

УДК 548.0; 539.27

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КОГЕРЕНТНОЙ 4D-СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ И КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

© 2011 г. А. А. Ищенко, В. Н. Баграташвили*, А. С. Авиллов**

Московский государственный технологический университет

E-mail: aischenko@yasenevo.ru

**Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк*

***Институт кристаллографии РАН, Москва*

Поступила в редакцию 07.04.2011 г.

Для понимания динамических особенностей молекулярных систем, имеющих сложный ландшафт поверхности потенциальной энергии, требуются исследования в связанном 4D-пространственно-временном континууме. Введение развертки по времени в дифракционные методы и разработка принципов исследования когерентных процессов открыли новые подходы к изучению динамики волновых пакетов, промежуточных продуктов и переходного состояния реакционного центра, короткоживущих соединений в газовой и конденсированной среде. Использование пикосекундных и фемтосекундных электронных диагностирующих импульсов, синхронизированных с импульсами возбуждающего лазерного излучения, предопределило разработку метода сверхбыстрой электронной кристаллографии, дифракции рентгеновских лучей с временным разрешением и динамической просвечивающей электронной микроскопии. Одним из перспективных применений разрабатываемых дифракционных методов является их использование для характеристики и визуализации процессов, происходящих при фотовозбуждении свободных молекул и биологических объектов, анализа поверхности и тонких пленок. Совокупность спектральных и дифракционных методов, основанных на различных физических принципах, взаимодополняющих друг друга и позволяющих проводить фотовозбуждение и диагностику динамики ядер и электронов на временных последовательностях ультракороткой длительности, открывает новые возможности исследований, обеспечивающих требуемую интеграцию триады: “Структура–Динамика–Функция” в химии и биологии, науках о материалах.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Теория рассеяния электронов

1.1. Когерентная ядерная динамика

1.2. Томография молекулярного квантового состояния

1.3. Влияние кулоновского взаимодействия в электронном сгустке на определяемые структурные параметры

1.4. Определение начального времени регистрации дифракционной картины

1.5. Исследование мономолекулярных процессов фото-диссоциации

2. Сверхбыстрая электронная кристаллография

2.1. Поверхности и кристаллы

2.2. Бислои кристаллической структуры двумерных жирных кислот: молекулярные ансамбли.

2.3. Структурная динамика поверхности

2.4. Электронная нанокристаллография с временным разрешением

3. Динамика электронов – аттосекундное временное разрешение

4. Динамическая просвечивающая электронная микроскопия

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Метод дифракции электронов с временным разрешением (Time Resolved Electron Diffraction, **TRED**) [1–3] или (Ultrafast Electron Diffraction, **UED**) [4–6] открыл возможности изучения когерентной ядерной динамики лазервозбужденных молекул и промежуточных продуктов мономолекулярных реакций, индуцированных в поле лазерного излучения. Использование пикосекундных [7–9] и фемтосекундных [10] электронных импульсов предопределило в дальнейшем развитие метода дифракции рентгеновских лучей с временным разрешением (**UXD**) [11, 12], сверхбыстрой электронной микроскопии с временным разрешением (**UEM**) [13, 14], динамической просвечивающей электронной микроскопии (**DEEM**) [13, 15]. Введение времени в дифракционные методы [1–3] и разработка принципов исследования когерентных процессов в пространстве четырех измерений (пространственно-вре-

менном 4D-континууме) открыло возможности исследования когерентной ядерной динамики не только свободных молекул, но и конденсированных сред [14]. Это привело к созданию и развитию новой области исследований вещества — *когерентной структурной динамики* [3, 6, 13–15] или *когерентной химии* [16], для которой совокупность спектральных и дифракционных методов, основанных на различных физических принципах и взаимодополняющих друг друга, является в настоящее время основным инструментом исследования.

Изучение когерентной динамики ядерной подсистемы молекулы при фотоиндуцированных конформационных переходах, диссоциации и преддиссоциации, динамики волновых пакетов [3, 6] становится возможным при использовании электронных импульсов от пикосекундной до фемтосекундной длительности. Это определяется характеристическим временем жизни исследуемых состояний и сопутствующих процессов. При этом переход в методе TRED или UED к временному разрешению порядка 1 пс и менее ставит ряд вопросов, связанных с оценкой точности определения динамических параметров исследуемых систем на основе анализа зависящей от времени интенсивности рассеяния электронов [3–6]. Кроме того, использование сверхкоротких импульсов ведет к необходимости увеличения общего времени экспозиции и удлинению времени накопления дифракционной картины. Эту тенденцию можно в известной мере компенсировать увеличением количества электронов в каждом импульсе. Однако увеличение числа электронов в импульсе ограничено кулоновским отталкиванием между ними, которое ведет, с одной стороны, к искажению дифракционной картины, а с другой — к увеличению длительности самого импульса. Еще один перспективный подход основан на применении одноэлектронных импульсов, но при высоких частотах повторения (вплоть до мегагерц [13]).

В настоящее время метод сверхбыстрой дифракции интенсивно развивается. Большие возможности для исследования 4D-структурной динамики открывают методы сверхбыстрой электронной кристаллографии и электронной микроскопии с временным разрешением от микро- до фемтосекунд.

В настоящем обзоре в краткой форме представлены основные результаты, полученные в первых публикациях [1–3] и до настоящего времени, включая последние достижения в области формирования сверхкоротких электронных импульсов, позволяющих перейти в аттосекундную область временного разрешения [17] и наблюдать движение электронов в молекуле.

1. ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Метод дифракции электронов с временным разрешением — по сути новый метод структурно-

динамических исследований, имеющий принципиальные отличия от метода традиционной электрографии как в эксперименте, так и теории, используемой при интерпретации дифракционных данных. Переход к разрешению в пико- и фемтосекундном временном диапазоне ставит ряд вопросов, связанных с оценкой точности определения динамических параметров исследуемых систем на основе анализа зависящей от времени интенсивности рассеяния электронов. В этом методе особенно ярко проявляется необходимость создания теоретических основ обработки дифракционных данных совместно с результатами спектральных исследований когерентной динамики молекул, находящихся в поле мощного лазерного излучения.

Метод TRED (UED) основан на дифракции быстрых (30–100 кэВ) электронов на потоке молекул разреженного газа или пара исследуемого вещества (рис. 1). При таких энергиях электронного пучка доминирует упругое рассеяние электронов.

TRED (UED) является интегральным методом и зарегистрированные интенсивности представляют собой суперпозицию некогерентного атомного рассеяния и дифракционных картин, полученных от всех пар ядер исходного вещества и промежуточных продуктов, находящихся в рассеивающем ансамбле, усредненную по длительности диагностирующего электронного импульса.

В [7, 8] методика эксперимента, предложенная в [1], была существенно изменена. Предложено использование лазерной фотоэмиссии с холодного катода. При этом для получения электронных сгустков пикосекундной длительности и возбуждения исследуемого вещества (пленка Al в [7] и ZnO в [8]) использовался импульс одного источника излучения, разделенный оптически на две части. Это позволяет обеспечить *необходимую и хорошо контролируруемую синхронизацию во времени возбуждающего лазерного и зондирующего электронного импульсов*: одна часть лазерного импульса направляется на катод установки, а другая — на исследуемое вещество. Зависающие от времени дифракционные картины получают при изменении длины пути светового импульса, возбуждающего исследуемое вещество, в оптической линии задержки. При использовании методики эксперимента [7, 8] возможно получение дифракционной картины когерентного процесса возбуждения и последующей эволюции системы, и изучение когерентной ядерной динамики при временном разрешении в области пико- и фемтосекунд.

При торможении электронного сгустка, например, на медной пластине, происходит генерация импульсов рентгеновского излучения. В дальнейшем этот подход был реализован в методе дифракции рентгеновских лучей с временным разрешением, (Time-Resolved X-ray Diffraction,

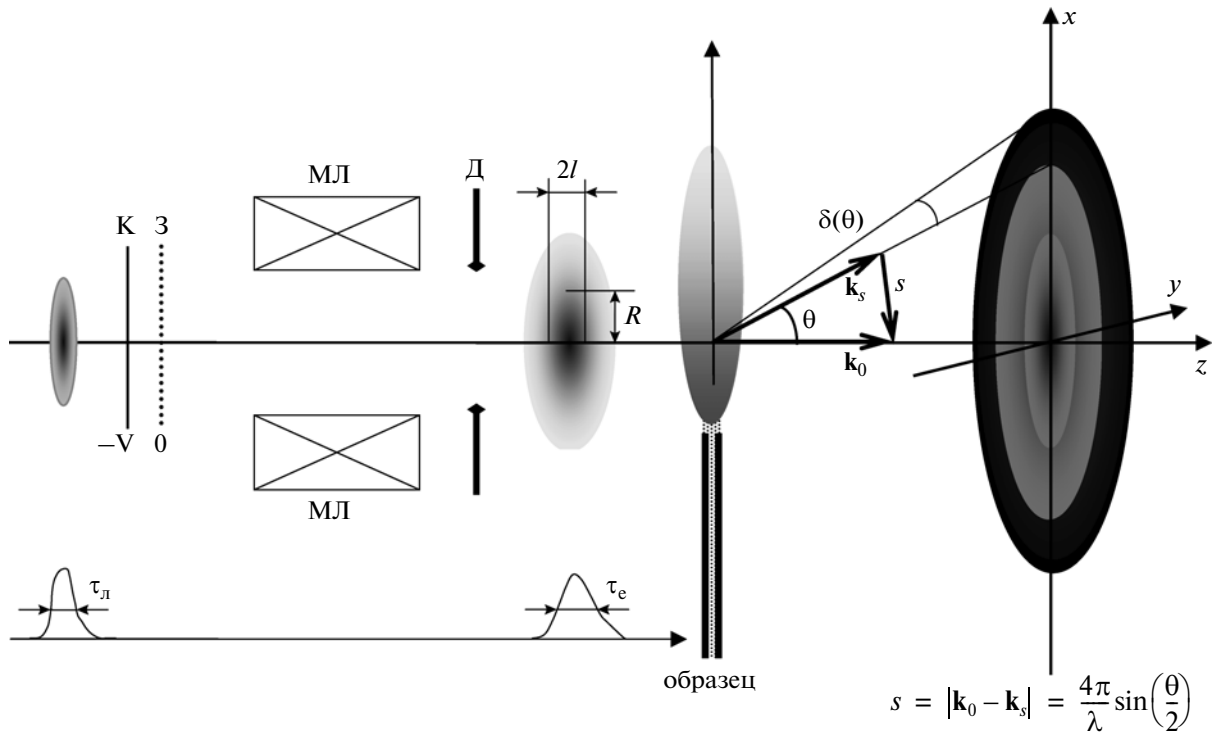


Рис. 1. Определение координат рассеяния электронов. θ – угол рассеяния, $d(\theta)$ – поправка к углу рассеяния, вызванная кулоновским отталкиванием в электронном сгустке (раздел 1.3); k_0 и k_s – волновые векторы для падающих и рассеянных электронов соответственно; s – вектор передачи импульса в лабораторной системе координат XYZ; λ – длина волны электронов. К – катод, З – анод, МЛ – магнитные линзы, Д – диафрагма; τ_l – длительность лазерного импульса, τ_e – длительность электронного импульса; l – полюсь электронного сгустка в направлении его движения, R – полюсь электронного сгустка в поперечном направлении. Оптическая линия задержки (на рисунке не показана) позволяет плавно изменять разность времени прихода на исследуемый образец возбуждающего лазерного импульса τ_l относительно диагностирующего электронного импульса τ_e [3, 7, 8].

TRXD [11]). Однако следует отметить, что сечение рассеяния электронов примерно в 10^5 больше сечения рассеяния рентгеновского излучения, что создает большие трудности в регистрации дифракционной картины в методе TRXD.

1.1. Когерентная ядерная динамика

Развитие метода TRED (UED) и последующих модификаций предложенной техники дифракционных экспериментов с временным разрешением, которые описаны в данном обзоре, представляется невозможным без развития теории, позволяющей интерпретировать наблюдаемые картины рассеяния электронов. В связи с этим в данном разделе представлены основы теории, позволяющей определить подходы к интерпретации зависящих от времени интенсивностей рассеяния электронов – данных метода TRED [3].

Свободное движение молекулярной системы в отсутствие излучения полностью описывается независимым от времени Гамильтонианом H_0 , а ее начальное состояние – волновой функцией Ψ_0 . Воздействие поля излучения, имеющего амплитуду $E(t)$, приводит к изменению свободного движения молекулы. Более того, это изменение мо-

жет быть управляемо при изменении частоты поля и/или его временной структуры. Таким образом, открывается возможность *управления динамикой процесса изменения молекулярной системы* [18, 19]. При действии лазерного излучения молекулярный Гамильтониан может быть представлен следующим образом:

$$H = H_0 + \mu(\mathbf{r})E(t), \tag{1}$$

где $\mu(\mathbf{r})$ – зависящий от координаты и не зависящий от времени дипольный момент молекулы, а амплитуда поля $E(t)$ зависит только от времени. Прежде всего, примем во внимание три основных типа возбуждения молекул лазерным излучением [18]: *некогерентное, когерентное и адиабатическое*. Для *некогерентного* возбуждения основной количественной характеристикой излучения является мгновенное значение интенсивности:

$$I(t) \propto |(E(t))|^2. \tag{2}$$

Предполагая, что в момент времени $t = 0$ молекула находится в основном состоянии и вынужденное излучение доминирует над спонтанной эмиссией, можно определить вероятность перехода в возбужденное состояние в момент времени t [18]:

$$P_{ex}(t) = (1/2)\{1 - \exp[-\alpha F(t)]\}, \tag{3}$$

где α – коэффициент поглощения, $F(t)$ – интегральная интенсивность по длительности импульса:

$$F(t) = \int_{-\infty, t} I(t') dt'. \quad (4)$$

Как видно из уравнения (3), для больших значений t возникает насыщение заселенности возбужденного состояния при некогерентном возбуждении, соответствующее $P_{ex}(t) = 1/2$. При когерентном возбуждении, когда система подвергается переходу из основного состояния (g) в возбужденное (ex), эволюция этого состояния описывается зависящим от времени уравнением Шрёдингера:

$$(i\hbar/2\pi)\partial\Psi/\partial t = H\Psi, \quad (5)$$

а волновая функция системы описывается вектором, обозначаемым индексом поверхности основного и возбужденного состояний $\{g, ex\}$ и соответственно $\Psi = \{\Psi_g, \Psi_{ex}\}$.

