

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	9
Список используемых обозначений . . . . .	12
<b>Часть I. Взаимосвязь структуры молекул и поверхности потенциальной энергии в газовой электронографии равновесных и неравновесных ансамблей</b>	
<b>Глава 1. Теория рассеяния электронов равновесными и неравновесными ансамблями молекул . . . . .</b>	<b>17</b>
1.1. Рассеяние электронов равновесными и неравновесными ансамблями молекул . . . . .	17
1.2. Кумулянтные представления интенсивностей рассеяния электронов . . . . .	19
1.3. Динамические модели молекул. Связь интенсивностей рассеяния электронов с параметрами ангармонической ФПЭ. . . . .	21
1.4. Анализ внутримолекулярных движений . . . . .	23
1.4.1. Построение гамильтониана. Ряды теории возмущений (23).	
1.4.2. Адиабатический потенциал. Задача о малых колебаниях (24).	
1.4.3. Движение большой амплитуды (25).	
1.5. Постановка и методы решения обратных задач структурной химии. . . . .	28
1.5.1. Общие сведения о постановке и решении некорректных обратных задач (28). 1.5.2. Постановка обратной задачи структурного и спектрального анализа (29). 1.5.3. Постановка обратной структурно-спектральной задачи (33). 1.5.4. Построение регуляризирующих алгоритмов (34).	
1.6. Проблема оценки ошибок в структурном эксперименте. . . . .	35
1.6.1. Несовместность и систематические ошибки (36). 1.6.2. Совместная обратная задача (37). 1.6.3. Несовместная обратная задача (39).	
Заключение . . . . .	41
Список литературы. . . . .	41
<b>Глава 2. Методы обработки и интерпретации экспериментальных электронографических данных . . . . .</b>	<b>45</b>
2.1. Моделирование рассеяния на остаточном газе в электронографическом эксперименте . . . . .	46
2.1.1. Математическая модель рассеяния на остаточном газе (46).	
2.1.2. Сопоставление с экспериментальными результатами по выделению интенсивности постороннего рассеяния (50).	

2.2. Постороннее рассеяние и его выделение в методе газовой электронографии . . . . .	51
2.2.1. Дефекты дифрактограмм (52). 2.2.2. Постановка задачи (52). 2.2.3. Выделение постороннего рассеяния с использованием значений секторной функции (56).	
2.3. Совместное использование экспериментальных и теоретических данных в структурном анализе . . . . .	58
2.4. Связь релаксации скелетных геометрических параметров с силовыми параметрами ФПЭ при движениях большой амплитуды по данным квантовохимических расчетов . . . . .	61
2.5. Особенности сканирования ППЭ в молекулах с симметричными фрагментами (на примере $B_2F_4$ ) . . . . .	63
2.6. Пример вычисления термически средних параметров для молекулы с движением большой амплитуды. О необычном соотношении амплитуд в молекуле нитроэтана . . . . .	70
Заключение . . . . .	72
Список литературы . . . . .	72
<b>Глава 3. Исследование равновесной структуры и внутримолекулярной динамики . . . . .</b>	<b>79</b>
3.1. Внутреннее вращение и равновесная структура нитроалканов и их производных . . . . .	79
3.1.1. 2-метил-2-нитропропан (79). 3.1.2. 2-нитропропан (90). 3.1.3. Нитроэтан (103). 3.1.4. Бромнитрометан (118). 3.1.5. 2-бром-2-нитропропан (121). 3.1.6. 1-нитропропан (122). 3.1.7. Нитроэтанол (126).	
3.2. Структурные исследования тиофена, тиаарсола, 2-хлор-3-нитротиофена . . . . .	130
3.2.1. Тиофен (130). 3.2.2. 1,2-тиаарсол (131). 3.2.3. 2-хлор-3-нитротиофен (138).	
3.3. Структурно-динамические исследования соединений различных классов . . . . .	145
3.3.1. Тетрафлюородиборан (145). 3.3.2. 1,4-дисилациклогекса-2,5-диен (147). 3.3.3. Субоксид углерода (151). 3.3.4. Пентафторид и трифторид мышьяка (154). 3.3.5. Фторметан (155). 3.3.6. Парафторбензальдегид (157). 3.3.7. Гексафториды серы и селена (160).	
Заключение . . . . .	162
Список литературы . . . . .	162
<b>Глава 4. Проявление неравновесности внутримолекулярного распределения колебательной энергии в рассеянии быстрых электронов молекулами . . . . .</b>	<b>173</b>
4.1. Теория рассеяния электронов неравновесными ансамблями колебательно-возбужденных молекул . . . . .	173
4.2. Электронографическое исследование лазерно-возбужденных молекул гексафторида серы . . . . .	176
Заключение . . . . .	178
Список литературы . . . . .	180

