Диагностика наносистем с использованием ультракоротких рентгеновских импульсов: теория и эксперимент (Миниобзор)

М. К. Есеев, В. И. Матвеев, Д. Н. Макаров[1)]

Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, 163002 Архангельск, Россия

Поступила в редакцию 22 июля 2021 г.
После переработки 24 августа 2021 г.
Принята к публикации 25 августа 2021 г.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) – это один из самых известных и используемых методов исследования структуры вещества. Хорошо известно, что рассеяние рентгеновских ультракоротких импульсов (УКИ) может быть использовано в РСА. При рассеянии таких импульсов на различных многоатомных объектах и наносистемах возникают дифракционные картины, которые несут информацию не только о структуре объекта, но и о динамике протекающих процессов в этом объекте. На сегодняшний день существует техническая возможность создания мощных источников УКИ с фемо- и аттосекудной длительностью импульса. Несмотря на это, в РСА при использовании УКИ не всегда применяют новые теории, учитывающие специфику взаимодействия таких импульсов с веществом. Учет такой специфики приведет к лучшему раскрытию возможностей источников УКИ и новым научным результатам. Здесь представлен миниобзор по рентгеновским источникам УКИ, широко используемым методам и новым теориям РСА, учитывающим специфику взаимодействия таких импульсов с веществом, а также современным экспериментам с использованием УКИ.

DOI: 10.31857/S1234567821190034

1. Введение. Рентгеноструктурный анализ (РСА) – это один из важнейших методов изучения структуры и свойств вещества, который основан на использовании дифракции рентгеновского излучения [1–4]. Этим методом были определены структуры большинства кристаллов и многих молекул. РСА лежит в основе многих современных открытий в области физики, химии, биологии, медицины и кристаллографии, например, [2]. В настоящее время РСА имеет много направлений, которые дополняются и расширяются в связи с созданием новых типов источников излучения, увеличением мощности, уменьшением длительности ультракоротких импульсов и др. [5–9]. Под ультракороткими импульсами (УКИ) в современной литературе обычно подразумевают импульсы длительностью τ порядка пикосекунды (10^{-12} с) и менее, хотя это достаточно условное определение и не отражает полностью данный термин. В целом под УКИ следует понимать импульсы, время действия которых на изучаемую систему много меньше, чем характерные времена самой системы.

Теоретическая база РСА заложена достаточно давно, с пионерских работ Макс фон Лауэ, который в 1914 г. получил Нобелевскую премию по физике за открытие того, как кристаллы могут дифрагировать рентгеновские лучи [2]. Важность этого направления можно оценить, исходя из числа Нобелевских премий за работы, связанные с рентгеновской кристаллографией, которых в настоящее время более 20. Ключевой величиной в рентгеновском рассеянии является дифференциальная вероятность рассеяния (DSP), которая связана с преобразованием Фурье распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в веществе следующим образом [10, 11]:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{dP_e}{d\Omega}\left|\rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{pr}}d^3r\right|^2, \qquad (1)$$

где $\frac{dP_e}{d\Omega}$ – дифференциальная вероятность рассеяния свободного электрона (рассеяние Томсона), $\mathbf{p}$ – импульс, переданный электрону при рассеянии света (иначе $\mathbf{p} = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0)$ – вектор рассеяния, где $\mathbf{n}$ – направление рассеянного излучения, $\mathbf{n}_0$ – направление первичного излучения), Ω – телесный угол, в который происходит рассеяние. Используя известные методы [12], можно определить $\rho(\mathbf{r})$ по картине рассеяния рентгеновских лучей. Удивительным результатом является то, что уравнение (1) можно получить из классического описания электро-

[1)]e-mail: makarovd0608@yandex.ru

магнитного излучения, рассеянного стационарной электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$, что дает результат, идентичный результату, полученному при квантово-электродинамическом (КЭД) описании рассеяния [11]. Простота уравнения (1) обусловила его широкое распространение в РСА при использовании не только обычных источников рентгеновского излучения, но и источников, генерирующих ультракороткие рентгеновские импульсы. Отметим, однако, что в формуле (1) нет величин, характеризующих УКИ, и этот вопрос заслуживает отдельного рассмотрения.

Для описания рассеяния рентгеновского импульса на динамической системе обычно используют расширение уравнения (1). В предположении, что длительность рентгеновского импульса меньше временной шкалы, на которой разворачивается движение электронного волнового пакета, используют выражение [7]:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{dP_e}{d\Omega}\left|\rho(\mathbf{r},t)e^{i\mathbf{pr}}d^3r\right|^2. \tag{2}$$

Выражение (2) отличается от (1) только заменой $\rho(\mathbf{r}) \to \rho(\mathbf{r},t)$. Такая замена обеспечит доступ к мгновенной электронной плотности $\rho(\mathbf{r},t)$ в зависимости от времени при экспериментальном анализе (расшифровке) динамики различных систем [7].

В теоретическом описании процессов рассеяния рентгеновских импульсов на различного рода многоатомных системах и наносистемах общепринято использовать выражение (1) для стационарных систем и выражение (2) для нестационарных. Конечно, такое простое расширение теории рассеяния рентгеновских лучей на случай рассеяния рентгеновских импульсов несет неточности. В этом обзоре мы рассмотрим различные источники рентгеновских УКИ, методы, используемые для решения научных и прикладных задач с использованием таких импульсов и, самое главное, покажем новые подходы в теории рассеяния рентгеновских УКИ и отличия от выражений (1) и (2). Это позволит понять, где можно пользоваться известными подходами, т.е. выражениями (1) и (2), а где необходимо использовать более современные подходы. Это приведет к лучшему использованию возможностей источников рентгеновских УКИ для расшифровки структуры и динамики сложных систем. Оригинальный научный вклад авторов в этом обзоре сосредоточен в разделе, представляющем новые подходы в теории рассеяния рентгеновских УКИ. В конце обзора приведем современные экспериментальные результаты в рентгеноструктурном анализе различных сложных структур, в том числе и наноструктур. Следует добавить, что здесь рассматривается только РСА с использованием рентгеновских УКИ. Другие современные методы диагностики атомов, молекул и наноструктур с использованием рентгеновских импульсов здесь не затрагиваются и хорошо представлены в обзоре [9].

2. Источники рентгеновских УКИ. С момента появления рентгеноструктурного анализа существовало достаточно много источников искусственной генерации рентгеновского излучения. В настоящее время по степени использования в задачах РСА можно выделить 3 основных источника:

1. Рентгеновская трубка (РТ) и современная модификация этого устройства – микрофокусные РТ.
2. Синхротронное излучение (СИ).
3. Источники рентгеновских УКИ.

Конечно, хотя рентгеновские источники УКИ занимают сейчас не основное место в исследованиях и прикладном использовании, дальнейшие перспективы их применения велики. В первую очередь это связано с тем, что процессы, происходящие на атомном, молекулярном и наноуровнях, происходят на малых интервалах времени и их можно исследовать только с помощью УКИ, см. рис. 1.

В целом можно выделить пять основных источников рентгеновских УКИ:

1. Лазеры на свободных электронах (XFELs).
2. Лазерно-плазменные источники УКИ.
3. Методы на основе синхротронов.
4. УКИ при генерации высших гармоник (HHG).
5. УКИ на основе обратного комптоновского рассеяния (ICS).

Способов генерации УКИ в настоящее время достаточно много [13–17], поэтому далее рассмотрим только основные, представленные выше, пять источников рентгеновских УКИ.

2.1 Рентгеновские лазеры на свободных электронах (XFELs). Лазеры на свободных электронах (FELs) были изобретены Мэйди [18], а затем экспериментально продемонстрированы его группой в Стэндфордском университете в 1970-х гг. [19]. Эти лазеры используют релятивистские электроны, распространяющиеся через периодическую систему магнитов (ондулятор), для генерации и усиления когерентного электромагнитного излучения.

Первоначально работа таких лазеров была продемонстрирована в инфракрасном режиме [19]. После этого были продолжены работы по расширению FEL в направлении экстремально ультрафиолетового (EUV) и рентгеновского режимов. Для решения этой проблемы излучение дополнительно усиливалось при использовании режима самоусиления спон-

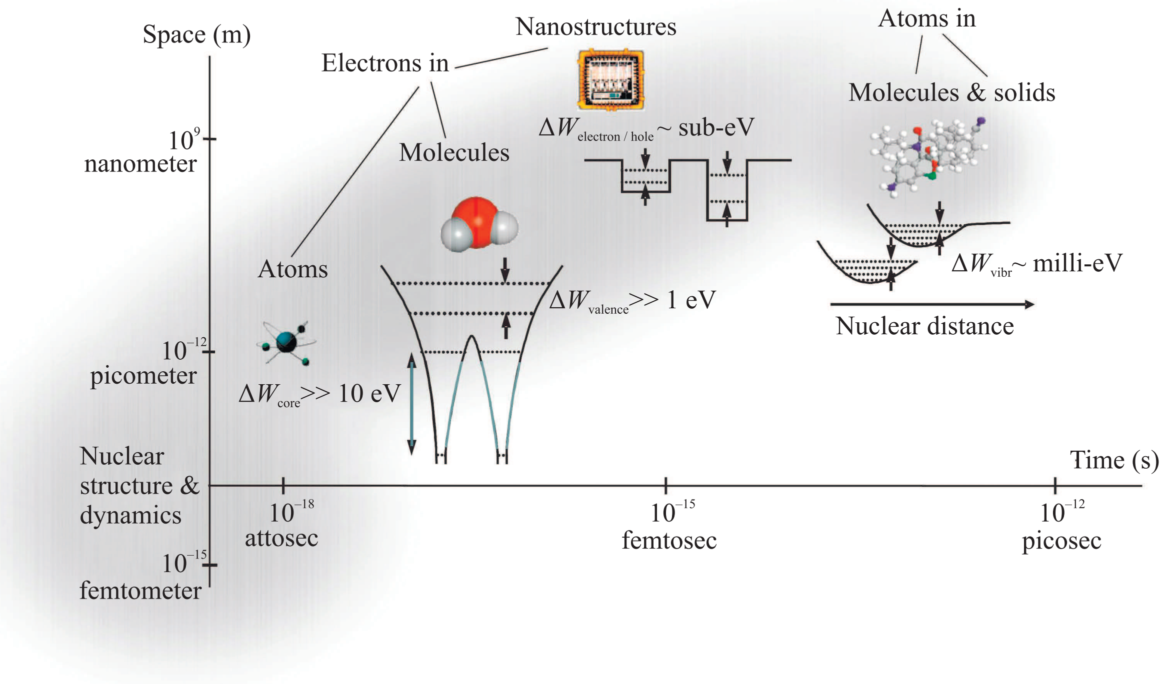

Рис. 1. (Цветной онлайн) Характерная длина a и временные масштабы τ_a структуры и динамики в микромире соответственно: электронов в атомах $a \sim (1-10)$ пм, $\tau_a \sim (1-10)$ ас; электронов в молекулах $a \sim (10-100)$ пм, $\tau_a \sim (10-100)$ ас; электронов в наноструктурах $a \sim (1-100)$ нм, $\tau_a \sim (0.1-10)$ фс; атомов в молекулах и твердых телах $a \sim (10-100)$ пм, $\tau_a \sim (0.1-1)$ пс Рисунок из работы [5]

танного излучения (SASE). В режиме SASE происходит группировка частиц электронного пучка в микросгустки при прохождении через ондулятор и взаимодействии в нем с излучением самого пучка. Именно такие FELs в настоящее время активно используются в РСА и имеют большие перспективы для дальнейшего усовершенствования. FELs, работающие в режиме SASE, будут рассмотрены далее.

FELs имеют самый широкий диапазон перестройки частоты и могут генерировать очень высокие пиковые и средние мощности лазерного излучения. В настоящее время сообщается о формировании аттосекундных рентгеновских импульсов на XFELs [20–22]. Сообщается о возможности создания зептосекундных импульсов [23]. Используя FELs, можно получать не только рентгеновские УКИ, но и длинноимпульсный спектр излучения в других частотных диапазонах [24]. Чрезвычайно высокая мощность вместе с превосходной поперечной когерентностью таких XFELs обеспечивают резкое увеличение пиковой яркости (примерно в 10^9–10^{10} раз) по сравнению с тем, что обеспечивают современные источники синхротронного излучения на основе электронных накопительных колец.

С появлением XFELs наступила новая эра в рентгеновских исследованиях и РСА. В последние 15 лет было построено большое количество таких лазеров. FLACH – это первая установка XFEL для фотонов с энергией в области экстремального ультрафиолета, которая была построена в 2005 г. в DESY, в Гамбурге [25]. LCLS – это FEL с жестким рентгеновским излучением, который был построен в 2009 г. в национальной ускорительной лаборатории SLAC, в США [26]. Установка SACLA в Японии [27] и установка FERMI в Триесте [28] представляют собой первое поколение источников XFELs, которые продемонстрировали огромный научный потенциал и возможность применения в широких областях науки. Установки XFEL в настоящее время расширяются по всему миру: PAL-XFEL – в Южной Корее [29], SwissFEL – в Швейцарии [30], европейский XFEL (EuXFEL) – в Германии [31] и др.

В таблице 1 показаны характеристики введенных в эксплуатацию и планируемых к введению установок XFELs.

В настоящее время деятельность по развитию FELs привела к разработке новых режимов работы XFELs и улучшению их возможностей. Новые направления совершенствования включают в себя: генерацию аттосекундных рентгеновских импульсов, контроль временной когерентности, а также универсальные режимы работы, такие как двухцветная ра-

Таблица 1. Характеристики введенных в эксплуатацию и планируемых к введению установок XFELs. Использованы данные из [13]

Страна	Наименование установки	Энергия электрона (ГэВ)	Энергия фотона (кэВ)	Энергия рентгеновского импульса (мДж)	Длительность рентгеновского импульса (фс)	Частота повторений (Гц)	Начало работы
Япония	SACLA BL2,3	6–8	4–20	0.1–1	2–10	60	2011
	SACLA BL1	0.8	0.04–0.15	0.1	60	60	2015
Италия	FERMI-FEL-1	0.9–1.5	0.01–0.06	0.08–0.2	40–90	10 (50)	2010
	FERMI-FEL-2	0.9–1.5	0.06–0.3	0.01–0.2	20–50	10 (50)	2012
Германия	FLASH1	0.4–1.25	0.02–0.3	0.01–0.5	30–200	$(1-800)\cdot 10$	2005
	FLASH2	0.5–1.25	0.01–0.3	0.01–1	10–200	$(1-800)\cdot 10$	2016
Южная Корея	PAL-XFEL	4–11	2.15–15	0.8–1.5	5–50	60	2016
		3	0.25–12	0.2	5–50	60	2016
Швейцария	SwissFEL	2–5.8	1.8–12.4	1	10–70	100	2017
		3	0.2–2	1	10–70	100	2021
Европа	XFEL-SASE1.2	8.5–17.5	3–25	2	10–100	$2700\cdot 10$	2017
	XFEL-SASE3	8.5–17.5	0.2–3	2	10–100	$2700\cdot 10$	2017
США	LCLS	3–15	0.3–12	2–4	2–500	120	2009
	LCLS-II	3–15	1–25	2–4	10–100	120	2021
	LCLS-II	4	0.2–5	0.02–1	10–200	106	2021
	LCLS-II-HE	4–8	0.2–13	0.02–1	10–200	120	2026

бота, генерацию многоимпульсных последовательностей и возможности использования большей когерентной полосы пропускания.

