпикосекундные или даже фемтосекундные) импульсы зондирования. И здесь на помощь исследователю приходят лабораторные импульсные источники рентгеновского излучения.

4.3. Лабораторные импульсные источники

Лабораторные источники, также называемые настольными, различаются по длительности импульса, энергетическому диапазону, возможностям настройки энергии и т.д. Обычно используемые настольные источники включают в себя: 1) источники бетатронного излучения, длительность импульсов которых может достигать нескольких фс [194]; 2) источники генерации высоких гармоник (ГВГ), которые могут обеспечить аттосекундную длительность импульса, но ограничены энергетическим диапазоном от вакуумного ультрафиолета до мягкого рентгеновского излучения [195]; 3) настольные плазменные источники с лазерным приводом, которые могут генерировать жёсткое рентгеновское излучение с импульсом длительностью 100 фс [47].

4.3.1. Бетатронное излучение. При взаимодействии лазерного излучения с газовыми мишенями передний фронт мощного лазерного импульса ионизует газ, а его основная часть возбуждает в газе кильватерную волну. Эта волна распространяется в плазме со скоростью, близкой к групповой скорости лазерного импульса, и имеет большое продольное электрическое поле, которое используется для ускорения частиц. В то же время поперечные поля кильватерной волны приводят к осцилляциям ускоряемых электронов. Такие осцилляции называются бетатронными и обеспечивают генерацию бетатронного излучения, энергия которого для сильно релятивистских электронов находится в рентгеновском диапазоне, простирающемся примерно до 10 кэВ. Характеристики бетатронного излучения, такие как коллимированность (~ 10 мрад), малая длительность импульса, хорошая пространственная когерентность, оказались подходящими для исследования структуры широкого класса объектов [196, 197]. Ещё одним преимуществом излучения бетатрона является его временная синхронизация с исходным лазерным импульсом. Это позволяет точно синхронизировать рентгеновское излучение с оптическим импульсом [197].

С использованием бетатронного излучения и абсорбционной спектроскопии были проведены измерения с временным разрешением состояния ионизации тёплого плотного алюминия [197] и медной фольги [198].

4.3.2. Генерация высоких гармоник. Импульсы с гораздо более короткой длиной волны вплоть до нескольких нанометров (что соответствует энергии фотонов в сотни эВ) могут быть получены путём генерации высоких гармоник из атомов благородных газов. При ГВГ интенсивный лазерный импульс фокусируется в газе, где процесс ионизации в сильном поле преобразует (небольшую) часть падающего света в гораздо более короткие длины волн. Сильное электрическое поле лазера ионизирует электрон, оттягивает его от родительского иона, а затем отбрасывает обратно, генерируя когерентное излучение [199]. Аттосекундные световые импульсы (с текущим рекордом, установленным на уровне 53 ас [200])

начинают использоваться в спектроскопии с временным разрешением, для того чтобы обеспечить прямой доступ к электронной динамике в молекулах, а ультракороткие импульсы с ещё более высокими энергиями фотонов, вплоть до жёсткого рентгеновского излучения, открывают доступ к зависящей от времени структурной динамике [59]. Этим объясняется присуждение Нобелевской премии по физике за 2023 г. Ференцу Краусу (Ferenc Krausz), Анн Люийе (Anne L'Huillier) и Пьеру Агостини (Pierre Agostini) за создание ультракоротких вспышек излучения аттосекундной длительности и за открывшуюся тем самым возможность изучать сверхбыстрые электронные процессы внутри атомов и молекул.

В работе [201] ГВГ формировал широкополосные рентгеновские импульсы (от ~ 160 до 310 эВ длительностью менее 50 фс), которые использовались для исследования фотоиндуцированной реакции раскрытия кольца 1,3-циклогексадиена с помощью рентгеновской фемтосекундной спектроскопии вблизи К-края углерода (~ 284 эВ).

Сообщалось также о реализации абсорбционной спектроскопии с временным разрешением в низком фемтосекундном диапазоне с использованием ГВГ, охватывающего спектральную область от 280 до 530 эВ, для наблюдения за светоиндуцированными химическими реакциями в низших электронных состояниях изолированных молекул CF_4^+ и SF_6^+ в газовой фазе [202].

В работе [203] представлен аппарат для аттосекундной рентгеновской спектроскопии, охватывающей края поглощения большинства лёгких элементов от L-края кремния до К-края азота. Этот прибор сочетает в себе аттосекундный настольный источник ГВГ и импульсы инфракрасного диапазона, возбуждаемые импульсами мощностью $1,7\text{--}1,9$ мДж и длительностью менее 11 фс с длиной волны $1,76$ мкм. Удивительно низкий временной джиттер (20 ас) достигается за счёт активной стабилизации каналов накачки и зондирования. Временное разрешение лучше 400 ас было получено при измерениях на $L_{2,3}$ -краях поглощения аргона. В сочетании с высоким потоком фотонов этот прибор, по мнению авторов работы, открывает путь к аттосекундной спектроскопии органических молекул в газовой фазе или водных растворах, а также тонких плёнок современных материалов.

4.3.3. Плазменные источники. В лазерных плазменных источниках зондирующие импульсы генерируются путём фокусировки очень интенсивных фемтосекундных оптических лазерных импульсов на металлическую мишень, создавая жёсткие рентгеновские импульсы характеристического $K\alpha$ -излучения длительностью обычно ~ 100 фс [3, 204–209]. Интересным следствием использования плазменного источника в режиме накачка–зондирование является отсутствие временного джиттера, поскольку для возбуждения образца и генерации плазмы применяется один и тот же оптический лазер [6, 210] (рис. 11).

Настольные источники сверхбыстрого плазменного рентгеновского излучения нашли широкое применение в времяз разрешающих рентгеновских дифракционных и спектральных исследованиях фотоиндуцированной структурной динамики в монокристаллах. Сверхбыстрая деформация решётки металлических кристаллов толщиной от десятков до сотен нанометров после фемтосекундного лазерного возбуждения может быть изме-

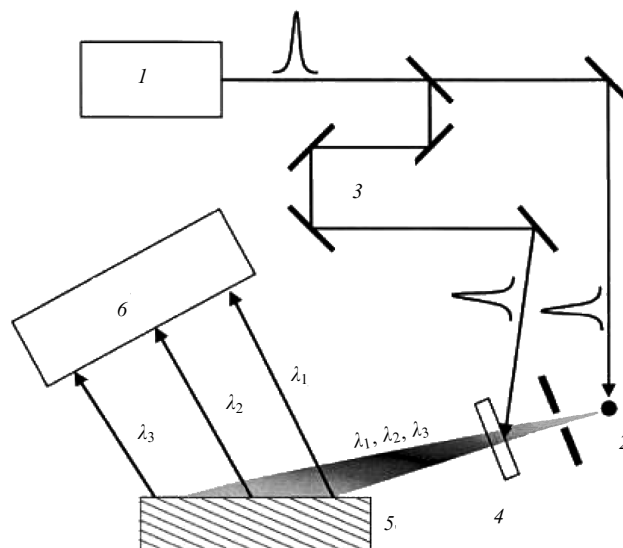


Рис. 11. Принципиальная схема дисперсионного рентгеновского спектрометра для исследований с временным разрешением (1 — лазер, 2 — металлическая мишень, служащая источником РЛ, 3 — блок временной задержки, 4 — образец, 5 — кристалл-анализатор, 6 — детектор) [210].

рена непосредственно с использованием субпикосекундного рентгеновского излучения и фемтосекундного электронного импульса. Например, в работе [211] использовались оптические импульсы длительностью 100 фс в качестве средства нагрева кристаллов $\text{Au}(111)$ толщиной 150 нм ниже точки плавления; для отслеживания последующей структурной эволюции с субпикосекундным временным разрешением применялись рентгеновские импульсы длительностью $0,6$ пс. Контролируя зависящую от энергии и времени модуляцию ширины и смещения кривой качания, получили информацию об электрон-фононном взаимодействии, взаимодействии фотонов с решёткой и разрешённой во времени кинетике кристаллического беспорядка.

В работе [212] сжатие кристаллической решётки наблюдалось в течение первых нескольких пс после лазерного облучения монокристалла алюминия, что было объяснено генерацией взрывной силы и распространением упругих волн. В работе [213] было установлено, как происходит сверхбыстрый нагрев в глубине скин-слоя и теплообмен от поверхностного (скин) слоя к объёму ферромагнитного кристалла $\text{Ni}(111)$ толщиной 150 нм.

В работе [214] сообщается об анализе поляризации и динамики решётки в системе металл/сегнетоэлектрик/металлический нанослой методом фемтосекундной рентгеновской дифракции. Оптическое возбуждение металлических слоёв SrRuO_3 создаёт гигантские напряжения (> 1 ГПа), сжимающие слои $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ до 2% , приводящие к сильному подавлению сегнетоэлектрической поляризации. Также было показано [215], что пространственно-периодическое фемтосекундное возбуждение сверхрешётки $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ приводит к когерентным движениям решётки с периодом $3,5$ пс, которые непосредственно контролировались с помощью фемтосекундных рентгеновских импульсов с частотой повторения 1 кГц.

Сообщалось также об использовании рентгеновской абсорбционной спектроскопии для изучения структур-

ной эволюции алюминиевой фольги толщиной 100 нм с временным разрешением 3 пс при сверхбыстром лазерном нагреве и абляции [216, 217]. Спектры рентгеновского поглощения указывают на сверхбыстрый переход от кристаллического твёрдого тела к неупорядоченной жидкости с последующим постепенным переходом делокализованной валентной электронной структуры (металл) к локализованным атомным орбиталям (неметалл–пар) по мере увеличения среднего расстояния между атомами.

