

超快电子衍射技术及其应用

裴敏洁 齐大龙 齐迎朋 贾天卿 张诗按 孙真荣

Ultrafast electron diffraction technique and its applications

Pei Min-Jie Qi Da-Long Qi Ying-Peng Jia Tian-Qing Zhang Shi-An Sun Zhen-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 034101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.034101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多模式离子推力器栅极系统三维粒子模拟仿真

Three-dimensional particle in cell simulation of multi-mode ion thruster optics system

物理学报.2014, 63(18): 182901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.182901>

单路脉冲功率真空装置的三维数值模拟研究

Three-dimensional numerical simulation of the single-channel pulsed-power vacuum device

物理学报.2013, 62(19): 192901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.192901>

磁绝缘传输线中心汇流区电子能量沉积及温度变化的数值模拟研究

The numerical simulation of the electronic energy deposition and temperature variation in post-hole convolute of magnetically insulated transmission lines

物理学报.2012, 61(16): 162902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.162902>

带螺旋支撑杆的同轴磁绝缘传输线三维数值模拟的实现

The implementation of the three-dimensional numerical simulation of the coaxial magnetically insulated transmission line with helical inductor

物理学报.2012, 61(16): 162901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.162901>

基于库仑定律的二极管空间电荷限制效应研究

Investigations of space charge limited effects in diode with Coulomb's law

物理学报.2012, 61(16): 165204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.165204>

综 述

超快电子衍射技术及其应用*

裴敏洁 齐大龙 齐迎朋 贾天卿 张诗按[†] 孙真荣[‡]

(华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

(2014年6月27日收到; 2014年8月17日收到修改稿)

时间和空间上实时观测原子运动对于自然科学研究有着非常重大的意义, 而超快电子衍射 (UED) 技术同时具备飞秒激光脉冲的高时间分辨特性和电子衍射技术的高空间特性, 可以为实时观测原子级分辨尺度物质的结构变化提供一种有效工具. 本文综述了超快电子衍射技术的发展历史、实验方法以及相关应用, 并且展望了超快电子衍射技术未来的发展.

关键词: 超快电子衍射, 飞秒激光脉冲, 电子源, 原子运动

PACS: 41.75.Fr, 29.27.a, 52.59.Sa, 61.05.J-

DOI: 10.7498/aps.64.034101

1 引 言

直接观测物质结构相变中原子的运动对于自然科学的研究是一个巨大的挑战, 所谓直接观测就是说当原子结构发生变化时我们可以实时地观测原子是如何运动的. 如果只是观察静态的微观结构, 电子显微镜就可以达到要求, 但是想要实时观测微观结构的变化过程, 这个方法就无法实现. 想要完全了解某一自然现象发生的过程, 我们就要同时掌握其对应的空间与时间尺度的动力学以及结构学, 通常这些超快过程发生在皮秒甚至飞秒时间尺度, 而一些微观结构只有纳米甚至亚毫埃空间尺度, 这意味着要探测超快动力学过程对相关研究方法和手段在空间和时间上的分辨能力有着极高的要求. 随着超快激光技术的诞生, 使得人们探测微观尺度的超快过程成为一种可能, 但基于全光学方法得到的结果都是通过对光学参数的测量所得到的, 不能实现实时观测^[1-5]. 超快电子衍射技术同时具有飞秒激光脉冲的超快时间分辨以及衍射技术的超短空间分辨可以在时间以及空间上满足

上述要求, 实现对原子级尺度的超快变化的实时探测^[6,7]. 利用该技术可以观察到金属薄膜熔化过程中的超快变化^[8-10], 化学反应中的超快变化^[11], 以及一些有机晶体的分子运动^[12]. 目前该技术已被广泛应用于固体物理, 飞秒化学, 生物科学等诸多领域^[13-16].

2 发展历史

具有较高时间分辨率的超快技术诞生于19世纪后半期. 1878年, 英格兰摄影师Eadward Muybridge使用放在赛道上的照相机给奔驰的马拍照. 利用24架相机, 每个相机都由一根横过赛道绷紧的绳子控制, 当马跑过的时候照相机快门被触发, 快门曝光时间为 10^{-3} s, 拍摄了赛马奔跑中马蹄的腾空情况. 随后, 高速摄影技术迅速发展, 1930年, Harold Edgerton教授发明了频闪闪光技术, 该技术利用短脉宽光源定格运动画面, 以观测变化的细节, 这也是最早的抽运探测实验, 其时间分辨率不依赖于机械快门的速度而取决于探测脉冲的脉宽. 为了更深入地研究自然界的各种变化过程, 人们着

* 国家自然科学基金 (批准号: 51132004)、上海市基础研究重点项目 (批准号: 14JC1401500) 和上海市青年科技启明星计划项目 (批准号: 12QA1400900) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sazhang@phy.ecnu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zrsun@phy.ecnu.edu.cn

力于寻找更短的探针来探测这些变化过程, 随着激光技术的发展, 使获得超短脉宽的探测脉冲成为可能.

1960年, Maiman成功研制了第一台红宝石激光器^[17], 自此人类拥有了超短脉冲激光技术. 1961年, Hellwarth等利用调Q技术(Q-switching)^[18,19]在红宝石激光器上实现脉宽为几十个纳秒的脉冲输出, 然而受到谐振腔长以及光速的限制无法使激光脉冲低于纳秒量级, 因此人们需要寻找新方法才能获得更短脉冲. 两年后, 锁模技术(mode locking)诞生, 随后20年间该技术的发展使得激光脉宽达到亚皮秒量级. 到了1980年代, 出现了啁啾放大技术(chirped-pulse amplification)^[20], 结合自锁模技术(self-mode locking), 激光进入超短脉冲时代. 超短脉冲激光尤其是飞秒激光技术成为了人们研究超快现象强有力的工具.

研究超快反应的过程不仅对探测方法的时间分辨率有很高要求, 对于空间分辨率也同样有极高的要求. 一般人眼的最小空间分辨率是0.1 mm, 因此肉眼可以看到0.1 mm的头发丝, 光学显微镜的最小空间分辨率是200 nm, 用光学显微镜可以观察到用肉眼观察不到的1 μm 大小的细胞. 生物大分子和分子的空间尺度是1 $\text{\AA}$ (0.1 nm), 光学显微镜的空间分辨率不足以满足其要求, 因此光学手段无法观测该尺度的物体. 然而电子衍射技术在空间分辨率上却能满足该要求实现对生物大分子和分子的观测. 电子衍射技术的高空间分辨率得力于电子的波长比激光短同时可调控.

电子的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (1)$$

式中 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s为普朗克常量, p 为电子动量, m 为电子质量, v 为电子速度. 电子在加速电压 U 作用下获得的动能可以表示为

$$E = eU = \frac{1}{2}m_e v^2, \quad (2)$$

式中 e 为电子的电荷, $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg是电子的静止质量. 则电子的波长可以表示为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}, \quad (3)$$

电子经相对论修正的质量为

$$m = \frac{m_e}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (4)$$

把(4)式代入(3)式得到修正后的电子波长表示为

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (5)$$

根据能量守恒得

$$eU = mc^2 - m_e c^2 = m_e c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right). \quad (6)$$

整理可得经加速场 U 加速后电子波长表达式为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_e U \left(1 + \frac{eU}{2m_e c^2} \right)}}, \quad (7)$$

其中普朗克常量 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s, 电子静止质量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, 光速 $c = 3.0 \times 10^8$ m/s, 电子电荷量 $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C, 计算加速电压100 kV时, 电子加速后波长为0.0036 nm, 远小于1 $\text{\AA}$, 可见电子衍射具有超高的空间分辨能力.

1982年, 由美国罗切斯特大学Mourou等利用光电效应产生超短脉冲的方法设计出最早具有时间分辨的电子衍射实验装置^[21,22]. 该系统可以得到脉宽100 ps的电子脉冲, 被应用于金属薄膜的超快动力学过程研究. 1995年, Aeschlimann等将皮秒电子衍射应用于样品表面分析^[23], 成功使用皮秒电子探测到Pt(111)单晶受红外激光激发后其表面温度的变化过程. 美国加州理工大学Zewail工作组先后研制了三代UED系统^[11]以及UEC系统^[24,25], 分别用于气体分子以及晶体样品的动力学过程. Zewail在飞秒化学领域的杰出贡献也使他获得了1999年诺贝尔奖^[26-34]. 2003年, 加拿大多伦多大学Miller小组研制出紧凑型电子枪获得600 fs脉宽电子脉冲, 研究了强激光驱动下Al薄膜(多晶)的超快热熔过程^[35]; 2008年, 又研究了Si单晶熔化的超快动力学过程^[36].

超快电子衍射技术在国内的研究起步较晚. 2004年, 中科院物理所与西安光机所合作研制成我国第一台超快电子衍射系统^[37-40], 随后上海交通大学也开始展开对超快电子衍射的研究^[9,41,42], 测得了室温下金属中电子的格林艾森常数^[43]. 2008年, 清华大学加速实验室与美国王西杰博士合作完成MeV电子衍射实验装置搭建, 成功获得单枪电子衍射图样^[44]. 2009年, 华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室孙真荣工作组设计并研制基于飞秒电子衍射的四维成像系统, 该系统引入射频技术, 成为国内首台具有射频压缩电子脉宽的超快电子衍射系统.

结合超短激光技术的超高时间分辨率以及电子衍射技术的超高空间分辨率得到了超快电子衍射(UED)技术. 该技术同时满足时间以及空间分辨率的要求, 帮助人们探测到微观尺度(原子级)的超快变化过程, 被应用于对多晶、单晶、生物蛋白以及飞秒化学等领域的研究. 同时全世界范围各研究组致力于研制出更高时间分辨以及空间分辨的超快电子衍射系统, 各自采用了不同的手段, 包括: 紧凑型电子枪^[35,45], 射频脉冲压缩电子枪^[46-49], 反射式电子枪^[50,51], MeV 电子枪等^[52-55]. 利用这些技术获得了更高时间分辨以及空间分辨的超快电子衍射系统, 使得人们可以探测到更微观世界的超快变化, 进一步扩大了超快电子衍射的应用范围.

3 超快电子衍射的实验方法

3.1 基本原理

1982年, Mourou 等研制的具有时间分辨的电子衍射实验装置, 如图 1 所示^[22].

中心波长为 1064 nm 的脉冲激光被分为两束, 其中一束作为抽运光用于激发样品产生动力学过程, 另外一束经过倍频晶体变成中心波长为 266 nm 的激光与光电阴极作用发生光电效应产生脉冲电子, 电子经过加速场的加速以及磁透镜的横向聚焦后到达样品, 与之作用发生衍射, 衍射后电子在荧光屏上成像. 通过调节抽运激光与探测电子之间的相对延迟, 可以采集到激光照射不同时刻时的电子衍射图样, 经过对衍射图样的处理和分析, 可以得到样品结构变化的信息. 图 2 为衍射峰变化对应晶格变化的关系图^[56].

