

А.А. Ищенко

**СТРУКТУРА И ДИНАМИКА
СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ
И КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА**



**МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2018**

УДК 577.2
ББК 22.338
И 98



*Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 18-12-00009,
не подлежит продаже*

Ищенко А. А. **Структура и динамика свободных молекул и конденсированного вещества.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018. — 656 с. — ISBN 978-5-9221-1799-9.

Изучение структурной динамики вещества с высоким пространственно-временным разрешением представляет новое направление современной науки, которое является необходимым шагом для объяснения взаимосвязи между элементами триады «структура–динамика–свойство» в физике, химии, биологии и науке о материалах. В монографии изложены теоретические основы и экспериментальные методы ультрабыстрой дифракции электронов и рентгеновского излучения, электронной кристаллографии и нанокристаллографии, ультрабыстрой электронной микроскопии, позволяющие реализовать наблюдение динамики ядер и электронов в режиме реального времени. Основной вывод в том, что реализация «атомно-молекулярного кино» осуществляется при использовании взаимодополняющей информации, получаемой в триедином подходе, основанном на совместном использовании ультрабыстрой дифракции электронов и рентгеновского излучения, спектроскопии и теории квантовой динамики вещества.

Рекомендуется для широкого круга читателей, интересующихся проблемами строения вещества, новых инструментальных методов исследования структуры и динамики свободных молекул и конденсированного вещества: научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в этой быстро развивающейся области современной науки.

Рисунок на переплете: А.А. Ischenko, Р.М. Weber, R.J.D. Miller. *Chemical Reviews*, 117, 11066 (2017).

Рецензенты:

проф., д.х.н. *Н. И. Гиричева* (Ивановский государственный университет),
д.ф.-м.н. *С. А. Асеев* (Институт спектроскопии РАН).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	11
Список литературы к предисловию	21
Глава 1. Наблюдение динамики химических реакций с атомным разрешением в режиме реального времени.	23
1.1. Эволюция яркости электронного источника: возможности наблюдения динамики реакций с атомным разрешением.	31
1.2. На пути к основным модам реакции	49
1.3. Элементы теории.	51
1.3.1. Фотоиндуцированная динамика реакции: связь с термически активированными координатами реакции	52
1.3.2. Конические пересечения	54
1.4. Достижения в расчетах динамики методами <i>ab initio</i>	57
1.4.1. Масштабирование для расчетов сложных молекул	58
1.4.2. Миграция заряда в молекулах — центральный тест для аттосекундной динамики	59
Заключение.	63
Список литературы к главе 1.	63
Глава 2. Сверхбыстрая электронная дифракция	67
2.1. Метод дифракции электронов с временным разрешением.	70
2.1.1. Первые эксперименты	70
2.1.2. Развитие метода	73
2.1.3. Определение начального времени регистрации дифракционной картины	77
2.1.4. Методика систем отсчета и синхронизация структур	78
2.1.5. Регистрация объемного заряда и распределения энергии в электронном сгустке	79
2.2. Когерентная динамика ядер: молекулярное кино	82
2.2.1. Рассеяние электронов равновесными и неравновесными ансамблями молекул	82
2.2.2. Разностный метод анализа зависящих от времени дифракционных данных	88
2.3. Ультрабыстрая электронография молекул в газовой фазе	88
2.3.1. Создание и компрессия ультракоротких электронных сгустков, методы измерения их длительностей	90
2.3.2. Молекулярная динамика и томография электронной плотности	98
2.4. Лазерно-индуцированная дифракция электронов	102
2.5. Фазовые переходы и когерентная динамика ядер в конденсированном состоянии вещества	106