Энергия взаимодействия $W(\mathbf{r}, t) = -\mu(\mathbf{r})E(t)$ является основной количественной характеристикой когерентного возбуждения и определяет частоту осцилляции между основным и возбужденным состоянием – частоту Раби [19]:

$$\Omega_R(\mathbf{r}, t) = 2\pi|W(\mathbf{r}, t)|/\hbar = 2\pi\mu(\mathbf{r})|E(t)|/\hbar. \quad (6)$$

Для излучения, резонансно взаимодействующего с двухуровневой системой, вероятность возбуждения определяется соотношением:

$$P_{ex}(\mathbf{r}, t) = [\sin(1/2A(\mathbf{r}, t))]^2 = (1/2)[1 - \cos A(\mathbf{r}, t)], \quad (7)$$

где функция $A(\mathbf{r}, t)$ определяет область импульса до времени t :

$$A(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty, t} \Omega_R(\mathbf{r}, t') dt'. \quad (8)$$

Таким образом, при когерентном возбуждении заселенность основного и возбужденного состояния осциллирует между нулем и единицей на частоте Раби, определяемой (6). В частности, вероятность возбуждения достигает максимума при $A(\mathbf{r}, t) = (2n + 1)\pi$ – так называемый множественный π -импульс. При усреднении по большому числу циклов Раби заселенности основного и возбужденного состояний становятся равными, как и в случае некогерентного возбуждения.

Для достижения более эффективного возбуждения, оптимальных и устойчивых значений вероятности по сравнению как с когерентным, так и некогерентным возбуждением, можно использовать когерентные импульсы, частота которых медленно изменяется относительно резонансного значения (адиабатический переход) [18–21]. Существуют также другие варианты применения адиабатического перехода, описанные в [19–23]. Использование таких методов лазерного возбуж-

дения позволяет добиться эффективного и селективного переноса заселенности.

В соответствии с основными принципами квантовой механики, состояние отдельной молекулы нельзя определить экспериментальным путем [24]. Тем не менее для ансамбля одинаковым образом подготовленных систем можно определить их оператор состояния – так называемую матрицу плотности. Знание состояния системы означает, что мы располагаем максимальной информацией обо всех физически измеряемых величинах [25]. Матрица плотности и функция плотности вероятности в фазовом пространстве – функция Вигнера [26, 27] имеют взаимно-однозначное соответствие [28], которое описывает максимум имеющейся статистической информации. Следовательно, когда используется термин *молекулярное квантовое состояние*, подразумевается квантовое состояние ансамбля подобным образом подготовленных молекул.

В 1933 г. было теоретически доказано [29] (также [24]), что чистое квантовое состояние $|\Psi\rangle$ может быть восстановлено из зависящей от времени функции плотности вероятности $P(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ и ее производной $\partial P(\mathbf{r}, t)/\partial t$. Чистое квантовое состояние также может быть восстановлено посредством измерения $P(\mathbf{r}, t)$ в момент времени t и ее временной последовательности (эволюции) через достаточно короткие интервалы Δt , т.е. $P(\mathbf{r}, t + N\Delta t) = |\Psi(\mathbf{r}, t + N\Delta t)|^2$ ($N = 0, 1, 2, \dots$), как было показано в [30].

Дифракционные интенсивности метода TRED имеют прямое соответствие с зависящей от времени функцией плотности вероятности распределения межъядерных расстояний $P(\mathbf{r}, t)$. В методе TRED импульсный источник электронов используется для зондирования (диагностики) ансамбля подобно подготовленных ансамблей частиц в определенной временной последовательности. Синхронизированные импульсы электронов и возбуждающие лазерные импульсы дают стробоскопическую картину развивающегося процесса. Таким образом, вводится дополнительная переменная – время в дифракционные измерения [1–3]. Становится возможным исследование когерентной динамики ядер в лазеровозбужденных системах, переходного состояния химической реакции, динамики молекулярных волновых пакетов [3, 31–34]. Метод TRED может быть использован для зондирования динамики волновых пакетов – когерентной суперпозиции квантовых состояний, создаваемых короткими оптическими импульсами с контролируемой фазой [35–38]. Следовательно, становится возможным прямое наблюдение когерентной ядерной динамики возбужденной молекулы [3, 7, 8, 31, 39–41], поскольку неупругое рассеяние быстрых электронов происходит на аттосекундной шкале времени и представляет со-

бой неразрушающий метод зондирования [1, 3, 39–42].

Зависящие от времени интенсивности молекулярного рассеяния электронов $M(s, t)$, получаемые методом TRED при когерентном возбуждении исследуемой молекулярной системы, дают принципиальную возможность определения элементов матрицы плотности и томографического восстановления молекулярного квантового состояния исследуемой системы при анализе развернутых временных последовательностей дифракционных интенсивностей рассеянных электронов.

В эксперименте по методу TRED (UED) определяется функция интенсивности молекулярного рассеяния $M(s, t)$ [3, 39, 40, 42]:

$$M(s, t) = (I_0/R^2)g(s) \int P(r, t) \exp(isr) dr. \quad (9)$$

В уравнении (9) I_0 является профилем налетающего электронного импульса [42], R – расстояние от точки рассеяния до детектора, $g(s)$ – функции рассеяния [43, 44], (sr) – скалярное произведение вектора рассеяния s и вектора межъядерных расстояний r . Интегрирование в (9) и в последующих уравнениях осуществляется в бесконечной области и не обозначается специально.

В классической механике не существует уравнений, описывающих эволюцию функций плотности вероятности $P(r, t)$ или $P(p, t)$; только совместная функция плотности вероятности $W_c(p, r, t)$, может быть выражена уравнением Лиувилля [26]. Поэтому не существует соответствующих квантовых уравнений для $P(r, t)$, а также для $P(p, t)$. Однако известное уравнение Вигнера–Лиувилля [27] может быть использовано для описания эволюции функции Вигнера – $W(r, p, t)$. Для вывода уравнения, описывающего зависящую от времени функцию молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $M(s, t)$ через функцию Вигнера, рассмотрим некоторые граничные свойства $W(r, p, t)$ [26, 27]:

$$\int W(p, r, t) dp = P(r, t), \quad (10)$$

$$\int W(p, r, t) dr = P(p, t). \quad (11)$$

Функция $M(s, t)$ (9) может быть записана следующим образом [3, 45]:

$$M(s, t) = (I_0/R^2)g(s) \int dp \int W(r, p, t) \exp(isr) dr. \quad (12)$$

Уравнение (12) является наиболее общим представлением интенсивности молекулярного рассеяния метода TRED, выраженной через функцию Вигнера. В таком представлении $M(s, t)$ может быть интерпретирована как отфильтрованная проекция функции Вигнера, где оператор рассеяния $\exp(isr)$ является фильтром, модифицированным

функциями рассеяния $g(s)$. Для многих задач функция Вигнера $W(r, p, t)$ может быть получена в аналитическом виде (например, [27]) или при решении уравнения Вигнера–Лиувилля численными методами с соответствующей потенциальной функцией молекулы.

В уравнениях (9) и (10), $P(r, t) = |\Psi(r, t)|^2$ и в общем случае предполагается, что $\Psi(r, t)$ может описывать смешанное квантовое состояние. Волновая функция $\Psi(r, t)$ может быть представлена в виде разложения по ортонормированным базисным функциям $\psi_n(r)$ следующим образом [24, 25]:

$$\Psi(r, t) = \sum_n C_n \psi_n(r) \exp(-i\omega_n t), \quad (13)$$

где n – квантовое число состояния с энергией E_n , ω_n – частота колебаний, C_n – амплитуда вероятности. Тогда (12) может быть записано в виде:

$$M(s, t) = (I_0/R^2)g(s) \times \sum_{m,n} \rho_{mn} \exp(i(\omega_m - \omega_n)t) \langle \psi_m(r) | \exp(isr) | \psi_n(r) \rangle, \quad (14)$$

где ρ_{nm} – элементы матрицы плотности.

Из (14) видно, что интенсивность молекулярного рассеяния метода TRED явным образом зависит от квантового состояния молекулярной системы. Соответственно функция плотности вероятности $P(r, t)$, которую можно получить на основании данных TRED как преобразование Фурье уравнения (9):

$$P(r, t) = (2/\pi)^{1/2} (R^2/I_0) \int M(s, t) [g(s)]^{-1} \exp(-isr) ds = (2/\pi)^{1/2} \sum_{m,n} \rho_{mn} \exp(i(\omega_m - \omega_n)t) \times \int \langle \psi_m(r) | \exp(isr) | \psi_n(r) \rangle \exp(-isr) ds \quad (15)$$

зависит от величины межъядерного расстояния r и времени t , и в явном виде содержит всю информацию о квантовом состоянии системы, являясь проекцией (или “тенью” [46]) функции Вигнера.

Интерференционный член описывает качественно новую информацию о когерентной ядерной динамике молекулярной системы, которая может быть получена при анализе развернутых временных последовательностей дифракционных интенсивностей рассеянных электронов, наблюдаемых методом TRED (UED) [3, 31, 32, 39, 40, 45].

1.2. Томография молекулярного квантового состояния

Интерференционный член, возникающий в интенсивности молекулярного рассеяния электронов при когерентном возбуждении исследуемой молекулярной системы (уравнение (14) и его

фурье-образ, уравнение (15)), дает принципиальную возможность определения матрицы плотности ρ и проведения томографического восстановления молекулярного квантового состояния исследуемой системы [3, 47]. Таким образом, временная последовательность измерений интенсивности рассеяния $M(s, t)$ методом TRED и использование преобразования Фурье (15), переводящее из пространства переменной рассеяния s в пространство межъядерных расстояний \mathbf{r} , дает необходимую информацию для томографического восстановления функции Вигнера $W(r, p)$. Для этой цели может быть использовано преобразование Радона [46, 48]:

$$W(\mathbf{r}, p) = -P/(2\pi^2\hbar) \times \int \int P(x, \Theta)(\mathbf{r} \cos \Theta + p \sin \Theta - x)^{-2} dx d\Theta, \quad (16)$$

где P – главное значение Коши [48] и $\Theta = \omega t$ – угол вращения в фазовом пространстве, соответствующий времени движения t на поверхности потенциальной энергии молекулы.

В уравнении (16) интегрирование должно проводиться в пределах $0 \leq \Theta \leq 2\pi$. Это означает, что для определения полного квантового состояния системы, измерения в методе TRED должны быть выполнены для “*томографически полного*” набора [47–49], при котором проходим целый период восстановления волнового пакета, T_{rev} [3], т.е. на отрезке, $0 \leq t \leq T_{rev} = 2\pi/\omega$, соответствующем завершенному циклу вращения функции Вигнера. При использовании полного набора данных метода TRED для томографического восстановления когерентного состояния волнового пакета при $t = 0$, функция Вигнера – $W(\mathbf{r}, p, 0)$, может быть восстановлена при использовании обратного преобразования Радона с использованием (16). Аналогичным образом, проводя измерения интенсивности рассеяния методом TRED на временном отрезке $0 + N\tau_d \leq t \leq T_{rev} + N\tau_d$, где N – целое число и τ_d – время задержки лазерного и электронного импульса, функция Вигнера может быть восстановлена для некоторого времени, $N\tau_d$. Следовательно, эксперимент метода TRED открывает возможность восстановления квантового состояния молекул в исследуемом ансамбле.

Другой метод восстановления молекулярного квантового состояния состоит в определении элементов матрицы плотности, ρ_{nm} , имеющих взаимно-однозначное соответствие [50, 51] с функцией Вигнера:

$$W(r, p) = (1/\pi\hbar) \int \exp(2ipx/\hbar) \langle r - x | \rho | r + x \rangle dx, \quad (17)$$

где ρ – матрица плотности [25]:

$$\rho = \sum_{n,m} \rho_{nm} |\psi_n(\mathbf{r})\rangle \langle \psi_m(\mathbf{r})|. \quad (18)$$

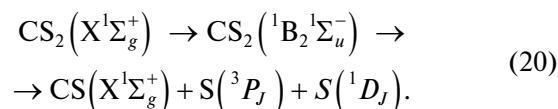
В том случае, когда измерения методом TRED выполнены для неполного цикла, определяемого временным отрезком $0 + N\tau_d \leq t \leq T_{rev} + N\tau_d$, могут быть определены только диагональные элементы матрицы плотности, $\rho_n = \rho_{nn}$ с использованием функции плотности вероятности $\langle P(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau$, усредненной по интервалу времени $\tau \gg \sup(|\omega_m - \omega_n|^{-1})$, $m \neq n$, как было показано в [49, 52–60]:

$$\rho_{nn} = \int \langle P(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau \{ \partial[\psi_n(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r})] / \partial r \} dr, \quad (19)$$

где $\psi_n(\mathbf{r})$ – регулярное нормируемое решение не зависящего от времени уравнения Шредингера и $\phi_n(\mathbf{r})$ – линейно независимое *ненормируемое второе решение* [54, 57, 61].

Результаты применения такой процедуры для томографического восстановления молекулярного квантового состояния молекул N_2 и CS описаны в [3, 62], где использовались электронные и лазерные импульсы наносекундной длительности (рис. 2, таблица).

Фотохимия молекулы CS_2 детально исследована в области 180–210 нм [63, 64]. При воздействии излучения на длине волны 193 нм происходит однофотонный процесс, и фотодиссоциация осуществляется по двухканальному механизму:



Молекула CS_2 в возбужденном состоянии квазилинейна, но имеет равновесные межъядерные расстояния, отличные от величин в основном электронном состоянии. Преддиссоциация CS_2 осуществляется за время ~ 1 пс.

Исследования CS_2 в сверхзвуковых молекулярных пучках при облучении на длине волны 193 нм показывают [63, 64], что начальное распределение колебательной энергии в продукте фотодиссоциации – молекуле CS – является инверсным для обоих каналов диссоциации – 1D_2 и 3P_2 и описываются бимодальным [63] или широким [64] распределением колебательной энергии с низким уровнем заселенности при $n = 0$ и $n \geq 10$, как показано в таблице.

Изменения в первые 20 нс демонстрируют быструю эволюцию системы к равновесию и соответствует бесстолкновительному процессу межмолекулярной передачи колебательной энергии, по-видимому, в результате диполь-дипольного взаимодействия. В течение этого промежутка времени бимодальное распределение, как в пространстве импульсов, так и межъядерных расстояний, переходит в мономодальное, более уз-

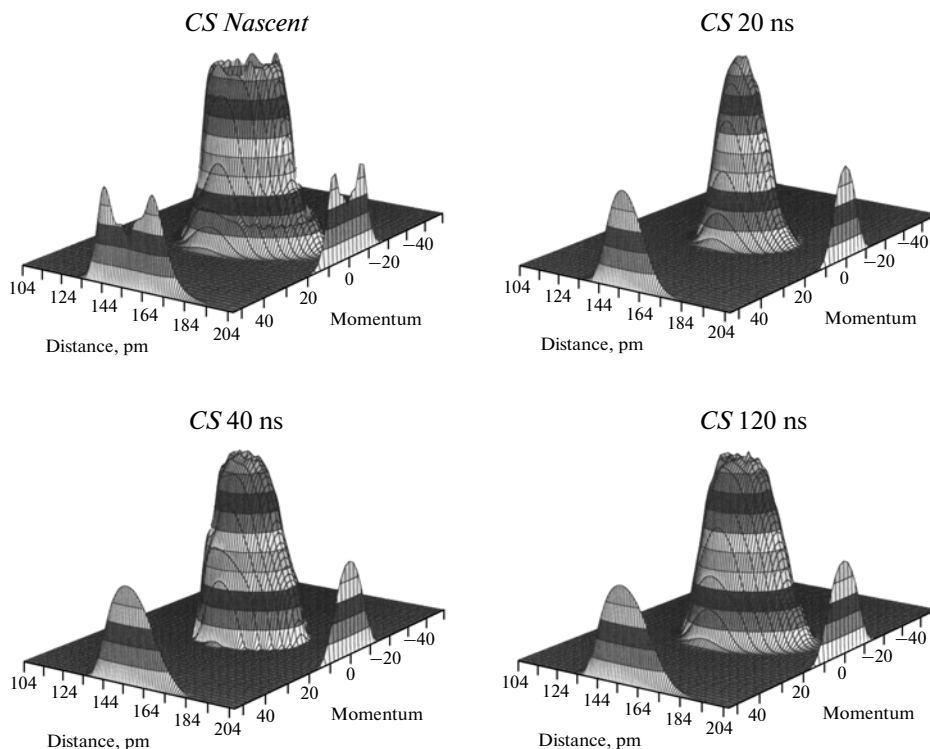


Рис. 2. Функция Вигнера молекулы CS. Для начального распределения (~1 пс), функция Вигнера определялась с использованием полной матрицы плотности, полученной в результате расчета (текст и работы [62, 65]). Функции Вигнера для времени задержки τ_d 20, 40 и 120 нс получены в результате томографического восстановления с использованием описанной процедуры.