激光照射晶体会导致晶格受热发生变化, 使得到的电子衍射图样上的衍射峰也有所变化, 通常两者的对应关系有以下几种: 1) 衍射峰位的漂移表示晶格膨胀或收缩; 2) 衍射峰半高宽展宽表示晶格非均匀变化; 3) 衍射峰强度下降表示晶格无序化过程. 根据上述规律, 通过对不同抽运延迟下衍射峰变化的分析可以得到与之相对应的晶格结构变化的过程以及该过程所持续的时间.

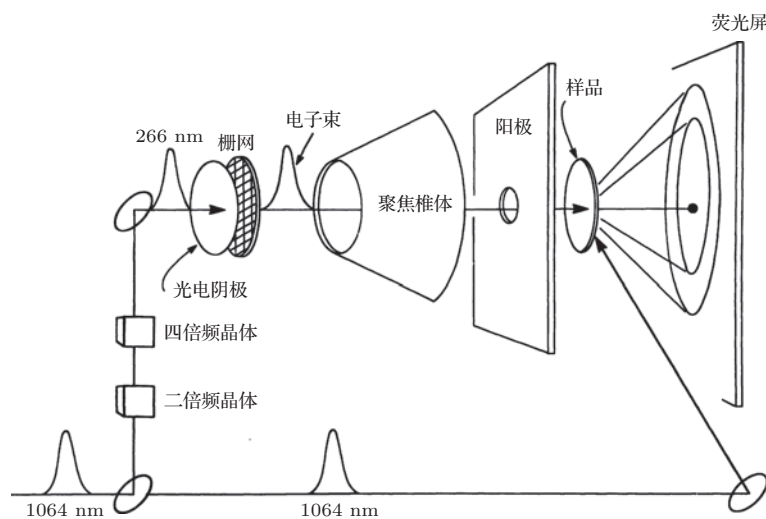


图1 Mourou 等研制的具有时间分辨的电子衍射实验装置^[22]

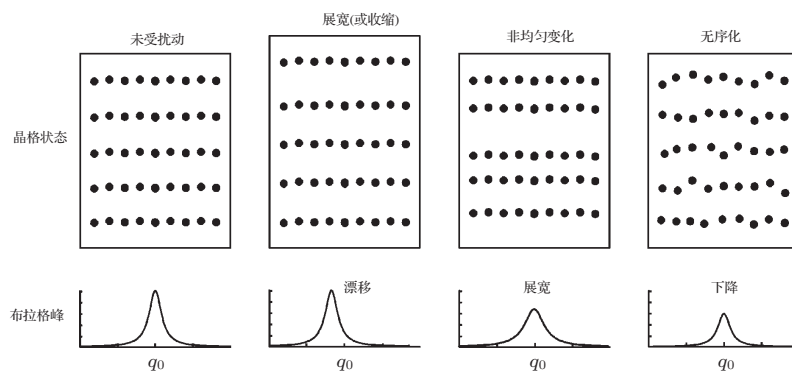


图2 电子晶格与衍射峰位对应关系^[56]

3.2 空间与时间分辨率

探测结构相变中原子运动的超快过程对于电子束的时间以及空间分辨率都有很高的要求, 而且还要有足够的亮度可以观察到这些超快过程, 否则采集不到清晰的电子衍射图像或者采集到的极有可能只是变化前或变化后的图像, 而无法观察到中间过渡的过程.

3.2.1 空间分辨率

超快电子衍射系统空间分辨能力由电子的横向以及纵向相干长度决定. 除了要考虑到电子的空间电荷效应对相干长度造成的影响以外, 电子的费米子特性对于电子源的设计也是一个挑战. 作为费米子, 电子不能在同一量子态上, 因此不能使用辐射受激发射电子, 所以实验上通常采用激光照射金属薄膜表面产生光电效应发射电子. 电子源初始动量或量子态分布满足狄拉克统计, 但是随着电子飞行中受到空间电荷效应等因素的影响这种分布被逐渐破坏, 尤其是对横向相干长度尤为明显. 电子源空间相干性定义为被测两个物体间的最大距离, 就像在杨氏干涉仪中为保证能产生干涉条纹, 对于狭缝之间的距离是有限制的.

假设电子的传播方向为 z 方向, 那么纵向(L_z)以及横向(L_x)的相干长度之间的关系可以写成^[57,58]

$$L_z \approx L_x \frac{p}{\sigma_{px}}, \quad (8)$$

其中 p 为沿 z 轴方向的动量, σ_{px} 为横向动量弥散, 通常

$$p \gg \sigma_{px}, L_z \gg L_x, \quad (9)$$

$$L_z \gg w \text{ (} w \text{ 为样品厚度)} \quad (10)$$

对于大部分的电子源, 电子能量弥散 $\Delta E/E \approx 0.01$, 这种情况下纵向相干长度接近微米, 其尺寸远大于样品的厚度. 因此空间分辨率主要受到电子束横向相干长度的限制, 两者之间关系由电子横向动量弥散决定. 横向相干长度表示为

$$L_x \approx \frac{\lambda}{2\pi\sigma_\theta}, \quad (11)$$

σ_θ 为电子束的角发散度^[59], 由德布罗意关系可得

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (12)$$

又

$$\sigma_\theta \approx \frac{\sigma_{px}}{p}, \quad (13)$$

因此横向相干长度可以写成

$$L_x \approx \frac{\hbar}{\sigma_{px}}. \quad (14)$$

在典型的飞秒电子衍射(FED)实验中, 光电阴极处的电子斑尺寸为几百个微米, 初始能量弥散为0.2 eV, 该条件下横向相干长度 L_x 约为几个纳米^[57,58,60], 满足FED实验研究晶胞间距小于等于1 nm的材料的要求. 然而有些物质, 比如蛋白质晶体, 其晶胞参数在1—10 nm, 虽然符合FED实验的相干长度范围, 但是研究这些蛋白质晶体对于FED实验仍然是一个挑战. 现如今, 各研究组致力于提升电子束的横向相干长度(降低横向发散度), 通过降低初始能量弥散, 光斑直径以及空间电荷效应来获得高质量的电子束.

3.2.2 时间分辨率

超快电子衍射的时间分辨能力决定了我们能观测到超快现象的时间尺度, 是超快电子衍射实验中最重要参数. 时间分辨率主要由抽运激光脉宽 τ_{laser} , 探测电子脉宽 τ_{ele} 以及激光与电子脉冲之间的速度失配 τ_{mismatch} 决定^[30]:

$$\tau_{\text{total}} = \sqrt{\tau_{\text{laser}}^2 + \tau_{\text{ele}}^2 + \tau_{\text{mismatch}}^2}, \quad (15)$$

其中抽运激光脉宽 τ_{laser} 由激光器决定, 一般飞秒激光器可控制激光脉宽在30—100 fs之间. 速度失配项 τ_{mismatch} 是由于激光脉冲与电子脉冲之间速度不同步以及两者之间几何关系导致. 由于激光与电子速度不同, 它们到达样品前后表面的时间不一样会引起两脉冲之间的时间差, 通过减小样品的厚度可以使该时间差降至几个飞秒. 样品表面激光与电子的几何关系如图3所示, 由几何关系导致的速度失配计算公式为^[61]

$$\Delta t = \frac{\omega_e \sin \theta}{c}, \quad (16)$$

上式中 ω_e 为电子斑尺寸, θ 为激光脉冲和电子脉冲之间的夹角, c 为光速. 由此可见, 通过减小电子斑直径以及激光脉冲与电子脉冲之间的夹角可以降低几何分布造成的速度失配 Δt , 一般 Δt 可被控制在300 fs以下.

由于电子是通过激光照射金属表面发生光电效应产生, 而后又经过加速区以及自由漂移区到达被探测样品位置, 因此会有诸多因素影响电子的脉宽 τ_{ele} . 最主要的因素为以下两点: 1) 电子初始能量弥散 $\Delta\epsilon$, 2) 空间电荷效应. 由于照射在阴极表面的激光具有一定宽度的能谱以及电子逃逸出金属

表面时的散射过程导致电子有初始的能量弥散 $\Delta\varepsilon$. 通过选取适当波长的激发光脉冲和具有与之相匹配功函数的阴极材料可以降低 $\Delta\varepsilon$. 空间电荷效应, 即为电子之间的库仑排斥力作用, 该作用在电子飞行过程中对电子脉宽的展宽有极大影响.

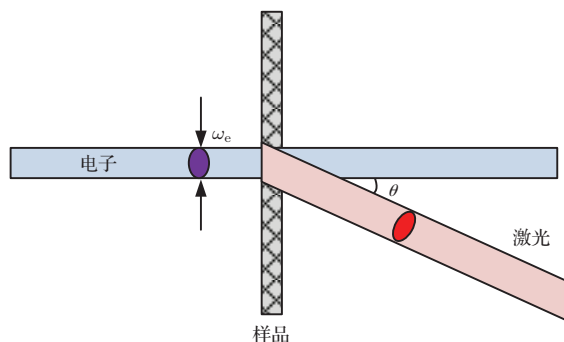


图3 (网刊彩色) 样品表面激光与电子几何关系

3.3 电子传播理论模拟

由于电子在传播过程中受到初始能量弥散以及空间电荷效应的作用导致脉宽会有极大的展宽, 因此, 下面对电子在经过加速场加速, 磁透镜横向

聚焦以及自由漂移区传播后电子横向以及纵向上的特性进行理论模拟. 空间电荷力由成对电子库仑相互作用计算得到; 电子的初始脉宽为 20 fs, 在时域上呈高斯分布; 根据光阴极为金膜计算得各向同性光电子能带宽度为 0.1 eV [62]; 由光电效应激光能量克服溢出功后获得的电子动能也是 0.1 eV 左右; 电子初始横向直径设为 200 μm , 这个数值比较适合计算椭球形电子 [63,64]; 加速场为 31 kV, 阴阳极间距离为 3.5 mm, 磁透镜距离阴极 15 mm, 这里采用薄透镜模型 [65]. 由于阴极表面的像电荷力对电子的作用远小于加速场对电子的作用, 因此该作用力忽略不计. 如图 4 所示为模拟结果 [66].