2.2 Лазерно-плазменные рентгеновские источники УКИ. Лазерно-плазменные источники генерации УКИ являются важной альтернативой крупномасштабным установкам, таким как XFELs, для генерации УКИ в жестком рентгеновском диапазоне. Когда лазерный импульс длительностью менее 100 фс с пиковой интенсивностью $\sim (10^{15}-10^{16})$ Вт/см^2 падает на твердотельную мишень, поверхностные атомы ионизуются и создается тонкий плазменный слой. Далее электрическое поле одного лазерного цикла отрывает электроны от мишени в вакуум, а затем ускоряет их обратно в мишень с приростом энергии: этот эффект называется вакуумным нагревом или эффектом Брунеля. При этом если частота лазера совпадает с плазменной частотой, то может произойти образование горячих электронов. Горячие электроны со средней кинетической энергией несколько десятков кэВ проникают в мишень, возбуждая электроны K-оболочки атомов. Вакансии K-оболочки заполняются путем рекомбинации электронов с более высоких оболочек, испускающих характерные линии рентгеновского излучения. Рентгеновская вспышка, генерируемая таким образом, является короткой, потому что электроны ускоряются только в присутствии ведущего фемтосекундного лазерного импульса. В настоящее время такие источники УКИ могут генерировать жесткие рентгеновские импульсы порядка 100 фс (некогерентные во времени и пространстве) с частотой следования порядка килогерц с незначительным временным дрожанием относительно оптических импульсов от лазера [32]. Общий генерируемый поток рентгеновского излучения может составлять порядка 10^{10} фотонов в секунду (с энергией фотонов порядка 10 кэВ). Такие источники нашли свое применение в фемтосекундных рентгеноструктурных исследованиях фотоиндуцированной структурной динамики монокристаллов и поликристаллических порошков [33–35]. Конечно, такие источники не могут конкурировать с XFELs с большими потоками когерентного рентгеновского излучения. Несмотря на это, в настоящее время идет усовершенствование таких установок. Это привело, в частности, к разработке новых методов, основанных на оптических драйверах на более длинных волнах, т.е. среднего инфракрасного диапазона, для обеспечения более сильных оптических ускоряющих полей [32].

2.3. Методы на основе синхротронов. Рентгеновские УКИ, получаемые на основе синхротронов, использующих электронные накопительные кольца, открывают большие научные возможности РСА с временным разрешением, с высоким спектральным разрешением и высокой стабильностью. Максимальная частота следования таких рентгеновских импульсов высока и может составлять сотни МГц. Несмотря на это, принципиальная схема синхротрона ограничивает достижимую длительность пучка электронов и ограничивает временное разрешение экспериментов с рентгеновскими УКИ. Современные синхротронные установки третьего поколения предназначены для максимального увеличения как средней яркости излучения, так и времени жизни электронного пучка [36]. В таких установках можно получить длительности импульсов от нескольких десятков пс до нескольких сотен пс. Используя такие импульсы, можно проводить исследования с высоким временным разрешением в химии [37], структурные [38] и магнитные [39] исследования динамики в субнаносекундном масштабе времени.

В настоящее время разработан метод, который позволяет создавать импульсы с фемтосекундной длительностью, обладающий всеми свойствами синхротронного излучения. Этот метод основан на лазерной манипуляции электронными пучками и впервые был предложен в 1996 г. [40]. Метод заключается в том, что с помощью фемтосекундного лазерного импульса можно модулировать энергию фемтосекундного среза релятивистского пучка электронов в накопительном кольце. Такие электроны затем используются для генерации фемтосекундных рентгеновских импульсов, которые могут быть отделены от длинноимпульсного фона. Все это привело к тому, что на синхротронных накопителях реализованы фемтосекундные жесткие и мягкие рентгеновские пучки, работающие в режиме нескольких килогерц, в том числе Advanced Light Source [41], BESSY II [42] и др.

2.4. УКИ при генерации высших гармоник (HHG). Ультракороткие импульсы, возникающие при HHG, являются важной лабораторной альтернативой крупномасштабным рентгеновским установкам для сверхбыстрых импульсов в диапазоне от EUV до мягкого рентгеновского излучения. Процесс HHG когерентно преобразует длинноволновые импульсы от сверхбыстрого лазера в гораздо более короткие длины волн, распространяясь на режим мягкого рентгеновского излучения. Важно, что HHG сочетает в себе пространственную и временную когерентность. Для генерации HHG интенсивный лазерный импульс фокусируется в газ (и не только газ, см. [43]), где процесс ионизации сильным полем преобразует (небольшую) часть падающего света в излучение с гораздо более короткими длинами волн. HHG можно объяснить, используя как простую полуклассическую модель [44], так и квантово-механическое описание [45, 46]. Для РСА интерес представляют длины волн, начиная от мягкого рентгеновского излучения. Если мягкое рентгеновское излучение в настоящее время научились получать методом HHG, то более короткие длины волн получить достаточно сложно. Поэтому получаемые УКИ за счет HHG в настоящее время представляют больший интерес не для РСА, а для многих других областей сверхбыстрой физики [5, 6, 9, 47–49]. Тем не менее, поскольку и в РСА этот метод в ближайшее время будет активно использоваться [50–52], поэтому мы его приводим в нашей систематизации.

2.5. УКИ на основе обратного комптоновского рассеяния (ICS). В таких источниках рентгеновских УКИ используется принцип обратного комптоновского рассеяния лазерных фотонов на пучке релятивистских электронов (обычно на встречном пучке) в малых циклических или линейных ускорителях [14]. При этом излучение инфракрасных и оптических фотонов преобразуется в рентгеновские и гамма-кванты. Такой источник импульсов более компактен по сравнению с XFELs, работающими в режиме SASE. Наиболее известная и в настоящее время перспективная схема таких источников УКИ основана на использовании обращенного лазера на свободных электронах (IFEL). В IFEL ускоряются релятивистские электроны за счет получения энергии от лазерного импульса, когда электронный луч и лазерный импульс распространяются вместе в периодическом магнитном поле, создаваемом ондуляторным магнитом [53–55]. Используя такие источники, в настоящее время получают фемтосекундные и субфемтосекундные импульсы с яркостью $\sim 10^{22}$ photons c^{-1} мм$^{-2}$ мрад$^{-2}$. Данный метод имеет большие перспективы для дальнейшего развития и использования в РСА.

3. Методы РСА для рентгеновских УКИ. Для того, чтобы узнать распределение электронной плотности в пространстве и времени $\rho(\mathbf{r}, t)$, см. (2), проводят экспериментальные измерения интенсивности рассеянных рентгеновских УКИ. После этого восстанавливают $\rho(\mathbf{r}, t)$, используя преобразование Фурье и экспериментальную зависимость интенсивности рассеянных рентгеновских импульсов. Эти основы РСА известны давно и широко применяются для источников рентгеновского излучения, работающих как в непрерывном режиме [10, 11], так и для рентгеновских импульсов [1, 7]. В целом считается, что интенсивность рассеянного рентгеновского излучения (энергия, рассеянная за единицу времени в единичный телесный угол в единичный интервал частот)

$$I = I_{\rm coh} + I_{\rm incoh}, \quad I_{\rm coh} = \frac{d\sigma_T}{d\Omega} I_{0\omega} |F(\mathbf{p})|^2 A(\mathbf{p}),$$
$$I_{\rm incoh} = \frac{d\sigma_T}{d\Omega} I_{0\omega} N_Q S(\mathbf{p}), \tag{3}$$

где $I_{\rm coh}$ и $I_{\rm incoh}$ – это интенсивности когерентного и некогерентного рассеяния, соответственно, $I_{0\omega}$ – спектральная плотность интенсивности падающего излучения (интенсивность на единичный интервал частот), $\frac{d\sigma_T}{d\Omega}$ – дифференциальное сечение рассеяния свободного электрона (как для линейной, так и для случайной поляризации), $F(\mathbf{p}) = \int \rho(\mathbf{r},t)e^{i\mathbf{pr}}d^3r$ – это фактор, который отвечает за дифракцию рентгеновского излучения, $S(\mathbf{p}) \in (0,1)$ – фактор, отвечающий за вклад некогерентной части спектра в рассеяние (если $S(\mathbf{p}) = 1$, то рассеяние идет некогерентно, если $S(\mathbf{p}) = 0$ – когерентно), N_Q – это число электронов в изучаемой системе, $A(\mathbf{p}) \in (0,1)$ – фактор, учитывающий не дифракционные потери (например, поглощение и тепловые колебания атомов). Нахождение зависимостей для факторов $A(\mathbf{p})$ и $S(\mathbf{p})$ – это задача не тривиальная, особенно для сложных систем, и в настоящее время это достаточно актуальная тема для исследований [1, 3, 4]. Следует добавить, что $|F(\mathbf{p})|^2 \propto S_F$, где S_F – это структурный фактор, который используется в теории РСА. Выражение (3) можно представить и через S_F, что часто делают [14], но в дальнейшем это будет не очень удобно. Выражение для $I_{\rm coh}$ достаточно просто можно получить из (2), рассмотрев интенсивность рассеянного излучения, а не вероятность, см. (2). За когерентность отвечает фактор $|F(\mathbf{p})|^2$ и в случае своего максимального значения $(|F(\mathbf{p})|^2)_{\max} \propto N_Q^2$ (пики Брэгга). Если атомов в изучаемой системе достаточно много, то когерентный член в случае своего максимума $I_{\rm coh} \propto N_Q^2$ и в рентгеновском диапазоне частот будет доминировать над некогерентным членом $I_{\rm incoh} \propto N_Q$, а значит, достаточно изучить $I_{\rm coh}$, чтобы провести рентгеноструктурный анализ вещества. В общем случае выражения в (3) описывают рассеяние рентгеновского излучения как на единичном атоме, так и на многоатомной структуре. В экспериментах преобладание когерентного члена над некогерентным определяется дифракционной картиной, где явно видны максимумы интенсивности рассеянного излучения. Следует добавить, что коэффициент $A(\mathbf{p})$, конечно, влияет на рассеяние, но это влияние не может качественно изменить максимумы дифракционной картины. Например, известно, что в случае тепловых колебаний атомов в твердых телах дифракционная картина меняется в соответствии с фактором Дебая–Валлера (Debye–Waller) [56]. Этот фактор W определяется в виде $I = I_0^{'}e^{-W}$ (иногда представляют как $I = I_0^{'}e^{-2W}$), где $I^{'}$ – это интенсивность рассеяния для жесткой решетки. В случае упругого рассеяния на электронах в атомах вещества коэффициент $A(\mathbf{p}) = e^{-W}$. Качественно изменить дифракционную картину этот фактор не может, хотя его также можно учитывать для лучшего восстановления $\rho(\mathbf{r},t)$.

3.1. Определение $\rho(\mathbf{r},t)$ и фазовая проблема. Поставим задачу найти $\rho(\mathbf{r},t)$ по известной из эксперимента зависимости $I_{\rm coh}$. Это можно сделать, если увидеть, что информация о $\rho(\mathbf{r},t)$ содержится только в $F(\mathbf{p})$, но при этом экспериментальная информация содержится в $|F(\mathbf{p})|^2$, поскольку $|F(\mathbf{p})|^2 \propto I_{\rm coh}$. Если бы $F(\mathbf{p})$ была бы всегда действительной функцией, то $F(\mathbf{p}) \propto \sqrt{I_{\rm coh}}$ и, совершив обратное преобразование Фурье от функции $F(\mathbf{p})$, можно было бы получить $\rho(\mathbf{r},t)$ в виде

$$\rho(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int F(\mathbf{p})e^{-i\mathbf{pr}}d^3p. \tag{4}$$

На самом деле $F(\mathbf{p}) = |F(\mathbf{p})|e^{i\phi(\mathbf{p})}$ является комплексной функцией и нахождение $\rho(\mathbf{r},t)$ не такая тривиальная задача. Интенсивность при рассеянии, наблюдаемая при дифракции рентгеновских лучей, дает нам величина модуля $|F(\mathbf{p})| \propto \sqrt{I_{\rm coh}}$, но не фазы $\phi(\mathbf{p})$. Для того, чтобы определить $\rho(\mathbf{r},t)$, нужно найти $\phi(\mathbf{p})$, и это является фазовой проблемой. В настоящее время разработано достаточно много методов решения фазовой проблемы [12, 57, 58].

Один из прямых методов определения фазы заключается в том, что если $\rho(\mathbf{r},t)$ должна быть вещественной величиной, то мнимая часть выражения (4) будет равна нулю для всех значений $\mathbf{r}$. Этот подход оказывается полезным для молекул малых и средних размеров, где атомы обычно хорошо упорядочены, и в результате структурные факторы (т.е. $|F(\mathbf{p})|^2$) могут быть измерены до очень больших углов дифракции. Фазовые отношения, на которых основывается такой метод, зависят от наложения ограничений на плотность электронов в элементарной ячейке: например, полагается, что она везде положительна, или что она сгруппирована в отдельные атомные пики. Прямые методы плохо работают для крупных структур, таких как молекулы белков, которые менее жесткие, чем молекулы меньшего размера, и, следовательно, даже в кристалле между элементарными ячейками будет значительный беспорядок. Достаточно известен метод Паттеросона для нахождения $\rho(\mathbf{r},t)$ без поиска фазы [59]. Этот подход становится непригодным для конструкций более чем 20–50 атомов.

Можно выделить несколько основных методов решения фазовой проблемы – прямые методы и изоморфная замена [60]. Также часто применяют методы: молекулярной замены [61], аномального рассеяния, модификация плотности (модель фазового улучшения) [62], многоволновой аномальной дифракции (MAD) [63], одноволновой аномальной дифракции SAD [64]. В целом методов решения фазовой проблемы много [12], и они постоянно улучшаются. В настоящее время существует также достаточно много программ, предназначенных для решения фазовой проблемы различными представленными здесь методами и в целом на определение структуры вещества [57, 58].

3.2. РСА с временным разрешением (TR-XRD). Один из самых распространенных подходов, с помощью которого можно наблюдать за объектом в четырех измерениях x, y, z, t, – это временно-зависимая фемтосекундная кристаллография (TR-SFX). Здесь нас будут интересовать процессы, происходящие в фемто- и аттосекундном масштабе времени. Измерение временной динамики таких процессов включает 2 этапа. Первый – это запуск изучаемого динамического процесса и второй – это сбор дифракционных картин с различными временными задержками посредством облучения УКИ изучаемой системы. Для изучения таких процессов используют УКИ большой яркости, поскольку для изучения динамических процессов с характерными временами τ_T требуется импульс еще меньшей длительности τ, т.е. должно выполняться условие $\tau \ll \tau_T$. Очень яркий источник УКИ необходим для того, чтобы за малое время τ взаимодействия импульса с изучаемой системой рассеялось достаточное количество квантов, чтобы его можно было детектировать. При реализации такой концепции возникают трудности в связи с разрушением исследуемого образца из-за большой яркости УКИ. Несмотря на это, в 2000 г. Янош Хайду и его коллеги показали, как можно преодолеть эту трудность [65–67]. Они подсчитали, что молекула, подвергнутая воздействию рентгеновского импульса, начинает взрываться на масштабе времени около 10 фемтосекунд. Таким образом, более короткие световые импульсы могут проходить через молекулу, захватывая информацию о практически невозмущенной структуре. Тогда достаточно яркие импульсы дадут начало непрерывным дифракционным картинам, достаточно сильным, чтобы их можно было измерить. Демонстрация доказательства принципа на небиологическом образце была проведена на FLASH soft-X-ray FEL в Гамбурге в 2006 г. [68]. Данная концепция "дифракция перед разрушением" представлена на рис. 2.