Однако недостаточный поток рентгеновских фотонов по сравнению с источниками ультракороткого рентгеновского излучения, такими как рентгеновские ЛСЭ, во многом ограничивают применение лабораторных импульсных источников.

4.4. Лазеры на свободных электронах

ЛСЭ генерируют чрезвычайно яркие (на 9–10 порядков ярче синхротронов третьего поколения) и чрезвычайно короткие по длительности (фс) импульсы когерентного рентгеновского излучения. Обладая такими беспрецедентными свойствами, они позволяют проводить эксперименты в режиме накачки–зондирования с фемтосекундным временным разрешением.

ЛСЭ представляет собой поистине революционную технологию. Отдельные ультракороткие рентгеновские импульсы фемтосекундного временного диапазона настолько интенсивны, что атомы исследуемого объекта полностью ионизируются, и все эксперименты становятся разрушительными. Что спасает положение, так это то, что разрушение не происходит мгновенно. Между освещением рентгеновским импульсом крошечного биомолекулярного кристалла размером обычно 1–10 мкм и полной потерей его структуры и регистрацией дифракционной картины существует короткий временной интервал в диапазоне 100 фс. Дифракционная картина может быть получена в этом временном окне [218]. Один крошечный кристалл даёт одну дифракционную картину. Полный набор данных с достаточным разрешением можно собрать, последовательно вводя в пучок ЛСЭ большое количество маленьких, случайно ориентированных кристаллов. Благодаря хорошей пространственной когерентности пучок ЛСЭ может быть сфокусирован в фокальное пятно нанометрового размера. В этом случае кристаллы с длиной ребра порядка нескольких нанометров можно инжектировать в пучок и получать анализируемые дифракционные картины [45, 219–221]. Для обеспечения равномерного освещения размер кристалла должен совпадать или быть меньше его длины экстинкции, которая составляет порядка 5 мкм [27] для фотоактивного жёлтого белка [222]. Эта технология получила название "последовательная фемтосекундная рентгеновская кристаллография" [223].

Таким образом, кристаллографический эксперимент с временным разрешением может извлечь выгоду из ультракоротких импульсов ЛСЭ [5] при условии, что сама реакция может быть инициирована в аналогичном масштабе времени. В этих случаях потенциально может быть достигнуто предельное временное разрешение, обеспечиваемое рентгеновским импульсом [21].

Применение импульсов ЛСЭ совместно с доступными фемтосекундными оптическими импульсами открыло возможность исследования динамики длительностью в несколько фс. Техника получила название

"последовательная времяразрешающая рентгеновская кристаллография" и позволяет отслеживать обратимые или необратимые конформационные изменения, поскольку микрокристаллы разрушаются после всего лишь одного рентгеновского снимка [21]. Таким образом, светостимулированные реакции могут быть исследованы в беспрецедентных до сих пор фемтосекундных масштабах времени.

ЛСЭ способствовали быстрой разработке новых детекторов рентгеновского излучения, позволяющих идти в ногу с растущей скоростью передачи данных и повышать точность экспериментов. Новые поколения интегрирующих детекторов, которые измеряют общий заряд после установленного времени воздействия, обладают такой же высокой чувствительностью и частотой кадров. Сюда входят детекторы CSPAD [224], а также интегрирующие детекторы ePix [225, 226] и JUNGFRU [227]. Новый детектор, называемый адаптивным интегрирующим пиксельным детектором усиления (AGIPD) [228], был разработан для того, чтобы справиться с большими частотами импульсов. Максимально достижимая скорость считывания AGIPD составляет 3520 Гц [228], что увеличивает скорость сбора данных почти в 30 раз по сравнению с CSPAD.

Для того чтобы использовать весь потенциал ЛСЭ и расширить его применимость к исследованию конденсированных сред (в особенности биологических образцов), доставка образцов является одним из ключевых направлений исследований при использовании последовательной кристаллографии [229].

4.4.1. Методы доставки образцов. Поскольку образец в конечном итоге разрушается под действием интенсивных рентгеновских импульсов, необходим надёжный способ пополнения микрокристаллов в точке пересечения с импульсами накачки и зондирования. Это можно осуществить двумя основными способами: образец можно доставить в облучаемую область с помощью специального инжекторного устройства или образцы можно зафиксировать на твёрдой опоре (фиксированная мишень), которая затем растрово сканируется, позволяя каждый раз облучать новый образец (рис. 12).

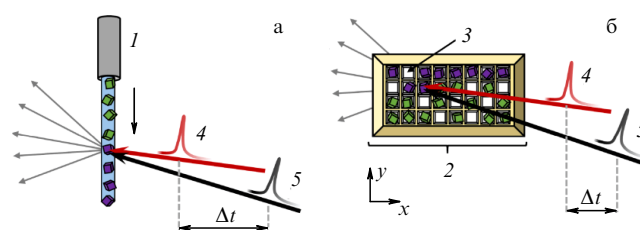


Рис. 12. Способы доставки образцов для последовательной кристаллографии. В микрофлюидном варианте эксперимента (а) кристаллы доставляются в рентгеновский пучок с помощью микрофлюидного сопла 1 диаметром от десятков до сотен микрометров. Поток случайно ориентированных микрокристаллов непрерывно течёт перпендикулярно импульсному рентгеновскому пучку. В версии с фиксированной мишенью (б) микрокристаллы случайных ориентаций монтируются на твёрдом опорном чипе 2, содержащем окна 3 соответствующего размера, чип быстро перемещается через пульсирующий рентгеновский луч в направлениях x и y . Каждый кристалл даёт одну дифракционную картину, соответствующую случайному срезу обратного пространства (4, 5 — световые и рентгеновские импульсы соответственно, Δt — время задержки) [230].

Инжектор газодинамического виртуального сопла (Gas Dynamic Virtual Nozzle — GDVN) [231] был одним из первых и до сих пор остаётся одним из наиболее широко используемых инжекторов для последовательной времяразрешающей рентгеновской кристаллографии. Кристаллы в маточном растворе доставляются в рентгеновский пучок с использованием микрофлюидного сопла диаметром от десятков до сотен микрометров. Основным недостатком GDVN-инжектора является высокая скорость расхода пробы. При типичной скорости потока $10\text{--}40\text{ мкл мин}^{-1}$ [232] для полного набора данных требуется до нескольких сотен миллиграммов кристаллизованного белка, что для многих мишеней, в частности для мембранных белков, неосуществимо.

Чтобы обойти эту проблему и сократить расход образцов, было разработано специальное устройство для введения вязкой среды, также известное как инжектор липидной кубической фазы (Lipidic Cubic Phase — LCP) [233]. LCP представляет собой жидкокристаллическую гелеобразную мезофазу, имитирующую окружающую среду нативной мембраны, поддерживающую кристаллизацию мембранных белков. Метод кристаллизации LCP оказался весьма успешным для различных мембранных белков. Кристаллы растворимых белков также можно выращивать в LCP или смешивать с LCP после выращивания для более эффективной доставки образца [234].

Был разработан другой тип триггера реакции — смешивание с лигандом или субстратом для последовательной рентгеновской кристаллографии (Mix-and-Inject Serial Crystallography — MISC) [21, 235, 236]. MISC — это метод, предназначенный для изучения реакций, катализируемых ферментами, в котором микрокристаллы белка смешиваются с субстратом, а затем зондируются импульсом рентгеновского излучения. Таким образом, MISC как удобный способ инициирования реакции открывает новую область исследования биологических реакций, запускаемых субстратом или лигандом. Скорость диффузии субстрата в микрокристаллы ограничивает временное разрешение MISC [237].

Смешивающий инжектор, доказавший свою эффективность, разработанный Вангом и др., представлял собой вариант GDVN, в котором центральная линия отбора проб была заменена коаксиальными линиями подачи кристаллического раствора и раствора реагента [238]. В этом устройстве два раствора предварительно смешивались посредством диффузии и фокусировки в свободную струю жидкости.

На практике образцы с высокой концентрацией имеют тенденцию к агрегации и могут закупоривать капилляры и сопла, используемые для их доставки. Поэтому большинство экспериментов обычно проводится при концентрации ниже оптимальной, что ещё больше снижает эффективность метода. Корень этой неэффективности заключается в доставке образца под воздействием импульса накачки непрерывным потоком. Поэтому разумно искать метод импульсной инъекции, который может доставлять кристаллы синхронно с приходом импульса накачки (drop-on-demand — "образец по требованию"). В прошлом было предпринято несколько попыток достичь этого с использованием пьезоэлектрического [239] или акустического [240] впрыскивания капель, впрыскивания в сегментированном потоке [241] и на ленте [242]. Неспособность поддержания стабильной и непрерывной синхронизации с импульсами накачки и

образование крупных капель или нестабильных струй — это лишь несколько нерешённых проблем, ограничивающих подобные методы инъекции. Новый подход "поймать и отпустить", предложенный авторами работы [243], создаёт локально концентрированные сгустки кристаллов, тем самым значительно снижая требуемую начальную концентрацию кристаллов и количество, которое необходимо подготовить.