图 4(a) 描述了含有 20000 个电子的脉冲传播 1 ns 之后也就是距离阴极 10 cm 处时 $Y = 0$ 时 X 方向上的分布情况, 此时电子的纵向脉宽已经达到 4 ps, 同时可观察到电子密度相对统一. 图 4(b) 描述了电子能量随时间的分布, 可看到能量与时间是线性相关的, 其啁啾度为 9.6 fs/eV. 在计算中发现, 该线性分布不会由于电子个数的改变而发生明显的变化, 原因是电子脉宽以及能量的展宽与电子密度的增长是相似的.

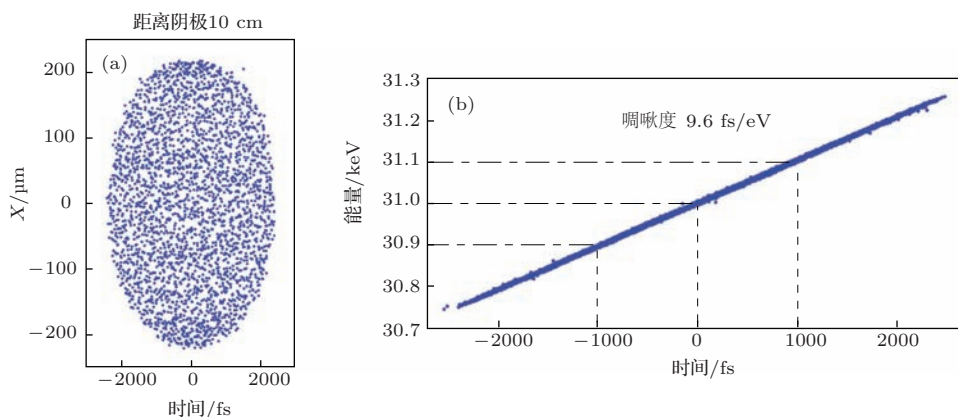


图4 (网刊彩色) 电子传播动力学模拟结果 (a) $Y = 0$ 时, X 方向电子空间分布; (b) 电子纵向能量分布 [66]

根据该模拟结果, 可以看出电子脉宽会随着传播时间的变长而变宽, 因此缩短电子传播时间可以得到短脉宽电子. 同时由于电子能量在时间上的线性分布, 也对我们有一定的启示, 人为地在电子传播中给予与能量展宽相反的负啁啾就有可能使展宽的电子脉宽重新被压缩回来.

3.4 电子枪设计

为了得到时间空间分辨率较高的电子束, 基于电子空间传播特性, 全世界各研究组不断致力于改

进对电子枪的设计.

3.4.1 紧凑型电子枪

提高电子束能量成为目前电子枪设计的趋势. 直流加速电子枪作用区域的场强可达 10 MV/m 甚至更高 [67,68], 这样做的目的是为了提高电子速度, 从而缩短电子到达样品的时间, 降低电子脉宽因空间电荷效应导致的展宽. 但是在实际情况中, 不可能无条件加大高压电场, 因此在实验中电子枪的设计通常采用加大高压的同时缩短电子飞行距离的

方法来抑制空间电荷效应对脉宽的影响. 图5为加拿大多伦多大学Miller研究组设计的电子枪结构以及理论模拟电子特性^[69], 该结构电子枪可以应用于飞秒分辨结构动力学的研究.

图5(a)为紧凑型电子枪结构, 脉宽50fs的激光脉冲(蓝色)背照至15 nm厚的光电阴极上(阴极材料为Au), 产生飞秒电子脉冲. 电子脉冲由阴极出射后通过距离 $d_a = 6$ mm, 加速电压为直流-60 kV的加速场到达阳极, 阳极位置设有一个150 μm 小孔用以限制电子斑的大小, 电子通过阳极小孔随后由磁透镜聚焦到样品, 样品位置到阳极的距离 $d_s = 2.4$ cm. 通过采集飞秒激光脉冲(红色)与电子脉冲不同时间延迟下的衍射图样可以分析得到样品的超快结构动力学过程. 图5(b)是用GPT模拟的不同个数的电子到达样品位置时的脉宽, 这三条曲线分别表示了三个不同初始电子能量弥散. 这

里假定初始电子空间以及能量满足高斯分布, 而电子角分布假设为统一向前的. 在这样的条件下, 可以明显的看到电子在样品位置处的脉宽与电子个数以及初始电子能量弥散相关, 脉宽与电子个数正相关, 与初始电子能量弥散负相关. 因此电子个数一般控制在10000个以下, 通过非共线光学参量放到大器(NOPA)可以调谐激光波长, 最终使在阴极上光电发射的电子初始能量弥散低至0.2 eV^[62]. 这种紧凑型的设计可以使包含 $\sim 10^4$ 个电子的脉冲宽度短至250 fs, 电子切向面密度为 5×10^7 电子/ cm^2 . 这样结构的电子枪, 探测电子以及激发样品的抽运光均出自同一个激光源, 因此除了直流高压电源这部分外不会再引入其他的抖动, 而对于常规的高压电源, 其抖动一般低于100 fs, 这个标准可以满足实验上的要求.

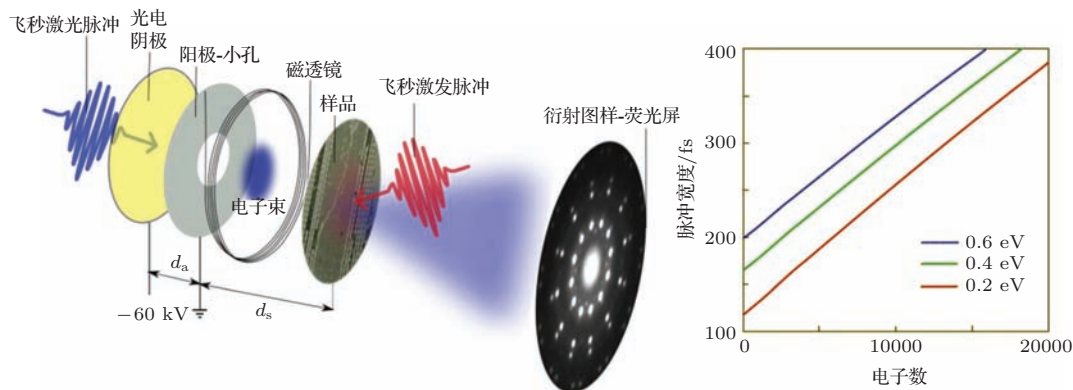


图5 (网刊彩色) 加拿大多伦多大学 Miller 研究组设计的电子枪结构 (a) 电子枪结构图; (b) 电子脉宽模拟值^[15,69]

由于电子的空间电荷效应使其在传播过程中在纵向以及横向都有显著展宽, 电子个数是其展宽的主要因素之一, 因此适当降低单脉冲电子个数确实可以抑制电子脉宽的展宽, 然而电子个数少对于电子衍射成像信噪比又有一定的影响. 如何在电子个数以及脉宽之间得到一个平衡对于UED实验是非常关键的一点, 而单纯的紧凑型电子枪已经不能达到这个要求, 因此我们需要寻求新的实验方法来解决这一问题.

3.4.2 射频脉冲压缩电子枪

基于电子在纵向空间上能量的线性分布, 荷兰埃因霍芬理工大学Luiten工作组设计了一个射频脉冲压缩系统^[49,59]. 其设计的主要目的是给电子脉冲加一个线性啁啾, 使因空间电荷效应而展宽的

电子脉宽重新被压缩回去. 最简单的一种射频压缩腔的设计方法是将腔体做成规则的圆柱体, 使其工作模式为 TM_{010} , 在腔体中心激励沿着轴向的时变电场

$$E_z(z, t) = E_0(z) \cos(2\pi ft + \varphi), \quad (17)$$

其中 $f \approx 3$ GHz为谐振腔的中心频率, φ 是当电子束经过射频场时, 中心部分电子的能量不发生变化所对应的相位. 图6(a)为Luiten工作组设计的射频脉冲压缩电子枪系统结构图. 该系统包括一个直流加速电子枪, 两个磁透镜 S_1 和 S_2 , 以及一个射频压缩腔. 前端的反磁线圈用于消除在阴极表面的磁场. 阴阳极间高压为-100 kV, 电场强度为10 MV/m.

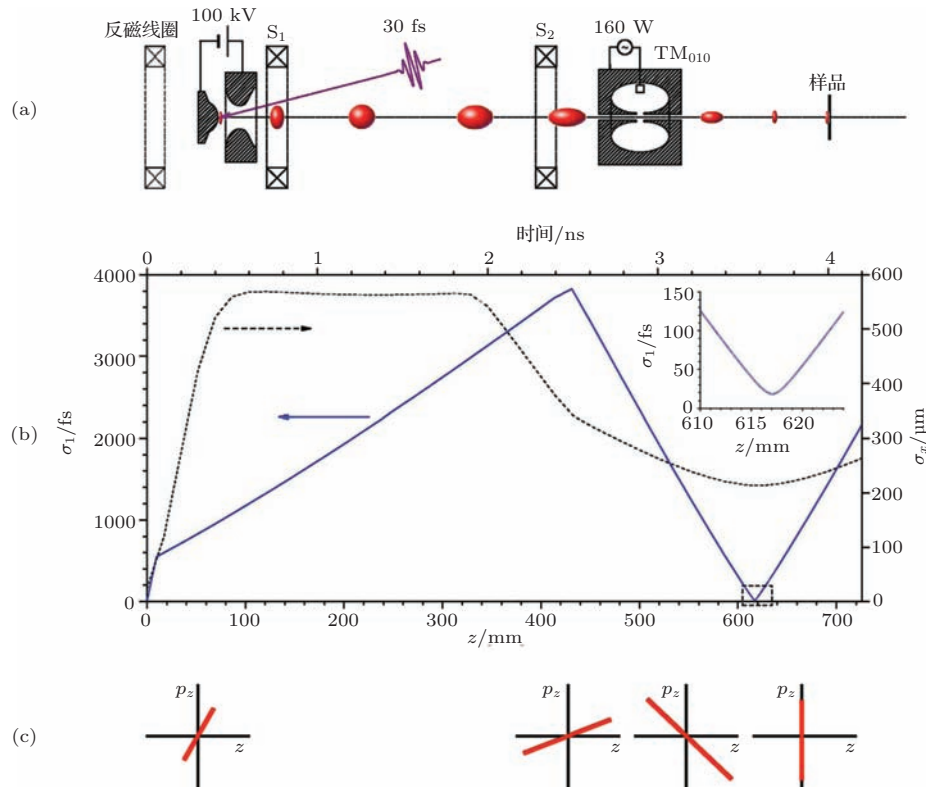


图6 (网刊色彩) 射频脉冲压缩电子枪系统结构 (a) 系统结构图; (b) 理论模拟值; (c) 几个重要位置的相空间分布^[59]