Первый этап можно реализовать несколькими способами. Самый распространенный способ – это так называемый *pump-probe*, т.е. "накачки-зондирования" (употребляются также термины "накачка-зонд", "возбуждение-измерение", "накачка-зондаж"). Этот метод, пригодный для изучения количественно воспроизводимой динамики, основан на создании запаздывающей по времени последовательности из двух коротких импульсов: импульс "накачки" (обычно импульс оптического лазера или первый импульс XFEL) выводит вещество из равновесия, а "зондирующий" импульс рентгеновского излучения используется для создания или получения "снимков" структуры вещества в определенный момент времени во время динамического отклика вещества. Можно также проследить структурную реакцию системы как функцию времени, многократно применяя эти два импульса к веществу с различными относительными задержками. Однако визуализация изучаемых процессов в образцах требует новых технологий доставки образцов. Такими технологиями в настоящее время являются методы впрыска аэрозольных образцов, разработанные для отдельных частиц и биомолекул, и струи жидкости для получения непрерывных потоков нанокристаллов [67, 70], см. рис. 3. Это также потребовало новых алгоритмов обработки, чтобы собрать воедино дифракционные картины всех случайно ориентированных молекул и получить полное изображение. Для получения результата число дифракционных картин может быть очень велико, обычно более 10000. Чтобы восстановить трехмерную структуру из отдельных дифракционных картин, они должны быть ориентированы, масштабированы и объединены для получения списка интенсивностей. Эти интенсивности затем могут быть переданы в стандартные кристаллографические программы. В 2011 году этот подход был реализован [67], чтобы получить трехмерное изображение фотосистемы I – одного из самых больших мембранных белковых комплексов. Затем последовало множество других демонстраций этого метода. Особенно актуален этот метод для изучения белков и наносистем.

4. Новые подходы в теории рассеяния рентгеновских УКИ. Выражение (3) получить достаточно просто (без фактора $A(\mathbf{p})$) как в классической физике [71], так и в КЭД [11]. Результат в классической физике будет идентичен квантовому рассмотрению, если классическую электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ представить через электронную плотность в атомах, путем усреднения по всем квантовым состояниям электронов в атомах вещества. Следует добавить, что расчет в КЭД предполагает использование первого порядка теории возмущений по взаимодействию рассеянного (рожденного) фотона с электронами в атомах вещества. Это в свою очередь дает ограниче-

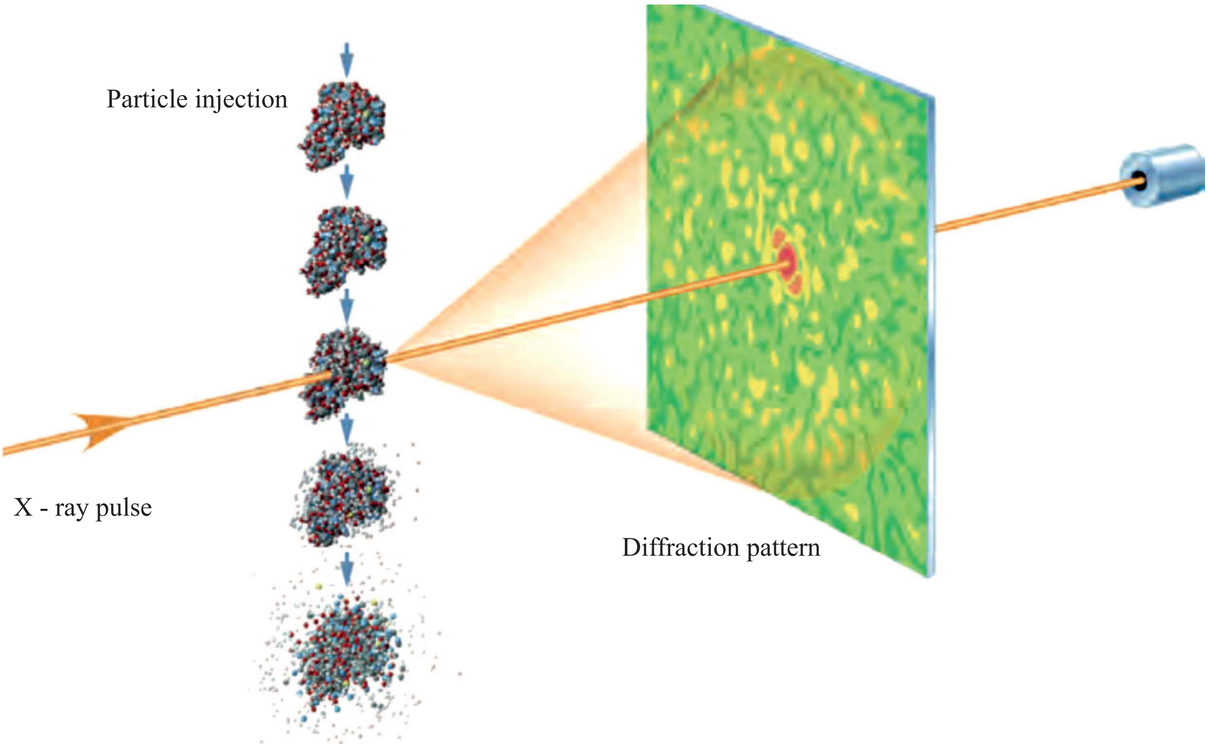

Рис. 2. (Цветной онлайн) Представлена концепция "дифракция перед разрушением". Рисунок из работы [69]

ния на число электронов в веществе, где применим первый порядок теории возмущений. В классической физике нет таких ограничений. Более того, хорошо известно, что результаты квантовой физики будут переходить в классическую, если число рассеянных фотонов будет стремиться к бесконечности. Факт того, что результаты в КЭД и классической физике одинаковы (конечно, с учетом замены классической на квантовую электронную плотность), позволяет проводить расчеты элементарных процессов на небольшом числе атомов с использованием КЭД и распространять результаты этих расчетов на большую (макроскопическую) систему. Такими расчетами могут быть изучение эволюции электронной плотности (точнее квантовых состояний) в атомах, молекулах, биомолекулах, наносистемах и т.д. [7]. Если изучаемое число электронов в многоатомной системе таково, что не применим первый порядок теории возмущений, т.е. рождается более 1 фотона с высокой вероятностью, но при этом число рожденных фотонов не настолько велико, чтобы пользоваться классической физикой, то в этом случае необходима новая теория рассеяния, описывающая такие многоатомные системы. Это достаточно важное уточнение, с учетом того, что сложные наносистемы и биомолекулы могут состоять как раз из такого количества электронов [72]. Кроме того, считается, что в случае рассеяния рентгеновских УКИ формула (3) тоже применима, хотя в ней нет информации о характеристиках импульса. Существует еще проблема, связанная с тем, что в динамических процессах квантовой системы рассеяние рентгеновских импульсов не всегда возможно представить через электронную плотность $\rho(\mathbf{r}, t)$, хотя только через такую плотность представлено выражение (3), см. [7]. *Таким образом, нужны не только новые теории, решающие эти проблемы, но и четкие критерии использования выражения* (3) *в РСА, иначе это может привести к некорректному определению структуры вещества.* Эти и другие проблемы, а также теории, изучающие эти вопросы, рассмотрены в данной главе.

4.1. Волновая функция атомного электрона в поле УКИ. Для того, чтобы получить спектры рассеяния УКИ на каких-либо структурах с использованием квантовой физики, независимо от предлагаемой теории, необходимо сначала найти волновую функцию атомного электрона в поле импульса. Проблема поиска такой волновой функции фундаментальна и существует не только в теории рассеяния [73–79], но и во многих других областях физики, например, теории ионизации в мощных УКИ [80]. В рентгеновском диапазоне частот УКИ являются пространственно-неоднородными, что ведет к сложности теоретического описания, поскольку не применим дипольный

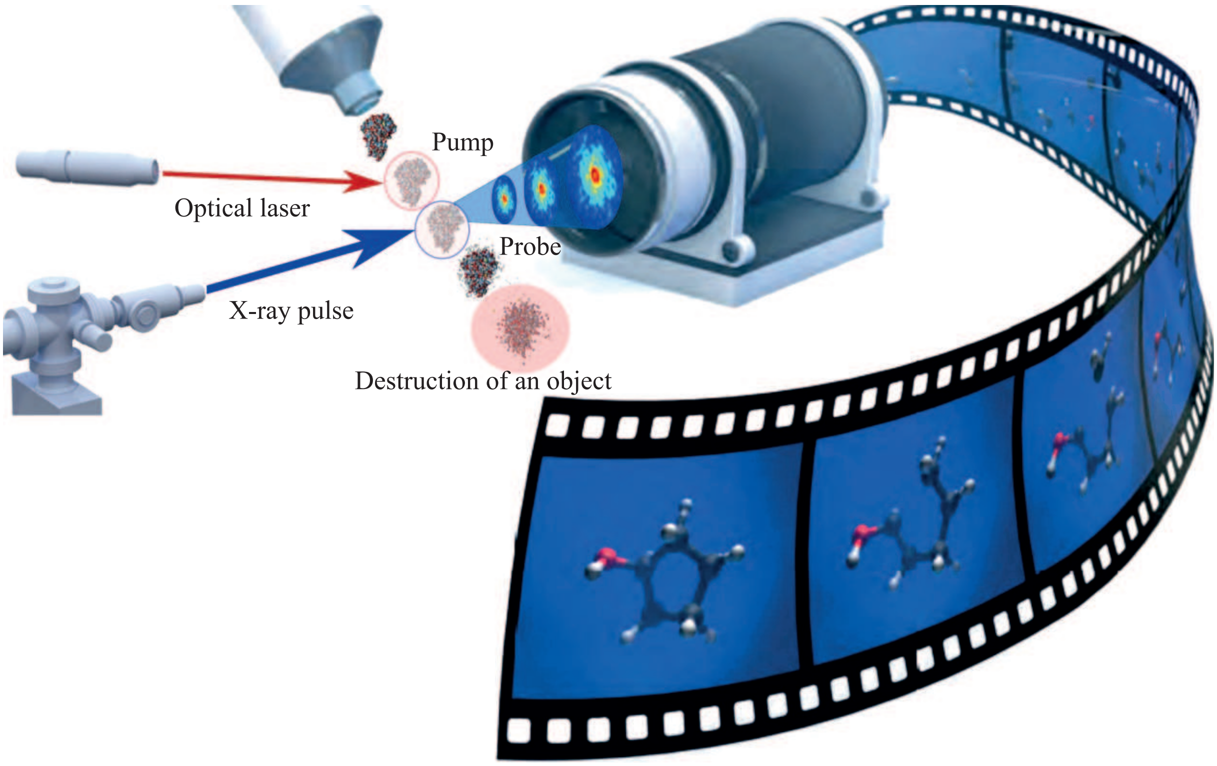

Рис. 3. (Цветной онлайн) Схема работы методики TR-SFX. Вместо оптического лазера (Pump) может быть рентгеновский импульс (первый импульс – Pump, а второй – Probe)

подход. Задача еще более усложняется, если считать поля импульсов настолько сильными, что необходимо учитывать релятивистские эффекты [81]. Обычно такую проблему пытаются решить различными модельными приближениями или численными расчетами. Если бы была получена волновая функция атомного или молекулярного электрона в таких полях в аналитическом виде, то существовала бы возможность для более фундаментального исследования взаимодействия таких полей с веществом. Здесь более подробно рассмотрим решение, которое было получено в работе [79] (см. также [82]). Эта волновая функция имеет аналитический вид и применима для рентгеновских УКИ практически любой интенсивности. Далее для удобства будем использовать атомную систему единиц: $\hbar = 1, |e| = 1, m = 1, c \approx 137$.

Решение было найдено в так называемом приближении RFI (релятивистское уравнение в приближении быстрого взаимодействия) при рассмотрении уравнения Дирака для электрона в поле $U(\mathbf{r})$, на который действует поле пространственно-неоднородного импульса с напряженностью $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Следует добавить, что приближение RFI работает, когда $E/(\omega c) \ll 1$ и $\omega \ll c^2$, где ω – это частота УКИ, E – амплитуда напряженности падающего на систему импульса. Можно увидеть, что это приближение будет работать при напряженностях в поле импульса $E \ll \omega c$. Это очень большое предельное значение E и даже больше того, что на сегодняшний день могут предоставить самые мощные источники УКИ $E \sim 1000$ (в а.е.). Например, при использовании XFELs можно создавать интенсивность $I \approx 10^{21}$ Вт/см^2 [83] и даже более этого. По последним данным самый мощный источник УКИ в Южной Корее (CoReLS) может создавать оптические импульсы с интенсивностью $I \approx 10^{23}$ Вт/см^2 [84]. Заметим, что атомная напряженность (в а.е.) $E_a \sim 1$ ($E_a = m^2 e^5/\hbar^4 = 5.14 \times 10^9$ В/см, $I_a = cE_a^2/(8\pi) = 3.51 \times 10^{16}$ Вт/см^2). В итоге при использовании приближения RFI и приближения внезапных возмущений [85, 86] была получена волновая функция [79]

$$\Psi(t) = \varphi_0 \left(x, y, z + \int_{-\infty}^{t} \frac{\mathbf{Er}}{m^* c} \frac{1}{1 + \frac{\mathbf{Er}}{m^* c^2}} dt \right) \times \\ \times \frac{e^{\left\{ -i \int_{-\infty}^{t} \frac{(m^*-1)c^2 + \mathbf{Er}}{1 + \frac{\mathbf{Er}}{m^* c^2}} dt \right\}}}{\sqrt{1 + \frac{\mathbf{Er}}{m^* c^2}}}, \qquad (5)$$

где $m^* = \sqrt{1 + \left(\frac{\mathbf{Er}}{c^2}\right)^2}$, а $\varphi_0(\mathbf{r})$ – это электронная волновая функция начального состояния изучаемой системы. Выражение (5) учитывает магнитную составляющую падающего импульса, что не учитывается в стандартной теории рассеяния, т.е. в выражении (3), а также релятивистские поля УКИ. Если не учитывать магнитное поле импульса, что эквивалентно $E \ll c^2$, получается

$$\Psi(t) = \varphi_0(\mathbf{r}) e^{-i\int_{-\infty}^{t} \mathbf{E}\mathbf{r}dt}. \tag{6}$$

Волновая функция (6) – это хорошо известное решение уравнения Шредингера в приближении внезапных возмущений, которая использовалась во многих теоретических работах, например, [82, 87–94].