кое распределение (рис. 2). В интервале от τ_d 20 до 40 нс столкновительная передача энергии начинает доминировать над бесстолкновительным процессом. Таким образом, изменения между 20 и 40 нс показывают передачу электронной энергии в колебательную при столкновениях атомов $S(^1D_j)$ и молекул $CS(X^1\Sigma_g^+)$. Между 40 и 120 нс происходит насыщение этого процесса.

Как видно из таблицы, происходит существенное уменьшение заселенностей первых трех коле-

бательных уровней CS между 20 и 120 нс. Наиболее вероятное объяснение состоит в передаче колебательной энергии во вращательную и поступательные степени свободы молекулы CS. Такая интерпретация подтверждается увеличением вращательной температуры CS в этом процессе от $T_{rot} = 4200 \pm 300$ К при 20 нс, до 5000 ± 600 К при 40 нс и 5200 ± 800 К при 120 нс [3, 65]. Бимодальность функций плотности вероятности как в пространстве импульсов, $P(p, t)$, так и межъядерных расстояний, $P(r, t)$ (рис. 2) отражает тот факт,

Диагональные элементы матрицы плотности для молекул N_2 и CS [62]

n/ρ_{nn}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
N_2 (exp) ^a	0.9938	0.0011	0.0102	-0.000	0.001	0.005	-0.009	0.012	-0.011	0.009	-0.005				
N_2 (theor) ^b	0.9935	0.0064	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CS (nasc) ^c	0.000	0.049	0.098	0.156	0.101	0.077	0.061	0.070	0.073	0.077	0.077	0.073	0.067	0.021	0.000
CS (nasc) ^d	0.000	0.074	0.148	0.236	0.153	0.116	0.083	0.042	0.042	0.032	0.023	0.023	0.028		
CS (20ns) ^e	0.349	0.260	0.172	0.099	0.053	0.025	0.013	0.000	-0.001	-0.003	0.001				
CS (40ns) ^e	0.204	0.190	0.160	0.129	0.097	0.075	0.058	0.033	0.005	-0.015	-0.015				
CS (120ns) ^e	0.173	0.165	0.147	0.124	0.100	0.080	0.058	0.040	0.029	0.021	0.013				

^a Величины, полученные из экспериментальных интенсивностей дифракции электронов при $T = 673$ К. Погрешность определения составляет 0.01.

^b Рассчитанные значения для распределения Больцмана при $T = 673$ К.

^c Величины, полученные для начального распределения (~1 пс) в молекуле CS из [64].

^e Данные, полученные из TRED измерений при времени задержки τ_d 20, 40 и 120 нс после фотодиссоциации молекулы CS_2 под действием лазерного излучения на длине волны 193 нм [3, 62, 65].

что фотодиссоциация CS_2 на длине волны 193 нм происходит по двум каналам, с образованием атомов $S(^3P_j)$ и $S(^1D_j)$.

К настоящему времени достигнут большой прогресс в технике формирования коротких электронных импульсов и измерения их параметров [10, 13, 66–68]. Предложена техника, позволяющая формировать электронные импульсы длительности менее 100 фс [10, 69]. Описаны возможности получения электронных импульсов длительности до ~ 1 фс [70]. Для электронных импульсов фемтосекундной длительности, интервал времени усреднения τ зависящей от времени функции плотности вероятности $P(r, t)$ удовлетворяет соотношению: $\tau < \sup(|\omega_m - \omega_n|^{-1})$, $m \neq n$. Например, для молекулы I_2 , потенциальные функции которой хорошо изучены [71], при возбуждении импульсом фемтосекундной длительности и длиной волны ~ 520 нм из основного состояния X в возбужденное состояние $B(O_u^+)$, величина $\tau \sim 1$ пс [72]. Таким образом, при фемтосекундном или даже субфемтосекундном временном разрешении метод TRED открывает возможность исследования когерентной ядерной динамики и томографическое восстановление динамики волновых пакетов.

1.3. Влияние кулоновского взаимодействия в электронном сгустке на определяемые структурные параметры

Переход в методах UED или UEC к временно разрешению порядка 1 пс и менее ставит ряд вопросов, связанных с оценкой точности определения динамических параметров исследуемых систем на основе анализа зависящей от времени интенсивности рассеяния электронов. Использование сверхкоротких импульсов ведет к необходимости увеличивать общее время экспозиции и удлинению времени накопления дифракционной картины. Эту тенденцию можно в известной мере компенсировать увеличением количества электронов в каждом импульсе. Увеличение числа электронов ограничено кулоновским отталкиванием между ними, которое ведет, с одной стороны, к искажению дифракционной картины, а с другой — к увеличению длительности самого импульса.

В [73] предложен метод оценки деформации дифракционной картины, вызванной кулоновским отталкиванием электронов в сгустке электронного импульса длительности менее 100 пс и влиянием этого эффекта на точность определения межъядерных расстояний в исследуемой динамической молекулярной системе.

Влияние кулоновского взаимодействия на угол отклонения рассеянного электрона может быть вычислено по теории возмущений. К иска-

жению дифракционной картины приводит только радиальная скорость. Тогда поправка к углу рассеяния $\delta^{(1)}$, вызванная кулоновским отталкиванием электронов, оказывается равной [73]:

$$\delta^{(1)} = \frac{1}{\theta m v_z^2} U(R) = \frac{1}{2\theta} \frac{U(R)}{\varepsilon}, \quad (21)$$

где ε — исходная кинетическая энергия электрона, $U(R)$ — электростатический потенциал, m — масса электрона, v_z — скорость движения электронного сгустка (рис. 1). Формула (21) чрезвычайно проста и сводит задачу вычисления величины кулоновского искажения дифракционной картины к вычислению распределения электростатического потенциала $U(R)$ в электронном сгустке. Интересно, что поправка к углу рассеяния в (21) обратно пропорциональна самому углу рассеяния, т.е. вносит такие искажения в дифракционную картину, которые не могут быть устранены простым масштабированием межъядерных расстояний.

В [73] получено выражение зависимости максимального числа электронов в импульсе (N_{\max}) от его длительности при заданной погрешности определения структурных параметров $\delta r/r = \kappa = 0.001$. Результаты расчета для четырех значений поперечного размера зондирующего электронного сгустка $R = r_0$ (мм) как функции длительности электронного импульса $\tau_e = 2l/v_z$ показаны на рис. 3.

Для ограничения уширения электронного сгустка, вызванного пространственным зарядом, плотность электронов в сверхкоротких пучках поддерживается на низком уровне. В установке UED один пикосекундный электронный импульс обычно содержит $\sim 10^3 - 10^4$ электронов [3, 8, 74]. Следовательно, по сравнению с обычными экспериментами по дифракции электронов на газе, общая интенсивность рассеивания значительно ниже [66]. Проблема уменьшения величин среднего тока луча TRED (пикоамперы) по сравнению с обычными экспериментами по дифракции электронов на газе (микроамперы) была решена путем применения многоканального высокочувствительного детектора (CCD-камеры, способной регистрировать единичные электроны), а также путем определенного увеличения длительности экспозиции.

1.4. Определение начального времени регистрации дифракционной картины

Дальнейшими существенным достижением в экспериментальной технике метода дифракции электронов с временным разрешением явилось использование концепции электрон-электронной корреляции для определения начального времени (t_{20}) регистрации дифракционной картины при пространственно-временном совпадении

диагностирующего и возбуждающего импульсов. К настоящему времени достигнута точность синхронизации ~ 100 фс [75–77]. Использование современных достижений в лазерной технике и электронной оптике позволили существенно улучшить характеристики метода в последнее десятилетие [13, 14, 17].

Для определения изменений дифракционной картины на пикосекундном/фемтосекундном интервале времени [6, 14, 76] был разработан иониндуцируемый “метод фокусировки” [78, 79]. Для этого в установке TRED (UED) проводилась многофотонная ионизация газа (CF_3I). Фотоэлектроны покидают ионизированную область и оставляют положительно заряженные ионы. Электрическое поле в образованной плазме действует как эффективная линза и фокусирует пучок электронов только тогда, когда лазерные и электронные импульсы перекрываются во времени. Таким образом, можно идентифицировать нулевое время t_{20} .

1.5. Исследование мономолекулярных процессов фотодиссоциации

Для различных реакций с помощью UED были исследованы структуры веществ в возбужденном состоянии и в конформациях, определяемых неравновесными геометрическими параметрами. Классическим примером является несогласованная реакция элиминирования дигалоэтанов. Исследуемая реакция включает элиминирование двух атомов йода от исходного реагента (1,2-диодэтана). Структуры всех промежуточных продуктов неизвестны и проблема заключается в определении структурной динамики реакции в целом [14, 79, 80].

Молекулярная структура интермедиата $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ определялась из разностных кривых $\Delta sM(t; 5ps; s)$. Теоретические кривые для классических структур хорошо воспроизводятся экспериментальными данными, тогда как соответствие, обеспеченное теоретической «мостообразной» структурой, чрезвычайно низко. Таким образом, можно сделать вывод, что структура интермедиата $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ является классической – атом йода не соединяет два атома углерода (рис. 4).

Структурные параметры интермедиата $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ представлены на рис. 4. В интермедиате расстояние $\text{C}-\text{I}$ длиннее, а расстояние $\text{C}-\text{C}$ короче, чем в реагенте, тогда как межъядерное расстояние $\text{C}-\text{F}'$ в радикале ($-\text{CF}_2$) короче, чем в $-\text{CF}_2\text{I}$. Эти результаты объясняют увеличенную кратность связи $\text{C}-\text{C}$ и уменьшенную кратность связи $\text{C}-\text{I}$ в результате образования переходной структуры CF_2I . Более того, углы $\angle\text{CCF}'$ и $\angle\text{F}'\text{CF}'$ увеличены по сравнению с соответствующими углами реагентов (на $\sim 9^\circ$ и $\sim 12^\circ$ соответственно). Это позволяет пред-

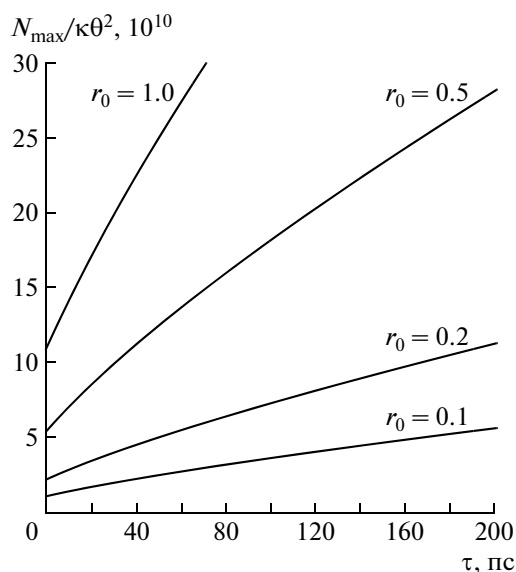


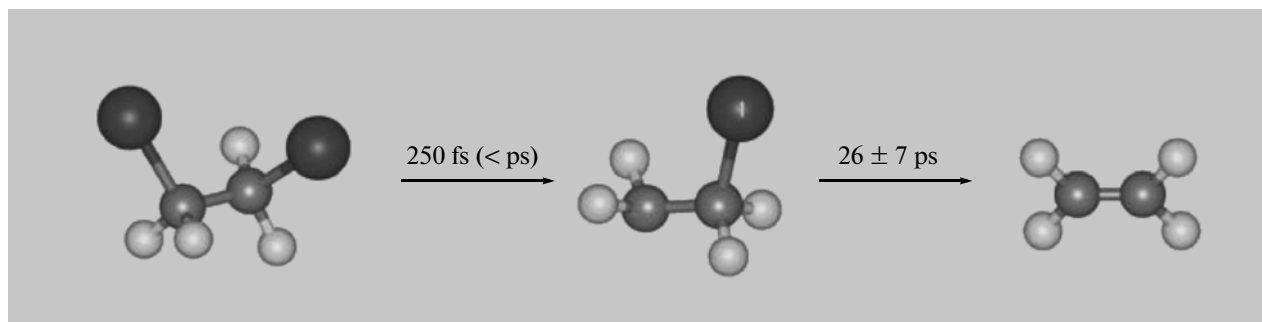
Рис. 3. Зависимость максимального числа электронов в импульсе от его длительности τ при заданной погрешности определения структурных параметров $\delta r/r = \kappa = 0.001$ для четырех значений поперечного размера зондирующего электронного пучка $R = r_0 = 1.0; 0.5; 0.2$ и 0.1 мм [73].

положить, что радикальный центр ($-\text{CF}_2$) интермедиата $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ релаксирует с последующей потерей первого атома I. Структуры и динамика, описанные для этой реакции, необходимы для описания сохранения стереохимии этого класса реакций [14, 79, 80], и это первый пример определения таких структур при переходе к конечным продуктам. К настоящему времени получены многочисленные результаты исследования мономолекулярных процессов фотодиссоциации свободных молекул и промежуточных продуктов соответствующих реакций [3, 6, 14, 76].

Однако следует особо отметить, что решение обратной задачи теории рассеяния при определении промежуточных продуктов фотовозбуждения и фотодиссоциации в доминирующем числе работ, выполненных к настоящему времени, проводилось с использованием теоретического аналога интенсивности рассеяния электронов, полученного в предположении равновесного распределения по колебательным и вращательным степеням свободы исследуемых молекул. Как было показано на примере исследования реакции фотодиссоциации молекулы CS_2 [3, 32, 45, 62, 65], даже при наносекундном временном разрешении, когда исследуемая система переходит к равновесному состоянию, такое допущение неадекватно.

2. СВЕРХБЫСТРАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (УЕС)

Метод УЕС (Ultrafast Electron Crystallography) позволяют исследовать переходные неравновесные структуры, которые дают определяющую ин-



Distances			
	Experiment	ab initio	
		anti	gauche
$r(\text{C}-\text{C})$	1.534 ± 0.013	1.532	1.540
$r(\text{C}-\text{F})$	1.328 ± 0.003	1.320	1.323
$r(\text{C}-\text{I})$	2.136 ± 0.007	2.159	2.147
Angles			
$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{F})$	109.4 ± 1.0	109.0	107.6
$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{I})$	111.6 ± 1.0	111.9	114.8
$\alpha(\text{F}-\text{C}-\text{F})$	107.8 ± 1.0	108.7	107.9
$\phi^{**}(\text{IC}-\text{CI})$	180 (fixed)	180.0	
$\phi^{****}(\text{IC}-\text{CI})$	70 ± 3		67.8

Distances			
	Experiment	ab initio	
		anti	gauche
$r(\text{C}-\text{C})$	1.478 ± 0.049	1.503	1.508
$r(\text{C}-\text{F})$	1.340 ± 0.037	1.322	1.327, 1.323
$r(\text{C}-\text{I})$	2.153 ± 0.013	2.164	2.149
$r(\text{C}-\text{F})$	1.277 ± 0.027	1.304	1.309, 1.307
Angles			
$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{F})$	108.6 ± 6.0	108.6	109.8, 108.1
$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{I})$	115.0 ± 3.1	112.7	111.8
$\alpha(\text{F}-\text{C}-\text{F})$	108.0 ± 11.2	108.8	108.0
$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{F}')$	117.9 ± 3.1	114.0	112.3, 113.8
$\alpha(\text{F}'-\text{C}-\text{F}')$	119.8 ± 7.8	111.8	111.2

Distances	
	Experiment
$r(\text{C}-\text{C})$	1.311 ± 0.021
$r(\text{C}-\text{F})$	1.319 ± 0.006
$r(\text{C}-\text{F})$	1.503
$r(\text{C}-\text{F})$	1.322
Angles	
$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{F})$	123.8 ± 0.6
$\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{F})$	123.8

Рис. 4. Структуры исходной молекулы, промежуточных соединений и продукта реакции фотодиссоциации (верхняя часть рисунка). В таблице приведены значения усредненных межъядерных расстояний и валентных углов: [14], [79, 80].

формацию для понимания процессов фазовых переходов и когерентной динамики ядер в твердом состоянии, поверхности, макромолекулярных систем. В последние годы интенсивно развивается применение данного метода для исследования динамики нанобъектов, находящихся в поле лазерного излучения [14, 76, 81, 82].

Применение дифракции электронов с временным разрешением к исследованию конденсированного состояния позволяет получить информацию о поведении вещества в $4D$ -пространственно-временном континууме и открывает новые возможности понимания связи в триаде “структура—динамика—функция”.

Возможность объединения высокого пространственного разрешения (до сотых или тысячных долей ангстрема) и высокого временного разрешения (фемтосекундная область) позволяет изучать процессы изменения структуры и перераспределения энергии в режиме реального времени. Схема установки для исследований методом сверхбыстрой электронной кристаллографии приведена на рис. 5 [14, 83].

Установка включает три камеры сверхвысокого вакуума с источником, позволяющим исследовать дифракцию низкоэнергетических электронов; LEED (Low-Energy Electron Diffraction) и Оже-спектрометр, дозатор газа, позволяющий

контролировать подготовку чистой поверхности, ее состояние при адсорбции атомов и молекул; определять характер связывания с поверхностью (хемосорбция или адсорбция). Установка снабжена гониометром с угловым разрешением 0.005° и системой охлаждения до 110 К. Точность определения межъядерных расстояний составляет $\sim 0.01 \text{ \AA}$ и максимальное разрешаемое расстояние $\sim 50 \text{ \AA}$. Длительность лазерного импульса 120 фс, глубина проникновения лазерного излучения составляет 4 нм на длине волны 266 нм и 7 мкм на длине волны 800 нм.

Метод УЕС дает возможность получать информацию о когерентной динамике структуры при фотоиндуцированных фазовых переходах в наночастицах и макромолекулах, на поверхности твердых тел, в тонких пленках и межфазных областях. Он позволяет исследовать динамические процессы на уровне составляющих систему химических элементов [14, 83, 84].

Общая схема метода УЕС представлена на рис. 6. На кристалл, содержащий адсорбированные атомы или молекулы, под углом $\theta < 5^\circ$ падает сгусток электронов с энергией $\sim 30 \text{ кэВ}$ (длина волны $\sim 0.07 \text{ \AA}$), обозначенный как волновой вектор \mathbf{k} . Возникающая дифракционная картина дает информацию о структуре поверхности, определяемой подложкой и адсорбированными части-

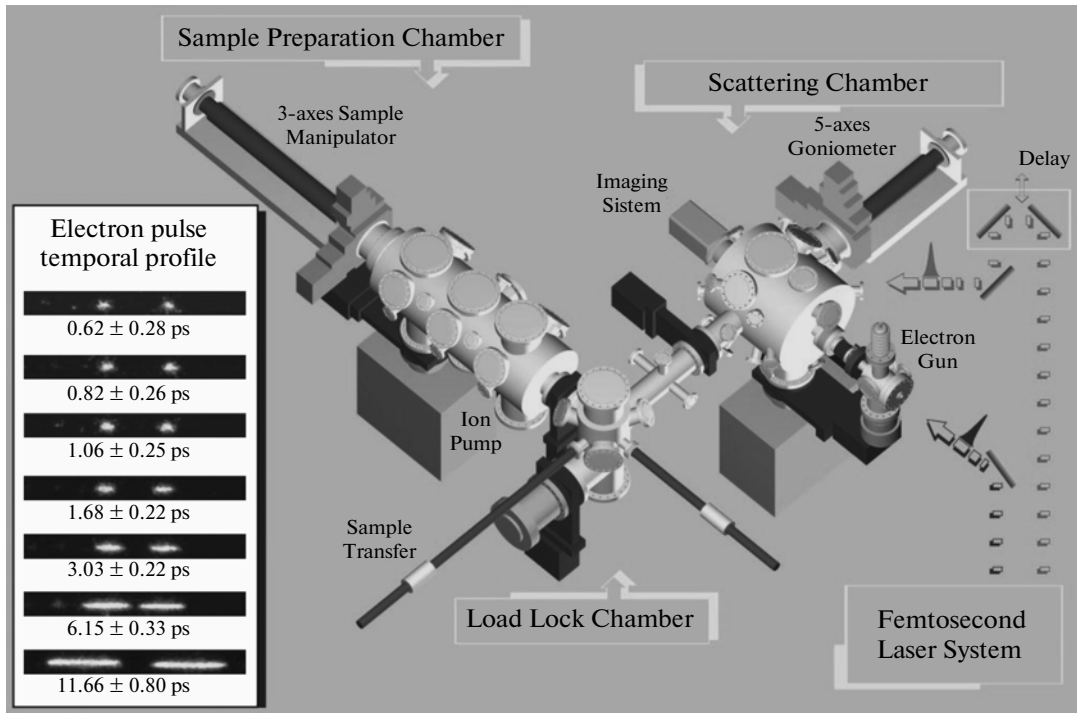


Рис. 5. Установка для исследований методом сверхбыстрой электронной кристаллографии. Вставка в левой части рисунка – изображения электронных сгустков различной длительности, полученные при работе установки в режиме камеры с линейной разверткой [14, 83].

цами. В [84] управление температурой подложки производилось с помощью импульсов ИК-излучения лазера (обычно длительностью 120 фс и длиной волны 800 нм); используется также излучение УФ-диапазона, 266 нм. Точка отсчета времени, когда возбуждающий и диагностирующий импульсы приходят на поверхность кристалла одновременно, определялась как нулевое время $t_{z0} = 0$ (вставка в верхней левой части рис. 6). В установке (рис. 5) поддерживался вакуум 10^{-10} торр. Наблюдаемые дифракционные картины, зависящие от времени задержки между возбуждающим и диагностирующим импульсами: $\Delta I(\theta_i, s; t_{ref}, t)$, являются разностными кривыми, относящимися к изменениям структуры переходного состояния:

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

поскольку время отсчета t_{ref} может быть выбрано как до, так и после прихода возбуждающего импульса. Дифракционная картина в данной геометрии эксперимента отображает структуру в обратном пространстве (преобразование Фурье). Для 2D-монослоя атомов, в обратном пространстве наблюдаются дифракционные “стержни”, разделенные расстояниями a и b (рис. 6) в пространстве обратной решетки. Стержни соответствуют конструктивной когерентной интерференции волн. Поскольку монослой внедрен в кристаллическую подложку, стержни на дифракционной картине претерпевают изменения, вы-

званные модуляцией межплоскостных расстояний. Для электронов сферы Эвальда, определяемые вектором \mathbf{k}_i , имеют большой размер, и дифракционная картина, зависящая от величины θ_i , имеет как полосы при малых углах рассеяния, так и брэгговские пятна при больших углах в зонах Лауэ. По этим рефлексам можно получить информацию о статической структуре поверхности и решетки при рассеянии высокоэнергетических электронов. При наличии достаточно высокого временного разрешения открывается возможность использования дополнительного измерения по следующим причинам. Во-первых, возможно диагностировать структурные изменения поверхностного слоя (и его реструктурирование) непосредственно в режиме реального времени. Во-вторых, имеется существенное разделение временной шкалы для процессов, происходящих в поверхностном слое и в перпендикулярном этому слою направлении. Таким образом, появляется возможность выделения и диагностики начальных неравновесных структур, а не тех структур, которые возникают в процессе распространения воздействия возбуждающего импульса. В-третьих, если поверхность используется как матрица, то можно исследовать усиление взаимного влияния субстрата и подложки и отобразить структурную динамику процесса.

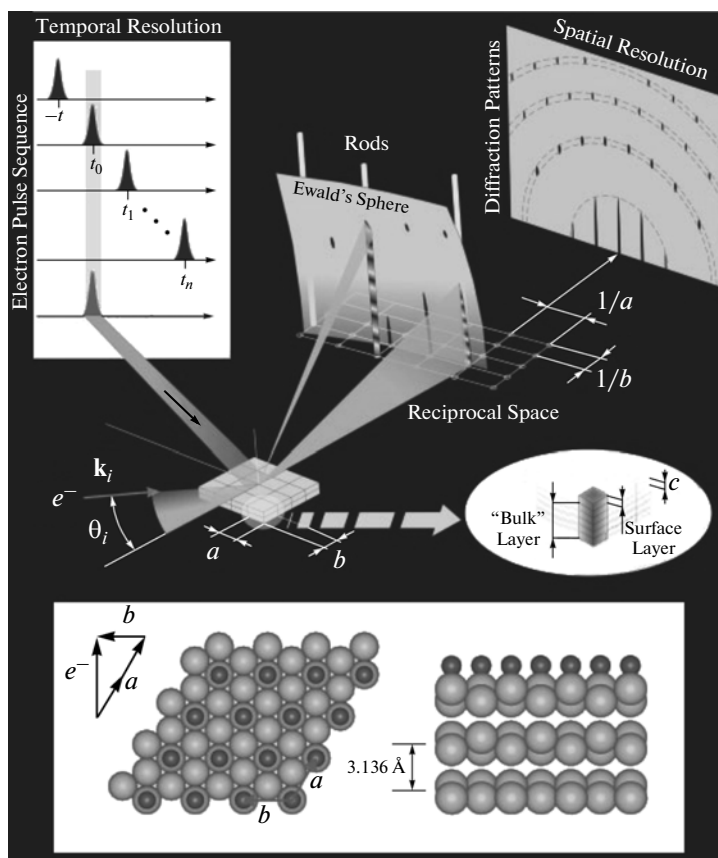


Рис. 6. Иллюстрация схемы метода сверхбыстрой электронной кристаллографии (УЕС). Электронный пучок направлен к поверхности кристалла (Si 111), под углом $\theta < 5^\circ$. Показаны сферы Эвальда и зоны Лауэ (L_0, L_1, \dots). В нижней части рисунка изображена структура и расстояние между бислоями (3.136 \AA). На поверхностном слое показаны адсорбированные атомы или молекулы: [84].

2.1. Поверхности и кристаллы

Пример исследования, отражающего потенциал УЕС, описан в [85]. Было проведено определение структурной динамики поверхности кристаллического GaAs после увеличения температуры кристалла. По изменению брэгговской дифракции (сдвиг, ширина линий и интенсивность) было показано, что “сжатие” и “расширение” происходят на величину от -0.01 до $+0.02 \text{ \AA}$ и что “переходная температура” (точное определение в [85] не приводится) достигает максимального значения (1565 K) за 7 пс (рис. 7). Наступление изменения структуры отстает от повышения температуры, что показывает эволюция неравновесных структур. Эти результаты в [14] были сопоставлены с результатами нетермического фемтосекундного оптического зондирования [86]. Поверхность GaAs была функционализирована монослоем химически связанных атомов хлора. На сверхкоротких интервалах времени наблюдалось сжатие с последующим расширением, которое обусловлено увеличением температуры фононов. При более длительных интервалах времени наблюдалась перестройка структуры и эволюция к равновесному состоянию. Наблюдае-

мую структурную динамику можно разделить на три режима: изменения, которые включают электронное перераспределение без движения ядер (от фемтосекунд до нескольких пикосекунд); когерентное неравновесное расширение решетки (увеличение времени от 7 пс); перестройка структуры и диффузия тепла (от 50 пс до нс).