由于电子从阳极出射后在自由漂移区的空间电荷效应是线性的, 所以电子在相空间分布上也呈线性(图6(c)所示), 导致前面的电子速度变快后面的电子速度变慢. 电子经过射频腔时, 由于轴向时变电场的作用, 使得前面的电子减速, 后面的电子加速, 在出射频腔时, 电子的速度分布发生反转, 此时前面的电子速度慢于后面的电子, 在到达样品位置时, 电子速度刚好平衡, 而此时电子脉宽也到达理想的最小值. 图中电子束用红色小球表示, 其形状的变化表示了电子在飞行过程中横向直径以及纵向脉宽的变化. 图6(b)为理论计算得到的电子脉宽(蓝色实线)以及电子横向半径(黑色虚线)与电子飞行距离以及时间的关系曲线, 插图是对压缩最佳位置处的一个放大, 可以看到电子脉宽理论上可以被压缩至小于50 fs. 图6(c)为电子束在几个重要位置的相空间分布. 该小组利用射频压缩电子枪得到了横向面密度为 25×10^8 个/cm², 纵向脉宽为70 fs的电子束^[49]. 之后, Miller工作组也采用了射频技术来压缩电子脉冲^[70]. 这个结果相对于紧凑型电子枪的优势是即使在5倍电子个数的情况下得到的电子脉宽仍然更窄. 在该系统中, 为了降低射频信号与电子脉冲之间的抖动, 射频信号必须与激光器系统相位锁定. 相位抖动也

会造成压缩电子脉冲与激发结构相变激光脉冲之间的时间抖动, 因此降低射频与电子脉冲之间的抖动对于用射频压缩电子束作为探针的超快电子衍射系统是非常关键的. 如今, 锁相环技术可以抑制相位噪声, 使射频压缩电子枪时间分辨率达到100 fs, 通过时间标记法修正射频压缩技术中的时间抖动有望更进一步提高系统时间分辨率, 使其到达30 fs^[71].

3.4.3 反射式色散补偿脉冲压缩电子枪

南非斯坦陵布大学Schwoerer等提出了反射式色散补偿电子脉冲压缩技术^[50,51], 理论上可在样品位置获得单脉冲电子个数 $> 10^5$ 且脉宽 < 200 fs的电子脉冲. 图7为反射式色散补偿脉冲压缩电子枪的结构图.

该系统包含一个直流加速电子枪, 磁透镜 S_1 , S_2 , 弯转磁铁 B_1 , B_2 以及一个反射器. 这个系统的压缩原理与采用棱镜对对激光脉冲压缩的原理相似. 由于空间电荷效应电子在传播过程中前面的电子速度快而后面的电子速度慢, 通过弯转磁铁 B_1 , B_2 可以改变电子传播角度, 当进入反射器时, 速度快的电子在外侧而速度慢的电子在内侧, 使得快电子经过的路程比慢电子长, 当出反

射器时, 慢电子在前快电子在后, 当到达样品位置时, 电子的脉宽最短, 实现对电子脉冲的压缩. 用这种方法理论上可以使能量为100 keV、相干长度为1.5 nm的电子束在单脉冲个数200000的情

况下纵向脉宽压缩至130 fs, 横向电子半径聚焦至140 μm . 这种压缩系统需要引入较多的电子元件, 对整体结构的改造比较大, 实现起来难度较高.

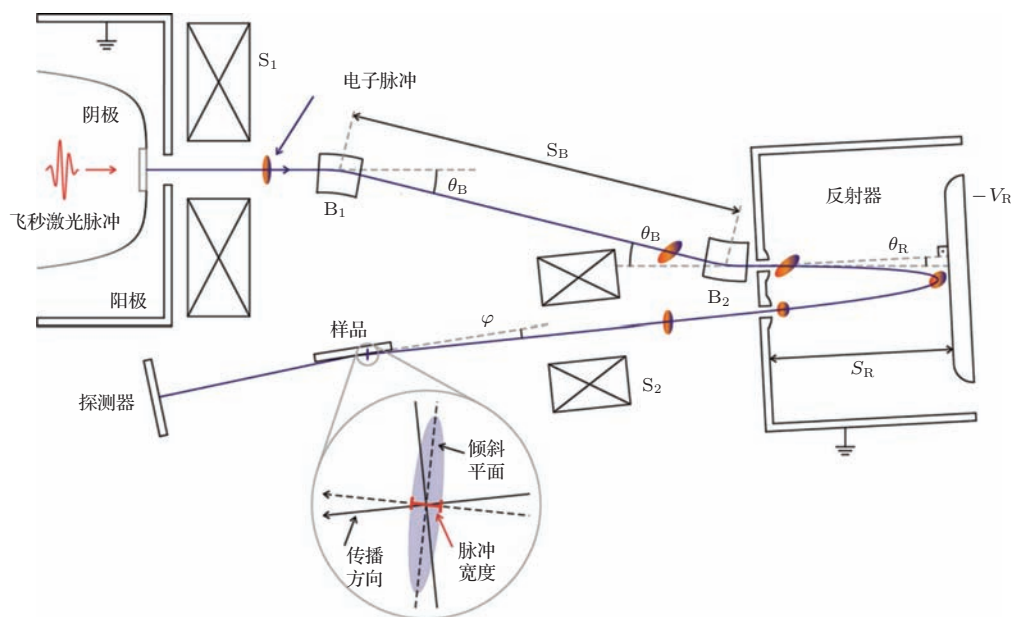


图7 (网刊彩色) 反射式色散补偿脉冲压缩电子枪结构 [50,51]

3.4.4 能量过滤器

2008年, Baum等提出可以在电子传播方向上放置一个能量过滤器得到短脉宽的电子 [66], 如图8所示.

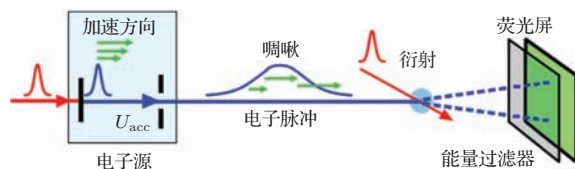


图8 (网刊彩色) Baum等提出增加能量过滤器原理图 [66]

空间电荷效应导致的电子纵向脉宽与能量的展宽是正相关的. 对于常规的直流加速电子枪, 加速电压-30 kV, 单脉冲个数20000的电子脉冲飞行1 nm后纵向上的能量与时间相关性(啁啾度)为9.6 fs/eV, 在该方向上放置一个能量过滤器过滤掉能量展宽的电子就可以得到能量弥散极小而且脉宽极短的电子束用以成像. 在这种情况下, 电子的脉宽取决于能量过滤器的最小分辨以及啁啾度. 当能量过滤器最小分辨为1 eV时, 能得到电子的脉宽为37 fs. 2012年, 成功在实验上加入了维恩滤质器过滤电子能量 [72].

3.4.5 MeV 电子枪

美国布鲁克海文国家实验室的王西杰工作组提出使用BNL型微波电子枪加速电子 [55]. 如图9为MeV超快电子衍射原理示意图.

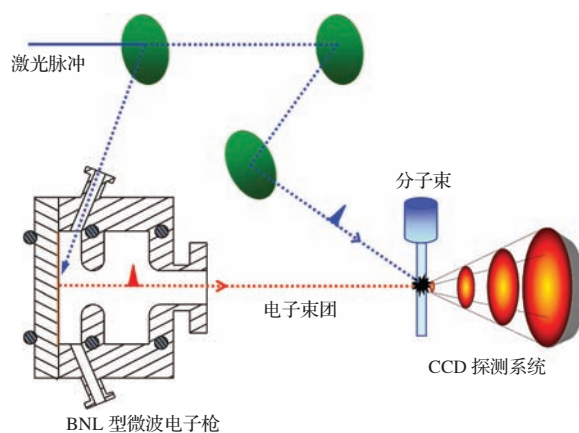


图9 (网刊彩色) MeV超快电子衍射原理示意图 [55]

利用该电子枪可获得MeV能量的电子束, 该条件下, 电子速度接近光速, 可以有效地避免空间电荷效应导致的脉宽展宽. 利用微波电子枪代替传统的直流加速电子枪可以在有效提高电子亮度

的同时保持亚皮秒电子脉宽. 现有多个工作组展开了 MeV 电子衍射的研究 [52–55]. 虽然, MeV 电子衍射可以有效地抑制空间电荷效应, 但是也有一些弊端. 首先, 高能电子的德布罗意脉宽过短, 使得电子与样品作用时散射截面较小, 不能清楚分辨各级衍射峰. 其次, 高能电子对样品会造成不可逆的损害.

3.5 脉宽测量方法

电子脉宽作为 UED 实验中时间分辨率最重要的一个参数, 其测量是超快电子衍射领域中的又一难题. 国内外各研究组也致力于对电子脉冲宽度测量的研究, 相继发展出了很多测量方法, 包括条纹相机法 [73,74]、自相关法 [75]、有质动力法 [70,76]、射频偏转法等 [49,77]. 接下来分别介绍这几种方法.

3.5.1 条纹相机法

条纹相机法是最传统的测量电子脉宽的方法, 其中心思想就是将电子在纵向的时间特性转化为空间上的距离进行测量. 如图 10 是条纹相机法的原理图.

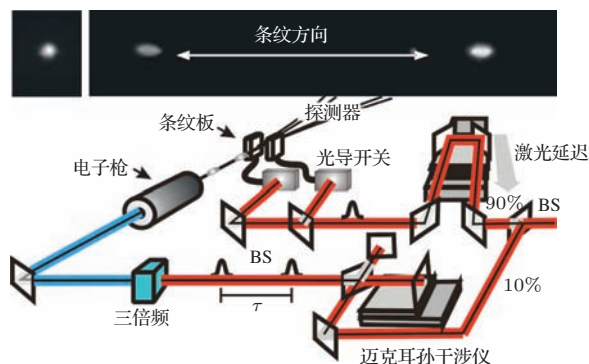


图 10 (网刊彩色) 条纹相机法测脉宽原理 [74]

中心波长为 800 nm 的激光被分成两束, 其中一束激光 (10%) 经过迈克耳逊干涉仪后形成两束在空间上重合但是有一定时间延迟 T 的光束, 这两束光经过三倍频成为 266 nm 激光用以光电效应产生电子束, 产生的两束电子之间也有同样的时间延迟 T . 另外一束 800 nm 激光 (90%) 用以触发光导开关, 光导开关在不被激光照射的情况下具有高阻特性, 阻抗可达 $10^9 \Omega$, 而当其受到激光脉冲照射后, 电阻可迅速下降至几欧姆. 在光导开关所在的光路上有一个延迟线用以调节电子束与光导开关

的同步, 当电子飞行至偏转板位置时, 由于激光的照射光导开关被导通, 在偏转板之间产生一个快速上升斜坡电压, 将两团有相对延迟的电子束分开的同时也将电子束纵向的时间特性转化为空间特性呈现在荧光屏上.