В качестве альтернативы можно провести однократные эксперименты с образцом, закреплённым на тонкой твёрдой мембране (чипе) [244–246]. Здесь вместо непрерывно поступающих образцов каждый импульс накачки и последующий импульс ЛСЭ облучают новый образец путём растрового сканирования твёрдой мембраны. Исключение повторного воздействия на одно и то же место, исследованное ранее, помогает гарантировать сбор данных от свежего образца. В сочетании с быстрой и точной системой сканирования кремниевые чипы, подобные описанным в работе [247], обеспечивают высокую плотность кристаллических лунок на чипе, позволяют осуществлять последовательный просмотр до 100000 кристаллических лунок в час [248, 249]. Такие чипы позволяют осуществлять оптическое возбуждение, а также перемешивание на чипе для инициирования реакции, что делает большое количество белковых систем пригодными для исследований с временным разрешением [234].

4.4.2. Синхронизация импульсов накачки и зондирования.

Рентгеновские импульсы, генерируемые рентгеновскими ЛСЭ, имеют отличные характеристики по сравнению с таковыми у синхротронов третьего поколения. Однако более короткие импульсы ЛСЭ (что выгодно с точки зрения временного разрешения) имеют большие флуктуации по интенсивности, времени прибытия и энергии из-за стохастического характера излучения [250]. По этой причине для улучшения временного разрешения джиттер между рентгеновским импульсом и оптическим лазерным импульсом необходимо скорректировать [251, 252].

Для решения этой проблемы были разработаны рентгеновские/оптические кросс-корреляторы [142, 253–259], которые измеряют относительный джиттер времени прибытия импульсов ЛСЭ и лазерных импульсов, чтобы обеспечить возможность коррекции этого джиттера посредством последующего анализа данных [142, 260–262]. Такие схемы кросс-корреляции могут значительно улучшить временное разрешение, однако метод применим только к определённым типам экспериментов.

Чтобы разработать общеприменимое решение, была использована альтернативная стратегия. Была реализована система оптической синхронизации, основанная на стабилизированных оптических линиях связи [263], что позволило разработать монитор времени прибытия электронного сгустка для взаимной корреляции с синхронизированным оптическим эталоном [264]. Впоследствии система синхронизации лазера накачки с чисто электронной радиочастотной системой была модернизирована до полностью оптической синхронизации, включающей несколько схем временной стабилизации [265]. Эти модификации значительно улучшили стабильность и временное разрешение экспериментов накачки–зондирования, что в конечном итоге может устранить необходимость в дополнительных рентгеновских/оптических измерениях времени прихода [266].

В качестве другого подхода можно рассмотреть схему рентгеновского зонда с рентгеновской накачкой, использующую два импульса ЛСЭ [267–269]. Эта схема позволяет исследовать сверхбыструю динамику, связанную с возбуждением остовных электронов и последующей многократной ионизацией, инициируемой интенсивным рентгеновским излучением. Более того, использование двойных импульсов ЛСЭ позволяет исследовать спонтанные атомные флуктуации в конденсированном веществе и плазме с хорошим временным разрешением [270].

Рассмотрим два подхода к генерации двойных импульсов ЛСЭ. Один из них основан на ускорителе, тогда как другой — на рентгеновской оптике. В первом подходе используется простой и мощный метод, в котором между двумя ондуляторами установлена магнитная шикана [271–275]. Здесь импульс ЛСЭ генерируется сгустком электронов в первом ондуляторе, а затем создаётся ещё один импульс тем же сгустком электронов во втором ондуляторе. Временное разделение между двумя импульсами ЛСЭ контролируется путём изменения угла отклонения (т.е. длины пути) электронного луча в шикане [270].

К сожалению, этот метод основан на специальных режимах работы ЛСЭ и не является широко доступным для пользователей. Более того, из-за небольшого угла отклонения он имеет ограниченный диапазон доступных задержек (обычно от нуля до нескольких сотен фс) [269].

Во втором подходе к генерации двойных импульсов ЛСЭ используются зеркала и монокристаллы в квазиневинвазивных условиях. В его основе лежит разделение светоделителем входящего импульса ЛСЭ на две части. Разделённые импульсы проходят по двум разным траекториям (верхняя и нижняя ветви) (рис. 13). Изменяя длину пути верхней ветви, разницу во времени прихода (Δt) между двумя импульсами можно изменять от 0 до 800 пс с точностью в несколько фс [276].

Для экспериментального осуществления этого метода, получившего название метода расщепления и задержки, в качестве оптических элементов используются зеркала [278–281], многослойные структуры [282] и брэгговские кристаллы (например, [277, 283–286]), перекрывающие области мягкого и жёсткого рентгеновского излучения.

Существует несколько альтернативных способов расщепления: расщепление длины волны, расщепление волнового фронта и расщепление амплитуды.

Ширина спектральной полосы исходного пучка РЛ больше спектральной ширины отражения монокристалла. Часть пучка с энергиями фотонов, попадающими в эту полосу, отражается, а остальная часть пучка проходит через светоделиитель и передаётся в другую ветвь. Такой метод расщепления длины волны использовался в работах [270, 276, 287–289].

Расщепление длины волны удобно использовать при больших углах Брэгга. Например, в работах [285, 290] описываются устройства расщепления и задержки, использующие угол дифракции 90° (рис. 14). Преимущество такой оптической геометрии в том, что временная задержка создаётся перемещением кристаллов С2, С3, С6, С7 как единого целого в направлении, перпендикулярном первичному пучку.

При расщеплении волнового фронта используется кристалл с полированными краями: часть первичного

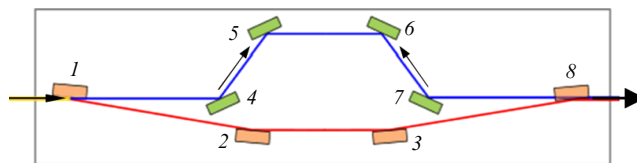


Рис. 13. Схема типичного устройства расщепления и задержки: 1 — расщепитель, 2, 3 — кристаллы (зеркала) нижней ветви, 4, 5, 6, 7 — кристаллы верхней ветви, 8 — смеситель. Стрелки вдоль пути луча верхней ветви показывают, как можно регулировать длину этого пути перемещением кристаллов 5 и 6 [277].

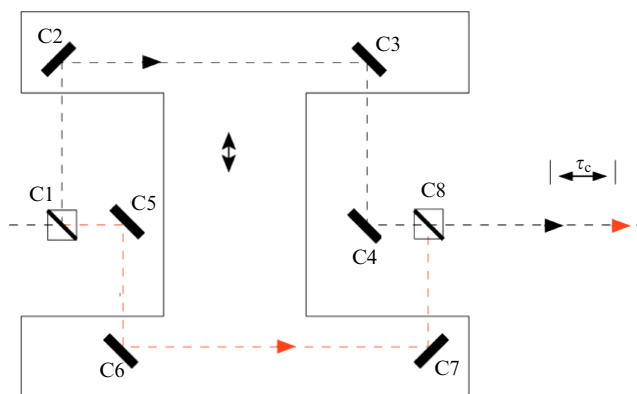


Рис. 14. Схема линии расщепления и задержки с восемью оптическими компонентами. C1 — светоделиитель, C2, C3, C4 — отражатели верхней ветви, C5, C6, C7 — отражатели нижней ветви, C8 — смеситель, τ_c — временная задержка [285] (см. текст).

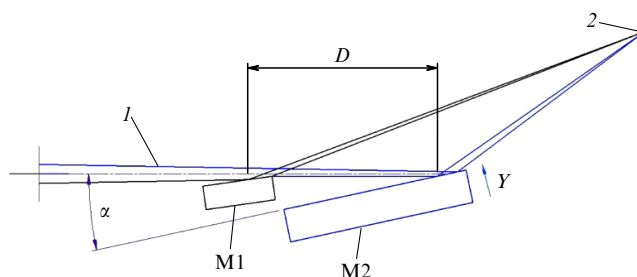


Рис. 15. Оптическая схема устройства расщепления и задержки для сфокусированных РЛ, состоящего из двух зеркал: M1 — зеркало, расщепляющее первичный импульс на два и формирующее первый импульс; M2 — зеркало, формирующее второй импульс, 2 — фокус; расстояние D , угол наклона α и перемещение Y зеркала M2 определяют величину временной задержки [278].

пучка проходит над краем светоделиителя в одну ветвь, а другая часть луча удовлетворяет условию Брэгга (или условию полного внешнего отражения РЛ) и перенаправляется в другую ветвь [277, 279–281, 291–293].

На рисунке 15 приведена оптическая схема устройства, иллюстрирующая использование расщепления волнового фронта для формирования пары импульсов ЛСЭ. Часть первичного пучка ниже самой высокой точки светоделиителя (зеркало M1) отражается, а часть пучка, проходящая светоделиитель, освещает зеркало M2. Эта простая конструкция охватывает диапазон энергий 250–1800 эВ и обеспечивает задержку между двумя разделёнными импульсами, варьируемую от 0 до 400 фс с разрешением менее 100 ас [278, 294, 295].

