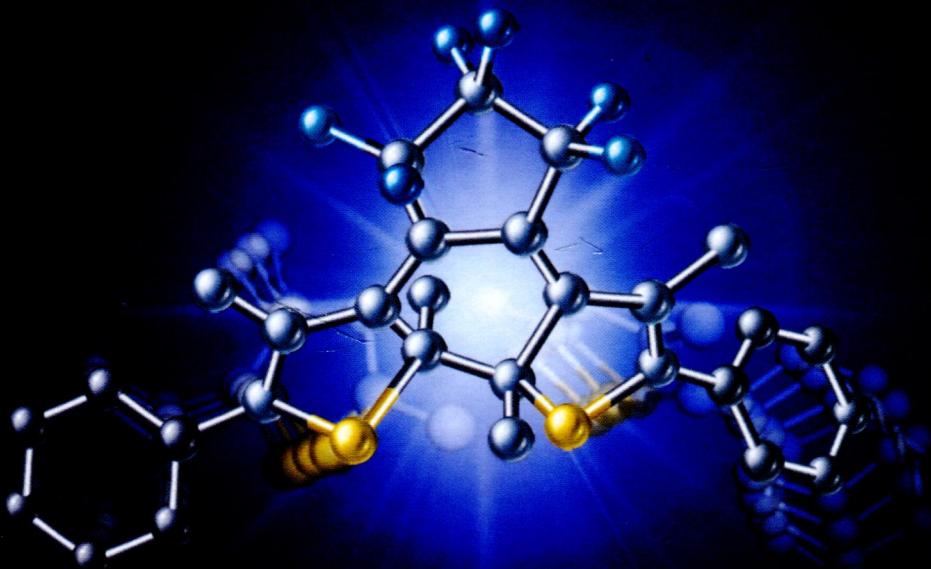


А. А. Ищенко

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



**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, P.M. 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
<b>Глава 1. Наблюдение динамики химических реакций с атомным разрешением в режиме реального времени.</b> . . . . .	<b>23</b>
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
<b>Глава 2. Сверхбыстрая электронная дифракция</b> . . . . .	<b>67</b>
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. Ультراбыстрая 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
<b>Глава 3. Влияние электронно-колебательных взаимодействий на молекулярные структуры . . . . .</b>	<b>134</b>
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
<b>Глава 4. Молекулярные структуры и внутримолекулярная динамика пентагалогенидов . . . . .</b>	<b>180</b>
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 псевдovращения . . . . .	210
4.4.3. Уравнение интенсивности рассеяния электронов и GED-анализ внутримолекулярной динамики . . . . .	219
4.5. Псевдovращение 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
<b>Глава 5. Переходные структуры и динамика химических реакций . . . . .</b>	<b>246</b>
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 <sub>2</sub> 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. Ультрaбыстрая 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 псевдovращение в циклопентадиенильных радикалах . . . . .	322
5.9. Мономолекулярная фотодиссоциация 1,2-дийодтетрафторэтана . . . . .	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
<b>Глава 6. Сверхбыстрая электронная кристаллография . . . . .</b>	<b>372</b>
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. Бислои 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
<b>Глава 7. Сверхбыстрая электронная нанокристаллография . . . . .</b>	<b>398</b>
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
<b>Глава 8. Электронная микроскопия с временным разрешением . . . . .</b>	<b>436</b>
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 фемтосекунд- ным 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 фото- электронным 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 фемтосе- кундного лазерного излучения . . . . .	477
Заключение. . . . .	483
Список литературы к главе 8. . . . .	485
<b>Глава 9. Проявление неравновесности внутримолекулярного распреде-     ления колебательной энергии в рассеянии быстрых электронов моле-     кулами . . . . .</b>	<b>488</b>
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 гек- сафторида 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
<b>Глава 10. Когерентная динамика ядер и электронов: фемто- и аттосе-     кундное разрешение . . . . .</b>	<b>514</b>
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. Временн́ая линза и неортогональное пересечение волнового фронта возбуждающего оптического и зондирующего электронного импуль- сов . . . . .	534
10.1.5. Эксперименты в режиме отражения для изучения структурной ди- намики 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
<b>Глава 11. Дополнительность спектральных и дифракционных методов     изучения структурной динамики . . . . .</b>	<b>580</b>
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