认为电子脉冲强度呈高斯分布, 那么脉宽 τ_e 的计算公式为

$$W_{\text{str}}^2 = W_0^2 + (\kappa\tau_e)^2, \quad (18)$$

其中 W_{str} 为经过扫描板后屏上电子脉冲条纹的半高宽, W_0 为光导开关未导通时屏上所成电子斑半高宽. κ 为扫描速度, 可利用具有已知延迟时间 T 的两电子脉冲经过扫描电压后在荧光屏上的距离 Δy 对其进行测量, $\kappa = \Delta y/T$.

该测量方法的时间分辨率表达式为:

$$\tau_{\text{str}} = \frac{w_e}{\kappa}, \quad (19)$$

其中 w_e 为电子脉冲进入条纹相机前的束斑大小. 由上式可知, 时间分辨率与电子束斑大小成正比, 与扫描速度成反比. 在扫描前在电子位置加一小孔可以有效提高条纹相机的分辨率, 此外, 采用双光导开关电路 [74] 也可有效提高扫描速度进而提高条纹相机分辨率.

3.5.2 自相关法

2006 年 Zewail 课题组采用电子自相关法来测量电子脉宽 [75]. 其原理如图 11 (a) 所示, 利用电子脉冲之间的相互排斥现象来测量电子脉宽.

图 11 (b) 为实验装置示意图, 在产生光电效应激发电子的光路中加入一个迈克耳逊干涉仪, 从而可以产生两路在空间上重合, 但是时间上有一定延迟的电子束, 通过磁透镜将这两路电子聚焦到样品位置, 通过走延迟线使后面一束电子接近前面一束电子, 完全重合以后再超越它, 因为电子的空间电荷效应在两束电子分开时比较弱, 而重合时会比较强烈, 因此当改变两电子间的延迟时, 可观察到在屏幕上电子斑强度的变化, 只要做出电子斑强度与两电子之间相对延迟的关系曲线 (图 11 (c)) 就能得到电子束的脉宽. 在这里要注意的是, 该方法测得的结果是电子聚焦位置的脉宽, 因此必须将电子聚焦到样品位置, 同时也要保证两束电子脉冲包含相同个数的电子.

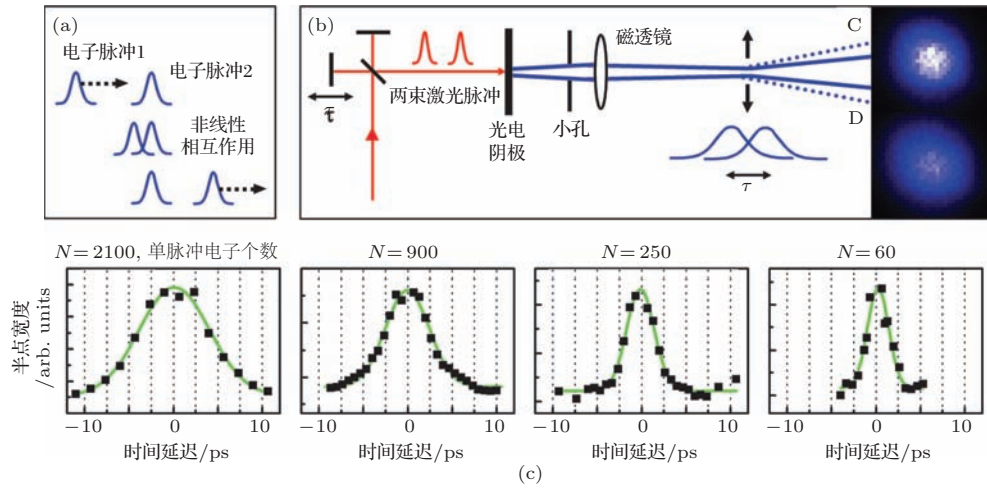


图 11 (网刊彩色) 自相关法测量电子脉宽 (a) 测量原理图; (b) 实验装置示意图; (c) 电子斑强度与时间延迟关系与线图 [75]

电子自相关法测量脉宽简单易行, 不需要在额外引入其他的装置, 但是也有不足之处, 该方法不能测量射频压缩的电子脉宽, 原因是该测量方法需要让两束电子在时间上有延迟, 而射频压缩不能使它们处于同一个相位, 不能同时对两束电子进行压缩.

3.5.3 有质动力法

Miller 工作组提出了一种利用激光有质动力直接与电子脉冲相互作用的方法来测量电子脉宽, 这里我们称之为有质动力法 [70,76]. 该测量方法的原理如图 12 所示.

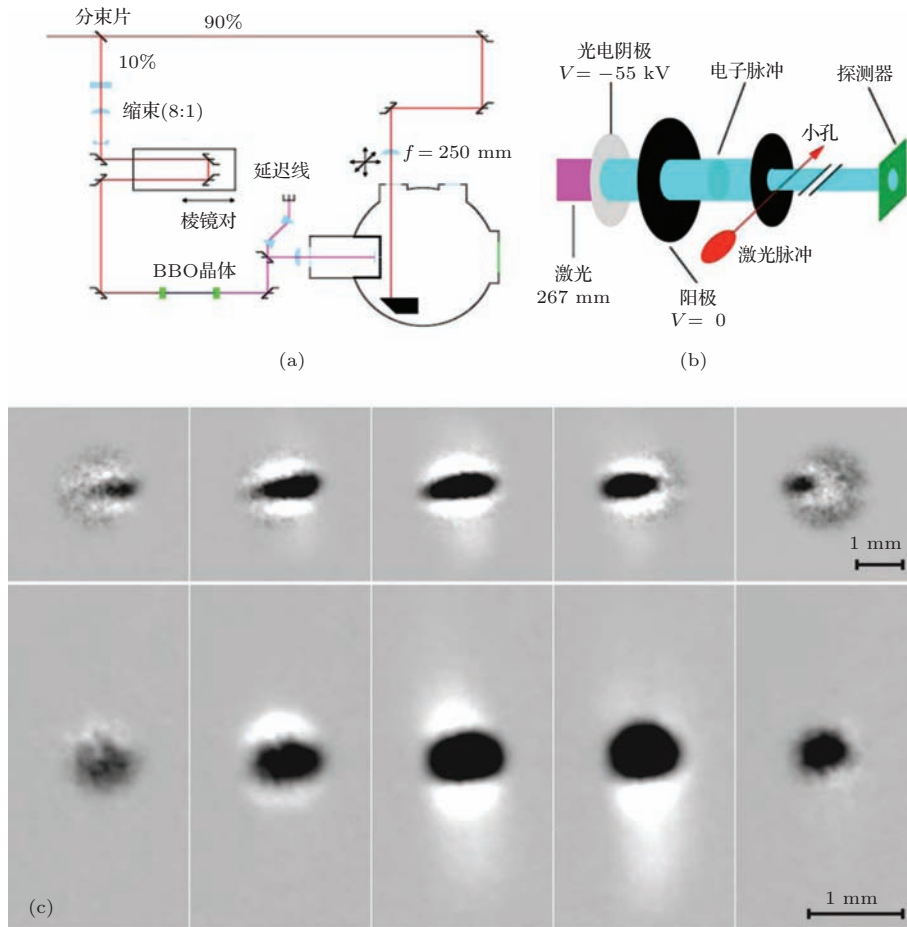


图 12 (网刊彩色) 有质动力法测量电子脉冲的原理 (a) 装置示意图; (b) 测量位置实验原理图; (c) 加小孔与未加小孔测量结果对比 [76]

图 12(a) 中, 800 nm 激光经过分束片被分为两束, 其中 90% 一束用于直接与电子束作用, 另外 10% 一束用以产生电子, 这一路光路中还加入了一个衰减片用以调节光强、一个 8:1 缩束装置以及一条时间延迟线, 该路 800 nm 激光经过三倍频成为 267 nm 激光与阴极发生光电效应产生电子. 在 800 nm 激光与电子作用前加一个焦距为 $f = 250$ mm 透镜对其聚焦, 焦斑大小为 $11.9 \mu\text{m}$, 当激光与电子直接作用时, 电子会发生排斥的现象, 通过调节电子一路外部光路延迟, 可以看到排斥现象的强弱变化, 图 12(c) 中分别表示了两组调节时间延迟 (这里电机步长为 300 fs) 时的排斥过程, 这些图像均减去了未作用时电子斑的强度, 仅留下有质动力势作用下电子排斥的强度, 下面一行较上面一行的不同之处是在电子与激光作用前加了一 $30 \mu\text{m}$ 的小孔 (图 12(b) 所示), 这样可以减小电子与激光之间的速度失配同时可以使电子的边缘更清晰, 更有利于观察微弱现象. 对电子排斥信号强度以及延迟时间的关系曲线进行高斯拟合, 得到的半高宽就是电子的脉宽. 该方法可以测量射频压缩的电子脉宽, 但其对激光功率密度有很高的要求, 通常要达到 $10^{15} - 10^{17} \text{ W/cm}^2$.

3.5.4 射频偏转法

射频偏转法测量电子脉宽与射频压缩电子脉宽一样需要在原有的系统上加入一个射频腔^[49,77], 不同的是偏转腔的工作模式为 TM_{110} . 该模式下, 时变磁场在腔体中心沿纵向, 而电场远离腔体中心. 这种情况下, 电子经过偏转腔时受到纵向磁场的作用, 在空间上会有横向的偏转, 利用这一原理使得电子的纵向时间特性转化为横向空间特性. 如图 13 所示为射频偏转原理图.

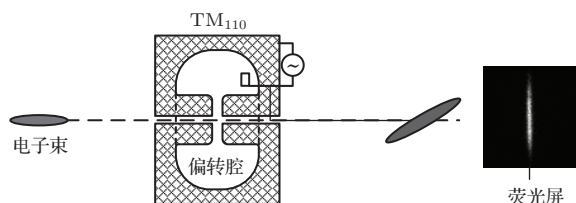


图 13 射频偏转法测量电子脉宽的原理

电子在经过偏转腔时前端电子和后端电子发生相反方向上的偏转. 在与偏转腔距离为 L 的荧光屏上, 电子脉冲的横向偏移长度 X_{str} 与其纵向脉宽

τ_e 存在如下关系^[78]:

$$\tau_e = \frac{\gamma m v}{2\pi f_0 e d L_{\text{str}} B_0} X_{\text{str}}, \quad (20)$$

其中 $\gamma = [1 - (v^2/c^2)]^{-1/2}$ 为洛伦兹系数, v 为电子速度, f_0 为射频偏转腔谐振频率, d 为偏转腔渡越时间距离, L_{str} 为偏转腔出口到荧光屏的距离, B_0 为腔内磁场强度. 通常, 电子经过射频偏转腔时, 只需保证电子中心部分经过时变磁场时相位为 0, 使其在横向不发生偏转, 而前端与后端电子的偏转方向没有特殊要求. 另外, 实验上必须将射频信号与激光器相位锁定以降低电子与射频信号之间的相位抖动, 提高测量准确性.