Обычная линия разделения волнового фронта, несмотря на то что она обеспечивает двойные импульсы с

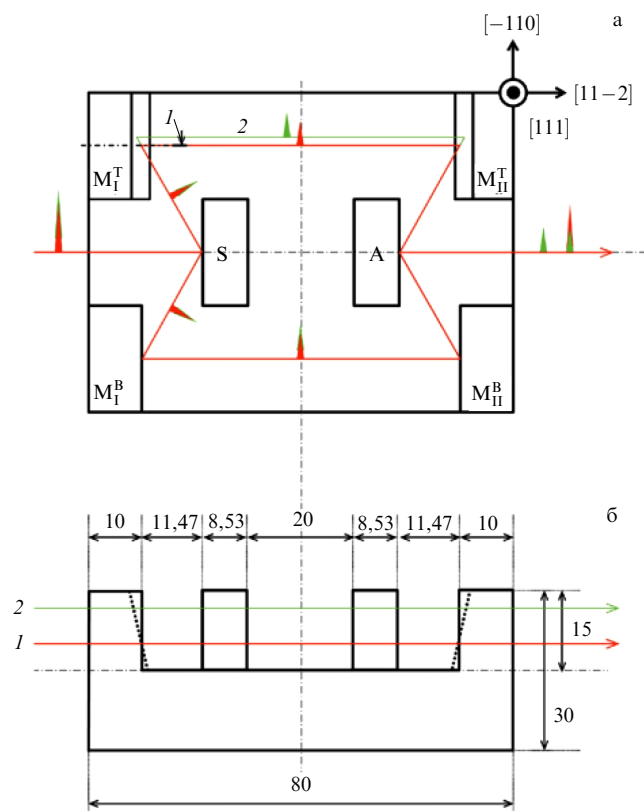


Рис. 16. Схема моноблочного устройства расщепления и задержки: (а) вид сверху, (б) вид спереди. S — расщепитель, А — смеситель, M_I^T , M_{II}^T , M_I^B , M_{II}^B — отражатели. Положения пучка 1 и 2 соответствуют отсутствию или наличию временной задержки. Энергия импульса ЛСЭ была настроена на 7,46 кэВ ($\lambda = 1,662 \text{ \AA}$) или 14,92 кэВ ($\lambda = 0,831 \text{ \AA}$) (все размеры в миллиметрах) [298] (см. текст).

хорошей эффективностью, страдает нестабильностью светоделителей на основе кристаллооптики и не сохраняет достаточную взаимную когерентность между двумя импульсами [289]. Подход с разделением амплитуды может использоваться в качестве светоделителя дифракционную решётку, которая генерирует набор импульсов жёсткого рентгеновского излучения с высокой взаимной когерентностью [296, 297].

Подход с разделением амплитуды также был использован авторами работы [298]. Ими был предложен прототип устройства расщепления и задержки на основе интерферометра Граефа–Бонзе [299]. Как показано на рис. 16, секции M_I^T и M_{II}^T вырезаны под углом $12,5^\circ$. Такой наклон создаёт время задержки за счёт изменения положения пучка, отражённого этими секциями. Так как устройство вырезано из моноблока кремния, временная задержка создаётся его перемещением перпендикулярно направлению распространения первичного пучка. На рисунке 16 представлены два примера: отсутствие времени задержки (1) и конечное время задержки (2). Устройство может обеспечить время задержки от 20 до 40 пс с разрешением лучше 26 фс.

В работах [270, 276, 282, 289, 292, 300] кристаллы 2, 3 нижней ветви (см. рис. 13) были заменены моноблочными двухплечевыми отражателями (рис. 17), поскольку за счёт того, что направления распространения падающего и отражённого пучков совпадают (угол дифракции равен нулю), удастся значительно упростить конструкцию устройства и его юстировку.

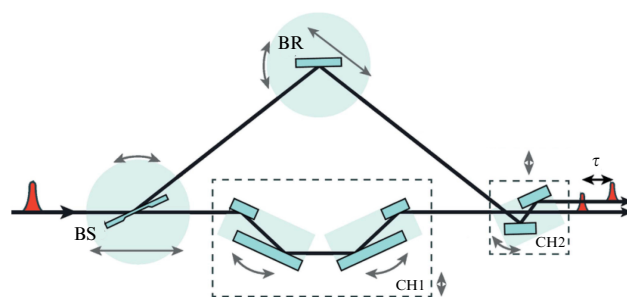


Рис. 17. Концепция устройства разделения и задержки. Стрелки рядом с оптическими компонентами обозначают их основные движения. BS — светоделитель, BR — отражатель верхней ветви, CH1 — кристаллическая система нижней ветви с моноблочными двухплечевыми отражателями. Модуль CH2 меняет направления выходных пучков, τ — задержка [300].

4.4.3. Применение. Белковая кристаллография. Одним из наиболее многообещающих аспектов последовательной времяразрешающей рентгеновской кристаллографии является возможность исследовать структурную динамику белков и других макромолекул в кристаллической форме без требования, чтобы реакция была циклической. Это потенциально преобразует всю область исследования и возникает потому, что данные дифракции собираются от каждого микрокристалла только один раз [219].

Первый эксперимент времяразрешающей последовательной белковой кристаллографии был описан в работе [301] с временными задержками 5 и 10 фс. Однако карты разностной электронной плотности, необходимые для определения светоактивируемой структуры, не были получены. В 2014 г. первая карта разности электронной плотности по данным последовательной времяразрешающей рентгеновской кристаллографии была создана в результате исследования фотоактивного РУР [302]. С тех пор было проведено несколько новаторских исследований различных белков, таких как миоглобин [303], бактериородопсин [304], фотосистема II [305–307], фитохром [308], дигидрофолатредуктаза [309], которые показали, что можно следить за циклическими изменениями и нециклическими реакциями на установках ЛСЭ [24, 93, 310].

Следует отметить исследования, проведённые с использованием самой современной европейской установки ЛСЭ, которая, в отличие от других XFEL (X-ray Free Electron Laser), может генерировать импульсы в МГц-диапазоне частот [311–313], что может быть успешно использовано в последовательной фемтосекундной кристаллографии для отслеживания разных стадий реакции в одном эксперименте.

В последовательной времяразрешающей рентгеновской кристаллографии каждый снимок дифракции представляет собой тонкий срез обратного пространства, в результате чего каждое измеренное отражение представляет собой лишь малую часть коэффициента рассеяния. Кроме того, интенсивность между отдельными рентгеновскими снимками может различаться более чем на 200 %. В свете этого определение точных структурных факторов требует высокой кратности брэгговских интенсивностей с рекомендуемым минимумом 50, что резко контрастирует с традиционной синхротронной кристаллографией [314, 315]. По мнению авторов работы [310], программа Cheetah [316], разработанная специально для анализа данных последовательной времяразрешающей

рентгеновской кристаллографии, может быть использована для коррекции фона и поиска совпадений. Затем дифрактограммы могут быть проиндексированы и объединены с использованием пакета программного обеспечения CrystFEL [317] и уточнены с помощью пакета программного обеспечения Phenix [318].

Рентгенография растворов. В последнее время произошёл не менее важный прогресс в области рассеяния рентгеновских лучей с временным разрешением [16, 310, 319].

Многие важные элементарные химические реакции происходят в сверхбыстрых временных масштабах от десятков фс до пс, например образование и разрыв химических связей, изомеризация и перенос заряда. Появление ЛСЭ дало возможность исследовать структурную динамику таких быстрых реакций в реальном времени с помощью последовательной времязрешающей рентгенографии растворов. Например, в работе [320] исследовался процесс образования связей тримерного комплекса золота $[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ в реальном времени. Кроме того, были проанализированы картины анизотропного рассеяния, измеренные от временно ориентированных молекул тримерного комплекса золота с помощью линейно поляризованного фотовозбуждения [321].

Было показано, что последовательная времязрешающая рентгенография растворов позволяет проводить субпикосекундное и субангстремное определение внутримолекулярной структурной динамики растворённого вещества [251, 322], детальные исследования перегруппировки растворителя и динамики вокруг фотовозбуждённых реагентов [323, 324], а также влияние растворителя на структуру и динамику реакций диссоциации [325].

Было проведено несколько исследований низкомолекулярных систем в фазе раствора с целью выявления интересных сверхбыстрых явлений, например, сверхбыстрой динамики сольватации комплекса железа [326] и неравновесной динамики внутримолекулярного переноса электрона в биметаллическом комплексе RuCo [327]. Эти результаты демонстрируют уникальные возможности фиксировать сверхбыструю структурную динамику химических реакций в растворе с субпикосекундным временным разрешением, а также объяснить структурную динамику растворённого вещества, растворителя и сольватной клетки [116].

Рентгеновская спектроскопия. В установках ЛСЭ ультракороткие импульсы рентгеновского излучения открыли путь для спектроскопических экспериментов в фемтосекундном масштабе времени. Это позволило исследовать локальные электронные и структурные модификации, происходящие в соединениях переходных металлов сразу после фотовозбуждения [328]. Например, Сантомауро и его коллеги выполнили эксперимент по исследованию динамики захвата фотогенерированных электронов в TiO_2 [175]. Сверхбыстрое локальное структурное изменение атомного масштаба исследовалось в триоксиде вольфрама (WO_3) [329, 330] и ванадате висмута (BiVO_4) [330].

С помощью фемтосекундного широкоугольного рассеяния РЛ с временным разрешением изучалась фотодиссоциация диiodметана (CH_2I_2) в растворе в работе [331], фотовозбуждённого состояния гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — в работе [183]. Также были проведены исследования биметаллического комплекса $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{CNRu}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^-$ [332] и водных растворов комплекса $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ [333].

Дифракция на поликристаллах и наночастицах. С появлением ЛСЭ сверхбыстрое лазерное возбуждение, приводящее к неравновесным состояниям, открыло возможность исследования тепловых процессов. Динамика лазерных неравновесных тепловых процессов, приводящих к расширению/сжатию кристаллической структуры, была исследована с помощью последовательной времязрешающей рентгеновской дифракции [334–336].