## Часть II. Высокотемпературная газовая электронография

Глава 5. Совместный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент и его реализация . . . . .	183
5.1. Особенности электронографического исследования систем со сложным составом пара . . . . .	183
5.2. Конструкция комплекса ЭМР-100/АПДМ-1 и специфика его использования . . . . .	186
Заключение . . . . .	193
Список литературы . . . . .	193
Глава 6. Применение совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента для изучения систем со сложным составом пара . . . . .	195
6.1. Состав насыщенного и перегретого пара и структура мономеров трис-гексафторацетилацетонатов лантанидов: применение двойной двухтемпературной эффузионной ячейки . . . . .	195
6.2. Синтез из элементов: исследование структуры молекул дигалогенидов бериллия . . . . .	205
6.3. Электронографическое исследование строения молекул $\text{NbOF}_3$ , $\text{NbOCl}_3$ и $\text{NbOI}_3$ . Случай систем с переменным составом конденсированной фазы . .	210
6.3.1. Состав пара в условиях электронографического эксперимента (210).	
6.3.2. Структурный анализ и его результаты (213).	
Заключение . . . . .	220
Список литературы . . . . .	220
Глава 7. Структура и внутримолекулярная динамика некоторых галогенидов металлов . . . . .	223
7.1. Структура и внутримолекулярная динамика тригалогенидов лантанидов: случай преобладающей молекулярной формы . . . . .	223
7.1.1. Отклонение молекулярных пучков в неоднородном электрическом поле (224). 7.1.2. Колебательная спектроскопия (225). 7.1.3. Электронографические исследования (232). 7.1.4. Теоретические исследования. Квантовохимические расчеты молекул $\text{LnX}_3$ (246). 7.1.5. Закономерности структурных и энергетических характеристик в рядах тригалогенидов лантанидов (263).	
7.2. Температурные эффекты в ядерной динамике молекулы тетрахлорида титана . . . . .	267
7.3. Структура и ядерная динамика молекул пентагалогенидов металлов . . . .	273
7.3.1. Состав пара и молекулярная структура олигомеров пентафторидов некоторых переходных металлов (273). 7.3.2. Структура и внутримолекулярная динамика мономеров пентафторидов некоторых переходных металлов (283).	
7.4. Метрологические характеристики газовой электронографии . . . . .	291
Заключение . . . . .	297
Список литературы . . . . .	298

<b>Часть III. Методы изучения структурной динамики</b>	
<b>Глава 8. Структурная динамика свободных молекул</b> . . . . .	<b>310</b>
8.1. Дифракция электронов с временным разрешением (TRED) . . . . .	311
8.1.1. Первые установки и эксперименты (311). 8.1.2. Развитие экспериментальной техники (316). 8.1.3. Определение начального времени регистрации дифракционной картины (321). 8.1.4. Метод систем отсчета и синхронизация структур (321). 8.1.5. Влияние кулоновского взаимодействия в электронном сгустке на определяемые структурные параметры (323). 8.1.6. Влияние эффектов объемного заряда и распределения энергии в электронном сгустке (331).	
8.2. Временная зависимость интенсивности рассеяния электронов молекулами при лазерном возбуждении . . . . .	333
8.2.1. Когерентная ядерная динамика (334). 8.2.2. Томография молекулярного квантового состояния (337). 8.2.3. Фотодиссоциация молекулы CS <sub>2</sub> (341). 8.2.4. Исследование мономолекулярного процесса фотодиссоциации 1,2-диидотетрафторэтана (343).	
8.3. Когерентная ядерная динамика пространственно ориентированных молекул в лазерном поле . . . . .	349
8.3.1. Теория (352). 8.3.2. Пространственно ориентированные промежуточные структуры в отсутствие внешних (ориентирующих) полей (356).	
8.4. Динамика спектрально невидимых структур. . . . .	358
Заключение . . . . .	367
Список литературы . . . . .	369
<b>Глава 9. Сверхбыстрая электронная кристаллография и нанокристаллография (UEC и UEpC)</b> . . . . .	<b>382</b>
9.1. Экспериментальные установки . . . . .	382
9.2. Структурная динамика конденсированного состояния . . . . .	389
9.2.1. Поверхности и кристаллы (391). 9.2.2. Переход графита в алмаз (392). 9.2.3. Бислой кристаллической структуры двумерных жирных кислот: молекулярные ансамбли (393).	
9.3. Электронная нанокристаллография с временным разрешением . . . . .	396
9.3.1. Основные концепции (397). 9.3.2. Подготовка образцов (398). 9.3.3. Первичная обработка данных (401). 9.3.4. Некоторые результаты (406).	
Заключение . . . . .	412
Список литературы . . . . .	414
<b>Глава 10. Когерентная динамика ядер и электронов: фемто- и аттосекундное разрешение метода TRED.</b> . . . . .	<b>420</b>
10.1. Экспериментальная техника . . . . .	422
10.1.1. Дифракция релятивистских электронных сгустков (423). 10.1.2. Дифракция единичных электронов (431). 10.1.3. Временная линза и неортогональное пересечение волнового фронта возбуждающего оптического и зондирующего электронного импульсов (431).	
10.2. Когерентная динамика ядер: теория . . . . .	437