Конечно, одно из самых известных решений, которое также можно использовать в теории рассеяния – это волковская волновая функция [95]. Это релятивистское решение для свободного электрона, находящегося в поле плоской монохроматической электромагнитной волны. Чаще всего нужен нерелятивистский вариант этого решения [80]

$$\psi_V(t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{v}(t)\mathbf{r}} e^{-\frac{i}{2}\int_0^t \mathbf{v}^2(t')dt'}, \tag{7}$$

где $\mathbf{v}(t) = \mathbf{p} + \frac{1}{c}\mathbf{A}(t)$ ($\mathbf{p}$ – это импульс электрона до взаимодействия, $\mathbf{A}(t) = -c\int_{-\infty}^{t} \mathbf{E}(t)dt$). По сути два выражения (6) и (7) близки друг к другу для рентгеновских частот, поскольку в (7) можно не учитывать вторую экспоненту из-за того, что $\int_0^t \mathbf{v}^2(t')dt' \sim \mathbf{v}^2/\omega \ll 1$, т.е. координатное смещение электрона небольшое из-за его быстрых осцилляций. Для рентгеновских УКИ в случае $E \ll c^2$ выражение (6) предпочтительнее, из-за того, что там учтено начальное связанное состояние электрона.

В настоящее время существуют адаптированные решения для УКИ на основе волковской волновой функции и теории фотоионизации Келдыша [80, 96, 97, 98], которые также можно использовать в теории рассеяния.

4.2. Рассеяние рентгеновских УКИ на атомах и молекулах. Обычно в теории рассеяния рентгеновских лучей пользуются приближением, в котором электрон считается свободным. Такое предположение вполне приемлемое, поскольку частота рентгеновского излучения, во много раз больше атомных частот. В итоге получается, что мы рассматриваем томсоновское рассеяние. Если мы рассматриваем взаимодействие излучения с системой электронов, то необходимо учесть их пространственное расположение, но основной характеристикой рассеяния будет также рассеяние Томсона [71]. Итогом такого рассмотрения является формула (3), конечно, если учесть тепловые колебания атомов. Этот вопрос подробно изучен в различной литературе [1, 56, 71, 11] и современные результаты в этом подходе обычно изучают подробно факторы $A(\mathbf{p})$ и $S(\mathbf{p})$ в (3). Рассмотрим здесь рассеяние рентгеновских УКИ на атоме, используя более точный подход, – приближение внезапных возмущений, учитывающее связанное состояние электрона. В этом приближении в случае полей практически любой интенсивности была получена формула (5) для волновой функции электрона в поле импульса. Далее используя эту функцию и учтя, что мы рассматриваем не сверхсильные поля УКИ, т.е. $E/c^2 \ll 1$, в первом порядке теории возмущений по взаимодействию рассеянного излучения с атомами вещества можно получить вероятность W рассеяния излучения частоты ω в единичный телесный угол $d\Omega_{\mathbf{k}}$ (далее спектр) [99]

$$\frac{d^2W}{d\Omega_{\mathbf{k}}d\omega} = \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{c^3\omega}\langle\varphi_0 \mid \sum_{a,a'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'})} \times$$
$$\times \mathbf{f}(\mathbf{r}_a)\mathbf{f}^*(\mathbf{r}_{a'}) \mid \varphi_0\rangle, \quad \mathbf{f}(\mathbf{r}_a) = \left[\widetilde{\mathbf{E}}(\omega)\mathbf{n}\right], \tag{8}$$

$$\widetilde{\mathbf{E}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\mathbf{E}(\mathbf{r}_a, t) - \frac{1}{2}\nabla\left(\frac{\mathbf{E}(\mathbf{r}_a, t)\mathbf{r}_a}{c}\right)^2\right) e^{i\omega t}dt. \tag{9}$$

Спектр представлен в виде среднего по основному состоянию атома или молекулы. Для вычисления среднего в выражении (8) необходимо знание волновой функции многоэлектронной системы и проведение многомерного интегрирования. Каким образом можно будет решить эту проблему, рассматривается в следующем разделе. Тем не менее можно для простых случаев провести расчет выражения (8) напрямую, например, водородоподобный атом [99]. В этом случае присутствует рассеяние не только на частоте вблизи ω_0, но и $2\omega_0$, где ω_0 – это несущая частота УКИ, входящая в $\mathbf{E}(\mathbf{r}_a, t)$. Следует отметить, что выражение (8) перейдет в известное рассеяние Томсона, если рассмотреть одноэлектронную систему, также не учитывать магнитную составляющую УКИ и если τ длительность УКИ (входящую в $\mathbf{E}(\mathbf{r}_a, t)$ независимо от формы импульса) сделать большой (достаточно считать импульс многоцикловой, т.е. $\tau\omega_0 \gg 1$).

4.3. Рассеяние рентгеновских УКИ на многоатомных системах. Выражение (8) получено при использовании первого порядка теории возмущений по полю излучения, поэтому подходит только для небольшого числа атомов или молекул. Это количество атомов или молекул легко оценить, если воспользоваться, например, выражением (8). Учтя только когерентную часть рассеяния, получим вероятность рассеяния рентгеновского УКИ за время τ при его взаимодействии с многоатомной системой в виде $W \sim \frac{E_0^2 N_Q^2}{c^3\omega\alpha}$, где $\alpha = 1/\tau$ – это спектральная ширина импульса, N_Q – это число электронов в многоатомной системе. Выбрав поля достаточно сильные, $E_0 \sim \sim 10$ (которые реализуются на XFELs), рентгеновскую область частот $\omega \sim 100$ и субфемтосекундную длительность УКИ $\alpha \sim 1$, получим $W \sim 10^{-6} N_Q^2$. Таким образом, $W \sim 1$ будет уже при $N_Q \sim 1000$, что соответствует небольшой группе атомов вещества, например, биомолекулам, наносистемам и т.д. Поэтому, конечно, нужен подход, рассматривающий рассеяние не одного фотона, а многофотонное рассеяние, где могут рождаться произвольное число фотонов при рассеянии УКИ на многоатомной системе [72]. Отметим, что такой проблемы нет в случае рассеяния излучения небольшой интенсивности, где $E \ll 1$, поскольку при $E \ll 1$ и $W \sim 1$, электронов будет настолько много, что их количество будет соответствовать макроскопической системе вещества. Такая проблема была рассмотрена и решена в [72]. Выпишем основные результаты, полученные в этой работе.

Полная вероятность P_n рождения n фотонов в заданном интервале частот и с усредненной поляризацией для произвольной многоатомной системы будет

$$P_n = \left\langle \psi \left| \frac{Z^n}{n!} e^{-Z} \right| \psi \right\rangle, \tag{10}$$

где

$$Z = \int \frac{\omega d\Omega d\omega}{(2\pi)^2 c^3} \left| \sum_a \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}_a)} [\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t, \mathbf{r}_a)] \right|^2, \tag{11}$$

где $\mathbf{P}(t, \mathbf{r}_a) = \psi^{-1}(t, \mathbf{r}_a)(\hat{\mathbf{p}}_a - \mathbf{n}_0 \frac{\mathbf{E}\mathbf{r}_a}{c})\psi(t, \mathbf{r}_a)$, $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ – это направление рассеянного импульса, $\psi(t, \mathbf{r}_a)$ — волновая функция электрона с номером a в поле УКИ (например, (5)), $\psi = \psi(t \to \infty, \mathbf{r}_a)$, суммирование $\sum_a$ ведется по всем электронам многоатомной системы.

Помимо вероятности P_n рождения n фотонов, не менее важной характеристикой рассеяния является полная энергия рассеяния n фотонов по всем направлениям и частотам

$$\frac{d^2 E_n}{d\Omega d\omega} = \left\langle \psi \left| Z_D \frac{Z^{n-1}}{(n-1)!} e^{-Z} \right| \psi \right\rangle, \tag{12}$$

где

$$Z_D = \frac{\omega^2}{(2\pi)^2 c^3} \left| \sum_a \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}_a)} [\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t, \mathbf{r}_a)] dt \right|^2. \tag{13}$$

При проведении эксперимента в РСА нас интересует полная интенсивность рассеянного излучения, тогда для полной энергии получим $\bar{E} = \langle \psi | Z_\omega | \psi \rangle$, а для $\frac{d^2\bar{E}}{d\Omega d\omega} = \langle \psi | Z_D | \psi \rangle$. Также можно выписать и полное число рожденных фотонов при рассеянии УКИ $\bar{n} = \langle \psi | Z | \psi \rangle$. Примечательным является то, что $\bar{n}$ совпадает с выражением (8) при использовании $\psi(t, \mathbf{r}_a) = \phi(\mathbf{r}) e^{iRe[s(\mathbf{r},t)]}$ ($\phi(\mathbf{r})$ и $s(\mathbf{r}, t)$ – это произвольные функции), например, выражения (5) при $E/c^2 \ll 1$. Более того, полученные выражения (10), и (12), как было показано в [72], описывают практически все предельные случаи в теории рассеяния – это рассеяние Томсона, рассеяние Рэлея, генерация высших гармоник, классическое рассеяние и даже вероятность излучения квантованного электромагнитного поля, взаимодействующего с классическим источником, с током $j(\mathbf{r}, t)$ [100]. Таким образом, используя представленные здесь выражения, можно проводить расчеты спектров рассеяния рентгеновских УКИ, не беспокоясь о числе электронов (рассеивателей) N_Q в изучаемой системе.

Интересная теория, где можно найти $\frac{d^2\bar{n}}{d\Omega d\omega_{\mathbf{k}}}$, не используя многофотонное рассеяние, представлена в [101], см. также ее модификации, например, [7]. Рассеяние было найдено с использованием выражения $\frac{d^2\bar{n}}{d\Omega d\omega_{\mathbf{k}}} = \rho(\omega_{\mathbf{k}}) \lim_{t\to\infty} \left\langle \Psi^1(t) | \Psi^1(t) \right\rangle$, где $\rho(\omega_{\mathbf{k}}) = = \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2 V}{(2\pi)^3 c^3}$ – это частотная плотность рассеянных состояний, а $\Psi^1(t)$ – возмущение волновой функции изучаемой системы $\Psi(t)$ в поле УКИ (1-й порядок теории возмущений). Учтя, что поле импульса можно представить в виде $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\mathbf{k}_0} h(\mathbf{r}, t) e^{-i(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r})}$, где $h(\mathbf{r}, t)$ задает форму импульса, можно получить выражение

$$\frac{d^2\bar{n}}{d\Omega d\omega_{\mathbf{k}}} = \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{\pi^2 c^3 \omega_{\mathbf{k}_0}^2} P^2 \int_0^\infty d\tau I_p(\tau) \int_{-\infty}^{\infty} d\delta C_p(\delta) \times \\ \times e^{-i\omega_{\mathbf{k}}\delta} \left\langle \Psi(\tau) | e^{i\hat{H}_M \delta/2} \hat{L}^\dagger e^{-i\hat{H}_M \delta/2} \hat{L} | \Psi(\tau) \right\rangle, \tag{14}$$

где $I(\tau)$ – интенсивность падающего УКИ, $C_p(\delta) = = h^2(\delta) e^{i\omega_{\mathbf{k}_0}\delta}$, $P = \epsilon_v \epsilon_u$ – поляризационный фактор (ϵ_v и ϵ_u – поляризации), $\Psi(\tau)$ – волновая функция изучаемой системы в момент времени τ, $\hat{L} = = \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\mathbf{r}_j}$ (для электронов в атомной системе единиц $q_j = m_j = 1$), $\hat{H}_M$ – гамильтониан невозмущенной материальной системы. Если мы учтем, что длительность УКИ во много раз меньше характерных времен изучаемой системы, то в (14) интенсивность будет похожа на дельта-фукцию Дирака, где все значение сосредоточено вблизи времени T, тогда в (14) $\tau \to T$. В этом случае мы можем отслеживать по спектрам рассеяния динамику изучаемой системы в момент времени T с волновой функцией $\Psi(T)$. Учтя это, а также воспользовавшись приближением внезапных возмущений ($\hat{H}_M\delta \ll 1$), в (14) выражение $e^{i\hat{H}_M\delta/2} \to 1$, тогда мы получим выражение (8) (конечно, если не учитывать в нем магнитную составляющую УКИ).

4.3.1. Рассеяние рентгеновских УКИ на наносистемах. В этом разделе рассмотрим рассеяние рентгеновских УКИ на сложных наносистемах [99, 102, 103]. Волновую функцию многоатомной системы выберем в виде (5), но с учетом, что E/c^2 мало, тогда

$$\Psi(t) = \varphi_0(\{\mathbf{r}_a\})e^{-\sum\limits_a i\int_{-\infty}^t \left(\mathbf{E}(t')\mathbf{r}_a - \frac{1}{2}\left(\frac{\mathbf{E}(t')\mathbf{r}_a}{c}\right)^2\right)dt'}, \quad (15)$$

где $\sum\limits_a$ – это суммирование по всем электронам многоатомной системы, $\varphi_0(\{\mathbf{r}_a\})$ – начальная волновая функция всех электронов в многоатомной системе. С учетом волновой функции (15) получается, что выражение для спектра (8) совпадет с $\bar{n} = \langle\psi\,|Z|\,\psi\rangle$. Поэтому далее будем пользоваться выражением (8) с учетом того, что суммирование будет идти по всем электронам многоатомной системы. Было показано [91, 102], что можно представить $\varphi_0(\{\mathbf{r}_a\})$ через электронную плотность атома $\rho(\mathbf{r})$, где в итоге было получено выражение для спектра рассеяния [102, 103]

$$\frac{d^2W}{d\omega d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{c^3\omega}\Big(N_aN_eS(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0}) + \\ + \delta_N(\mathbf{p})N_e^2F(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0})\Big). \quad (16)$$

Здесь $S(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0}) = G(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0}) - F(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0})$, N_a – это общее число атомов в системе, N_e – число электронов в атоме, а функции $G(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0})$ и $F(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0})$ можно выразить через электронную плотность в атоме в виде

$$G(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0}) = \frac{1}{N_e}\int \rho(\mathbf{r})\,|\mathbf{f}(\mathbf{r})|^2\,d\mathbf{r},$$
$$F(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0}) = \frac{1}{N_e^2}\left|\int \rho(\mathbf{r})\mathbf{f}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{kr}}d\mathbf{r}\right|^2, \quad (17)$$

где $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ определяется выражением (9), а фактор $\delta_N(\mathbf{p})$ определяет геометрическое расположение атомов в системе и равен

$$\delta_N(\mathbf{p}) = \sum_{a,b} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{R}_a-\mathbf{R}_b)} = \left|\sum_a e^{i\mathbf{p}\mathbf{R}_a}\right|^2. \quad (18)$$

Суммирование в (18) идет по всем атомам, составляющим изучаемую систему. Следует добавить, что выражение (16) представляет многоатомную систему, состоящую из одного сорта атомов вещества. Каждое из выражений $G(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0})$ и $F(\omega,\mathbf{n},\mathbf{n_0})$ можно получить в аналитической форме, используя модель Дирака–Хартри–Фока [104] независимо от формы УКИ, но в достаточно громоздком виде [102, 103]. В итоге выражение (16) является полностью рассчитываемым в аналитическом виде; в нем есть когерентная и некогерентная часть в спектре рассеяния, учитывается магнитная составляющая и зависимость от характеристик УКИ, а также нет ограничений на число электронов (рассеивателей) в системе. Как было показано в [103], выражение (16) перейдет в известное выражение для РСА, если не учитывать магнитную составляющую УКИ, и если длительность импульса τ сделать большой (достаточно считать импульс многоцикловым, т.е. $\tau\omega_0 \gg 1$, где ω_0 – это несущая частота УКИ).