Авторы работы [337] наблюдали эффект сжатия тонких плёнок поликристаллического палладия, создаваемый поверхностным скин-слоем, нагретым оптическим импульсом, распространяющимся по плёнке в течение первых десятков пс. После этого расширение решётки становилось доминирующим, за которым следовало квазистационарное состояние в наносекундном масштабе времени.

Поликристаллические тонкие плёнки склонны иметь неоднородности, связанные с границами зёрен, дислокациями, дефектами упаковки и точечными дефектами. Считается, что плавление инициируется преимущественно на структурных дефектах, которые содержат атомы с более низким координационным числом, следовательно, с большим количеством оборванных связей, чем при плавлении объёмных образцов, что приводит к пространственным неоднородностям скорости электрон-фононного взаимодействия. По наблюдению авторов работы [336] сверхбыстрое плавление поликристаллических плёнок Au возникает, когда импульс оптического лазера поглощается на глубине скин-слоя образца (12 нм при длине волны 400 нм), создавая популяцию горячих электронов. Во время этого процесса горячие электроны передают свою энергию кристаллической решётке преимущественно через границы блоков, что приводит к неоднородному плавлению.

Наночастицы обладают интересными свойствами благодаря своему размеру и морфологии; например, они могут демонстрировать аномально низкую теплопроводность из-за того, что длина свободного пробега фононов приближается к размеру частицы. Это играет важную роль, например, при разработке новых термоэлектрических устройств. Существует фундаментальный интерес к изучению фотоиндуцированной динамики в наночастицах и наноструктурах, поскольку это позволяет понять их механические и термические свойства вне равновесия и во время фазовых переходов. Особенно интересные сценарии возникают, когда наночастицы претерпевают фазовые переходы, такие как плавление, индуцированное оптическим лазером. Теоретические данные свидетельствуют о том, что наночастицы могут подвергаться обратимому неоднородному плавлению с образованием структуры ядро–оболочка. Формирование жидкой внешней оболочки наблюдалось в статических экспериментах, но до появления работы [338] не было подтверждено в пикосекундном масштабе времени. Предполагалось также, что при температурах ниже температуры плавления процесс образования жидкой оболочки обратим. На примере наночастиц Au , облучённых короткими импульсами ЛСЭ, в работе [338] было показано, что плавлению подвергается только их внешняя область и что частичное плавление происходит неоднородно с полным восстановлением морфологии при каждой повторной накачке.

На рисунке 18 представлены когерентные дифрактограммы от одиночных наночастиц Au , демонстрирую-

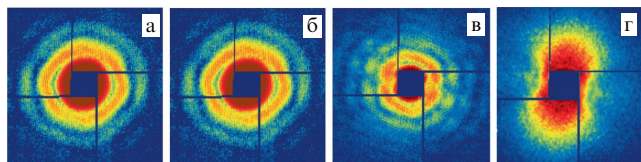


Рис. 18. Дифракционные картины с временными задержками Δt , полученные после облучения одиночными ИК-лазерными импульсами наночастиц Au размером 100 нм с временным разрешением 10 пс с использованием фемтосекундных импульсов ЛСЭ. (а) Исходное состояние, (б) $\Delta t = 40$ пс, (в) $\Delta t = 80$ пс, (г) $\Delta t = 140$ пс [339].

щие анизотропное искажение дифракционной картины по мере плавления наночастиц.

Фотоэлектронная спектроскопия. Процессы переноса заряда и миграции заряда, в частности перенос электрона, приводят к многочисленным важным преобразованиям в физике, химии и биологии. Исследования переноса заряда часто требуют определения локализации заряда в данный момент времени. Когда молекула в своём основном электронном состоянии фотовозбуждается за счёт переноса электрона на незанятую орбиталь, может иметь место сложная динамика реакции, часто включающая взаимодействие между электронными и ядерными степенями свободы и образование промежуточных продуктов. Поскольку типичные временные рамки для молекулярных колебаний составляют порядка 10–100 фс, прямое наблюдение движения атомов во время фотохимической реакции стало возможным только с развитием фемтосекундных лазерных технологий [340].

Например, фотоэлектронная спектроскопия молекул газовой фазы может дать информацию о сверхбыстрых изменениях молекулярной структуры во время химических реакций, которую трудно получить другими методами. Для доказательства правильности этого утверждения авторы работы [341] провели эксперименты по фотоионизации на адиабатически ориентированных оптическим лазером накачки многоатомных молекулах 1-этинил-4-фторбензола (C_8H_5F) и 1,4-дибромбензола ($C_6H_4Br_2$).

Ионизация или возбуждение внутренней оболочки хорошо подходят для инициирования внутримолекулярного переноса заряда, который затем можно исследовать в эксперименте с временным разрешением [342]. В частности, исследования переноса заряда проводились на газофазных молекулах иодметана (CH_3I) [340, 343, 344] и фторметана (CH_3F) [344].

Разработка источников ЛСЭ, способных генерировать два импульса с независимо выбираемыми длинами волн для накачки и зонда при чётко определённом временном разделении [272, 273], позволила связать энергию накачки с конкретным электронным возбуждением данного элемента, например, при изучении динамики намагничивания в 3d-оксидах переходных металлов и редкоземельных металлов и их соединениях [345].

В работе [346] для исследования фрагментации молекул XeF_2 после поглощения РЛ использовались рентгеновские импульсы длительностью 10 фс с интервалом 4,29 и 54 фс и энергией 690 эВ для накачки и 683 эВ для зонда. Выбирая импульс накачки для возбуждения атома Xe и зондирующий импульс для возбуждения атома F, можно наблюдать переходные состояния, приводящие к распаду системы на отдельные ионы с фемтосекундным временным разрешением.

5. Заключение

Метод накачки и рентгеновского зондирования в последние десятилетия успешно применяется для изучения широкого класса объектов с использованием большинства известных рентгеновских методов, таких как топография, микроскопия, дифракция на кристаллах, малоугловое и широкоугольное рассеяние, абсорбционная спектроскопия. Недавно к этим методам добавилась рентгеновская голография [347]. Тем не менее, несмотря на последние достижения и многообещающие перспективы, многое ещё предстоит сделать и решить, чтобы полностью отслеживать быстропротекающие процессы в различных интересующих исследователей системах.

С появлением ЛСЭ было предложено и протестировано множество новых режимов работы, отвечающих современным требованиям научных сообществ. Большинство из них улучшили выходные характеристики рентгеновского излучения и открыли новые возможности применения ЛСЭ. Однако ещё существует набор творческих идей для дальнейшего управления ЛСЭ. Целями этих идей являются увеличение выходной мощности [274], уменьшение временного джиттера [252], уменьшение длительности импульса в сторону аттосекундного масштаба [348, 349], комбинирование ЛСЭ и СИ [350], дальнейшее уменьшение размеров рентгеновских ЛСЭ [351], а также снабжение их более совершенными оптическими элементами [352], включая замену кремниевых элементов алмазными.

Что касается установок ЛСЭ, то следует отметить, что быстрое развитие приложений и технологий ЛСЭ привело к увеличению мирового спроса на доступ к установкам ЛСЭ. Эти установки в настоящее время переходят к работе с высокой частотой повторения (до нескольких МГц) за счёт использования сверхпроводящих линейных ускорителей [350]. При этом временная задержка между двумя последовательными импульсами обычно находится в диапазоне микро- и наносекунд. Это создаёт возможность исследовать диапазон молекулярной динамики во временных масштабах субмикросекунды, используя последовательные импульсы для получения нескольких дифракционных картин от одного и того же кристалла.

На установках СИ обычно ежегодно проводят на порядок больше экспериментов, чем на установках ЛСЭ, поскольку в мире гораздо больше синхротронных центров. Поэтому недавний перенос технологии последовательной времязрешающей кристаллографии на установки СИ может иметь решающее значение для дальнейшего развития метода накачки и рентгеновского зондирования [11].

Ожидается также, что можно будет изучать более широкий диапазон реакций, если использовать метод в режиме *in situ/operando* [251].

Благодаря быстрому технологическому развитию в области генерации сверхинтенсивных фемтосекундных и аттосекундных рентгеновских импульсов, можно предвидеть дальнейшее повышение точности и надёжности измерений с временным разрешением, что расширит спектр приложений метода накачки и рентгеновского зондирования в науке и технике.