Аналогичные исследования выполнены для кристаллов кремния в присутствии и в отсутствие адсорбатов. Выбор структуры основного состояния в качестве системы отсчета показывает изменение в структуре, вызываемые начальным импульсом, от образца в основном состоянии при “отрицательном” времени задержки до наблюдаемых изменений при положительном времени (рис. 7). Изменение структуры проявлялось по сдвигу времени на кривой качания синфазного пика Брэгга, тогда как увеличение амплитуды колебаний проявляется в уширении пиков. Как и в случае GaAs, наблюдалось движение поверхностных и объемных атомов [84]. Вслед за фемтосекундным увеличением электронной температуры наблюдалось увеличение заселенности оптических фононов, которое после пикосекундной задержки вызывает акустические волны (расши-

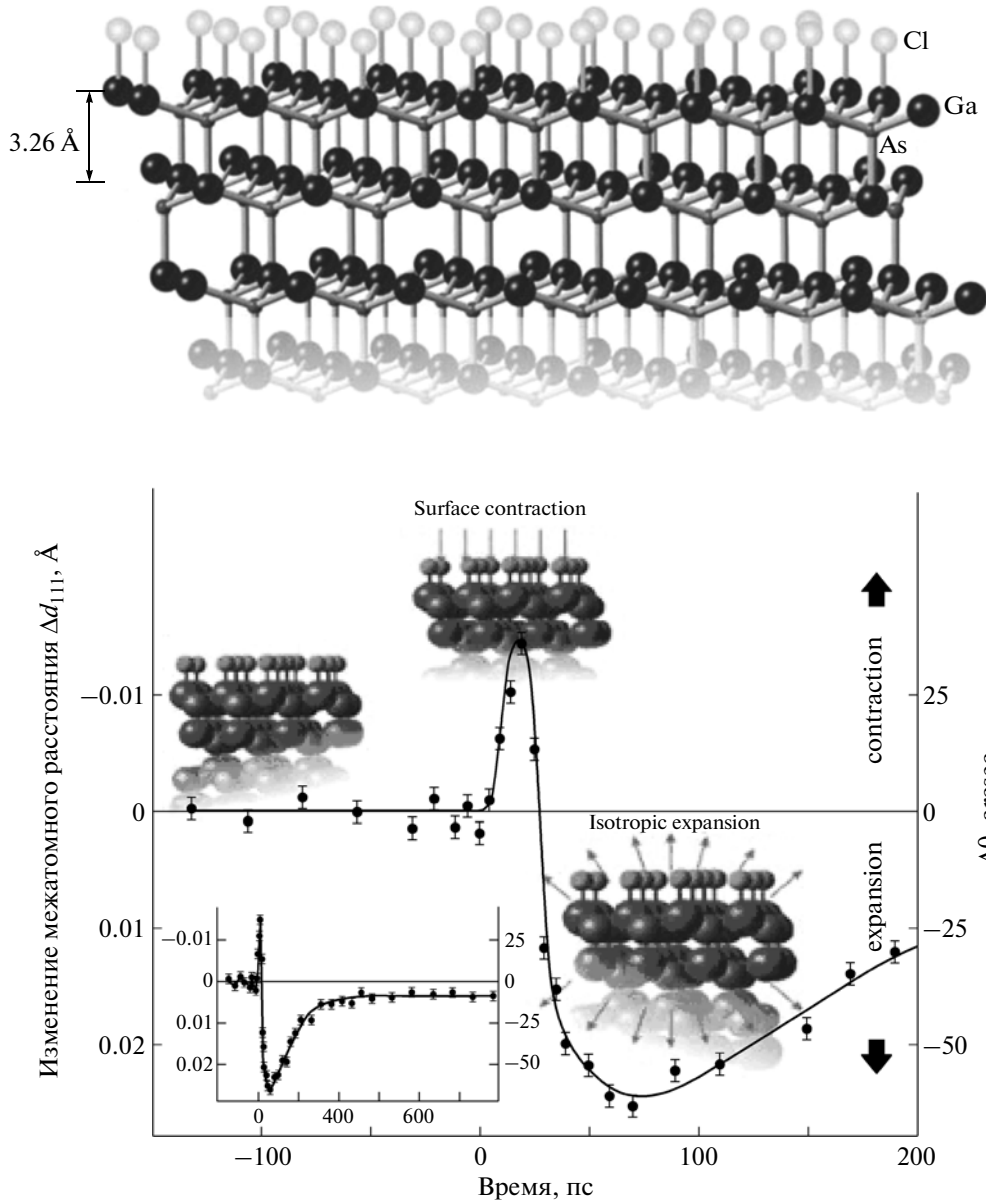


Рис. 7. Изучение поверхности кристалла GaAs, покрытой атомами хлора. Показаны только изменения от равновесных положений постоянных решетки [14].

рение и сжатие решетки), и, наконец, нагрев решетки. С использованием УЭС появилась возможность наблюдать сверхбыструю поверхностную и объемную динамику, а также следить за перестройкой структуры и диффузией на более длительных интервалах времени.

2.2. Бислои кристаллической структуры двумерных жирных кислот: молекулярные ансамбли

Для изучения структур мембранного типа проводилось исследование бислоя жирных кислот, осажденных на гидрофобной поверхности подложки по известной технологии Ленгмюра–Блоджетт. Эта технология позволяет контролировать осаждение упорядоченных молекулярных

пленок — слой за слоем, и используется для создания модельных биологических мембран.

В [87] описано исследование методом УЭС одного бислоя (две цепи $C_{19}H_{39}COOH$) арахидоновой (эйкозановой) кислоты. Определена структура и установлена ориентация алифатических цепей. Получены размеры молекулярной подъячейки ($-CH_2-CH_2-$). Рис. 8 отражает структуру исследованного бислоя и подъячейки в двух направлениях. На основе этих исследований выясняется картина структурной динамики бислоя на подложке и движения его атомов, самоорганизация слоев [88].

Все дифракционные картины состоят из пятен (и/или полос), показывающих высокое качество

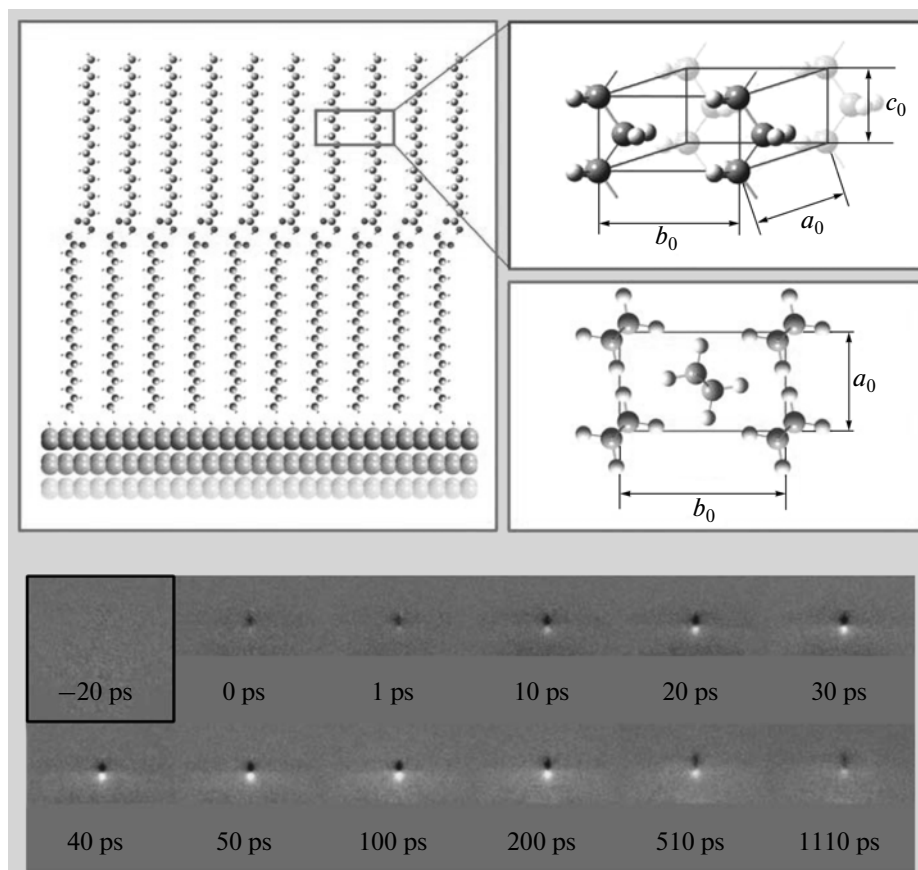


Рис. 8. Сверхбыстрая электронная кристаллография 2D-бислоев жирных кислот. Показана структура подъячейки и динамика от -20 пс до $+1110$ пс после импульса, вызывающего нагрев подложки Si(111). Данные УЭС показывают начало структурных изменений после 1 пс и последующую эволюцию к равновесному состоянию [14].

двумерной кристаллической структуры бислоя арахидоновой кислоты и базовой поверхности функционализированного водородом Si(111). Дифракционные картины при “отрицательном времени” задержки и малом угле падения электронов, при параллельном и перпендикулярном направлениях падения, дают угол наклона цепей, близкий к нулю и параметры подъячейки бислоя: $a_0 = 4.7$, $b_0 = 8.0$, $c_0 = 2.54$ Å. Симметрия бислоя соответствует ромбической упаковке R(001) с (001) плоскостью, параллельной поверхности Si(111). Эти экспериментальные значения для параметров решетки отличаются от теоретических значений $a_0 = 4.96$, $b_0 = 7.4$ Å [89]. Различие можно объяснить тем, что теоретические значения рассчитывались для бесконечно больших алифатических цепей, и не принималась во внимание концевая карбоксильная группа жирных кислот. Более того, бислоем состоит только из двух монослоев, так что подложка и условия его нанесения (например, давление или pH) играют важную роль в расположении на границе раздела. Расстояние c_0 между (CH_2) -плоскостями хорошо согласуется с теоретическим значением 2.54 Å. Исследована селективная структурная динамика би-

слоя. Как показано на рис. 8, уже через ~ 1 пс после импульса нагрева наблюдалось ослабление пятен Брэгга. Изменения пятен Брэгга становились более заметным со временем (10–100 пс). Удивительно, что как электронные, так и тепловые импульсы из-за синхронизированного повторения и сверхкороткой длительности не разрушали бислоем, что было доказано многократными экспериментами.

Наблюдаемое поведение дифракционной картины отражает начальное расширение ($\Delta c_0 = 0.1$ Å) подъячейки в бислое после импульсного нагрева подложки с последующим ограничением за счет диссипации тепла. Расширение происходит при константе времени ~ 25 пс, тогда как последующее сжатие происходит при константе времени ~ 55 пс, причем более длительное по времени сжатие на наносекундных интервалах времени является реструктурирующим. При используемом разрешении 150 фс в плоскости, перпендикулярной молекулярным цепям, не наблюдалось никаких значительных изменений [88]. Следует отметить, что морфология и параметры решетки поверхностного слоя зависят от матрицы и модификации поверхности [90].

2.3. Структурная динамика поверхности

К настоящему времени продемонстрирована возможность использования метода УЕС для исследования структурных изменений поверхности, влияния адсорбированных молекул и перехода из кристаллической в жидкую фазу [14, 76, 81, 84]. Сообщается об исследовании поверхности кремния с различными адсорбированными молекулами: водород, хлор и трифториодметан (CF_3I). При действии лазерного излучения происходит когерентная реструктуризация поверхностных слоев с субангстремным смещением атомов после сверхбыстрого импульса лазерного излучения, нагревающего поверхность. Наблюдается неравновесная динамика изменения поверхностной структуры с шагом 2 пс при общем времени до 10 пс по изменению линий интерференции, брэгговских пятен и дифракционных колец.

При переходе от водорода к хлору амплитуда колебаний уменьшается до 0.1 Å. Временной отклик для системы с молекулами хлора подобен системе с атомами водорода, однако характеризуется более медленной динамикой. В связи с этим необходимо принять во внимание существенное увеличение массы и электроотрицательности хлора по сравнению с водородом. Захват электронов поверхностью приводит к изменению потенциала и соответственно к увеличению амплитуды движений ядер адсорбированной молекулы. Адсорбция молекул трифториодметана, имеющих меньшую эффективную электроотрицательность, приводит к уменьшению энергии адсорбции и уменьшению времени динамического отклика системы на внешнее возбуждение [14, 76, 81, 84].

Полученные первые результаты демонстрируют возможность прямого наблюдения структурной динамики адсорбированных слоев и открывают новые возможности анализа состояния вещества на поверхности в 4D-пространственно-временном континууме повторяющихся событий с субфемтосекундным временным разрешением.

2.4. Электронная нанокристаллография с временным разрешением (*Ultrafast Electron NanoCrystallography, UEnC*)

Методы UED, УЕС, UEM и DTEM (Dynamical Transmission Electron Microscopy [13]) дают прямую информацию о структурных изменениях, происходящих в исследуемом объекте в режиме реального времени и используются в настоящее время для количественных динамических исследований явлений, происходящих в наноразмерных объектах во временных интервалах от пико- до фемтосекунд [76, 91]. В последние годы было достигнуто существенное уменьшение пути электронного сгустка [92] и значительное увеличение ускоряющего напряжения [13, 93], что позволило получить электронные импульсы фемтосекунд-

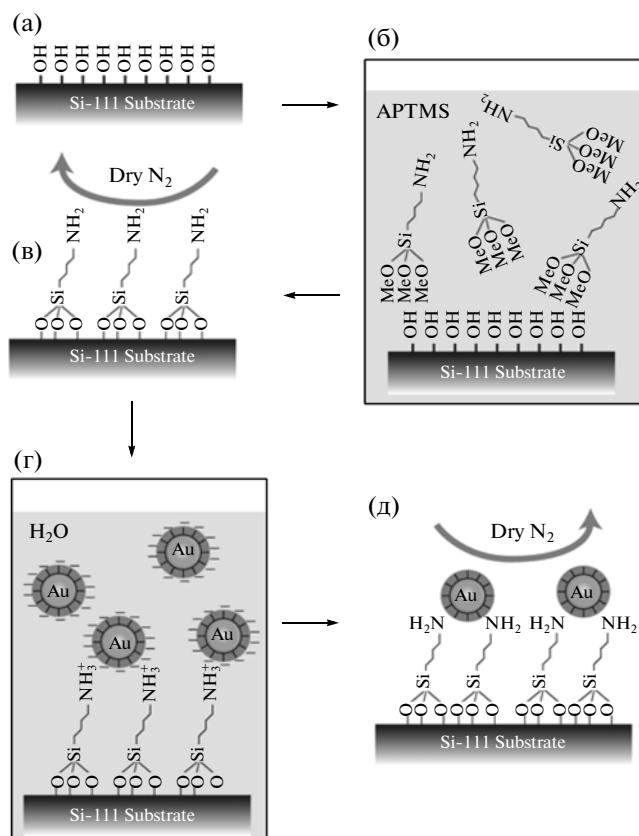


Рис. 9. Схема стадий пробоподготовки образца наночастиц для исследования методом UEnC. *а* – очистка поверхности кремниевой подложки; *б* и *в* – функционализация поверхности; *г* и *д* – распределение наночастиц на поверхности подложки. Рисунок из обзорной статьи [91].

ной длительности. Предложена техника радиочастотной группировки электронов для увеличения яркости электронного импульса [94, 95]. Использована техника полевой эмиссии электронов для увеличения пространственной когерентности [96]; пондеромоторное ускорение волнового фронта для уменьшения несоответствия скоростей световых и электронных импульсов и сжатия электронного сгустка [97]. Эти достижения открывают новые возможности исследования когерентной структурной динамики наноматериалов с фемтосекундным временным разрешением.

Одной из существенных стадий исследований наночастиц методом UEnC является подготовка поверхности матрицы, на которую наносятся изучаемые наночастицы (рис. 9). Эта стадия подробно описана в [91].