2.6. Дифракция релятивистских электронных пучков субпикосекундной и фемтосекундной длительности	110
2.6.1. Экспериментальная техника	111
2.6.2. Дифракция релятивистских электронных сгустков	112
2.6.3. Исследование тонких пленок и одиночных кристаллитов	114
2.7. Когерентная ядерная динамика пространственно ориентированных молекул в лазерном поле	117
2.7.1. Иллюстрация особенностей дифракционного сигнала для возбужденных молекул	119
2.7.2. Ориентация молекул в сильном лазерном поле	122
2.7.3. Пространственно ориентированные промежуточные структуры в отсутствие внешних ориентирующих полей	123
2.8. Сверхбыстрая электронная микроскопия — инструмент XXI века	126
Заключение	128
Список литературы к главе 2	129
Глава 3. Влияние электронно-колебательных взаимодействий на молекулярные структуры	134
3.1. Адиабатическое приближение и понятие поверхности потенциальной энергии молекулы	136
3.2. Теория рассеяния электронов: функция молекулярной интенсивности	138
3.2.1. Кумулянтный анализ данных электронной дифракции	138
3.2.2. Квазижесткие молекулы	139
3.2.3. Анализ внутримолекулярных движений	141
3.3. Определение равновесной геометрии методом GED	145
3.4. Исследования вибронно-активных молекул	147
3.4.1. Тетрахлорид и тетрабромид ванадия	150
3.4.2. Тетрагалогениды ниобия	153
3.4.3. Гексафторид рения	155
3.4.4. Гексакарбонил ванадия	158
3.4.5. Псевдоэффект Яна–Теллера в молекуле гексафторида ксенона	160
3.4.6. Фториды хрома	163
3.4.7. Сильный эффект Яна–Теллера в трифториде марганца	167
3.4.8. Галогениды золота	170
Заключение	172
Список литературы к главе 3	173
Глава 4. Молекулярные структуры и внутримолекулярная динамика пентагалогенидов	180
4.1. Структуры пентафторидов в конденсированном состоянии	182
4.2. Состав фазы насыщенных паров пентафторидов	185
4.3. Структуры пентафторидов в газовой фазе	188
4.3.1. Процедура анализа данных дифракции электронов	188
4.3.2. Фториды ниобия (V) и тантала (V)	189
4.3.3. Пентафторид молибдена (V)	192
4.3.4. Фториды рутения (V) и осмия (V)	192

4.3.5. Фторид сурьмы (V)	194
4.3.6. Фторид золота (V)	194
4.3.7. Обсуждение результатов для олигомерных пентафторидов	196
4.4. Структура и внутримолекулярная динамика пентагалогенидов	202
4.4.1. Пентагалогениды группы V	208
4.4.2. Модель псевдовращения	210
4.4.3. Уравнение интенсивности рассеяния электронов и GED-анализ внутримолекулярной динамики	219
4.5. Псевдовращение в пентагалогенидах: псевдоэффект Яна–Теллера	221
4.6. Пентагалогениды хрома (V), молибдена (V) и вольфрама (V): проявление эффекта Яна–Теллера	225
4.7. Пентафториды хлора (V), брома (V) и йода (V)	231
Заключение	234
Список литературы к главе 4	236
Глава 5. Переходные структуры и динамика химических реакций	246
5.1. Активированный комплекс химической реакции и фемтосекундная спектроскопия переходного состояния	248
5.2. Элементы теории	252
5.2.1. Ориентированные молекулы	253
5.2.2. Решение обратной задачи	257
5.2.3. Зависимая от времени дифракция от монокристаллов и решение проблемы инверсии	259
5.3. Динамика волновых пакетов	264
5.3.1. Динамика переходных состояний фотодиссоциации и фотопрессоциации в реальном времени	266
5.3.2. Квантово-динамическое моделирование фотодиссоциации	272
5.4. Динамика фотодиссоциации ориентированных молекул	273
5.4.1. Дифракционные проявления ориентированных молекул	274
5.4.2. Динамика фотодиссоциации ориентированных молекул CS ₂ и ICN	276
5.5. Реакция электроциклического раскрытия кольца 1,3-циклогексадиена	281
5.5.1. Структура молекулы 1,3-циклогексадиена в основном состоянии	281
5.5.2. TRED и TRXD исследования 1,3-циклогексадиена	282
5.5.3. Сопоставление результатов исследования: TRED, TRXD, FTS и квантовая химия	289
5.6. Динамика спектрально невидимых структур	294
5.7. Фотодиссоциация и сверхбыстрая релаксация пентакарбонила железа	302
5.7.1. Ультрабыстрая электронная дифракция	305
5.7.2. Фемтосекундная спектроскопия с временным разрешением и масс-спектрометрия	307
5.7.3. Сопоставление результатов исследования: TRED, TRXD, FTS, RIXS, TOF-MS переходного состояния и квантовая химия	311
5.8. Структура и ядерная динамика свободных радикалов: эффект Яна–Теллера и псевдовращение в циклопентаденильных радикалах	322
5.9. Мономолекулярная фотодиссоциация 1,2-дидодтетрафторэтана	331