Высокоинтенсивный аттосекундный рентгеновский лазер на свободных электронах, отвечающий требованиям аттосекундной науки для исследований квантово-

механического движения электронов в молекулах и твёрдых телах в субфемтосекундном временном масштабе, теперь доступен для экспериментов с аттосекундной накачкой и аттосекундным зондированием в области мягкого рентгеновского излучения [353]. В перспективе ожидается продвижение метода в область жёсткого рентгеновского излучения ЛСЭ.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

Список литературы

- Zewail A H *J. Phys. Chem. A* **104** 5660 (2000)
- Davaasambuu J, Durand P, Techert S *J. Synchrotron Rad.* **11** 483 (2004)
- Casaretto N et al. *Acta Cryst. B* **73** 696 (2017)
- Фетисов Г В *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ* (М.: Физматлит, 2007)
- Neutze R, Moffat K *Curr. Opin. Struct. Biol.* **22** 651 (2012)
- Tomov I V et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 7081 (1999)
- Schmidt M *Int. J. Mol. Sci.* **20** 1401 (2019)
- Colletier J-P, Schirò G, Weik M, in *X-ray Free Electron Lasers: A Revolution in Structural Biology* (Eds S Boutet, P Fromme, M S Hunter) (Berlin: Springer Intern. Publ., 2018) p. 331, https://doi.org/10.1007/978-3-030-00551-1_11
- Moffat K *Faraday Discuss.* **122** 65 (2003)
- Moffat K *Chem. Rev.* **101** 1569 (2001)
- Brändén G, Neutze R *Science* **373** eaba0954 (2021)
- Malla T N, Schmidt M *Curr. Opin. Struct. Biol.* **74** 102376 (2022)
- Ren Z et al. *Biochemistry* **40** 13788 (2001)
- Kubelka J *Photochem. Photobiol. Sci.* **8** 499 (2009)
- Thompson M C et al. *Nat. Chem.* **11** 1058 (2019)
- Henry L et al. *Struct. Dyn.* **7** 054702 (2020)
- Berntsson O, Terry A E, Plivelic T S *J. Synchrotron Rad.* **29** 555 (2022)
- Schlichting I et al. *Science* **287** 1615 (2000)
- Colletier J-P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 11742 (2008)
- Hekstra D R et al. *Nature* **540** 400 (2016)
- Schmidt M *Adv. Condensed Matter Phys.* **2013** 167276 (2013)
- Beyerlein K R et al. *IUCrJ* **4** 769 (2017)
- Olmos J L (Jr.) et al. *BMC Boil.* **16** 59 (2018)
- Pandey S, Poudyal I, Malla T N *Crystals* **10** 628 (2020)
- Lorenc M et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 028301 (2009)
- Baxter R H G et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 5982 (2004)
- Poddar H et al. *FEBS J.* **289** 576 (2022)
- Фетисов Г В *УФН* **190** 2 (2020); Fetisov G V *Phys. Usp.* **63** 2 (2020)
- Henrich B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **607** 247 (2009)
- Pangaud P et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **571** 321 (2007)
- Medjoubi K et al. *J. Synchrotron Rad.* **17** 486 (2010)
- Dinapoli R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **650** 79 (2011)
- Johnson I et al. *J. Synchrotron Rad.* **19** 1001 (2012)
- Allé P et al. *Phys. Scr.* **91** 063001 (2016)
- Wu Y, Takano H, Momose A *Proc. SPIE* **11113** 111130Z (2019)
- Olbinado M P et al. *Appl. Phys. Express* **6** 096601 (2013)
- Kamiński R, Nottingham G, Coppens P *J. Appl. Cryst.* **47** 1765 (2014)
- Basuroy K et al. *Struct. Dyn.* **4** 024501 (2017)
- Coppens P et al. *Acta Cryst. A* **61** 162 (2005)
- Fullagar W K et al. *J. Synchrotron Rad.* **7** 229 (2000)
- Gembicky M, Adachi S, Coppens P *J. Synchrotron Rad.* **14** 295 (2007)
- Wulff M et al. *Faraday Discuss.* **122** 13 (2003)
- Cammarata M et al. *Rev. Sci. Instrum.* **80** 015101 (2009)
- Graber T et al. *J. Synchrotron Rad.* **18** 658 (2011)
- Levantino M et al. *C. R. Physique* **22** 75 (2021)
- Adachi S, Kim J, Ihee H, in *Advances in Lasers and Electro Optics* (Eds N Costa, A Cartaxo) (London: IntechOpen, 2010) p. 787, <https://doi.org/10.5772/8658>
- Chergui M, Collet E *Chem. Rev.* **117** 11025 (2017)
- Chollet M et al. *J. Synchrotron Rad.* **22** 503 (2015)
- Ichiyanagi K et al. *J. Synchrotron Rad.* **16** 391 (2009)
- Fukuyama Y et al. *Rev. Sci. Instrum.* **79** 045107 (2008)
- Kjær K S et al. *Phys. Chem. Phys.* **15** 15003 (2013)
- Yamamoto S, Matsuda I *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 021003 (2013)
- Potemkin F V et al. *Rev. Sci. Instrum.* **92** 053101 (2021)
- Marchenkov N et al. *Optics S* (1) 1 (2024)
- Moffat K *Philos. Trans. R. Soc. A* **377** 20180243 (2019) <https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0243>
- Beaud P et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 174801 (2007)
- Zholents A A, Zolotarev M S *Phys. Rev. Lett.* **76** 912 (1996)
- Schoenlein R W et al. *Science* **287** 2237 (2000)
- Maiuri M, Garavelli M, Cerullo G J. *Am. Chem. Soc.* **142** 3 (2020)
- Khan S et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 074801 (2006)
- Shimada M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7939 (2007)
- Heimann P A et al. *AIP Conf. Proc.* **879** 1195 (2007)
- Evain C et al. *New J. Phys.* **14** 023003 (2012)
- Stoll H et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 3328 (2004)
- Fischer P et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2689 (2007)
- Bocklagel L et al. *Phys. Rev. B* **78** 180405 (2008)
- Wessels P et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **463** 012023 (2013)
- Woo S et al. *Nat. Commun.* **8** 15573 (2017)
- Chou K W et al. *J. Appl. Phys.* **99** 08F305 (2006)
- Vansteenkiste A et al. *Phys. Rev. B* **77** 144420 (2008)
- Vansteenkiste A et al. *Nature Phys.* **5** 332 (2009)
- Rao S et al. *Sci. Rep.* **5** 10695 (2015)
- Kirz J, Jacobsen C J. *Phys. Conf. Ser.* **186** 012001 (2009)
- Лидер В В *УФН* **187** 201 (2017); Lider V V *Phys. Usp.* **60** 187 (2017)
- Wessels P et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **499** 012009 (2014)
- Vogt U et al. *Opt. Lett.* **31** 1465 (2006)
- Poudyal I et al., arXiv:2210.06243v3
- Ren Z et al. *J. Synchrotron Rad.* **6** 891 (1999)
- Stoddard B L *Curr. Opin. Struct. Biol.* **8** 612 (1998)
- Bourgeois D et al. *Photochem. Photobiol. Sci.* **6** 1047 (2007)
- Moffat K, Szebenyi D, Bilderback D *Science* **223** 1423 (1984)
- Ihee H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 7145 (2005)
- Knapp J E et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 7649 (2006)
- Šrajer V et al. *J. Synchrotron Rad.* **7** 236 (2000)
- Coppens P, Fournier B J. *Synchrotron Rad.* **22** 280 (2015)
- Coppens P et al. *J. Synchrotron Rad.* **16** 226 (2009)
- Schotte F et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 19256 (2012)
- Powell H R, Johnson O, Leslie A G W *Acta Cryst. D* **69** 1195 (2013)
- Kabsch W *Acta Cryst. D* **66** (2) 125 (2010)
- Duisenberg A J M J. *Appl. Cryst.* **25** 92 (1992)
- Gevorkov Ya et al. *Acta Cryst. A* **76** 121 (2020)
- Winn M D et al. *Acta Cryst. D* **67** 235 (2011)
- Deresz K A et al. *Crystals* **11** 1345 (2021)
- Kalinowski J A, Makal A, Coppens P *J. Appl. Cryst.* **44** 1182 (2011)
- Kalinowski J A et al. *J. Synchrotron Rad.* **19** 637 (2012)
- Yang X, Ren Z, Moffat K *Acta Cryst. D* **54** 367 (1998)
- Schmidt M et al. *Biophys. J.* **84** 2112 (2003)
- Makal A et al. *Acta Cryst. A* **67** 319 (2011)
- Benedict J B et al. *Chem. Commun.* **47** 1704 (2011)
- Jarzemska K N et al. *Inorg. Chem.* **53** 10594 (2014)
- Coppens P et al. *Phys. Scr.* **91** 023003 (2016)
- Trzop E et al. *Acta Cryst. A* **70** C776 (2014)
- Schmidt M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 11704 (2005)
- Šrajer V et al. *Science* **274** 1726 (1996)
- Bourgeois D et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 4924 (2006)
- Schotte F et al. *Science* **300** 1944 (2003)
- Hummer G, Schotte F, Anfinrud P A *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 15330 (2004)
- Jung Y O et al. *Nat. Chem.* **5** 212 (2013)
- Makal A et al. *J. Phys. Chem. A* **116** 3359 (2012)
- Аульченко В М и др. *УФН* **188** 577 (2018); Aulchenko V M et al. *Phys. Usp.* **61** 515 (2018)
- Sharafutdinov M et al. *J. Synchrotron Rad.* **10** 384 (2003)
- Рогачев А С и др. *Кристаллография* **48** 511 (2003); Rogachev A S et al. *Crystallogr. Rep.* **48** 466 (2003)
- Sharafutdinov M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **575** 149 (2007)
- Болдырев В В и др. *ДАН СССР* **259** 1127 (1981)
- Александров В В и др. *Физика горения и взрыва* **19** (4) 65 (1983); Aleksandrov V V et al. *Combust. Explos. Shock Waves* **19** 430 (1983)
- Ki H et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **68** 473 (2017)
- Kim T K et al. *Chem. Phys. Chem.* **10** 1958 (2009)
- Kim K H et al. *Struct. Dyn.* **1** 011301 (2014)
- Kim T W et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 14996 (2020)
- Svergun D, Barberato C, Koch M H J *J. Appl. Cryst.* **28** 768 (1995)
- Schneidman-Duhovny D et al. *Biophys. J.* **105** 962 (2013)