4 超快电子衍射技术的应用

超快电子衍射技术作为研究微观世界超快现象的重要手段, 目前被广泛应用于各类科学研究, 目前主要集中在固体物理晶格电子衍射^[8,35,36,79], 以及飞秒化学电子衍射^[31-34,80]. 接下来我们重点介绍这两个主要应用方向.

4.1 超快电子衍射在晶格动力学中的应用

4.1.1 飞秒激光驱动铝熔化

Siwick 等^[8,35] 研究了强激光驱动下固—液相变过程. 晶格过热发生在皮秒时间尺度, 而且这个时间比固—液相变过程中原子运动一个键长的时间短, 因此能观察到过热过程的时间分辨认为是原子级时间分辨. 2003 年, Siwick 等利用强激光激发 20 nm 厚 Al 膜观察了衍射图样的变化. 采用的抽运光波长为 775 nm, 脉宽 120 fs, 单脉冲能量为 70 mJ/cm². 单脉冲电子个数为 6000 个, 脉宽为 600 fs, 每一张图像积分 150 脉冲. 对于多晶、非晶以及液态样品, 其约化强度函数 $\varphi(s)$ 可表示为^[35]

$$\begin{aligned} \varphi(s) &= \frac{[I(s) - N\langle f^2 \rangle] s}{N\langle f^2 \rangle} \\ &= \int_0^\infty [\rho^R(r) - \rho_0] 2r \sin(2\pi sr) dr, \end{aligned} \quad (21)$$

$I(s)$ 是扣除背景后的衍射强度函数, 其中,

$$N = \sum_i N_i, \quad \langle f \rangle = \frac{\sum_i N_i f_i}{N}, \quad \langle f^2 \rangle = \frac{\sum_i N_i f_i^2}{N},$$

$\rho^R(r)$ 和 ρ_0 分别为局部和平均原子密度. 将 $\varphi(s)$ 傅里叶变换可得约化密度函数

$$G(r) = 4\pi r [\rho^R(r) - \rho_0]$$

$$= 8\pi \int_0^\infty \varphi(s) \sin(2\pi sr) ds. \quad (22)$$

$G(r)$ 描述了以某原子为中心, 在与其距离为 r 的球面上的原子分布。

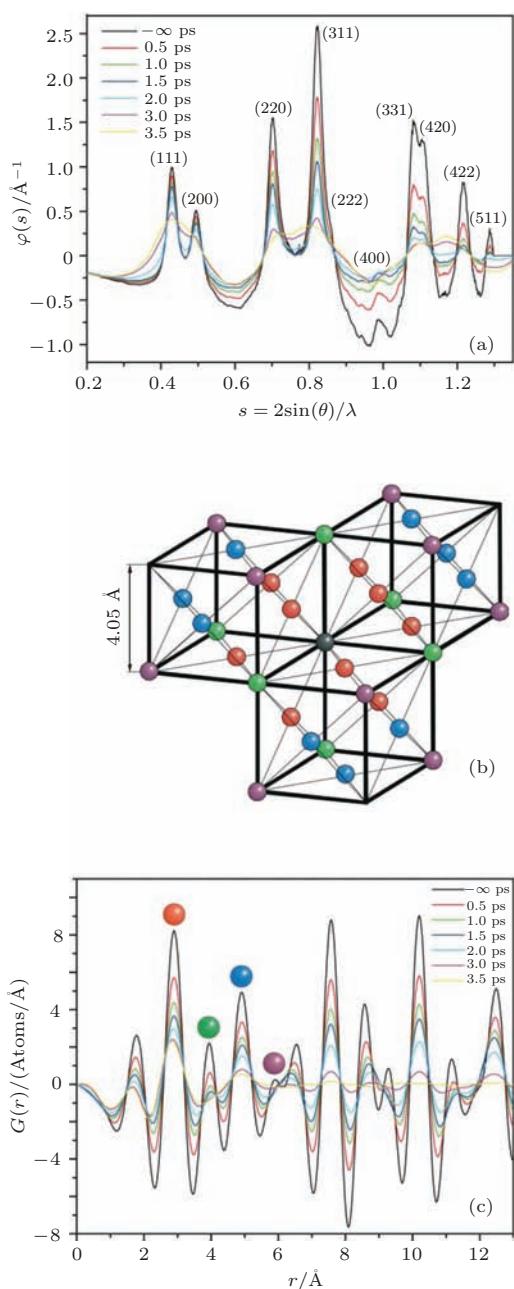


图 14 (网刊彩色) 飞秒激光驱动铝熔化结果 (a) 不同时间延迟下约化强度函数变化曲线; (b) 铝晶格原子分布; (c) 不同时间延迟下约化密度函数变化曲线 [35]

图 14 是 Siwick 等通过超快电子衍射观测激光激发 Al 样品热熔过程分析得到的结果. 由图 14(a) 数据可以看出, 当延迟时间 $0.5 \text{ ps} \leq \tau \leq 1.5 \text{ ps}$ 时, 散射矢量 s 较大的位置, 约化强度函数 $\varphi(s)$ 有明显的降低, 也代表了衍射强度 $I(s)$ 的降低. 遵循德拜-瓦勒模型, 这是晶格温度 T_1 上升的特征. T_1 与

散射矢量 s 之间的关系为

$$\frac{I(s, T_1)}{I_0} = \exp \left[-\frac{s^2}{3} (\langle u_{T_1}^2 \rangle - \langle u_0^2 \rangle) \right], \quad (23)$$

$\langle u_{T_1}^2 \rangle$ 和 $\langle u_0^2 \rangle$ 分别为晶格温度和室温下原子的均方位移。

从图 14(c) 中可以明显看到 3.5 ps 时晶格长程有序被破坏. 晶体 Al 的长程有序转化为短程有序, 该结构为液状物所固有特征. 这个结果与双温模型 (TTM) 符合, 表明了激光激发热量首先传递给了自由电子而此时晶格温度未上升, 随着加热速度超过 800 K/ps, 可以观察到过热晶态通过热传导的方式逐渐被液态取代, 说明在 Al 晶体内部发生电声耦合过程. 该实验结果表明在强激光驱动下 Al 的熔化本质上是一个热过程, 而非光学手段所认为的非热过程 [81].

4.1.2 Au 熔化中键的硬化

贵金属 Au 在极高电子温度下的键合度有很多相关的讨论 [82–88]. 理论研究表明强电子激发使得声子色散曲线更陡, 晶格结构更稳定 [84]. 目前有多种技术被应用于激光诱导金的熔化的研究中, 包括原子分子动力学模拟 [89–91], 全光学抽运探测 [83–85], 低能 UEC [92] 以及 X 射线衍射 [93] 等, 但是因为在这些技术的应用中, 由于激光能量、分辨率的不够, 或者是因为光学方法不能提供直接的结构信息等原因很难在实验上获得强激光诱导电子驱动 Au 晶格熔化的结构信息. 超快电子衍射就可以满足实验上的要求从而观察到强激光诱导电子驱动 Au 晶格熔化的结构相变过程 [15, 79], 如图 15(a) 所示为 20 nm 厚 (111) 晶向 Au 薄膜在强激光 (脉宽 200 fs, 波长 387 nm, 单脉冲能量密度 47 mJ/cm^2) 下随时间衍射强度的变化图像, 可以看出三个明显的特征: 1) 整个背景的衍射强度都有上升, 尤其是在散射矢量 5.7 至 $6.7 \text{ \AA}^{-1}$ 没有布拉格衍射峰的这块区域内; 2) (220) 衍射峰的明显下降; 3) 液相结构特征明显出现, 而且液相结构出现的时间相对于 1), 2) 延迟 $1.4 \pm 0.3 \text{ ps}$. 液相结构出现是热传递的开始, 该延迟时间也表明了晶格到达熔点所需的时间. 在传统双温模型中, 计算得到的晶格温度上升到熔点所需时间为 1 ps 以内, 在到达熔点后, 晶格在 1 ps 时间内迅速过热并熔化 [94], 但是在图 15(a) 中所看到的熔化过程时间接近 7 ps, 显然与传统双温模型所得的结果不一致, 这是由于强激光使晶格硬化所导致的结果. 图 15(b) 是对 (220)

衍射峰的进一步观察, 更明显地体现出了 Au 的熔化过程与传统双温模型之间不相符. 蓝色点为实验值, 黑色虚线为基于德拜温度为常数的理论值, 实验值明显大于理论值. 由此, 必须对传统双温模型

进行修正, 在这种情况下, 德拜温度不再是常量而是会随着电子温度的变化而改变, 修正后得到的理论模拟曲线 (红色实线) 与实验值完全符合, 也验证了 Au 晶格的硬化这一结果.

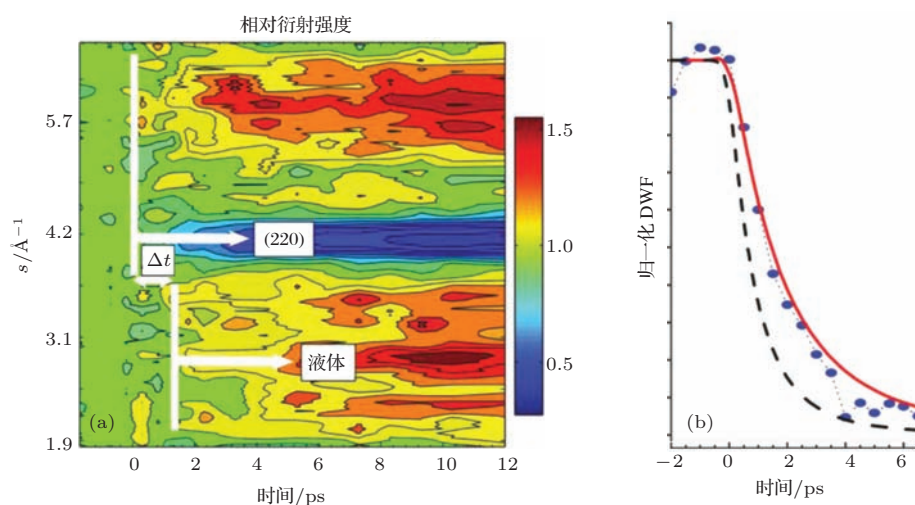


图 15 (网刊彩色) 强激光驱动 Au 电子衍射研究 (a) 衍射强度随时间变化图; (b) (220) 峰位强度拟合图 [15]

4.1.3 半导体材料晶格衍射

由以上结果可以看出, 熔化过程看似非常简单, 但是由于材料以及激光能量密度等原因会使其包含很多不同的机理. 因此, 半导体 Si 的熔化过程与贵金属 Au 材料也是不同的. 理论研究表明, 对于金刚石或者闪锌矿结构的半导体, 比如 Si 和 GaAs [82,95–98], 当其能带上 10% 的价电子被激发时, 晶格就会处于不稳定或者无序状态, 该过程中无需发生热传导, 称为非热熔化过程 [48]. 晶格有序-无序的过程快于受激电子能量弛豫至晶格声子的过程. 激光诱导改变半导体材料电子分布以及原子运动可以使晶格势能快速变化. 很明显这个过程与

Au 中键的硬化是完全不同的.