5.9.1. Структурная динамика реакции элиминации атомов йода из свободных молекул $C_2F_4I_2$ в бесстолкновительных условиях	332
5.9.2. Структурная динамика реакции элиминирования атомов йода в молекулах $C_2H_4I_2$ и $C_2F_4I_2$ в растворе	334
5.10. Динамика разрыва связи в дважды ионизированном ацетилене с помощью сверхбыстрой дифракции электронов	338
5.11. Динамика реакции с атомным разрешением: реализация мысленного эксперимента в химии	343
Заключение	355
Список литературы к главе 5	360
Глава 6. Сверхбыстрая электронная кристаллография	372
6.1. Экспериментальные установки	373
6.2. Структурная динамика конденсированного состояния	380
6.2.1. Поверхности и кристаллы	383
6.2.2. Переход графита в алмаз	385
6.2.3. Бислой кристаллической структуры двумерных жирных кислот: молекулярные ансамбли	386
6.3. Фотопереклюющаяся система, изменяющая свойства от изолятора до металла	388
6.4. Структурная динамика неравновесных фазовых переходов	390
6.4.1. Диоксид ванадия	390
6.4.2. Сверхпроводящие купраты	392
Заключение	394
Список литературы к главе 6	395
Глава 7. Сверхбыстрая электронная нанокристаллография	398
7.1. Электронная нанокристаллография с временным разрешением	400
7.2. Основные концепции	401
7.3. Подготовка образцов	402
7.4. Первичная обработка данных	405
7.5. Некоторые результаты	410
7.5.1. Плавление алюминия в жестко управляемых условиях	410
7.5.2. Фотоиндуцированные неоднородные изменения нанокристаллов золота	414
7.5.3. Наблюдение когерентных оптических фононов, возбужденных фемтосекундным лазерным излучением в нанопленках Sb	421
Заключение	431
Список литературы к главе 7	433
Глава 8. Электронная микроскопия с временным разрешением	436
8.1. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия	437
8.2. 4D электронная микроскопия	440
8.2.1. Фемтосекундная электронная дифракция и сверхбыстрая электронная микроскопия	441
8.2.2. Примеры конструкций приборов	445

8.3. Применения электронной микроскопии с временным разрешением	462
8.3.1. Нетепловое плавление твердого тела при облучении фемтосекундным лазером	462
8.3.2. Фазовые переходы в наночастицах	463
8.3.3. Лазерно-индуцированная кристаллизация	465
8.3.4. Музыкальные инструменты в наномасштабе: от барабана — к арфе и пианино	466
8.4. 4D электронная томография	470
8.5. Плазмоника, нанофотоника и топологическая фаза вещества	473
8.6. Изображения изолированных молекул ультракоротким импульсным фотоэлектронным пучком	475
8.7. Будущие направления	476
8.7.1. Электронная микроскопия с высоким спектрально-пространственно-временным разрешением	476
8.7.2. Управление движением свободных электронов с помощью фемтосекундного лазерного излучения	477
Заключение	483
Список литературы к главе 8	485
Глава 9. Проявление неравновесности внутримолекулярного распределения колебательной энергии в рассеянии быстрых электронов молекулами	488
9.1. Гексафториды серы и селена	489
9.2. Теория рассеяния электронов неравновесными ансамблями колебательно-возбужденных молекул	491
9.3. Электронографическое исследование лазерно-возбужденных молекул гексафторида серы	495
9.4. Стохастический подход к анализу данных TRED	497
9.5. Фотодиссоциация дисульфида углерода	498
9.6. Томография молекулярного колебательного квантового состояния	504
Заключение	510
Список литературы к главе 9	511
Глава 10. Когерентная динамика ядер и электронов: фемто- и аттосекундное разрешение	514
10.1. Экспериментальная техника	517
10.1.1. Дифракция релятивистских электронных сгустков	517
10.1.2. Визуализация вращательного волнового пакета в молекулах азота методом TRED	525
10.1.3. Дифракция единичных электронов	530
10.1.4. Временная линза и неортогональное пересечение волнового фронта возбуждающего оптического и зондирующего электронного импульсов	534
10.1.5. Эксперименты в режиме отражения для изучения структурной динамики поверхности	539
10.2. Фотоэлектронная спектроскопия с временным разрешением	540

10.3. Динамика электронов — аттосекундное временное разрешение	545
10.3.1. Ультрабыстрая электронная динамика в фенилаланине, иницииро- ванная аттосекундными импульсами	545
10.3.2. Сверхкороткие импульсы и квантовое управление	553
10.3.3. Молекулярная динамика и томография электронной плотности . . .	559
10.4. Исследование структурной динамики молекул методом лазерно-индуциро- ванного туннелирования и дифракции	567
Заключение	572
Список литературы к главе 10	573
Глава 11. Дополнительность спектральных и дифракционных методов изучения структурной динамики	580
Заключение	592
Список литературы к главе 11	597
Приложение I	600
Список литературы к приложению I	622
Приложение II	629
Список литературы к приложению II	640
Список используемых обозначений	641
Предметный указатель	646