Представим для примера расчет спектров рассеяния для гауссовского импульса при $\omega_0\tau \gg 1$. Аналогично предыдущему разделу рассеяние будет идти на основной ω_0 и на второй $2\omega_0$ гармонике, как было показано в [103], и это можно использовать в РСА для более точного изучения структуры вещества. Например, для графена был рассчитан в аналитическом виде фактор $\delta_N(\mathbf{p})$ [103, 105] и представлены спектры рассеяния, см. рис. 4

$$\delta_N(\mathbf{p}) = \frac{4\sin^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}L\mathbf{pj}d\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{pi}d}{2}\right)\sin^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{pj}d\right)}\left\{\cos\left(\frac{\mathbf{pj}d}{\sqrt{3}}\right)\times\right. \\ \left.\times\sin\left(\frac{\mathbf{pi}dN}{2}\right) + \cos\left(\frac{\mathbf{pj}d}{2\sqrt{3}}\right)\sin\left(\frac{\mathbf{pi}d(N+1)}{2}\right)\right\}^2, \quad (19)$$

где L – это количество графеновых лент, N – количество ячеек в графеновой ленте, d – расстояние между атомами вдоль оси x, а $\mathbf{i}$ и $\mathbf{j}$ – единичные векторы вдоль осей x и y соответственно. Расчеты, в том числе и фактора $\delta_N(\mathbf{p})$, для этой и других структур можно найти в работе [103]. Изучая спектры рассеяния, можно получить две дифракционные картины на основной и второй гармониках. Дифракционных максимумов на второй гармонике больше, чем на основной, что дает больше информации о структуре изучаемой системы. В результате дифракционный анализ можно проводить, изучая сразу две дифрактограммы, что позволяет получить более подробную информацию об объекте исследования и может в будущем стать мощным методом изучения структуры вещества.

4.3.2. Рассеяние рентгеновских УКИ на многоатомных системах с дефектами. Ранее мы рассмотрели рассеяние УКИ произвольными многоатомными наносистемами. Каждая из наносистем не может

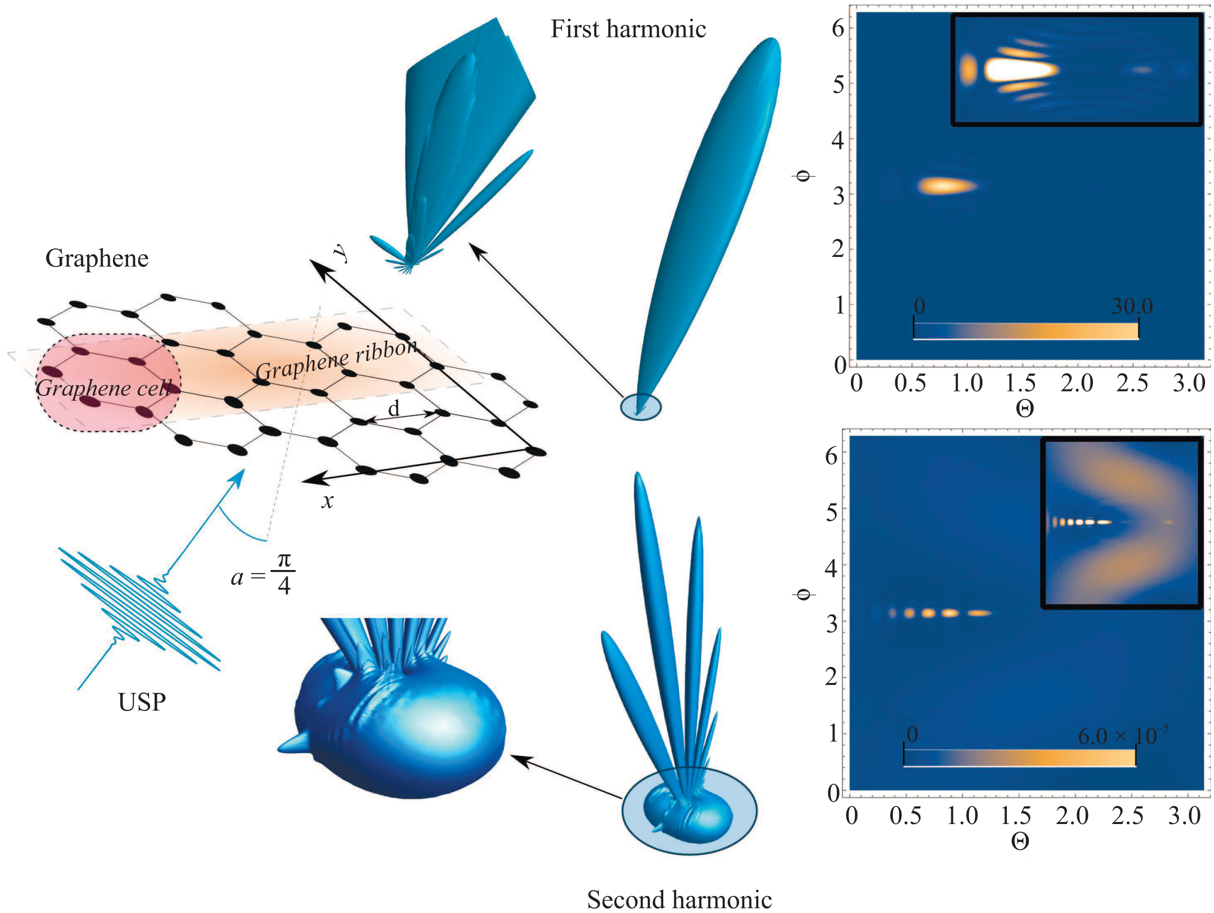

Рис. 4. (Цветной онлайн) 3D диаграмма направленности спектров рассеяния УКИ и контурный график для спектров, где θ и ϕ – углы (в радианах) в сферической системе координат. Вставки в контурные графики показывают увеличенный (более контрастный) спектр рассеяния. Выбирался УКИ с частотой $\omega_0 = 100$ а.е., длительностью импульса τ, соответствующей 43 ас, и амплитудой $E_0 = 1000$ а.е. Количество графеновых лент и ячеек $L = 10$, $N = 10$ соответственно. Угол падения α между $\mathbf{n}_0$ и осью z был выбран как $\alpha = \pi/4$

быть идеальной, она будет всегда содержать дефекты типа вакансий (в том числе – разрывы) и – изменения геометрии наносистемы (например, изгибы). Поэтому необходимо показать, что по дифракционной картине можно судить о дефектах в наносистемах. Основой будет являться формула (16). Важно, что в формуле (18) лишь множитель $\delta_N(\mathbf{p})$ зависит от взаимного пространственного расположения атомов системы, а функции G, F зависят лишь от характеристик изолированных атомов независимо от их места расположения. Поэтому необходимо исследовать изменения фактора $\delta_N(\mathbf{p})$ с учетом дефекта в сравнении с его значениями без дефекта. Будем считать, что дефектную наноструктуру можно представить в виде нескольких регулярных подсистем, геометрически расположенных произвольным образом относительно друг друга. К такого рода дефектам можно отнести, например, разрывы и изгибы, либо их различные комбинации. Рассмотрим для простоты расчет фактора $\delta_N(\mathbf{p})$ в случаях, когда наноструктура (мишень) состоит из двух регулярных подсистем, расположенных произвольным образом относительно друг друга [90]. В формуле (16) проводится суммирование по всем атомам наносистемы. Можно показать [90], что фактора $\delta_N(\mathbf{p})$ для системы с дефектами (типа вакансии)

$$\delta_N(\mathbf{p}) = \delta_{N+N_D}(\mathbf{p}) - \Delta\delta_N(\mathbf{p}),$$
$$\Delta\delta_N(\mathbf{p}) = \sum_{a_D, b_D} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{R}_{a_D} - \mathbf{R}_{b_D})} + \sum_{a, a_D} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a_D})}, \quad (20)$$

где a_D и b_D – номера атомов, фиктивно вставленных в вакансии, а a – номера атомов исходной дефектной системы.

С учетом этого можно получить выражения для поправки $\Delta\delta_N(\mathbf{p})$ для различных систем с дефектами [90]. Фактор $\Delta\delta_N(\mathbf{p})$ чувствителен к дефектам, даже небольшим, а это значит, что по спектрам рассеяния можно судить о дефектах. Изучение других систем и обобщение на сложные структуры можно найти в работе [90].

4.3.3. Рассеяние рентгеновских УКИ на многоатомных системах с учетом тепловых колебаний атомов. Учет тепловых колебаний обычно определяется фактором Дебая–Валлера e^{-W} [56], описанным в гл. 3. Современная научная деятельность направлена на изучение этого фактора для сложных многоатомных систем. Основная проблема состоит в том, что для расчета W необходимо знание закона дисперсии в изучаемом веществе, т.е. $\omega_{\mathbf{k}}$ в зависимости от волнового вектора $\mathbf{k}$. В простейшем случае линейной цепочки из одинаковых атомов этот закон хорошо известен: $\omega_k = 2\sqrt{\gamma/M}\sin(ka/2)$, где γ – коэффициент жесткости между атомами в цепочке, M – масса атома, k – волновой вектор, a – межатомное расстояние. Фактор Дебая–Валлера находят теоретически, с определенными допущениями, например, не учитывая многофононные эффекты. Это связано с тем, что в общем виде изучаемый фактор W достаточно сложен, в нем учитывается и время взаимодействия электромагнитного поля с системой атомов. В случае УКИ результаты можно упростить, если считать, что время взаимодействия УКИ с многоатомной системой во много раз меньше характерных времен тепловых колебаний. Соответственно можно получить более точное выражение для учета тепловых колебаний. Этот вопрос был рассмотрен в [89] и показано, что для линейной цепочки можно получить точное выражение, учитывающее тепловые колебания атомов. Эти результаты были также обобщены на случай сложных многоатомных систем. Было показано, что тепловые колебания влияют только на фактор $\delta_N(\mathbf{p})$ (в работе [89] использовалось обозначение $g_N(\mathbf{p}) = \delta_N(\mathbf{p}) - N$), который для цепочки одинаковых атомов имеет вид

$$\langle g_N(\mathbf{p})\rangle_T = 2\sum_{m=1}^{N}(N-m)\cos(\mathbf{pd}m)e^{-\frac{(\mathbf{pi})^2}{M}J(m)}, \quad (21)$$

где величина $J(m)$ представляется в виде интеграла

$$J(m) = \sum_k \frac{1}{N\omega_k}\frac{1+\exp(-\omega_k/T)}{1-\exp(-\omega_k/T)}\sin^2\Big(\frac{km}{2}\Big), \quad (22)$$

где T – это температура, $\mathbf{i}$ – единичный вектор, направленный вдоль цепочки. Выражение (22) при большом числе атомов в системе $N \gg 1$ можно представить через интеграл, заменив $\sum_k \frac{2}{N} \to \int_0^\pi dk$. Хорошо известный фактор Дебая–Валлера для линейной цепочки получится, если заменить в выражении (22) $\sin^2(\frac{km}{2}) \to 1/2$. Также получится случай жесткой цепочки, если $\gamma \to \infty$. Интересным фактом являются различия в (21) при $T = 0$ и $\gamma \to \infty$, что хорошо известно как "нулевые колебания". Представим обобщение полученных результатов для УКИ на случай сложных многоатомных систем [89]

$$\langle \delta_N(\mathbf{p})\rangle_T = \sum_{\mathbf{R}_a^0,\mathbf{R}_b^0} e^{-i\mathbf{p}(\mathbf{R}_a^0-\mathbf{R}_b^0)} \times$$
$$\times\, e^{-\sum_s \frac{(\mathbf{pe_s})^2}{NM\omega_s}(2\langle n^s\rangle_T+1)\sin^2[\mathbf{k}(\mathbf{R}_a^0-\mathbf{R}_b^0)/2]}, \quad (23)$$

где $\langle n^s\rangle_T = (e^{\omega_s/T}-1)^{-1}$, N – это общее число атомов в рассматриваемой системе, $\mathbf{R}_a^0$ – радиус-вектор равновесного положения атома с номером a в мишени, s – индекс моды нормальных колебаний, $\mathbf{e}_s$ – единичные векторы поляризации, перпендикулярные волновому вектору $\mathbf{k}$, суммирование $\sum\limits_s$ производится по всем значениям $\mathbf{k}$ и по всем ветвям спектра колебаний.

Основной вывод состоит в том, что влияние тепловых колебаний при взаимодействии УКИ с многоатомной системой такой же, как при использовании фактора Дебая–Валлера. Дифракционные пики уменьшаются, а ширина спектральных линий увеличивается (для 1-, 2- и 3-мерных систем есть свои особенности). Представленный здесь фактор (23) в отличие от фактор Дебая–Валлера учитывает многофононные эффекты. Заменив в (23) $\sin^2[\mathbf{k}(\mathbf{R}_a^0 - \mathbf{R}_b^0)/2] \to 1/2$, мы получим хорошо известное выражение $\langle\delta_N(\mathbf{pd})\rangle_T = e^{-W}\sum\limits_{\mathbf{R}_a^0,\mathbf{R}_b^0} e^{-i\mathbf{p}(\mathbf{R}_a^0-\mathbf{R}_b^0)}$, где e^{-W} – это фактор Дебая–Валлера. Важно отметить, что если число атомов в системе велико, $N \gg 1$, то основной вклад в сумму $\sum\limits_{\mathbf{R}_a^0,\mathbf{R}_b^0}$ в (23) вносят члены при $(\mathbf{R}_a^0 - \mathbf{R}_b^0) \gg 1$, что приводит к замене $\sin^2[\mathbf{k}(\mathbf{R}_a^0 - \mathbf{R}_b^0)/2] \to 1/2$. Это в свою очередь приводит к тому, что при $N \gg 1$ выражение (23) можно заменить на $e^{-W}\sum\limits_{\mathbf{R}_a^0,\mathbf{R}_b^0} e^{-i\mathbf{p}(\mathbf{R}_a^0-\mathbf{R}_b^0)}$. При $N \sim 1$ необходимо пользоваться выражением (23).