Эффективность метода UEnC показана в ряде работ при исследовании перехода графита в алмаз [98], фотоиндуцированного гомогенного структурного перехода нанокристаллов золота [99], межфазной динамики заряда [100] и молекулярной электроники [101]. Таким образом, высокие чувствительность и разрешающая способность

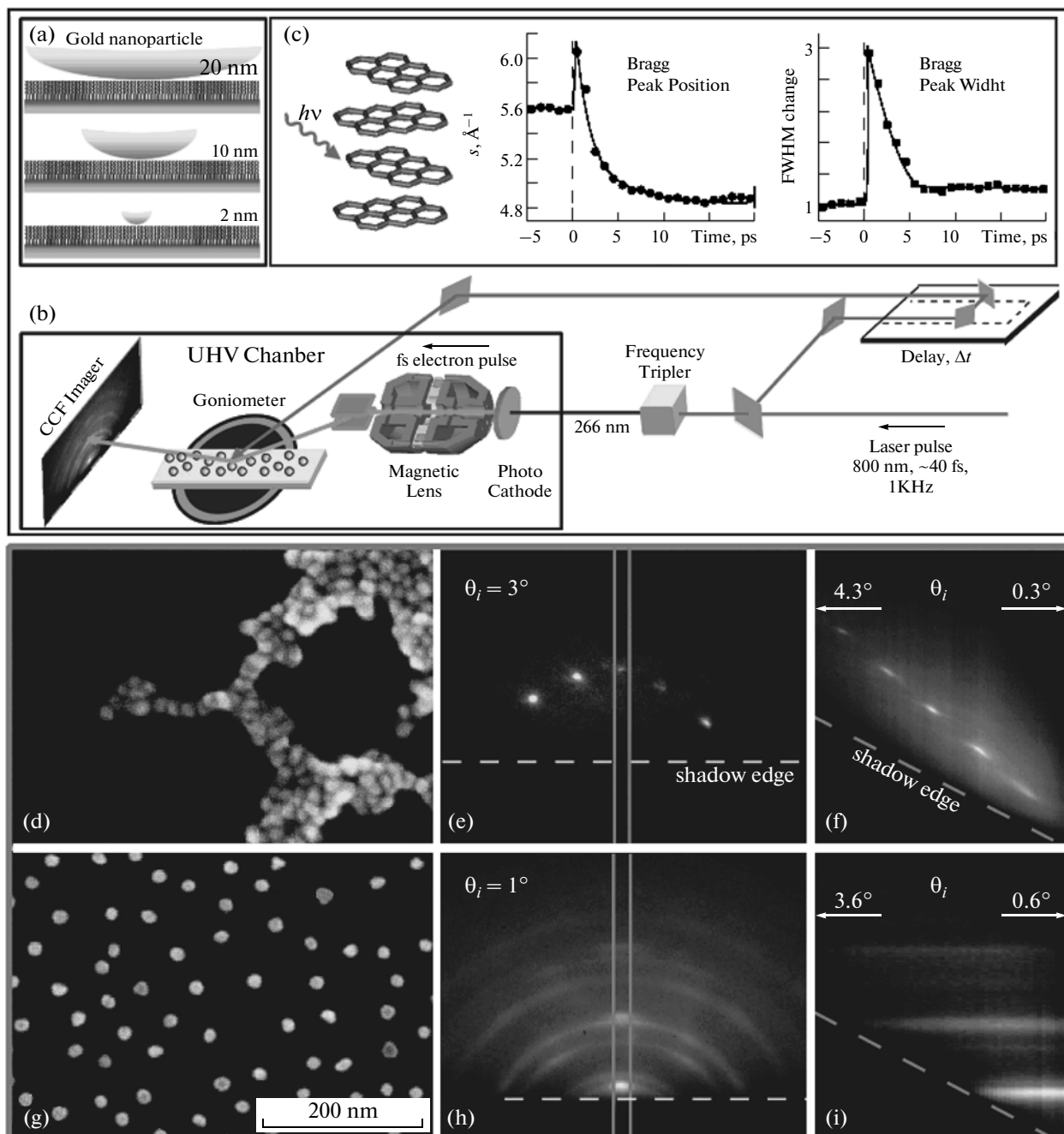


Рис. 10. (А) Наночастицы Au (Au-NPs) диспергированы по самоорганизующимся молекулярным поверхностям раздела. (В) Схема метода UEnC. (С) Определение дифракционного сигнала, как результата фотомеханического отклика мультислоев графита. (D) SEM изображение Au-NPs размером 20 нм, рассеянных на поверхности подложки без буферизирования. (Е) Дифракционная картина от Au-NPs размером 20 нм, показывающие места брэгговских сигналов кремниевой подложки. (F) Кривые качания, соответствующие дифракционной картине от Au-NPs размером 20 нм (Е) с различной величиной угла падения θ_i . (G) SEM изображение Au-NPs размером 20 нм с надлежащей буферизацией. (H) Дифракционная картина, соответствующая (G), показывающая дифракционные кольца Дебая–Шерера и пятна от брэгговского буферного слоя (Si, N, C и стека слоев в самоорганизующемся аminosилане; интервал 2,2 Å, угол наклона 31°). (I) Кривая качания (H). Рисунок из статьи [98].

метода UEnC открывают возможность исследования таких процессов, как поверхностное плавление наночастиц, неравновесная структурная динамика фазовых превращений и отклик адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности.

В [99] проведены исследования методом UEnC наночастиц Au, размеры которых распределены от 2 до 20 нм (рис. 10). Были исследованы процессы обратимого плавления поверхности и перекристаллизации в субпикосекундном временном диапазоне и пространственном разрешении до

единиц пикометра. В сверхбыстрых фотоиндуцированных процессах плавления наночастиц, которые проводились в неравновесных условиях, определены фазы начальной деформации решетки, неравновесного электронно-фононного взаимодействия, и, при плавлении, образования коллективных связей и нарушений координации атомов, превращающих нанокристаллиты в наножидкости. Структурные возбуждения в период предплавления и когерентного преобразования от кристалла к жидкости при сосуществовании фаз при фотоплавлении отличаются от процесса рекристаллизации, где сосуществуют “горячие формы” решетки и жидкой фазы как следствие термических контактов. Степень структурных изменений и термодинамика плавления оказываются зависящими от размера наночастиц [98].

Показаны возможности применения метода не только к исследованию структурных изменений, но также и перераспределения заряда и энергии на межфазных границах [91]. Метод UEnC в настоящее время позволяет исследовать столь низкие поверхностные плотности, как ~ 6 частиц/мкм², фактически демонстрируя возможность исследования изолированной наночастицы. При достижении субмикронных размеров диагностирующего электронного сгустка следует ожидать появления принципиально новых результатов исследования 4D-динамики наноструктур при сочетании дифракционных и спектральных методов со сверхвысоким временным разрешением [102].

3. ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ – АТТОСЕКУНДНОЕ ВРЕМЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

В настоящее время аттосекундная физика в состоянии обеспечить беспрецедентное временное разрешение и управление динамикой электронов [17, 103, 104]. Одиночные аттосекундные импульсы с энергией фотонов $h\nu < 100$ эВ и длительностью 130–80 ас [105, 106] позволяют управлять движением электронов в результате воздействия электрической компоненты электромагнитной волны, а не ее интенсивности [103, 107, 108]. Чтобы получить пространственное разрешение временных изменений в электронной плотности заряда при наблюдении зависящей от времени картины рассеяния электронов, необходимо использовать диагностирующие импульсы электронов аттосекундной длительности.

Теоретическое исследование дифракции электронов и рентгеновского излучения, а также моделирование процессов когерентной динамики электронной подсистемы молекулы впервые были осуществлены в [12].

Как было отмечено в предыдущих разделах обзора, сверхбыстрая дифракция электронов позво-

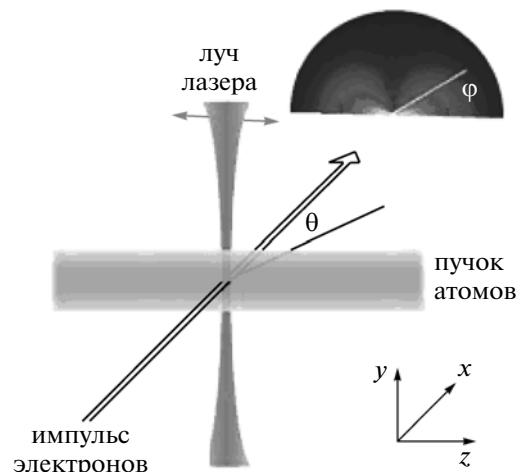


Рис. 11. Схема эксперимента для исследований динамики когерентных суперпозиций электронных состояний T_2^+ . Стрелка указывает поляризацию лазера на качки (рис. 1) [111].

ляет провести наблюдение переходных структур в химических реакциях и нестационарных явлений в конденсированных средах. Однако временное разрешение от фемтосекунд до пикосекунд – является недостаточным для изучения электронного движения в атомах и молекулах. В последнее время были предложены методы генерации аттосекундных импульсов [17, 102, 109, 110], что позволяет исследовать 4D-когерентную динамику электронов. Схема эксперимента представлена на рис. 11 [111].

Лазерный импульс длительностью несколько фемтосекунд создает суперпозицию электронных состояний, диагностика которых в дальнейшем осуществляется одноэлектронным аттосекундным импульсом с энергией 10 КэВ при различных временах задержки. В [111] теоретически исследована динамика когерентных суперпозиций электронных состояний T_2^+ . Для T_2^+ дифракционные картины отражают зависимость от времени эффективного радиуса электронной плотности заряда. В свою очередь изменения дифракционной картины отражают зависящую от времени осциллирующую локализацию или дelokализацию электронной плотности заряда. Для атома водорода – заселенность 3p- и 4p-состояний, возбуждаемых Ti : сапфировым лазером, может быть рассчитана с помощью зависящей от времени теории возмущений первого порядка для импульса, имеющего векторный потенциал $\mathbf{A}(t)$ вида [111]:

$$\mathbf{A}(t) = \varepsilon \mathbf{A}_0 \exp[-4(\ln 2)t^2/\tau^2] \sin(\omega t + \phi),$$

где ε – вектор поляризации, \mathbf{A} – амплитуда, τ – полуширина Гауссова волнового пакета, ω – несущая частота, ϕ – фаза.

Представленные на рис. 12 и 13 результаты показывают “дыхание” [111] плотности заряда на атоме H*, а также локализацию и дelokализацию

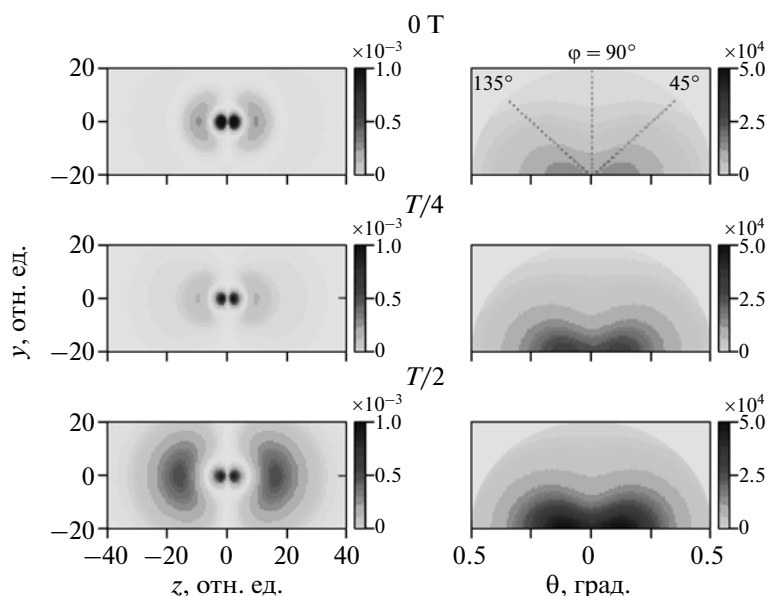


Рис. 12. Правый столбец: дифференциальные сечения рассеяния электронов в плоскости YZ (рис. 11) для рассеяния 110 ас 10 кэВ электронного импульса от когерентного состояния $H^*(3p + 4p)$ с периодом биений $T = 6.3$ фс. Левая колонка: плотность заряда состояния $H^*(3p + 4p)$. Последовательно, сверху вниз, рисунки соответствуют времени задержки 0T, T/4 и T/2. Картины симметричны, поэтому показаны только верхние половины каждого дифракционного изображения [111].

плотности заряда в молекуле T_2^+ . Таким образом, использование аттосекундных электронных импульсов открывает принципиальные возможности исследований 4D-когерентной динамики электронной плотности в молекуле.

Можно предположить, что исследование процесса 4D-динамики электронной плотности в молекуле бензола позволит обнаружить структуры Дьюра (монография Л. Полинга [112]) и экспери-

ментально подтвердить основную концепцию теории резонанса, выдвинутую Э. Хюккелем, Л. Полингом и Г. Виландом в начале 30-х гг. прошлого века [113, 114].

4. ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Просвечивающая электронная микроскопия с обширным арсеналом инструментов долгое вре-

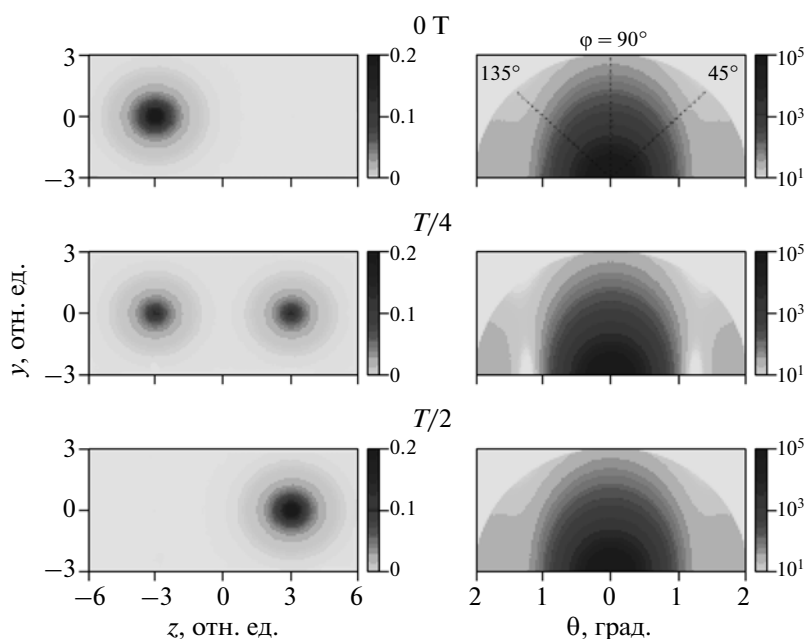


Рис. 13. Осцилляция плотности заряда T_2^+ . Правый столбец: дифференциальные сечения рассеяния электронов в плоскости YZ (рис. 11). Последовательно, сверху вниз, рисунки соответствуют времени задержки 0T, T/4 и T/2 [111].