最早的非热熔化实验采用的是飞秒全光学手段, 观察到的液态光学性质始于几百飞秒时间尺度 [99–102]. 然而光学手段不能直接观测到结构上的变化, 因此很难分析与电子分布也就是介电常数有关的光学性质的变化 [93]. 加拿大 Miller 工作组利用超快电子衍射实验观测到了 (001) 晶向单晶 Si 薄膜的非热熔化过程 [15,36]. 图 16 (a) 为不同时间延迟下径向衍射强度分布, 红色实线为抽运光作用时的衍射强度分布, 黑色虚线为没有抽运光作用时的衍射强度. 很明显随着时间延迟衍射峰强度衰弱

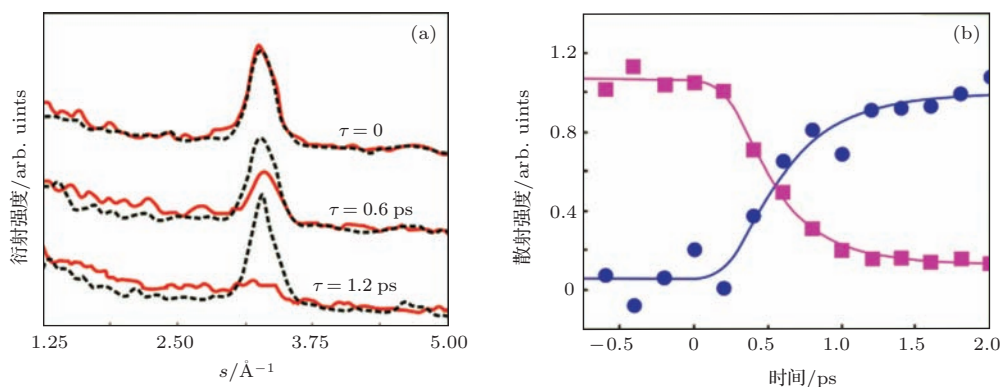


图 16 (网刊彩色) 单晶 Si 非热熔化电子衍射研究 (a) 不同时间延迟下 (001) 晶向衍射强度; (b) (220) 衍射峰强度与散射矢量 $1.38\text{--}2.95\text{Å}^{-1}$ 范围内散射强度随时间的变化曲线 [15]

但是其余散射强度增强. 并且通过图 16(b) 中 (220) 衍射峰随时间强度变化 (红色方块) 以及散射矢量 $1.38\text{--}2.95\text{\AA}^{-1}$ 范围内的散射强度变化 (蓝色点) 可看出衍射峰强度减弱与其余散射强度增强的时间常数是一致的, 均在 400 fs 左右, 该时间常数表明晶格的稳定性是由原子外电子被激发直接导致, 而不需要经过热传导过程. 从该结果可以得出半导体 Si 的熔化是非热过程.

除此之外, Zewail 工作组利用 UEC 系统研究

了 GaAs 薄膜样品在激光诱导的结构动力学过程 [24,103,104]. 通过分析得到, 该过程有以下几个阶段组成: 1) 晶体中电子快速吸收激光热量导致势能面的变化, 此时原子核没有发生变化, 该阶段发生在飞秒时间尺度. 2) 电子-声子耦合, 电子通过散射将能量传给晶格, 使晶格剧烈振动, 该阶段发生在 7 ps. 3) 晶格将能量释放重新回复平衡态, 该阶段发生在 50 ps. 如图 17 所示, 为 GaAs 薄膜样品在激光诱导下随时间延迟的衍射强度曲线.

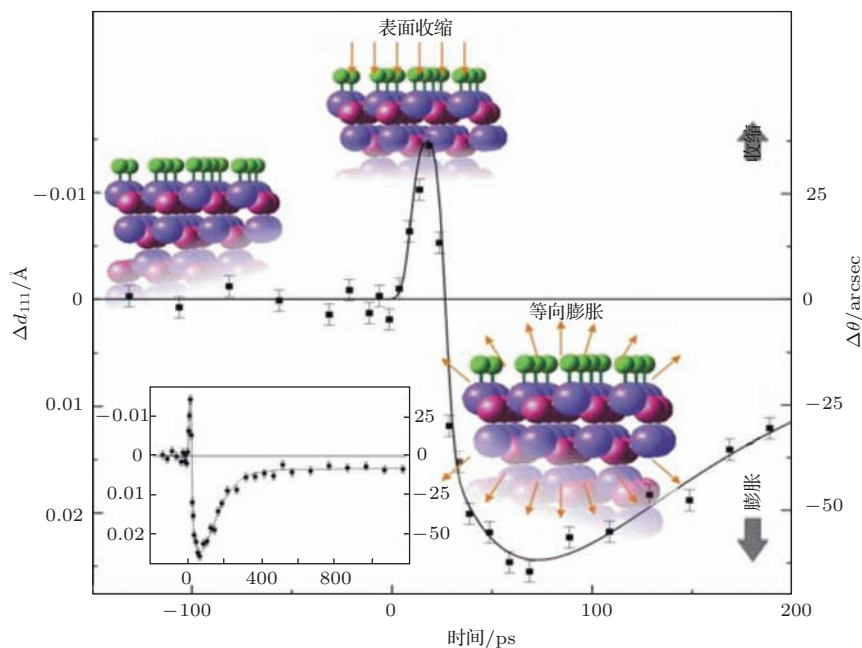


图 17 (网刊彩色) GaAs 薄膜样品在激光诱导下随时间延迟的衍射强度 [24]

通过超快电子衍射技术, 可以实现对晶格动力学过程的实时观测. 在强激光条件下, 分析得到的熔化过程有别于普通的理论研究结果. 除了上面详细描述的几种材料, 利用超快电子技术, 还可以观察到 Bi 晶体薄膜样品中晶格价态的偏移 [105]、TaSe₂ 晶体中自由电子气的抑制 [106] 等现象.

4.2 超快电子衍射在飞秒化学中的应用

超快电子衍射系统除了在固体物理的应用之外, 还被广泛应用于飞秒化学领域中, 主要包括 Zewail 工作组的气相电子衍射与 Miller 工作组对有机化学方面的研究.

4.2.1 超快电子衍射在气相飞秒化学中的应用

加州理工大学的 Zewail 工作组利用气相电子衍射开创了在飞秒化学领域的应用. Zewail 通过对二碘甲烷的超快电子衍射实现了对化学反应过程

的时间标定 [31]. 随后, 测定了 Fe(CO)₅ 超快光解离中的解离产物 [32]. 该工作组利用 UED 实验系统观察了卤代烷烃非协同消去反应, 研究了二碘四氟代乙烷的 C-I 断键过程, 发现了从反应物 (二碘四氟代乙烷 C₂F₄I₂) 到生成物 (四氟乙烯 C₂F₄) 过程中碘原子的反应通道、生成的中间产物 (C₂F₄I) 构型以及其中各通道发生的时间尺度信息 [34], 其结果如图 18(a) 所示.

如图 18(b) 分别显示了 C₂F₄I 桥式构型和经典构型的所对应衍射径向分布的理论以及实验曲线. 由图可见, 经典构型实验测得与理论十分符合, 由此可以确定反应过程中生成的中间产物为经典构型.

利用 UED 系统, Zewail 工作组测定了吡啶 (Pyridine) 的断键成键, 通过气相电子衍射观测到了飞秒激光与气体分子作用的整个过程, 如图 19 所示 [80].

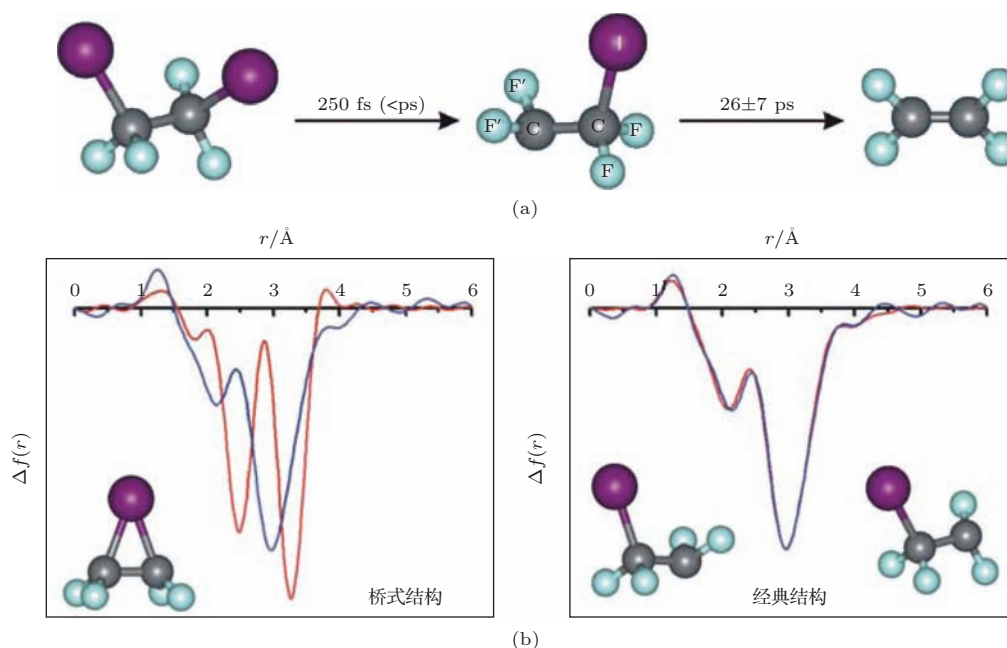


图 18 (网刊彩色) 二碘四氟乙烷消去反应通道及中间产物构型分析 (a) 反应中间产物与通道时间尺度; (b) $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ 桥式构型和经典构型的所对应衍射径向分布曲线 [24]