4.4. Рассеяние рентгеновских УКИ на динамических системах. На первый взгляд кажется, что использование выражения (2) для описания процессов в реальном времени (TRI) оправдано в случае применения методики преобразования Фурье, аналогично стационарным системам. Это вполне корректное предложение, если принять, что длительность рентгеновского импульса меньше временной шкалы, на которой разворачивается движение электронного волнового пакета в изучаемой системе [7, 106, 107]. Более тщательное рассмотрение физики, лежащей в основе процесса рассеяния с временным разрешением, быстро выявляет неточности в простой логике, лежащей в основе выражения (2), см. [7]. Такой вопрос был подробно изучен с использованием последовательного КЭД описания света и вещества в [101, 108, 109], где было показано, что дифференциальная вероятность рассеяния может быть представлена в виде

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{dP_e}{d\Omega}\int d^3r \int d^3r' \left\langle \hat{n}(\mathbf{r}')C(\hat{\mathcal{H}})\hat{n}(\mathbf{r})\right\rangle_T e^{i\mathbf{p}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')},$$
$$C(\hat{\mathcal{H}}) = \frac{\tau\Delta E}{\sqrt{8\pi\ln 2}}\exp\left\{-\frac{\tau^2}{8\pi\ln 2}\left(\hat{\mathcal{H}} - \left\langle\hat{\mathcal{H}}\right\rangle_T\right)^2\right\}. \quad (24)$$

Здесь $\langle ...\rangle_T$ – это среднее значение по отношению к электронному волновому пакету за время задержки T, $\hat{\mathcal{H}}$ – электронный гамильтониан, τ – длительность импульса, ΔE – диапазон энергии фотонов, принимаемых детектором, $\left\langle\hat{\mathcal{H}}\right\rangle_T$ – средняя энергия волнового пакета, $\hat{n}(\mathbf{r})$ – оператор электронной плотности. Среднее значение $\langle\hat{n}(\mathbf{r})\rangle_T = \rho(\mathbf{r},T)$. Можно видеть, что при $C(\hat{\mathcal{H}}) = 1$ выражение (24) перейдет в (2). Отпечаток электронных переходов в конечной спектральной полосе рентгеновского импульса кодируется в $C(\hat{\mathcal{H}})$, который описывает корреляции рассеяния фотона в разные моменты времени в течение длительности импульса. Следует добавить, что в выражениях (2) и (24) предполагается, что поперечная и продольная длины когерентности падающего рентгеновского излучения больше, чем размер объекта. Интересно отметить, что выражение (24) можно получить непосредственно из (14), см. [7]. Нахождение общего критерия для случая $C(\hat{\mathcal{H}}) = 1$, когда необходимо пользоваться выражением (24) является сложной задачей, но для частного случая (вполне общего для XFELs) это можно сделать. Рассмотрим напряженность поля УКИ, во много раз сильнее атомного, т.е. при $E \gg E_a = 5.14\times 10^9$ В/см или в единицах интенсивности $I \gg I_a = 3.51\times 10^{16}$ Вт/см^2. В этом случае для грубой оценки можно воспользоваться приближением Крамера–Хеннебергера [110], тогда волновая функция начального состояния $\phi_0(\mathbf{r},T)$ системы будет смещена по координате на величину $\mathbf{a}(t)$, т.е. $\phi_0(\mathbf{r}+\mathbf{a}(t),T)$. Координатное смещение $\mathbf{a}(t)$ можно оценить из классического пути, пройденного частицей в поле УКИ, тогда $\mathbf{a}(t) = \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t'}\mathbf{E}(\mathbf{r},t'')dt''dt'$. В поле многоциклового УКИ это смещение будет $\mathbf{a}(t) \sim \mathbf{E}_0/\omega_0^2$ ($\mathbf{E}_0$ – это амплитуда импульса, а ω_0 – центральная частота). Для немногоциклового импульса оценку надо делать непосредственно из $\mathbf{a}(t)$. Фотон может быть излучен в любой момент времени во время действия УКИ на систему, соответственно, если даже время действия импульса во много раз меньше характерных времен изучаемой системы, то излучение фотона в момент времени t "застает" систему в состоянии $\phi_0(\mathbf{r}+\mathbf{a}(t),T)$. Детектируется излучение, усредненное по времени, поэтому мы не можем при излучении обнаружить систему в состоянии $\phi_0(\mathbf{r},T)$. Это возможно только когда $\mathbf{a}(t)$ мало в сравнении с размерами атома $a_B \sim 1$, т.е. при $\mathbf{a}(t) \ll 1$. В случае многоциклового УКИ это означает $E_0/\omega_0^2 \ll 1$.

Проиллюстрируем разницу между выражениями (2) и (24). Представим результаты рассеяния в распределениях $p_x - p_z$ ($p_y = 0$) и электронных зарядов волнового пакета, соответствующие когерентной суперпозиции собственных состояний $3d$ и $4f$ атомарного водорода. Электронный волновой пакет готовится импульсом лазерной накачки в виде когерентной суперпозиции с равной заселенностью $3d$ и $4f$ и собственные состояния атомарного водорода с проекцией орбитального углового момента, равного нулю. Направление поляризации генерируемого волнового пакета совпадает с осью z. Электронная динамика волнового пакета зондируется ультракоротким рентгеновским импульсом, распространяющимся вдоль направления y. Серия диаграмм рассеяния, полученных путем изменения временной задержки накачки-зонда, служит для изображения электронного движения с высоким пространственным и временным разрешением, см. рис. 5. Такая разница между картинами рассеяния (a) и (c) возникает из-за того, что вероятность рассеяния не просто связана с преобразованием Фурье мгновенной электронной плотности, а связана с электронным волновым пакетом через выражение (24). Очевидно, что картина рассеяния на рис. 5c менее разнообразна, чем корректно рассчитанная картина на рис. 5a. Картины рассеяния от электронных волновых пакетов, соответствующих когерентным суперпозициям различных наборов собственных состояний (кроме $3d$ и $4f$), показывают столь же резкие различия между уравнениями (2) и (24). Таким образом, рис. 5a представляет собой необычайно яркое отражение квантовой природы света [7] и это необходимо учитывать в экспериментах [106, 111]. Иллюстративный пример, используемый здесь, лежит в интересующем временном и энергетическом диапазоне для РСА, соответствующем динамике валентных электронов в более сложных молекулярных и биологических системах.

Следует добавить, что здесь приведен расчет для простейшей системы – атома водорода. Для более сложных систем (молекулы, наносистемы, биомолекулы и т.д.) эта задача крайне сложная, поэтому

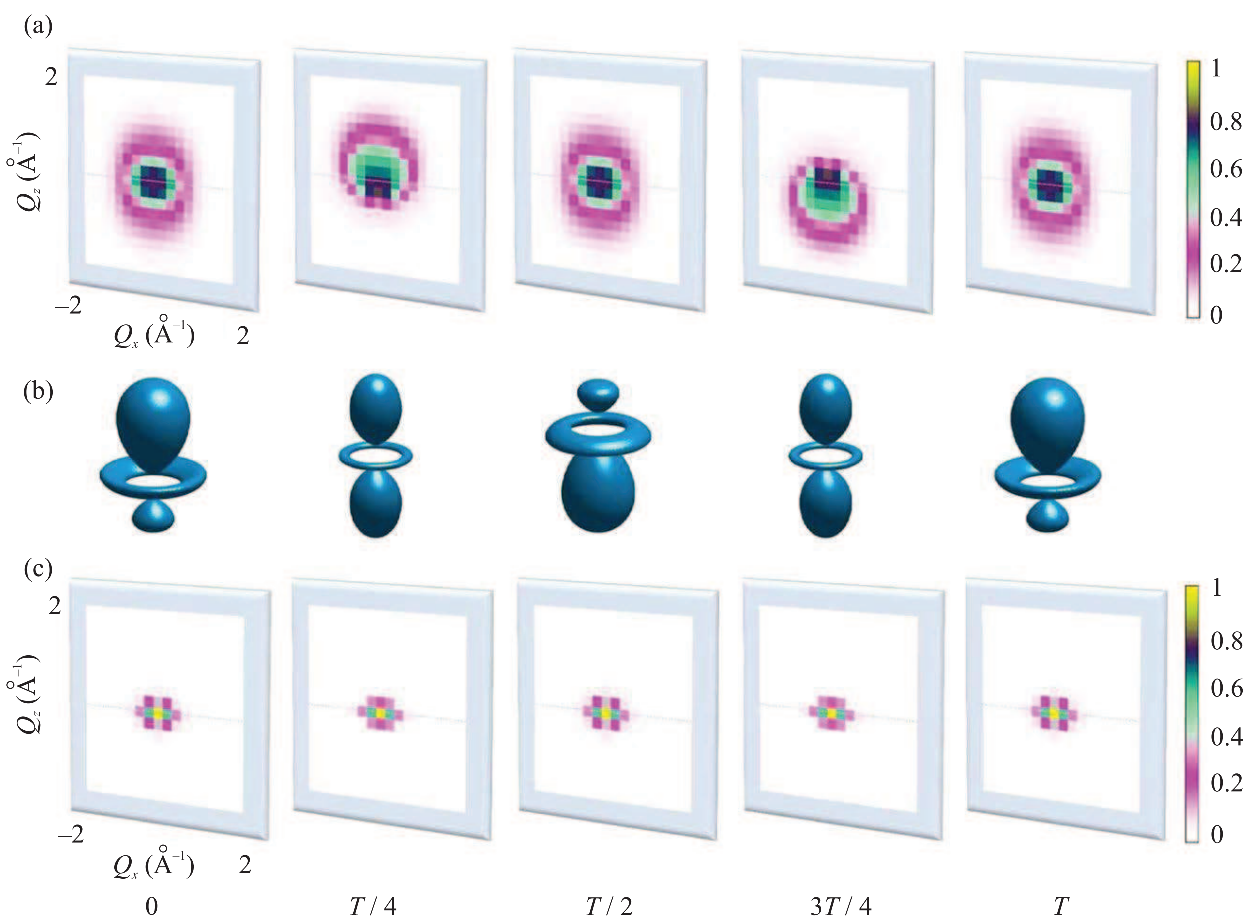

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Картина рассеяния, полученная с помощью выражения (24), (b) – распределения электронного заряда и (c) – картины рассеяния, полученные с помощью выражения (2), при временах задержки накачки-зонда $0, T/4, T/2, 3T/4$ и T, где период колебаний электронного волнового пакета составляет $T = 6.25$ фс. Изоповерхность в (b) охватывает $\sim 26\,\%$ полной вероятности и имеет длину (14–17) Å по оси z и (7.5–9) Å по осям x и y. На волновой пакет воздействуют рентгеновским импульсом длительностью 1 фс с фотонами 4 кэВ. Рисунок из работы [7]

необходимы теоретические подходы, позволяющие решать такие задачи. Одним из таких подходов может быть приближение внезапных возмущений, см., например, [112] или другие подходы [107].

4.5. Критерии применимости и неприменимости выражения (3) в РСА. Обобщим результаты данной главы и в целом критерии использования в РСА основной формулы (3). Данная формула и подходы, основанные на преобразовании Фурье, не применимы или несут в себе существенные погрешности в следующих случаях:

Критерий 1. Напряженности поля УКИ $E \gtrsim c^2$ (а.е.), что соответствует $E \gtrsim 10^{14}$ В/см или интенсивности $I \gtrsim 10^{25}$ Вт/см^2.

- Это следует из того, что при $E \gtrsim c^2$ вклад магнитной составляющей УКИ становится большим и происходит рассеяние не только на центральной частоте ω_0, но и генерируются высшие гармоники $2\omega_0, 3\omega_0, \ldots$ При $E \ll c^2$ вклад этих гармоник мал по сравнению со вкладом на центральной частоте ω_0. Механизм генерации высших гармоник – это влияние магнитного поля импульса на рассеяние.

Критерий 2. Рентгеновские УКИ являются малоцикловыми, т.е. $\tau\omega_0 \sim 1$ (τ – это длительность УКИ, ω_0 – несущая (центральная) частота УКИ).

- При $\tau\omega_0 \sim 1$ рассеяние происходит в широком спектральном диапазоне частот в интервале $\Delta\omega \sim 1/\tau$. При $\tau \to \infty$ этот интервал сужается и рассеяние происходит преимущественно на центральной частоте падающего УКИ ω_0 (в действительности, достаточно считать $\tau\omega_0 \gg\gg 1$). Выражение (3) получено в предположении непрерывного воздействия излучения на многоатомную структуру, т.е. $\tau \to \infty$.

Критерий 3. Фактор Дебая–Валлера некорректен при небольшом числе атомов в системе $N \sim 1$ и необходимо пользоваться выражением (23).

- Данное условие не является строгим, из-за которого нельзя применять формулу (3) при $N \sim \sim 1$, поскольку тепловые колебания не изменяют положение дифракционных пиков, а уменьшают высоту пиков и могут уширять спектральные линии при рассеянии. Для более точного изучения структур, где число атомов $N \sim \sim 1$, лучше пользоваться выражением (23), но для оценок и вполне приемлемых результатов можно использовать фактор Дебая–Валлера.

Критерий 4. Необходимо учитывать рассеяние фотона в различные моменты времени в течение длительности УКИ, т.е. когда $C(\hat{\mathcal{H}})$ в выражении (24) существенно отличается от единицы. Например, коэффициент $C(\hat{\mathcal{H}}) = 1$ при $E \gg E_a$ и $\mathbf{a}(t) \ll 1$, где $\mathbf{a}(t) = \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t'} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t'')dt''dt'$. В случае многоциклового импульса смещение $\mathbf{a}(t) \sim \mathbf{E}_0/\omega_0^2$, где $\mathbf{E}_0$ – это амплитуда импульса, а ω_0 – центральная частота.

- Количественных оценок этого условия нет в общем виде. Только конкретный расчет для заданной динамической структуры может дать ответ на корректность использования в РСА формулы (2) (то же самое, что и (3)). Использование формулы (24) и ее модификаций в РСА затруднительно из-за сложности расчетов в случае $C(\hat{\mathcal{H}})$, отличного от единицы.

Следует также добавить, что в выражении (3) тоже есть параметры, которые необходимо изучать для сложных многоатомных структур и развивать новые теоретические подходы. Такими параметрами являются $A(\mathbf{p})$ и $S(\mathbf{p})$. Более того, для систем, состоящих из небольшого числа атомов, при восстановлении $\rho(\mathbf{r}, t)$ с использованием метода Фурье, необходимо проводить оценку вклада некогерентного члена I_{incoh} в спектры рассеяния по формуле (3).

5. Актуальные эксперименты с использованием рентгеновских УКИ. Рентгеновские источники УКИ позволяют генерировать импульсы с энергией в достаточно широком диапазоне энергий от нескольких долей до нескольких десятков кэВ, см. табл. 1. Как указывалось выше, генерация УКИ может осуществляться разными методами. Области использования УКИ можно разделить на исследование временной динамики в различных системах, идентификацию структур с высоким временным и пространственным разрешением, модификацию различных объектов, перевод их в экстремальные состояния и как элемент более сложного эксперимента. Использование УКИ дает мощный инструмент в различных экспериментах, которых в настоящее время множество. Они приведены как во многих оригинальных статьях, так и обзорах [9, 113–115]. Даже если ограничиться использованием только рентгеновских импульсов, количество таких работ будет слишком большим, чтобы перечислять их в данном обзоре. Поэтому выделим актуальные работы, в которых представлена типичная схема постановки экспериментов. Так как значительный прогресс сейчас в экспериментальных исследованиях достигается на установках XFELs, то многие из этих работ сделаны с использованием этого источника УКИ.