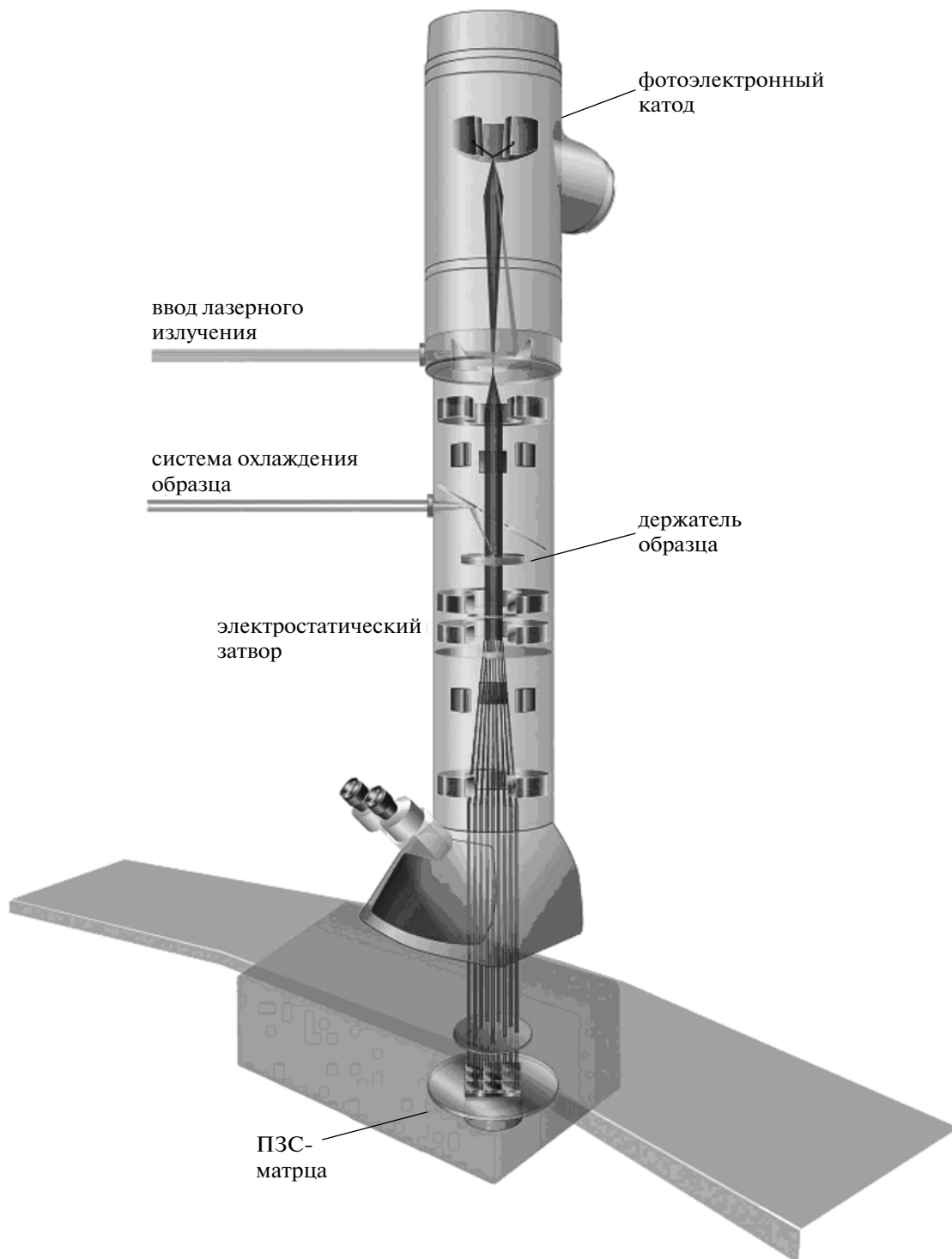


Рис. 14. Схема прибора динамической просвечивающей электронной микроскопии (DTEM) [13].

мя была мощным методом во многих областях исследования, позволяющим достичь разрешения долей нанометра, но не дающим сверхкороткого разрешения во времени. Оптическая микроскопия с использованием флуоресцентных проб, на-

пример, зеленых флуоресцентных белков, обеспечила возможность визуализации явлений, происходящих *in vitro* [81]. Несмотря на возможности разрешения по времени, в пространственном разрешении оптимальные методы обычно ограниче-

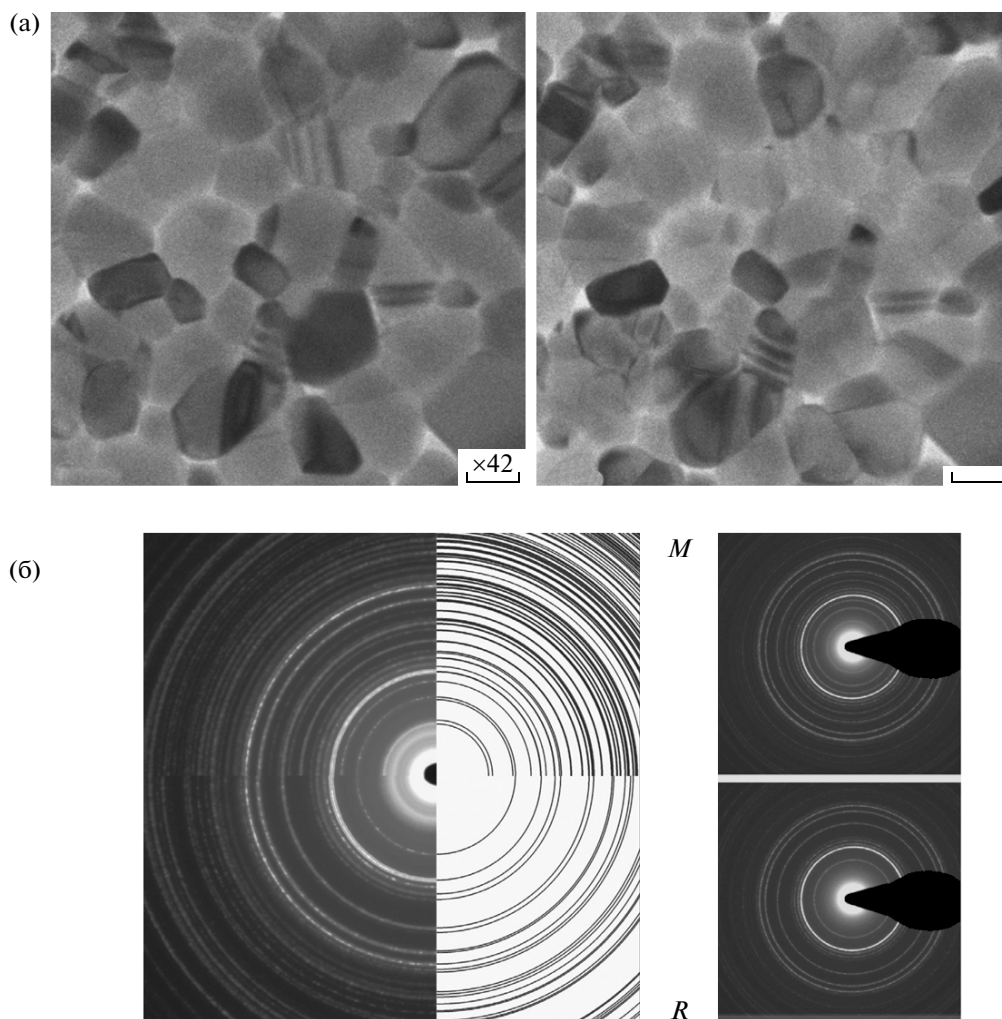


Рис. 15. (А) Изображения, полученные методом UEM до фазового перехода в пленках VO_2 (слева) и после фазового перехода (справа). Увеличение составляет 42000 (шкала 100 нм). Следует отметить, что эти изображения не будут наблюдаться, если генерация фемтосекундных импульсов фотоэлектронов заблокирована. (Б) Дифракционные картины, полученные методом UEM до фазового перехода в VO_2 (справа) и после него (слева). Дифракционной картины двух фаз (моноклинной фазы, М и высокотемпературной тетрагональной фазы рутила, R), наблюдаемые экспериментально (левая часть рисунка Б) и построенные в результате расчета (правая часть рис. Б). Анализ описан в [118].

ны до используемых длин волн оптического ограничения 200–800 нм.

В [13, 81] описана разработка методов 4D-DTEM и UEM соответственно. Изображения и дифракционные картины в [115] были получены при ускоряющем напряжении 120 кЭв для материалов (единичных кристаллов золота, аморфного углерода и поликристаллического алюминия) и для биологических клеток кишечника крыс [14]. Строблируемый пучок содержит в среднем один электрон на импульс, контрольная доза составляет несколько электронов на \AA^2 , однако импульсы полностью контролируются в пространстве и времени.

Концептуально эти работы основаны на методах UED [1, 7, 8], UEC [81] и DTEM [13], но с определенными различиями, а именно – реализацией синхронизированных импульсов единичных

электронов для формирования изображения в UEM. Схема установки по 4D-DTEM показана на рис. 14.

Предлагаемый подход отличается от подхода, использованного в работе [116], где использовался огромный единичный импульс с $\sim 10^8$ электронов и продолжительностью электронного импульса ~ 20 нс. Такие импульсы, используемые для исследования лазерно-индуцированного плавления металлов, содержали большое количество электронов, что нежелательно для достижения формирования изображения сверхкоротких импульсов (разд. 1.3). Более того, как отмечено в [117], так как временное окно для формирования изображения в этих экспериментах составляет наносекунды, неопределенность в пространственном разрешении из-за статистики помех составляет величину порядка микрометров. Оказа-

лось, что использование усиленных фемтосекундных световых импульсов (с гораздо более высокой плотностью пиковой мощности, равной $\sim 10^{12}$ В/см²), привело, во-первых, к формированию пучка электронов, который был невосприимчив к фокусировке оптической системой микроскопа, и, во-вторых, к значительному удлинению импульсов, обусловленному электрон-электронным отталкиванием (разд. 1.3).

Диоксид ванадия VO₂ испытывает фазовый переход первого рода из низкотемпературной моноклинной фазы (*M*) в высокотемпературную тетрагональную фазу рутила (*R*) при $\sim 67^\circ\text{C}$. С момента своего открытия (почти полвека тому назад) этот фазовый переход был предметом интенсивных исследований. В [118] впервые получены результаты с использованием метода 4D-УЕМ при использовании одиночных электронов. В этом случае отсутствует эффект удлинения импульса электронов вследствие их кулоновского (пространственного) отталкивания. Показана возможность получения последовательности снимков (“кино”) в атомном масштабе пространственного разрешения с ультракоротким временным разрешением. В частности, показано, что возможно исследовать сверхбыстрые фазовые переходы “металл–диэлектрик” в диоксиде ванадия – VO₂. В дифракционных картинах (атомный масштаб) и УЕМ-изображениях (нанометровый масштаб) проявляется структурный фазовый переход в наночастицах VO₂ с характерным гистерезисом при временном разрешении 100 фс (рис. 15).

Используя подход 4D-УЕМ [115, 118], были получены изображения материалов, поликристаллических и единичных кристаллов [81]. Для калибровки были также получены изображения при блокировке фемтосекундных импульсов, подаваемых в электронный микроскоп. В этом случае картина не наблюдалась; это подтверждает, что электроны, генерируемые в электронном микроскопе, действительно были получены оптически, и что тепловыми электронами, генерируемыми катодом, можно пренебречь [118]. Электронный микроскоп может работать в режимах УЕМ и ДТЕМ. Для исследований с разрешением атомных размеров использовалась УЕМ в режиме дифракции путем установления промежуточной линзы для выбора задней фокальной плоскости линзы объектива в качестве объекта. Метод 4D-УЕМ продолжает интенсивно развиваться [81].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Движения атомов в ходе химических реакций возможно наблюдать при использовании методов TRED (UED) в реальном масштабе времени. Разрыв химических связей, их образование и изменение геометрии молекулы происходят со скоро-

стью, близкой к 1000 м/с [31, 39, 40]. Следовательно, для регистрации динамики в атомном масштабе, т.е. на расстояниях порядка ангстрема, требуется (в среднем) временное разрешение порядка 100 фс. Независимо от того, изолирована молекула или входит в состав какой-либо фазы, сверхбыстрые трансформации в ней являются динамическим процессом, включающим согласованную перегруппировку электронной и ядерной подсистем реагирующих молекул.

В соответствии с теорией переходного состояния [119, 120], для скорости мономолекулярной реакции имеем частотный множитель, равный kT/h – именно с такой частотой происходит переход к конечным продуктам через энергетический барьер химической реакции [121]. При комнатной температуре его значение $\sim 6 \times 10^{12}$ с⁻¹, что соответствует времени ~ 150 фс. Типичные внутримолекулярные колебания происходят на временном интервале порядка сотен фемтосекунд. Поэтому в какой-то степени оправдано использование термина “сверхбыстрая дифракция”. При этом понятно, что процесс дифракции определяется для электронов ускоряющим напряжением и единственный акт рассеяния находится в пределах единиц аттосекунд для электронов, обладающих энергией ~ 100 кэВ.

В 1927 г. Дэвиссон и Джермер [122] и независимо Томсон и Рэйд [123] открыли явление дифракции электронов на кристалле. Это открытие относилось к “статической” дифракции. После первых экспериментов, выполненных Марком и Вирлем в 1930 г. [124, 125], метод электронографии оставался концептуально в неизменном виде до начала 80-х гг. прошлого века. Только спустя 50 лет стало возможным ввести в дифракцию электронов четвертое измерение – время, внедряя понятия структурной динамики и исследования в 4D-пространственно-временном континууме. Развитие метода дифракции электронов с временным разрешением и основополагающие работы, определившие становление и развитие структурной динамики сверхбыстрых процессов, представлены на рис. 16 из [76]; более подробное описание истории развития представлено в [13].

Дифракция электронов с временным разрешением открыла возможность непосредственного наблюдения процессов, происходящих в переходном состоянии исследуемого вещества. Для этого было обеспечено временное разрешение порядка 100 фс, что соответствует времени перехода системы через энергетический барьер потенциальной поверхности, описывающей химическую реакцию – процесс разрыва и образования новых связей взаимодействующих веществ. Таким образом, была открыта и реализована возможность исследования когерентной ядерной динамики молекулярных систем и конденсированного состояния вещества [3, 7, 8].

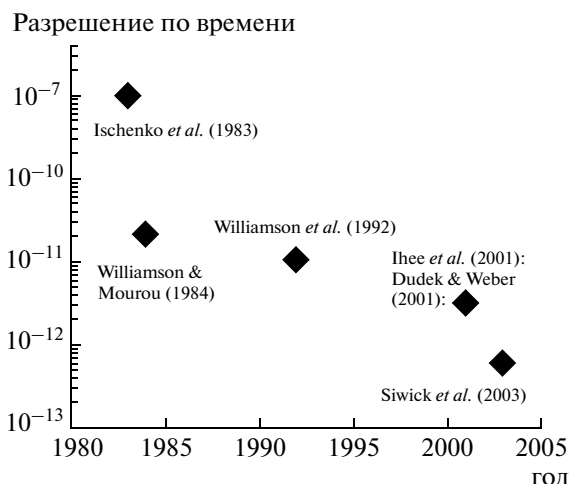


Рис. 16. основополагающие работы, определившие развитие структурной динамики сверхбыстрых процессов. Не включены работы, в которых не наблюдалось структурных изменений. Первый экспериментальный результат и описание метода дифракции электронов с временным разрешением (стробоскопической электронографии), в котором зарегистрировано изменение дифракционной картины при лазерной диссоциации молекул CF_3I в газовой фазе под действием излучения CO_2 – лазера [1]). Первый эксперимент с субнаносекундным временным разрешением: плавление тонкой пленки Al в поле лазерного излучения [7]. Фотодиссоциация CF_3I [4]. Процесс фотодиссоциации $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ [74]. Раскрытие цикла в молекуле циклогексадиена [77]. Изучение процесса плавления Al при воздействии лазерного излучения [93]. Более подробный исторический обзор представлен в [13]. Рисунок из [76].