122. Lee Y, Lee H, Ihse H *Chem. Phys. Rev.* **3** 041304 (2022)
123. Henry E R, Hofrichter J *Meth. Enzymol.* **210** 129 (1992)
124. Shlens J, arXiv:1404.1100
125. Hirai M et al. *J. Synchrotron Rad.* **9** 202 (2002)
126. Makowski L et al. *J. Mol. Biol.* **375** 529 (2008)
127. Cammarata M et al. *Nat. Methods* **5** 881 (2008)
128. Kim J G et al. *Acc. Chem. Res.* **48** 2200 (2015)
129. Lipfert J, Doniach S *Annu. Rev. Biophys.* **36** 307 (2007)
130. Makowski L *J. Struct. Funct. Genomics* **11** 9 (2010)
131. Rimmerman D et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4413 (2017)
132. Rimmerman D et al. *Photochem. Photobiol. Sci.* **17** 874 (2018)
133. Rimmerman D et al. *J. Phys. Chem. B* **123** 2016 (2019)
134. Ravishanker H et al. *Sci. Adv.* **6** eaaz0981 (2020)
135. Josts I et al. *IUCrJ* **5** 667 (2018)
136. Berntsson O et al. *Structure* **25** 933 (2017)
137. Berntsson O et al. *Sci. Adv.* **5** eaaw1531 (2019)
138. Heyes D J et al. *Commun. Biol.* **2** 1 (2019)
139. Neutze R et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 195508 (2001)
140. Plech A et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 125505 (2004)
141. Ihse H et al. *Science* **309** 1223 (2005)
142. Harmand M et al. *Nat. Photon.* **7** 215 (2013)
143. Cho H S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 7281 (2010)
144. Kim J et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 350 (2011)
145. Kim K H et al. *Chem. Commun.* **47** 289 (2011)
146. Kim T W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3145 (2012)
147. Ramachandran P L et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9395 (2011)
148. Andersson M et al. *Structure* **17** 1265 (2009)
149. Westenhoff S et al. *Nat. Methods* **7** 775 (2010)
150. Корнеев В Н и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл.* (12) 61 (2008); Korneev V N et al. *J. Surf. Investig.* **2** 872 (2008)
151. Tolochko B P et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **467–468** 990 (2001)
152. Ten K A et al. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **20** 587 (2012)
153. Rubtsov I A et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **1787** 012029 (2021)
154. Рубцов И А *Сибирский физический журн.* **17** (2) 48 (2022)
155. Титов В М, Анисичкин В Ф, Мальков И Ю *Физика горения и взрыва* **25** (3) 117 (1989); Titov V M, Anisichkin V F, Mal'kov I Yu *Combust. Explos. Shock Waves* **25** 372 (1989)
156. Titov V M et al. *Diamond Relat. Mater.* **16** 2009 (2007)
157. Rubtsov I A et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **774** 012071 (2016)
158. Rehr J J, Albers R C *Rev. Mod. Phys.* **72** 621 (2000)
159. Bressler Ch et al. *Science* **323** 489 (2009)
160. Volkov M et al. *Nature Phys.* **15** 1145 (2019)
161. Bressler C, Chergui M *Chem. Rev.* **104** 1781 (2004)
162. Lee J-W et al. *J. Synchrotron Rad.* **27** 953 (2020)
163. Bressler C, Abela R, Chergui M *Z. Kristallogr.* **223** 307 (2008)
164. Ahr B et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 5590 (2011)
165. Chergui M, Zewail A H *ChemPhysChem* **10** 28 (2009)
166. Bressler C et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **467–468** 1444 (2001)
167. Bressler C et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2955 (2002)
168. Saes M et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 047403 (2003)
169. Gawelda W et al. *Phys. Scr.* **2005** (T115) 102 (2005)
170. Gawelda W et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 057401 (2007)
171. Sato T et al. *J. Synchrotron Rad.* **16** 110 (2009)
172. Johnson S L et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 157403 (2003)
173. Huse N et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 880 (2011)
174. Cavalleri A et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 067405 (2005)
175. Santomauro F G et al. *Sci. Rep.* **5** 14834 (2015)
176. Cho H et al. *Faraday Discuss.* **157** 463 (2012)
177. Rittmann-Frank M H et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 5858 (2014)
178. Canton S E et al. *Faraday Discuss.* **185** 51 (2015)
179. Tromp M et al. *J. Phys. Chem. B* **117** 7381 (2013)
180. Wen H et al. *Sci. Rep.* **5** 15098 (2015)
181. Penfold T J et al. *Nat. Commun.* **9** 478 (2018)
182. Uemura Y et al. *Chem. Lett.* **43** 977 (2014)
183. Ismail A S M et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 2685 (2019)
184. Ishiguro N et al. *ACS Catal.* **2** 1319 (2012)
185. Baran T et al. *Electrochim. Acta* **207** 16 (2016)
186. Neppi S, Gessner O *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **200** 64 (2015)
187. Shavorskiy A et al. *AIP Conf. Proc.* **1525** 475 (2013)
188. Ogawa M et al. *Phys. Rev. B* **87** 235308 (2013)
189. Ogawa M et al. *Phys. Rev. B* **88** 165313 (2013)
190. Yukawa R et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 151602 (2014)
191. Ogawa M et al. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 023109 (2012)
192. Loether B W et al. *Opt. Lett.* **41** 1977 (2016)
193. Jacques V L R et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 156401 (2016)
194. Lundh O et al. *Med. Phys.* **39** 3501 (2012)
195. Hädrich S et al. *J. Phys. B* **49** 172002 (2016)
196. Андреев А А, Платонов К Ю *Квантовая электроника* **46** 109 (2016); Andreev A A, Platonov K Yu *Quantum Electron.* **46** 109 (2016)
197. Mo M Z et al. *Rev. Sci. Instrum.* **84** 123106 (2013)
198. Mahieu B et al. *Nat. Commun.* **9** 3276 (2018)
199. Schoenlein R et al. *Philos. Trans. R. Soc. A* **377** 20180384 (2019)
200. Li J et al. *Nat. Commun.* **8** 186 (2017)
201. Attar A R et al. *Science* **356** 54 (2017)
202. Pertot Y et al. *Science* **355** 264 (2017)
203. Zinchenko K S et al. *Sci. Rep.* **13** 3059 (2023)
204. Weisshaupt J et al. *Nat. Photon.* **8** 927 (2014)
205. Zhavoronkov N et al. *Opt. Lett.* **30** 1737 (2005)
206. Silies M et al. *Appl. Phys. A* **96** 59 (2009)
207. Zamponi F et al. *Appl. Phys. A* **96** 51 (2009)
208. Bonvalet A et al. *Opt. Lett.* **31** 2753 (2006)
209. Zhao D et al. *Appl. Sci.* **12** 4723 (2022)
210. Er A O, Chen J, Rentzepis P M *J. Appl. Phys.* **112** 031101 (2012)
211. Chen J, Chen W-K, Rentzepis P M *J. Appl. Phys.* **109** 113522 (2011)
212. Li R et al., arXiv:1803.02873v1
213. Li R et al. *J. Chem. Phys.* **151** 124702 (2019)
214. v. Korff Schmising C et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 257601 (2007)
215. Bargheer M et al. *Science* **306** 1771 (2004)
216. Dorchies F et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 245006 (2011)
217. Leguay P M et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 245004 (2013)
218. Neutze R et al. *Nature* **406** 752 (2000)
219. Neutze R *Phil. Trans. R. Soc. B* **369** 20130318 (2014)
220. Moffat K *Phil. Trans. R. Soc. A* **377** 20180243 (2019)
221. Schulz E C et al. *Acta Cryst. D* **78** 14 (2022)
222. Schmidt M *Struct. Dyn.* **10** 010901 (2023)
223. Chapman H N et al. *Nature* **470** 73 (2011)
224. Carini G A et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **493** 012011 (2014)
225. Blaj G et al. *J. Synchrotron Rad.* **22** 577 (2015)
226. van Driel T B et al. *J. Synchrotron Rad.* **27** 608 (2020)
227. Mozzanica A et al. *J. Instrum.* **11** (2) C02047 (2016)
228. Allahgholi A et al. *J. Synchrotron Rad.* **26** (1) 74 (2019)
229. Cheng R K Y *Crystals* **10** 215 (2020)
230. Thompson M C, Yeates T O, Rodriguez J A *FI000Research* **9** 667 (2020)
231. DePonte D P et al. *J. Phys. D* **41** 195505 (2008)
232. Johansson L C et al. *Nat. Methods* **9** 263 (2012)
233. Weierstall U et al. *Nat. Commun.* **5** 3309 (2014)
234. Johansson L C et al. *Trends Biochem. Sci.* **42** 749 (2017)
235. Hejazi M et al. *RSC Adv.* **10** 15694 (2020)
236. Vakili M et al. *J. Appl. Cryst.* **56** 1038 (2023)
237. Lee J-H, Zatspin N A, Kim K H *Bio Design* **6** (1) 15 (2018)
238. Wang D et al. *J. Synchrotron Rad.* **21** 1364 (2014)
239. Mafuné F et al. *Acta Cryst. D* **72** 520 (2016)
240. Roessler C G et al. *Structure* **24** 631 (2016)
241. Echelmeier A et al. *Nat. Commun.* **11** 4511 (2020)
242. Fuller F D et al. *Nat. Methods* **14** 443 (2017)
243. Awel S et al. *Opt. Express* **29** 34394 (2021)
244. Hunter M S et al. *Sci. Rep.* **4** 6026 (2014)
245. Mueller C et al. *Struct. Dyn.* **2** 054302 (2015)
246. Nam D et al. *J. Phys. B* **49** 034008 (2016)
247. Mehrabi P et al. *J. Synchrotron Rad.* **27** 360 (2020)
248. Ebrahim A et al. *Acta Cryst. D* **75** 151 (2019)
249. Ebrahim A et al. *IUCrJ* **6** 543 (2019)
250. van Driel T B et al. *Faraday Discuss.* **177** 443 (2015)
251. Choi E H et al. *Chem. Sci.* **13** 8457 (2022)
252. Diez M et al. *Sci. Rep.* **11** 3562 (2021)
253. Sato T et al. *Appl. Phys. Express* **8** 012702 (2015)
254. Hartmann N et al. *Nat. Photon.* **8** 706 (2014)
255. Bionta M R et al. *Rev. Sci. Instrum.* **85** 083116 (2014)
256. Krupin O et al. *Opt. Express* **20** 11396 (2012)
257. Gahl C et al. *Nat. Photon.* **2** 165 (2008)
258. Katayama T et al. *Struct. Dyn.* **3** 034301 (2016)
259. Katayama T et al. *J. Synchrotron Rad.* **25** 592 (2019)
260. Schorb S et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 121107 (2012)