5.1. Динамика атомов и молекул. Показательной работой является эксперимент по визуализации молекулярного движения с использованием фемтосекундного рентгеновского рассеяния электроциклической химической реакции [116]. Данная работа стала основой целого ряда исследований в этой области. В ней были получены данные ядерных движений с помощью фемтосекундных рентгеновских импульсов на источнике XFEL на установке SLAC. Была построена в реальном пространстве эволюционирующая динамика во времени хорошо известной электроциклической реакции, где кольцевой 1,3-циклогексадиен (CHD) образует линейный 1,3,5-гексатриен (HT). Была представлена серия отсортированных во времени структурных снимков, полученных сверхбыстрым рассеянием жесткого рентгеновского излучения с временным разрешением. Эксперимент проводился с использованием метода *pump-probe*, см. рис. 3. Молекулы CHD подавались в газовой фазе при давлении 3–4 Торр, а реакция инициировалась оптическим лазером (*pump*) с длиной волны 267 нм. Структурная эволюция CHD к HT наблюдалась от рентгеновского УКИ с энергией фотона 8.3 кэВ, длительностью 30 фс, 10^{12} фотонов в импульсе, при фокусировке на площади 30×30 мкм. Сигнал от когерентного рассеяния был выбран в модели независимых атомов. Далее были рассчитаны дифракционные картины для всех возможных траекторий, которые сравнивались с экспериментальными картинами. Используя математический инструмент, известный как нелинейная оптимизация наименьших квадратов, было обнаружено, что для соответствия экспериментальным результатам требуется всего несколько траекторий. Затем были выведены атомные структуры из смоделированных траекторий, которые лучше всего соответствовали экспериментальным данным. После этого появилась возможность создать "видеофильм" молекулярной реакции и определить, что реакция протекала внутри молекулы.

Не только процессы образования химической связи, но и множество других в настоящее время активно исследуются, например, вращение молекул [117] (см. "Supplementary Movie" там же), прямое наблюдение ядерной реорганизации, обусловленной сверхбыстрыми спиновыми переходами [118], и наблюдение быстрых химических процессов при радиолизе воды [119] и др.

5.2. Наноструктурированные материалы и конденсированные среды С помощью рентгеновских источников УКИ возможен также анализ наноструктур конденсированного вещества с высоким временным разрешением. Когерентная дифракционная визуализация с помощью XFELs делает структуры и процесс их сборки видимыми, что делает этот метод уникальным. Одним из недавних примеров эксперимента на EuXFEL [120], направленного на определение наноразмерных структур, является исследование погруженных в гелий наноструктур. В этой работе было получено изображение нанокапель гелия с крошечными кластерами и микроструктурами, которые растут внутри них. Капельки гелия находятся в сверхтекучем состоянии, поэтому внедренные атомы могут двигаться без какого-либо трения внутри капель и собираться особым образом, образуя наноструктуры, которые не могут быть созданы в другом месте.

Изучение таких структур охватывает широкий спектр методов и научных областей, например, для визуализации деформации внутри наноструктурированных материалов. Во многих случаях цель состоит в том, чтобы получить трехмерное представление исследуемой структуры [121], т.е. найти $\rho(\mathbf{r})$. Многие задачи материаловедения решаются с применением инструментов XFELs [122]. Отдельным направлением является управление и контроль за состоянием различных элементов микро- и наноэлектроники. Например, это исследование сверхбыстрых процессов намагничивания в наномасштабе. В работе [123] подобное исследование проводилось с использованием магнитооптического эффекта Керра. Авторы сравнили пороговую чувствительность эффекта Керра со спиновой динамикой, измеренной с помощью фотоэмиссии для тонкой пленки Fe/W (110).

5.3. Биологические объекты. С помощью TR-SFX могут наблюдаться в реальном времени с атомным или околоатомным пространственным разрешением реакции, важные в биологии, биомедицине и фармакологии. Предложено множество различных экспериментальных схем и методов с использованием рентгеновских УКИ [113, 124–127]. XFELs в жестком рентгеновском диапазоне частот существенно изменили способ проведения экспериментов с помощью последовательной фемтосекундной кристаллографии с временным разрешением (TR-SFX) [128] для биологических объектов. Независимо от подходов к исследованию биологических объектов в кристаллографии белка с помощью XFEL существует четыре основных этапа [129]: 1) порционная подготовка образцов микрокристаллов; 2) доставка образцов и манипулирование ими; 3) работа XFEL и прибора для сбора дифракционных данных; и 4) анализ данных и интерпретация моделей. Одна из активно используемых методик – это рентгеновское рассеяние с временным разрешением в растворах (TR-XSS) [130]. Например, один из наиболее хорошо исследованных и интересных процессов – это фотоцикл PYP. Это вещество является бактериальным фотосенсором, в котором свет запускает реакцию с несколькими промежуточными звеньями. Такой процесс был подробно исследован на EuXFEL в 2020 г. с использованием методики TR-SFX и показано [113], что можно получить высококачественные карты данных, содержащих химически значимые положительные и отрицательные признаки изучаемого процесса. Для определения схемы было усреднено 519 336 дифракционных картин. Помимо этого изучаются процессы фолдинга белка [130], фотосинтеза [131] и др.

Когерентная дифракционная визуализация (CDI) появилась как многообещающий метод получения трехмерных изображений живых клеток [132, 133]. Это альтернатива просвечивающей электронной микроскопии, где образец находится при криогенных температурах, а также специальным образом подготовлен. Другой важный пример новых экспериментов по визуализации, возможных с помощью XFELs, – это исследования мембранных белков, которые не могут быть кристаллизованы в обычные трехмерные кристаллические структуры. Впервые стали возможны дифракционные эксперименты на одиночных двумерных решетках белков; расчеты показывают, что эффектов радиационного повреждения можно избежать в однократных экспериментах, даже на незамороженных решетках в их естественной влажной среде. Кристаллография белка с использованием XFELs показала обнадеживающие результаты: до настоящего времени более 150 структур были найдены с использованием этого источника УКИ.

5.4. Экстремальное состояние вещества. Жесткое рентгеновское излучение дает возможность переводить вещество в экстремальное состояние (давления, температуры, электрические и магнитные поля) [134]. С его помощью можно моделировать процессы, происходящие в ядрах звезд, планет, получать плазму и даже производить рождение пар частица-античастица и др. Например, интересные исследования переходов кремния при давлениях выше 14 ГПа представлены в работе [135]. В работе объединили новую геометрию дифракции рентгеновских лучей на основе FEL с управляемым сжатием лазером, чтобы прояснить детали возникновения фазовых переходов в кремнии. Было отмечено снижение гидростатической границы раздела фаз в кремнии при высоких давлениях и определено начало плавления выше 14 ГПа. В этой работе образцы поликристаллического кремния с полиимидными абляторами толщиной 50 мкм подвергались ударному сжатию путем облучения с помощью импульсной наносекундной лазерной системы на неодимовом стекле. Во время прохождения ударной волны через образец Si рентгеновский луч XFEL высокой яркости источника LCLS использовался для определения структуры материала посредством дифракции рентгеновских лучей в геометрии Дебая–Шеррера.

Методики изучения экстремального состояния вещества с использованием XFELs могут быть различны, например, быстрые эксперименты по сжатию, проведенные с использованием динамических алмазных наковален, дают возможность изучить явления, зависящие от скорости сжатия. В работе [136] описана экспериментальная установка, позволяющая выполнять дифракцию рентгеновских лучей с временным разрешением с использованием рентгеновских УКИ при быстром сжатии материалов. При использовании рентгеновских импульсов с энергией 25.6 кэВ достигнута скорость сжатия до 160 ТПа/с для золота. Возможность применения тонко настроенных профилей давления открывает возможности для будущих исследований, таких как использование колебаний пьезоактуатора для имитации распространения сейсмических волн в Земле и др.

6. Заключение. Таким образом, мы последовательно рассмотрели в этом обзоре источники, методы, новые теории и актуальные эксперименты по использованию рентгеновских УКИ в стационарных и временно-зависимых задачах РСА. Были определены 4 критерия использования хорошо известных в РСА формул (2) и (3). Формулы (2) и (3) некорректны, если выполняются критерии 1–4 (см. подраздел 4.5). Таким образом, по критериям использования формул (2) и (3) в РСА можно сделать выводы:

1. В настоящее время первый критерий для большинства экспериментальных установок, используемых в РСА, можно не учитывать, поскольку интенсивности $I \gtrsim 10^{25}$ Вт/см^2 пока что не используют в РСА. Тем не менее в ближайшем будущем такие интенсивности могут быть использованы в РСА и необходимо учитывать рассеяние не только на основной гармонике, но и на высших гармониках.

2. Рентгеновские УКИ, используемые в настоящее время в РСА, являются многоцикловыми, поэтому второй критерий можно не учитывать. Несмотря на это, необходимо понимать, что при использовании малоцикловых (субцикловых) УКИ в РСА формулы (2) и (3) не корректны. Рассеяние на субцикловых импульсах является интересным направлением и в будущем может быть также использовано в РСА.

3. Третий критерий не является строгим, но может повысить точность расшифровки многоатомных структур с небольшим числом атомов $N \sim 1$. Для атомов с $N \gg 1$ можно использовать фактор Дебая–Валлера.

4. Четвертый критерий является сложно оцениваемым и необходимо предварительно проводить расчеты для оценки корректности использования формул (2) и (3) в РСА.

Следует добавить, что в этих критериях нет случая, учитывающего поправки на вклад внутренних электронов тяжелых элементов в рассеяние рентгеновского излучения. Энергия электронов на таких внутренних оболочках может достигать кэВ и использование приближения свободного электрона и внезапных возмущений становится некорректно, поскольку энергия электронов на таких оболочках сравнима с энергией рентгеновского фотона. Несмотря на это, хорошо известно (см., например, [11]), что такие поправки не настолько велики, чтобы их учитывать в рассеянии рентгеновского излучения от всех электронов тяжелого атома. Это вполне понятно, поскольку электронов на внутренних оболочках тяжелых атомов мало по сравнению с числом электронов на других оболочках, где приближения свободного электрона и внезапных возмущений хорошо работают. Таким образом, формулы (1), (2) и (3) имеют широкую область применения, что обуславливает их использование в РСА уже многие десятилетия.

Методы РСА с использованием рентгеновских импульсов в настоящее время бурно развиваются и совершенствуются. Для использования всех возможностей современных источников УКИ необходимы не только экспериментальные исследования, но и теоретические, дающие фундамент в понимании и интерпретации полученных результатов. Уже сейчас сделано множество открытий с использованием рентгеновских источников УКИ. Без сомнений, эта область исследования в будущем сможет дать множество ответов не только в таких областях наук как физика, биология, химия, медицина, материаловедение и др., но и на стыке этих областей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (# 20-12-50310); гранта Президента РФ (# МД-4260.2021.1.2); государственного задания РФ (# 0793-2020-0005).

1. C. Suryanarayana and N. M. Grant, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, Plenum Press, N.Y., London (1998).
2. N. Jones, Nature **505**, 602 (2014).
3. U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering*, Springer Science+Business Media, N.Y. (2004).
4. A. Benediktovich, I. Feranchuk, and A. Ulyanenkov, *Theoretical Concepts of X-Ray Nanoscale Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2014).
5. F. Krausz and M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. **81**, 163 (2009).
6. F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi, and M. Nisoli, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **49**, 062001 (2016).
7. G. Dixit, O. Vendrell, and R. Santra, PNAS **109**, 11636 (2012).
8. P. Peng, C. Marceau, and D. M. Villeneuve, Nature Reviews Physics **1**, 144 (2019).
9. P. M. Kraus, M. Zurch, S. K. Cushing, D. M. Neumark, and S. R. Leone, Nature Reviews Chemistry **2** 82 (2018).
10. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, N.Y. (1979).
11. R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays (Ox Bow)*, Woodbridge, Connecticut (1982).
12. H. A. Hauptman, Rep. Prog. Phys. **54**, 1427 (1991).
13. R. Schoenlein, T. Elsaesser, K. Holldack, Z. Huang, H. Kapteyn, M. Murnane and M. Woerner, Philos. Trans. R. Soc. A **377**, 20180384 (2019).
14. Г. В. Фетисов, УФН **190**, 2 (2020) [G. V. Fetisov, Phys. Usp. **63**, 2 (2020)].
15. Р. М. Архипов, М. В. Архипов, А. А. Шимко, А. В. Пахомов, Н. Н. Розанов, Письма в ЖЭТФ **110**, 9 (2019) [R. M. Arkhipov, M. V. Arkhipov, A. A. Shimko, A. V. Pakhomov, and N. N. Rozanov, JETP Lett. **110**, 15 (2019)].
16. Р. М. Архипов, М. В. Архипов, А. В. Пахомов, М. О. Жукова, А. Н. Цыпкин, Н. Н. Розанов, Письма в ЖЭТФ **113**, 237 (2021) [R. M. Arkhipov, M. V. Arkhipov, A. V. Pakhomov, M. O. Zhukova, A. N. Tsypkin, and N. N. Rozanov, JETP Lett. **113**, 242 (2021)].
17. Р. М. Архипов, М. В. Архипов, И. Бабушкин, А. В. Пахомов, Н. Н. Розанов, Оптика и спектроскопия **128**, 541 (2020) [R. M. Arkhipov, M. V. Arkhipov, I. Babushkin, A. V. Pakhomov, N. N. Rozanov, Optics and Spectroscopy **128**, 529 (2020)].
18. J. M. J. Madey, J. Appl. Phys. **42**, 1906 (1971).
19. D. A. G. Deacon, L. R. Elias, J. M. J. Madey, G. J. Ramian, H. A. Schwettman, and T. I. Smith, Phys. Rev. Lett. **38**, 892 (1977).
20. J. Duris, S. Li, T. Driver et al. (Collaboration), Nature Photon. **14**, 30 (2020).
21. P. K. Maroju, C. Grazioli, M. Di Fraia et al. (Collaboration), Nature **578**, 386 (2020).
22. A. Mak, G. Shamuilov, P. Salen, D. Dunning, J. Hebling, Y. Kida, R. Kinjo, B. W. J. McNeil, T. Tanaka, N. Thompson, Z. Tibai, G. Toth, and V. Goryashko, Rep. Prog. Phys. **82**, 025901 (2019).
23. D. Dunning, B. W. J. Mcneil, and N. R. Thompson, Phys. Rev. Lett. **110**, 104801 (2013).
24. Н. С. Гинзбург, Е. Р. Кочаровская, А. С. Сергеев, С. Е. Фильченков, Письма в ЖЭТФ **113**, 655 (2021).
25. V. Ayvazyan, N. Baboi, J. Bahr, et al. (Collaboration), Eur. Phys. J. D **37**, 297 (2006).
26. LSLS https://lcls.slac.stanford.edu/.
27. T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka et al. (Collaboration), Nat. Photon. **6**, 540 (2012).
28. E. Allaria, L. Badano, S. Bassanese et al. (Collaboration), J. Synchrotron Radiat. **22**, 485 (2015).
29. I. S. Ko, H.-S. Kang, H. Heo et al. (Collaboration), Appl. Sci. **7**, 479 (2017).
30. C. J. Milne, T. Schietinger, M. Aiba et al. (Collaboration), Appl. Sci. **7**, 720 (2017).
31. M. Altarelli, *The european X-ray free-electron laser technical design report*, DESY, Hamburg, Germany (2006); https://www.xfel.eu/.
32. J. Weisshaupt, V. Juve, S. Ku, M. Woerner, T. Elsaesser, S. Alisauskas, A. Pugzlys, and A. Baltuska, Nat. Photon. **8**, 927 (2014).
33. M. Braun, K. Schmising, M. Kiel, N. Zhavoronkov, J. Dreyer, M. Bargheer, T. Elsaesser, C. Root, T. E. Schrader, P. Gilch, W. Zinth, and M. Woerner, Phys. Rev. Lett. **98**, 248301 (2007).
34. M. Holtz, C. Hauf, A.-A. H. Salvador, R. Costard, M. Woerner, and T. Elsaesser, Phys. Rev. B **94**, 104302 (2016).
35. F. Zamponi, P. Rothhardt, J. Stingl, M. Woerner, and T. Elsaesser, Proc. Natl Acad. Sci. USA **109**, 5207 (2012).