В последние два десятилетия стало возможным наблюдать движения ядер на временном интервале, соответствующем периоду колебаний ядер. Наблюдаемые когерентные изменения ядерной подсистемы при таких интервалах времени определяют фундаментальный переход от стандартной кинетики к динамике фазовой траектории единичной молекулы, томографии молекулярного квантового состояния [3, 62, 72].

В настоящее время метод сверхбыстрой дифракции интенсивно развивается. Большие возможности для исследования 4D-структурной динамики открывают методы сверхбыстрой электронной кристаллографии и электронной микроскопии с временным разрешением от микро до фемтосекунд [13, 76, 81]. Последние достижения в области формирования сверхкоротких электронных импульсов позволяют перейти в аттосекундную область временного разрешения и наблюдать когерентную динамику электронов в молекуле [12, 111].

Объем данной статьи не позволяет всецело охватить все исследования, проведенные с использованием интенсивно развивающихся методов UED, UEC, UEM и DTEM. Однако авторы надеются, что описанные результаты привлекут

внимание исследователей в нашей стране, где впервые возникли идеи этого метода, получены первые экспериментальные результаты и выполнены первые теоретические разработки, открывшие новое направление научных исследований – когерентную 4D-структурную динамику свободных молекул и конденсированного состояния вещества.

Авторы выражают благодарность российским коллегам: А.С. Ахманову, М.Г. Вабищевичу, В.В. Голубкову, А.В. Згурскому, С.А. Магницкому, Ю.И. Тарасову, В.Г. Тункину. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), а также Л. Шаферу (Университет Арканзаса, США), внесших неоценимый вклад в становление метода изучения когерентной 4D-структурной динамики как нового метода исследования вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ischenko A.A., Golubkov V.V., Spiridonov V.P. et al. // Appl. Phys. V. 1983. V. 32. P. 161.
2. Rood A.P., Milledge J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 2. P. 1145.
3. Ewbank J.D., Schafer L., Ischenko A.A. // J. Mol. Struct. Feature Article. 2000. V. 534. P. 1.
4. Williamson J.C., Dantus M., Kim S.B., Zewail A.H. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 196. P. 529.
5. Weber P.M., Carpenter S.D., Lucza T. // Proc. SPIE. 1995. V. 2521. P. 23.
6. Srinivasan R., Lobastov V.A., Ruan C.-Yu., Zewail A.H. // Helv. Chim. Acta. 2003. V. 86. P. 1763.
7. Williamson S., Mourou G., Li L.C.M. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2364.
8. Ахманов С.А., Баграшвили В.Н., Голубков В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 3. С. 157.
9. Dantus M., Kim S.B., Williamson J.C., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2782.
10. Schelev M.Ya., Vorobiev N.S., Monastyrsky V.A., Prokhorov A.M. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 79. P. 803.
11. Time-Resolved Electron and X-ray Diffraction. Proceedings SPIE. V. 2521. / Ed. Rentzepis P.M. WA: Bellingham, 1995.
12. Ben-Nun M., Cao J., Wilson K. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 8744.
13. King W.E., Campbell G.H., Frank A. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 111101.
14. Zewail A.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2006. V. 57. P. 65.
15. Hastings J.B. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 184109.
16. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 99.
17. Baum P., Manz J., Schild A. // Sci. China. G. 2010. V. 53. P. 987.
18. Bergmann K., Theuer H., Shore B.W. // Rev. Mod. Phys. 1998. V. 70. P. 1003.
19. Bergmann K., Shore B.W. Molecular Dynamics and Spectroscopy by Stimulated Emission Pumping. Singapore: World Scientific, 1995. 387 p.
20. Warren W.S., Rabitz H., Dahleh M. // Science. 1993. V. 259. P. 1581.

21. *Demiralp M., Rabitz H.* // Phys. Rev. A. 1993. V. 47. P. 809.
22. *Bardeen C.J., Wang Q., Shank C.V.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 3410.
23. *Kosloff R., Rice S.A., Gaspard P. et al.* // Chem. Phys. 1989. V. 139. P. 201.
24. *Kemble E.C.* The Fundamental Principles of Quantum Mechanics. New York; London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1937. P. 71.
25. *Ballentine L.E.* Quantum Mechanics. Prentice Hall. Englewood Cliffs. N. J. 1990. P. 53.
26. *Wigner E.P.* Perspectives in Quantum Theory/ Eds. Yorgrau W., van der Merve A. New York: Dover, 1979. P. 25.
27. *Hillery M., O'Connell R.F., Scully M.O., Wigner E.P.* // Phys. Rep. 1984. V. 106. P. 121.
28. *Cahill K.E., Glauber R.J.* // Phys. Rev. 1969. V. 177. P. 1882.
29. *Freenberg E.* The Scattering of Slow Electrons in Neutral Atoms. Thesis. Harvard University, 1933. 125 p.
30. *Weigert S.* // Phys. Rev. A. 1996. V. 53. P. 2078.
31. *Ischenko A.A., Schäfer L., Ewbank J.* Time-resolved Electron Diffraction. Ch. 13./ Eds. Helliwell J.R., Rentzepis P.M., Oxford: University Press, 1997. 442 p.
32. *Ischenko A.A., Schäfer L., Luo J.Y., Ewbank J.D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 8673.
33. *Williamson J.C., Cao J., Ihee H. et al.* // Nature. 1997. V. 6. P. 159.
34. *Ihee H., Cao J., Zewail A.H.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 10.
35. *Tannor D.J., Rice S.A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5013.
36. *Krause J.K., Whitnell R.M., Wilson K.R., Yan Y.J.* // Femtosecond Chemistry / Ed. Manz J., Woste L. Weinheim: Springer-Verlag, 1995. P. 743.
37. *Yan Y.J., Wilson K.R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 1094.
38. *Krause J.L., Schäfer K.J., Ben-Nun M., Wilson K.R.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 4978.
39. *Ischenko A.A., Ewbank J.D., Schäfer L.* // J. Mol. Struct. 1994. V. 320. P. 147.
40. *Ewbank J.D., Schäfer L., Ischenko A.A.* // J. Mol. Struct. 1994. V. 321. P. 265.
41. *Williamson J.C., Zewail A.H.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2766.
42. *Ischenko A.A., Spiridonov V.P., Schäfer L., Ewbank J.D.* // J. Mol. Struct. 1993. V. 300. P. 115.
43. *Bonham R.A., Fink M.* High Energy Electron Scattering. Van Nostrand Reinhold, New York, 1974. 378 p.
44. Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction / Eds. Hargittai I., Hargittai M. VCH Publishers, Inc.: New York, 1988. Part A. 360 p.
45. *Ischenko A.A., Schäfer L., Ewbank J.D.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 7329.
46. *Leonhardt U.* Measuring the Quantum State of Light. Cambridge University Press, 1997. Ch. 5.
47. *Ищенко А.А.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 9. С. 62.
48. *Natterer F.* The Mathematics of Computerized Tomography. New York: John Wiley & Sons, Chichester, 1986. Ch. 2, 5.
49. *Munroe M., Boggavarapu D., Anderson M.E., Raymer M.G.* // Phys. Rev. A 1995. V. 52. P. R924.
50. *Де Гроот С.Р., Самтопн Л.Г.* Электродинамика: Пер. с англ. / Под ред. Боголюбова Н.Н. (мл.). М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1982. Гл. VI. 460 с.
51. *Cahill K.E., Glauber R.J.* // Phys. Rev. 1969. V. 177. P. 1882.
52. *Richter Th., Wünsche A.* // Phys. Rev. A. 1996. V. 53. P. R1974.
53. *Richter Th.* // Phys. Lett. A. 1996. V. 211. P. 327.
54. *Richter Th., Wünsche A.* // Acta Phys. Slovaca. 1996. V. 46. P. 487.
55. *Wünsche A.* // J. Mod. Opt. 1997. V. 44. P. 2293.
56. *Leonhardt U.* // Acta Phys. Slovaca. 1996. V. 46. P. 309.
57. *Leonhardt U., Raymer M.G.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 1985.
58. *Leonhardt U., Schneider S.* // Phys. Rev. A. 1997. V. 56. P. 2549.
59. *Leonhardt U., Munroe M., Kiss T. et al.* // Opt. Commun. 1996. V. 127. P. 144.
60. *Leonhardt U.* // J. Mod. Opt. 1997. V. 44. P. 2271.
61. *Messiah A.* Quantum Mechanics. North-Holland Publ. Comp. Amsterdam 1965. V. 1. P. 98.
62. *Ischenko A.A., Schäfer L., Ewbank J.D.* // Proc. SPIE. 1998. V. 3516. P. 580.
63. *Todd T.R., Olson W.B.* // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 190.
64. *Tzeng W.-B., Yin H.-M., Leung W.-Y. et al.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 1658.
65. *Ischenko A.A., Ewbank J.D., Schäfer L.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 15790.
66. *Lobastov V.A., Ewbank J.D., Schäfer L., Ischenko A.A.* // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69. P. 2633.
67. *Hebeisen C.T., Emstorfer R., Harb M. et al.* // Springer Series in Chemical Physics / Eds Paul Corkum, David M. Jonas, R. J. Dwayne. Miller and Andrew M. Weiner. Ultrafast Phenomena XV. Proc. of the 15th International Conf., Pacific Grove, USA, July 30 – August 4, 2006, 10.1007/978-3-540-68781-8-242.
68. *Gahlmann A., Park S.T., Zewail A.H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 2894.
69. *Glinec Y., Faure J., Pukhov A. et al.* // Laser Particle Beams 2005. V. 23. P. 161.
70. *Hommelhoff P., Kealhofer C., Kasevich M.A.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 247402.
71. *Tellinghuisen J.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 4012.
72. *Ищенко А.А.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 8. С. 58.
73. *Ищенко А.А., Попов В.Л., Тарасов Ю.И.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология 2008. Т. 51. № 11. С. 56.
74. *Ihee H., Lobastov V.A., Gomez U.M. et al.* // Science 2001. V. 291. P. 458.
75. *Baskin J.S., Zewail A.H.* // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. P. 2261.
76. *Dwyer J.R., Hebeisen, C.T., Ernstorfer R. et al.* // Phil. Trans. R. Soc. A. 2006. V. 364. P. 741.
77. *Dudek R.C., Weber P.M.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 4167.
78. *Ihee H., Kua J., Goddard W.A. III, Zewail A.H.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 3623
79. *Ihee H., Goodson B.M., Srinivasan R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 4087.
80. *Ihee H., Kua J., Goddard W.A. III, Zewail A.H.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 3623.
81. *Zewail A.H.* Thomas J.M. 4D-Electron Microscopy. Imaging in space and time. Imperial College Press, 2010. 341 p.

82. *Billinge S.J.L., Levine L.* // Science. 2007. V. 316. P. 560.
83. *Lobastov V. A., Srinivasan R., Vigliotti F. et al.* // UltraFast Optics IV, Springer Series in Optical Sciences / Eds. Krausz, F., Korn, G., Corkum, P. & Walmsley, I. 2003. Berlin: Springer, P. 413.
84. *Ruan C.-Y., Vigliotti F., Lobastov V.A. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2004. V. 101. P. 1123.
85. *Vigliotti F., Chen S., Ruan C.-Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 2705.
86. *Sundaram S.K., Mazur E.* // Nature Mater. 2002. V. 1. P. 217.
87. *Chen S., Seidel M.T., Zewail A.H.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. P. 8854.
88. *Ruan C.-Y., Yang D.-S., Zewail A.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12797.
89. *Кутайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 201 с.
90. *Zanchet D., Tolentino H., Martins Alves M.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 157. P. 167.
91. *Ruan C.-Y., Murooka Y., Raman R.K. et al.* // Microscopy and Microanalysis. 2009. V. 15. P. 323.
92. *Cao J., Hao Z., Park H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83 P. 1044.
93. *Siwick B.J., Dwyer J.R., Jordan R.E., Miller R.J.D.* // Science. 2003. V. 302. P. 1382.
94. *Anderson S.G., Musumeci P., Rosenzweig J.B. et al.* // Phys. Rev. Spec. Top-Accel Beams. 2005. V. 8. P. 014401.
95. *van Odheusden T., de Jong E.F., van der Geer S.B. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 0943501.
96. *Hommelhoff P., Sortais Y., Aghajani A.-T., Kasevich M.A.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 077401.
97. *Baum P., Zewail A.H.* // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. P. 16105.
98. *Raman R.K., Murooka Y., Ruan C.-Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V.101. P. 077401.
99. *Ruan C.-Y., Murooka Y., Raman R.K., Murdick R.A.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 1290.
100. *Murdick R.A., Raman R.K., Murooka Y., Ruan C.-Y.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 77. P. 245329.
101. *Wang W., Lee T., Reed M.A.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. P. 523.
102. *Baum P., Zewail A.H.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2007. V. 104. P. 18409.
103. *Corkum P.B., Krausz F.* // Nature Phys. 2007. V. 3. P. 381.
104. *Krausz F., Ivanov M.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 163.
105. *Sansone G., Benedetti E., Calegari F. et. al.* // Science 2006. V. 314. P. 443.
106. *Goulielmakis E., Yakovlev V.S., Cavalien A.L. et. al.* // Science. 2008. V. 320. P. 1614.
107. *Peng L.Y., Pronin E.A., Starace A.F.* // New J. Phys. 2008. V. 10. P. 025030.
108. *Pronin E.A., Starace A.F., Frolov M.V., Manakov N.L.* // Phys. Rev. A 2009. V. 80. P. 063403.
109. *Fill E., Veisz L., Apolonski A., F. Krausz F.* // New J. Phys. 2006. V. 8. P. 272.
110. *Hilbert S.A., Uiterwaal C., Barwick B. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2009. V. 106, P. 10558.
111. *Shao H.-C., Starace A.F.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 263201.
112. *Паулинг Л.* Природа химической связи. М.—Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1947. 440 с.
113. *Hukkel E.* // Z. Phys. 1931. B. 70. S. 204.
114. *Pauling L., Wheland G.W.* // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 362.
115. *Lobastov V.A., Srinivasan R., Zewail A.H.* // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. P. 7069.
116. *Domer H., Bostanjoglo O.* // Rev. Sci. Instrum. 2003. V. 74. P. 4369
117. *Bostanjoglo O.* // Adv. Imaging Electron Phys. 2002. V. 121. P. 1.
118. *Grinolds M.S., Lobastov V.A., Weissenrieder J., Zewail A.H.* // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. P. 18427.
119. *Polanyi M., Wigner E.* // Z. Phys. Chem. A. 1928. V. 139. P. 439.
120. *Evans M.S., Polanyi M.* // Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 875; *ibid.* 1937. V. 333. P. 448.
121. *Arrhenius S.* // Phys. Chem. 1884. V. 4. P. 226.
122. *Davissou C.J., Germer L.H.* // Nature. 1927. V. 119. P. 538.
123. *Thomson J.P., Reid A.* // Nature 1927. V. 119. P. 890.
124. *Mark H., Wierl R.* // Naturwiss. 1930. B. 18. S. 205.
125. *Марк Г., Вирль Р.* Дифракция электронов. Л., М.: Гос. изд-во техн. лит., 1933. 191 с.