---

10.3. Решение обратной задачи метода TRED . . . . .	443
10.4. Динамика волновых пакетов . . . . .	444
10.4.1. Фотоэлектронная спектроскопия с временным разрешением (446).	
10.4.2. Сверхбыстрая дифракция электронов (450).	
10.4.3. Квантово-динамическое моделирование процессов диссоциации (457).	
10.4.4. Дополнительность методов спектроскопии переходного состояния и сверхбыстрой дифракции электронов (462).	
10.5. Динамика электронов — аттосекундное временное разрешение метода TRED. . . . .	464
10.5.1. Ультракороткие импульсы электромагнитного излучения (465).	
10.5.2. Молекулярная динамика и томография электронной плотности (469).	
10.5.3. Лазеро-индуцированная дифракция электронов (477).	
Заключение . . . . .	480
Список литературы. . . . .	481
<b>Глава 11. Пико-фемто-аттосекундная фотоэлектроника . . . . .</b>	<b>499</b>
11.1. На пути преодоления 100-фемтосекундного барьера в электронно-оптической стрик-фотографии. . . . .	501
11.2. Фотоэлектронные пушки с нестационарными фокусирующими полями — прорыв в фемтосекундной фотоэлектронике . . . . .	507
11.3. Ближайшие перспективы . . . . .	516
Список литературы. . . . .	519
<b>Глава 12. Электронная микроскопия с временным разрешением . . . . .</b>	<b>523</b>
12.1. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия . . . . .	524
12.2. Стробоскопическая электронная микроскопия. . . . .	527
12.3. Динамическая просвечивающая электронная микроскопия . . . . .	528
12.4. Управление движением свободных электронов с помощью фемтосекундного лазерного излучения . . . . .	530
12.5. Фемтосекундная электронная дифракция и сверхбыстрая электронная микроскопия. . . . .	535
12.6. Нетепловое/тепловое плавление твердого тела при облучении фемтосекундным лазером . . . . .	538
12.7. Фазовый переход в пленках VO <sub>2</sub> . . . . .	539
12.8. Визуализация механического перемещения кантилевера . . . . .	541
12.9. От 4D микроскопии молекулярных ансамблей — к изучению клеточных материалов тканей . . . . .	542
12.10. Музыкальные инструменты в наномасштабе: от барабана — к арфе и пианино. . . . .	544
12.11. 4D электронная томография. . . . .	547
12.12. Электронная микроскопия с высоким спектрально-пространственно-временным разрешением . . . . .	548
Заключение . . . . .	552
Список литературы. . . . .	554

Приложения . . . . .	559
Приложение I . . . . .	559
А. Кумулянтные представления интенсивностей рассеяния электронов на ансамбле молекул (559). Б. Расчет кумулянтов с помощью средних значений произведений нормальных координат (562). В. Расчет моментов термически средней плотности распределения межъядерных расстояний многоатомных молекул на основе итерационного решения уравнения Блоха (562). Г. Анализ внутримолекулярных движений (569). Д. Некорректно поставленные задачи (574).	
Приложение II. Методы обработки первичного экспериментального материала. Пакет программного обеспечения Plate . . . . .	586
Приложение III. Определение характеристических кривых регистрирующих устройств, используемых в газовой электронографии . . . . .	594
Приложение IV. Конструирование оптимального секторного устройства и определение его параметров в методе газовой электронографии . . . . .	602
Предметный указатель . . . . .	611