36. H. Wiedemann, *Particle accelerator physics II: nonlinear and higher-order beam dynamics*, Springer, Berlin, Germany (1999).
37. J. Kim, K. H. Kim, K. Y. Oang, J. H. Lee, K. Hong, H. Cho, N. Huse, R. W. Schoenlein, T. K. Kim, and H. Ihee, Chem. Commun. **52**, 3734 (2016).
38. D. Schick, M. Herzog, A. Bojahr, W. Leitenberger, A. Hertwig, R. Shayduk, and M. Bargheer, Struct. Dyn. **1**, 064501 (2014).
39. S. Wintz, V. Tiberkevich, M. Weigand, J. Raabe, J. Lindner, A. Erbe, A. Slavin, and J. Fassbender, Nat. Nanotechnol. **11**, 948 (2016).
40. A. A. Zholents and M. S. Zolotorev, Phys. Rev. Lett. **76**, 912 (1996).
41. R. W. Schoenlein, Science **287**, 2237 (2000).
42. K. Holldack, J. Bahrdt, A. Balzer et al. (Collaboration), J. Synchrotron Radiat. **21**, 1090 (2014).
43. Р. А. Ганеев, УФН **183**, 815 (2013) [R. A. Ganeev, Phys. Usp. **56**, 772 (2013)].
44. P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
45. M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum, Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).
46. W. Becker, S. Long, and J. K. McIver, Phys. Rev. A **50**, 1540 (1994).
47. B. Li, K. Wang, X. Tang, Y. Chen, C. D. Lin, and C. Jin, New J. Phys. **23** 073051 (2021).
48. J. Biegert, F. Calegari, N. Dudovich, F. Quere, and M. Vrakking, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **54**, 070201 (2021).
49. А. М. Желтиков, УФН **191**, 386 (2021) [A. M. Zheltikov, Phys. Usp. **64**, 370 (2021)].
50. J. P. Marangos, Philos Trans. A Math. Phys. Eng. Sci. **377**(2145), 20170481 (2019).
51. K. M. Hoogeboom-Pot, J. N. Hernandez-Charpak, X. Gu, T. D. Frazer, E. H. Anderson, W. Chao, R. W. Falcone, R. Yang, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, and D. Nardi, PNAS **112**(16), 4846 (2015).
52. D. Rupp, N. Monserud, B. Langbehn et al. (Collaboration), Nat. Commun. **8**, 493 (2017).
53. J. T. Moody, A. Tremaine, and P. Musumeci, Phys. Rev. Accel. Beams **19**, 021305 (2016).
54. J. Duris, P. Musumeci, M. Babzien et al. (Collaboration), Nat. Commun. **5**, 4928 (2014).
55. I. Gadjev, N. Sudar, M. Babzien et al. (Collaboration), Sci. Rep. **9**, 532 (2019).
56. Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, Наука, М. (1967), 492 с. [Ch. Kittel, *Quantum theory of solids*, Wiley, N.Y. (1963)].
57. G. Taylor, Acta Crystallogr. D **59**, 1881 (2003).
58. G. Taylor, Acta Crystallogr. D **66**, 325 (2010).
59. A. L. Patterson, Zeitschrift fur Kristallographie **90**, 517 (1935).
60. D. W. Green, V. M. Ingram, and M. F. Perutz, Proceedings of the Royal Society of London A **225**, 287 (1954).
61. M. G. Rossmann and D. M. Blow, Acta Crystallogr. **15**, 24 (1962).
62. B.-Ch. Wang, Methods Enzymol. **115**, 90 (1985).
63. B. N. Wardleworth, EMBO J. **21**, 4654 (2002).
64. E. Dodson, Acta Crystallographica Section D **59**, 1958 (2003).
65. R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoelet, E. Weckert, and J. Hajdu, Nature **406**, 752 (2000).
66. Z. Jurek, G. Oszlanyi, and G. Faigel, Europhys. Lett. **65**, 491 (2004).
67. H. N. Chapman, P. Fromme, A. Barty et al. (Collaboration), Nature **470**, 73 (2011).
68. H. N. Chapman, A. Barty, M. J. Bogan et al. (Collaboration), Nat. Phys. **2**, 839 (2006).
69. EuXFEL https://www.xfel.eu/.
70. S. Boutet, L. Lomb, G. J. Williams et al. (Collaboration), Science **337**, 362 (2012).
71. Л. М. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Теория поля*, 7-е изд., испр. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., М. (1988), 512 с.
72. D. N. Makarov Opt. Express **27**, 31989 (2019).
73. В. А. Астапенко, ЖЭТФ **139**, 228 (2011) [V. A. Astapenko, JETP **112**, 193 (2011)].
74. V. A. Astapenko and E. V. Sakhno, Appl. Phys. B **126**, 23 (2020).
75. F. B. Rosmej, V. A. Astapenko, V. S. Lisitsa, X. Li, and E. S. Khramov, Contrib. Plasma Phys. **59**, 189 (2019).
76. В. А. Астапенко, ЖЭТФ **157**, 67 (2020) [V. A. Astapenko, JETP **130**, 56 (2020).
77. F. B. Rosmej, V. A. Astapenko, and E. S. Khramov, Matter and Radiation at Extremes **6**, 034001 (2021).
78. V. A. Astapenko, F. B. Rosmej, and E. S. Khramov, Atoms **8**, 41 (2020).
79. D. N. Makarov, M. K. Eseev, and K. A. Makarova, Opt. Lett. **44**, 3042 (2019).
80. Б. М. Карнаков, В. Д. Мур, С. В. Попруженко, В. С. Попов, УФН **185**, 3 (2015) [B. M. Karnakov, V. D. Mur, S. V. Popruzhenko and V. S. Popov, Phys.-Uspekhi **58**, 3 (2015)].
81. F. B. Rosmej, V. A. Astapenko, and V. S. Lisitsa, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **50**, 235601 (2017).
82. Д. Н. Макаров, В. И. Матвеев, Письма в ЖЭТФ **103**, 464 (2016) [D. N. Makarov and V. I. Matveev, JETP Lett. **103**, 415 (2016)].
83. S. Matsuyama, T. Inoue, J. Yamada et al. (Collaboration), Sci. Rep. **8**, 1 (2018).
84. CoReLS https://www.ibs.re.kr/eng/sub02_03_05.do.
85. А. М. Дыхне, Г. Л. Юдин, УФН **125**, 377 (1978) [A. M. Dykhne and G. L. Yudin, Sov. Phys.-Uspekhi **21**, 549 (1978)].

86. S. Blanes, F. Casas, J. A. Oteo and J. Ros, Phys. Rep. **470**, 151 (2009).
87. В. И. Матвеев, ЖЭТФ **124**, 1023 (2003) [V. I. Matveev, JETP **97**, 915 (2003)].
88. Д. Н. Макаров, В. И. Матвеев, ЖЭТФ **144**, 905 (2013) [D. N. Makarov and V. I. Matveev, JETP **117**, 784 (2013)].
89. Д. Н. Макаров, В. И. Матвеев, Письма в ЖЭТФ **101**, 677 (2015) [D. N. Makarov and V. I. Matveev, JETP Lett. **101**, 603 (2015)].
90. В. И. Матвеев, Д. Н. Макаров, Письма в ЖЭТФ **103**, 314 (2016) [V. I. Matveev and D. N. Makarov, JETP Lett. **103**, 286 (2016)].
91. Д. Н. Макаров, В. И. Матвеев, ЖЭТФ **152**, 227 (2017) [D. N. Makarov and V. I. Matveev, JETP **125**, 189 (2017)].
92. D. Dmitrovski, E. A. Solovev, and J. S. Briggs, Phys. Rev. A **72**, 043411 (2005).
93. Н. Н. Розанов, Оптика и спектроскопия **124**, 75 (2018) [N. N. Rosanov, Optics and Spectroscopy **124**, 72 (2018)].
94. R. M. Arkhipov, A. V. Pakhomov, M. V. Arkhipov, I. Babushkin, A. Demircan, U. Morgner, and N. N. Rosanov, Opt. Lett. **44**, 1202 (2019).
95. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, 3-е изд., испр., Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., М. (1989), 728 с.
96. А. М. Желтиков, УФН **187**, 1169 (2017) [A. M. Zheltikov, Phys.-Uspekhi **60**, 1087 (2017)].
97. M. Pardy, Int. J. Theor. Phys. **42**, 99 (2003).
98. C. H. R. Ooi, W. L. Ho, and A. D. Bandrauk, Sci. Rep. **7**, 6739 (2017).
99. Д. Н. Макаров, В. И. Матвеев, Письма в ЖЭТФ **103**, 851 (2016) [D. N. Makarov and V. I. Matveev, JETP Lett. **103**, 756 (2016)].
100. C. Itzykson and J. B. Zuber, *Quantum Field Theory*, McGraw-Hill, N.Y. (1980).
101. N. E. Henriksen and K. B. Moller, J. Phys. Chem. B **112**, 558 (2008).
102. M. K. Eseev, A. A. Goshev, and D. N. Makarov, Nanomaterials **10**, 1355 (2020).
103. M. K. Eseev, A. A. Goshev, K. A. Makarova, and D. N. Makarov, Sci. Rep. **11**, 3571 (2021).
104. F. Salvat, J. D. Martnez, R. Mayol, and J. Parellada, Phys. Rev. A **36**, 467 (1987).
105. D. N. Makarov, V. I. Matveev, and K. A. Makarova, Russ. Phys. J. **61**, 19 (2018).
106. S. R. Leone, C. W. McCurdy, J. Burgdorfer et al. (Collaboration), Nature Photon. **8**, 162 (2014).
107. K. Bennett, M. Kowalewski, J. R. Rouxel, and S. Mukamel, PNAS **115**, 6538 (2018).
108. K. B. Moller and N. E. Henriksen, Struc. Bond. **142**, 185 (2012).
109. S. Tanaka, V. Chernyak, and S. Mukamel, Phys. Rev. A **63**, 63405 (2001).
110. F. Morales, M. Richter, S. Patchkovskii, and O. Smirnova, PNAS **108**, 16906 (2011).
111. G. Dixit, J. M. Slowik, and R. Santra, Phys. Rev. Lett. **110**, 137403 (2013).
112. В. И. Матвеев, Д. Н. Макаров, Письма в ЖЭТФ **99**, 299 (2014) [D. N. Makarov and V. I. Matveev, JETP Lett. **99**, 258 (2014)].
113. S. Pandey, R. Bean, T. Sato et al. (Collaboration), Nat. Methods **17**, 73 (2020).
114. E. Mizohata, T. Nakane, Y. Fukuda, E. Nango, and S. Iwata, Biophysical Reviews **10**, 209 (2018).
115. C. Sanchez-Cano, R. A. Alvarez-Puebla, J. M. Abendroth et al. (Collaboration), ACS Nano **15**, 3754 (2021).
116. M. Minitti, J. Budarz, A. Kirrander et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **114**, 255501 (2015).
117. E. T. Karamatskos, S. Raabe, T. Mullins, A. Trabattoni, P. Stammer, G. Goldsztejn, R. R. Johansen, K. Dlugolecki, H. Stapelfeldt, M. J. J. Vrakking, S. Trippel, A. Rouzee, and J. Kupper, Nat. Commun. **10**, 3364 (2019).
118. Y. Jiang, L. C. Liu, and A. Sarracini, Nat. Commun. **11**, 1530 (2020).
119. Z.-H. Loh, G. Doumy, C. Arnold et al. (Collaboration), Science **367**, 179 (2020).
120. B. Langbehn, K. Sander, Ye. Ovcharenko et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **121**, 255301 (2018).
121. I. Barke, H. Hartmann, D. Rupp, L. Fluckiger, M. Sauppe, M. Adolph, S. Schorb, C. Bostedt, R. Treusch, C. Peltz, S. Bartling, T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, and T. Möller, Nat. Commun. **6**, 6187 (2015).
122. A. Madsen, J. Hallmann, G. Ansaldi et al. (Collaboration), J. Synchrotron Radiat. **28**, 637 (2021).
123. R. Gort, K. Buhlmann, G. Saerens, S. Daster, A. Vaterlaus, and Y. Acremann, Appl. Phys. Lett. **116**, 112404 (2020).
124. G. Mills, R. Bean, and A. P. Mancuso, Appl. Sci. **10**, 3642 (2020).
125. K. Pande, C. D. M. Hutchison, G. Groenhof et al. (Collaboration), Science **352**, 725 (2016).
126. T. R. M. Barends, L. Foucar, A. Ardevol et al. (Collaboration), Science **350**, 445 (2015).
127. M. Schmidt, Int. J. Mol. Sci. **20**, 1401 (2019).
128. J. Tenboer, S. Basu, N. Zatsepin et al. (Collaboration), Science **346**, 1242 (2014).
129. H. Liu and W. Lee, Int. J. Mol. Sci. **20**, 3421 (2019).
130. T. W. Kim, S. J. Lee, J. Jo, J. G. Kim, H. Ki, C. W. Kim, K. H. Cho, J. Choi, J. H. Lee, M. Wulff, Y. M. Rhee, and H. Ihee, PNAS **117**, 14996 (2020).

131. C. Gisriel, J. Coe, R. Letrun et al. (Collaboration), Nat. Commun. **10**, 5021 (2019).
132. J. N. Clark, L. Beitra, G. Xiong et al. (Collaboration), Science **341**, 56 (2013).
133. J. Miao, T. Ishikawa, I. K. Robinson, and M. M. Murnane, Science **348**, 530 (2015).
134. M. I. McMahon, J. Phys. Condens. Matter (2021); DOI:10.1088/1361-648x/abef26.
135. E. E. McBride, A. Krygier, A. Ehnes et al. (Collaboration), Nat. Phys. **15**, 89 (2018).
136. Zs. Jenei, H.-P. Liermann, R. Husband et al. (Collaboration), Rev. Sci. Instrum. **90**, 065114 (2019).