261. Riedel R et al. *Nat. Commun.* **4** 1731 (2013)
262. Eckert S et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 061104 (2015)
263. Kim J et al. *Opt. Express* **32** 1044 (2007)
264. Löhl F et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 144801 (2010)
265. Schulz S et al. *Nat. Commun.* **6** 5938 (2015)
266. Savelyev E et al. *New J. Phys.* **19** 043009 (2017)
267. Roling S, Zacharias H, in *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers. Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications* (Eds E J Jaeschke et al.) (Cham: Springer, 2016) p. 891, https://doi.org/10.1007/978-3-030-23201-6_24
268. Roling S, Zacharias H, in *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers. Accelerator Physics, Instrumentation and Science Application* (Eds E J Jaeschke et al.) (Cham: Springer, 2020) p. 1057, https://doi.org/10.1007/978-3-030-23201-6_24
269. Mandal A et al. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **230** 4195 (2021)
270. Osaka T et al. *Opt. Express* **24** 9187 (2016)
271. Ding Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 254802 (2012)
272. Lutman A A et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 134801 (2013)
273. Hara T et al. *Nat. Commun.* **4** 2919 (2013)
274. Duris J et al. *Nat. Photon.* **14** 30 (2020)
275. Reiche S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **119** e2117906119 (2022)
276. Lu W et al. *AIP Conf. Proc.* **1741** 030010 (2016)
277. Xu Y et al. *Photonics* **9** (3) 136 (2022)
278. Castagna J C et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **425** 152021 (2013)
279. Mitzner R et al. *Opt. Express* **16** 19909 (2008)
280. Simoncig A et al. *Photonics* **9** (5) 314 (2022)
281. Dreimann M et al. *J. Synchrotron Rad.* **30** 479 (2023)
282. Roling S et al. *Proc. SPIE* **9210** 92100B (2014)
283. Stetsko Yu P, Shvyd'ko Yu V, Stephenson G B *Appl. Phys. Lett.* **103** 173508 (2013)
284. Roseker W et al. *Opt. Lett.* **34** 1768 (2009)
285. Roseker W et al. *Sci. Rep.* **10** 5054 (2020)
286. Peters W K et al. *Opt. Express* **31** 31410 (2023)
287. Roseker W et al. *Proc. SPIE* **8504** 85040I (2012)
288. Osaka T et al. *Proc. SPIE* **9210** 921009 (2014)
289. Sun Y et al. *Phys. Rev. Research* **2** 023099 (2020)
290. Roseker W et al. *J. Synchrotron Rad.* **18** 481 (2011)
291. Roling S et al. *Proc. SPIE* **8778** 87781G (2013)
292. van Thor J J, Madsen A *Struct. Dyn.* **2** 014102 (2015)
293. Osaka T et al. *IUCrJ* **4** 728 (2017)
294. Murphy B F et al. *Proc. SPIE* **8504** 850409 (2012)
295. Berrah N et al. *Opt. Express* **24** 11768 (2016)
296. Opara N L et al. *Struct. Dyn.* **5** 054303 (2018)
297. Li H et al. *Phys. Rev. Research* **3** 043050 (2021)
298. Sakamoto J et al. *J. Synchrotron Rad.* **24** 95 (2017)
299. Graeff W, Bonse U Z. *Phys.* **27** 19 (1977)
300. Rysov R et al. *J. Synchrotron Rad.* **26** 1052 (2019)
301. Aquila A et al. *Opt. Express* **20** 2706 (2012)
302. Tenboer J et al. *Science* **346** 1242 (2014)
303. Barends T R M et al. *Science* **350** 445 (2015)
304. Nogly P et al. *Science* **361** eaat0094 (2018)
305. Kern J et al. *Science* **340** 491 (2013)
306. Kupitz C et al. *Nature* **513** 261 (2014)
307. Suga M et al. *Nature* **543** 131 (2017)
308. Claesson E et al. *eLife* **9** e53514 (2020)
309. Cao H, Skolnick J *Struct. Dyn.* **6** 024701 (2019)
310. Hekstra D R *Annu. Rev. Biophys.* **52** 255 (2023)
311. Wiedorn M O et al. *Nat. Commun.* **9** 4025 (2018)
312. Grünbein M L et al. *Nat. Commun.* **9** 3487 (2018)
313. Grünbein M L et al. *Phys. Rev. Research* **3** 013046 (2021)
314. Coe J et al. *Methods Enzymol.* **557** 459 (2015)
315. Stagno J R et al. *Nature* **541** 242 (2017)
316. Barty A et al. *J. Appl. Cryst.* **47** 1118 (2014)
317. White T A et al. *J. Appl. Cryst.* **45** 335 (2012)
318. Adams P D et al. *Acta Cryst. D* **58** 1948 (2002)
319. Lee S J et al. *Sci. Adv.* **8** eabm6278 (2022)
320. Kim K H et al. *Nature* **518** 385 (2015)
321. Kim J G et al. *J. Phys. B* **48** 244005 (2015)
322. Gaffney K J *Chem. Sci.* **12** 8010 (2021)
323. Biasin E et al. *Nat. Chem.* **13** 343 (2021)
324. Katayama T et al. *Chem. Sci.* **14** 2572 (2023)
325. Nimmrich A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **145** 15754 (2023)
326. Haldrup K et al. *J. Phys. Chem. B* **120** 1158 (2016)
327. Canton S E et al. *Nat. Commun.* **6** 6359 (2015)
328. Fracchia M et al. *Surfaces* **1** 138 (2018)
329. Koide A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 2615 (2020)
330. Uemura Y et al. *Appl. Sci.* **10** 7818 (2020)
331. Panman M R et al. *Phys. Rev. Lett.* **125** 226001 (2020)
332. Liekhus-Schmaltz C et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 378 (2022)
333. Ogi Y et al. *Struct. Dyn.* **2** 034901 (2015)
334. Milathianaki D et al. *Science* **342** 220 (2013)
335. Hartley N J et al. *Appl. Phys. Lett.* **110** 071905 (2017)
336. Assefa T A et al. *Sci. Adv.* **6** eaax2445 (2020)
337. Suzana A F et al. *Phys. Rev. B* **107** 214303 (2023)
338. Clark J N et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 7444 (2015)
339. Ihm Y et al. *Nat. Commun.* **10** 2411 (2019)
340. Brauße F et al. *Phys. Rev. A* **97** 043429 (2018)
341. Boll R et al. *Faraday Discuss.* **171** 57 (2014)
342. Rolles D *Adv. Phys. X* **8** 2132182 (2023)
343. Erk B et al. *Science* **345** 288 (2014)
344. Boll R et al. *Struct. Dyn.* **3** 043207 (2016)
345. Ferrari E et al. *Nat. Commun.* **13** 10343 (2016)
346. Picón A et al. *Nat. Commun.* **7** 11652 (2016)
347. Vassholz M et al. *Nat. Commun.* **12** 3468 (2021)
348. Xu X et al. *Phys. Rev. Accel. Beams* **27** 011301 (2024)
349. Guo Z et al. *Nat. Photon.* **18** 691 (2024); arXiv:2401.15250
350. Huang N et al. *The Innovation* **2** 100097 (2021)
351. Rosenzweig J B et al. *New J. Phys.* **22** 093067 (2020)
352. Anand V et al. *J. Phys. Photonics* **3** 024002 (2021) <https://doi.org/10.1088/2515-7647/abd4ef>
353. Kang H-S, Ko I S *Nat. Photon.* **14** 7 (2020)

Pumping and X-ray probing technique

V.V. Lider

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics of the NRC “Kurchatov Institute”
 Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation
 E-mail: vallider@yandex.ru, lider@ms.crys.ras.ru

The principles and capabilities of the time-resolved pumping and X-ray probing method are outlined. Pumping methods and probing features involving different pulsed X-ray sources (laboratory, synchrotron, free-electron lasers) are considered. Methods for improving time resolution are discussed. Also given are examples of applying the method to study a wide range of objects using X-ray microscopy, X-ray Laue diffraction, small- and large-angle scattering, absorption, and photoelectron spectroscopy.

Keywords: pulsed X-ray sources, time resolution, synchrotrons, free-electron lasers, diffraction, radiation scattering, absorption spectroscopy

PACS numbers: 06.30.Ft, 07.85.Qe, **42.55.−f**, 61.05.C−, 61.05.cj

Bibliography — 353 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (9) 962–981 (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.06.039943>

Received 4 April 2024, revised 5 June 2025

Physics – Uspekhi **68** (9) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.06.039943>