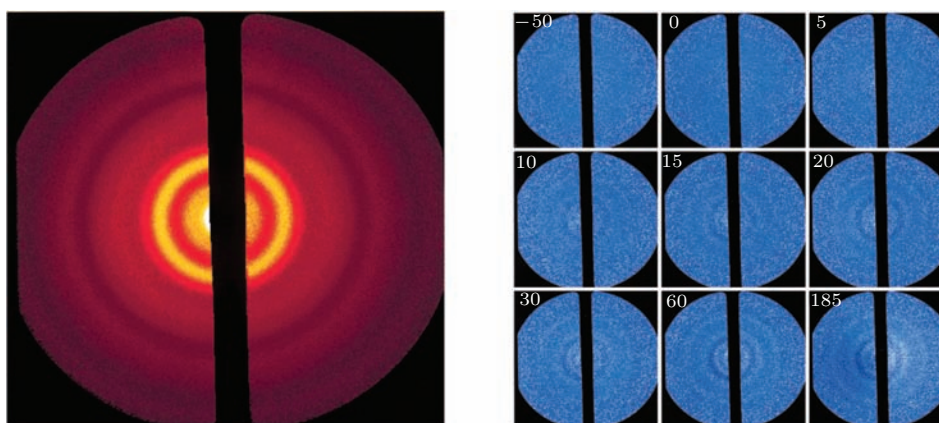


图 19 (网刊彩色) 吡啶分子在不同时间延迟下的电子衍射图样 [80]

4.2.2 超快电子衍射在有机化学中的应用

Miller 工作组除了对固体物理晶格电子衍射有很多研究之外, 也通过超快电子衍射系统做了很多有机物的相关研究, 得到很多出色的成果. 通过对 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ 有机盐样品受激光诱导发生绝缘体—导体相变的电子衍射分析得到在该过程中有一个短暂的过渡态的存在 (时间尺度小于 3 ps) [12]. 图 20 为利用 UED 系统观测到的 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ 有机盐样品在激光诱导下衍射图样与径向强度变化, 图 20 (a) 为样品受激光激发低温阶段时不同时间延迟下的电子衍射图样; 图 20 (b) 为高温阶段与低温阶段衍射图样的区别; 图 20 (c) 为几个衍射点随时间延迟的相对衍射强度的变化. 图中绿色竖线左边为动力学快过程, 右边为动力学慢过程, 而中

间态出现在动力学快过程的红色区域内.

此外, 该研究组利用超快电子衍射系统研究了激光诱导二芳基乙烯分子的闭环反应过程 [107,108]. 图 21 所示为激光诱导二芳基乙烯闭环反应的原理图.

通过 UED 系统观测到了在激光诱导二芳基乙烯的闭环反应中的两个阶段. 第一阶段, 发生在紧随光致激发后的亚皮秒时间尺度内, 观测到与开环激发态中间产物的形成相关的结构变化, 该过程中噻吩环的旋转是最关键的运动, 因为该运动大大地缩短了闭环反应前碳原子之间的距离. 第二阶段, 是在随后的几个皮秒尺度, 碳原子的局部扭转运动最终导致了闭环光产物的生成.

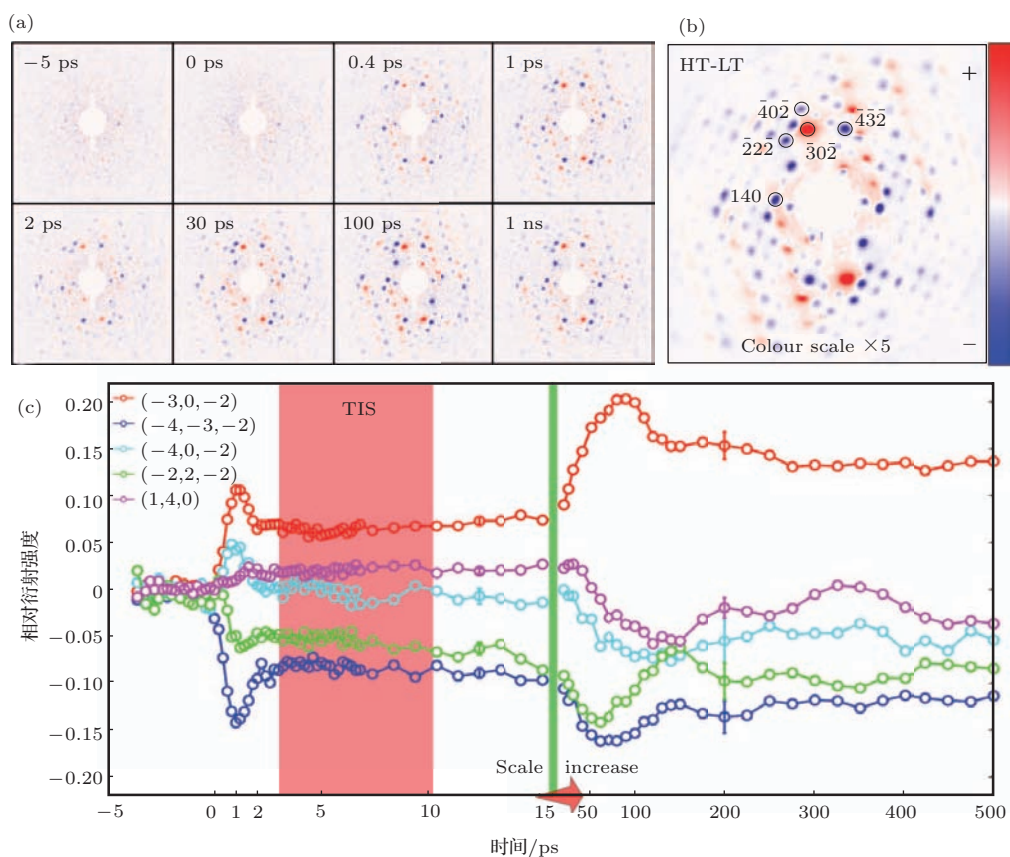


图20 (网刊彩色) (EDO-TTF)₂PF₆ 有机盐样品在激光诱导下衍射图样与径向强度变化 (a) 低温阶段不同时间延迟下电子衍射图样; (b) 高温阶段与低温阶段衍射图样区别; (c) 几个衍射点随时间延迟的相对衍射强度的变化 [12]

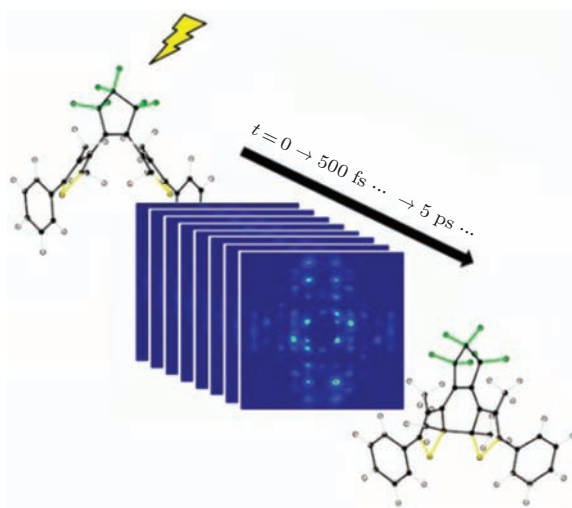


图21 激光诱导二芳基乙烯闭环反应原理图 [107]

5 结论与展望

超快电子衍射技术因其具有超高的空间以及时间分辨能力成为了直接观测物质结构变化中原子运动的强有力手段. 以上综述了超快电子衍射技术的发展历史, 实验方法以及应用方向等, 利用这

一技术人们可以直接观测到微观世界的超快变化. 随着高能电子枪的发展, 人们可以更进一步了解结构动力学以及物质的相变过程.

在晶格动力学方面, 人们已经成功利用UED技术实现了对原子运动的直接观测. 最先实现的这一观测, 被认为是最简单的相变——熔化——一个从有序到无序的相变过程 [8]. 这一工作揭示了很多在强激光作用下成核现象的相关信息, 使人们第一次观测到了原子级的均态成核作用, 直接观测到材料由内而外的熔化过程. 此外, 利用UED观测到了强激光可以改变材料的晶格价态 [105], 结合高激发能量与高时间分辨率无疑会使人们得到更多信息, 包括一些在高压与高温情况下的极端物理现象, 包括激光诱导核聚变等现象.

在化学与生物方面, 与很多研究者观点一样, 超快电子衍射技术对化学和生物领域有非常重大的影响. 尽管至今人们对于化学反应中的过渡态仍然不甚了解, 很多时候都是猜测的结果, 但是随着观测分辨率的提高, 对于化学反应过渡态的观测也有了一定的成果 [12,34]. 通过UED技术不仅可以观测化学反应的超快过程 [107,108], 而且随着UED技

术的不断发展,其时间分辨率已经满足对操控化学反应的要求^[109],未来也可实现对生物大分子的观测,甚至是蛋白质合成等都将有UED技术的参与。

在光学控制原子间作用力这一方面,由于现有的观察物质相干控制的方法^[110–113]都是基于光学的方法,因此无法获得足够的信息来分析脉冲整形对于原子作用的直接影响。然而,利用飞秒电子作为探针,使得直接观测相干控制激光-物质相互作用成为可能。就好像,观察水面上的波动一样,无论我们改变了振幅、周期还是相位都可以直接从水面上的波形观测到。

参考文献

- [1] Chan W, Averbach R S, Cahill D G, Lagoutchev A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 214107
- [2] Borghesi M, Mackinnon A J, Gaillard R, Willi O, Pukhov A, Vehn J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5137
- [3] Attwood D T, Sweeney D W, Auerbach J M, Lee P H Y 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 184
- [4] Zhang N, Zhu X, Yang J, Wang X, Wang M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 167602
- [5] Chen J, Chen W K, Tang J, Rentzepis P M 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 18887
- [6] Srinivasan R, Lobastov V A, Ruan C Y, Zewail A H 2003 *Helv. Chim. Acta* **86** 1761
- [7] Miller R J D 2014 *Science* **343** 1108
- [8] Siwick B J, Dwyer J R, Jordan R E, Miller R J D 2003 *Science* **302** 1382
- [9] Liang W X, Zhu P F, Wang X, Nie S H, Zhang Z C, Cao J M, Sheng Z M Zhang J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5539 (in Chinese) [梁文锡, 朱鹏飞, 王瑄, 聂守华, 张忠超, 曹建明, 盛政明, 张杰 2009 物理学报 **58** 5539]
- [10] Miller R J D, Ernstorfer R, Harb M, Gao M, Hebeisen C T, Ruel H, Lu C, Moriena G, Sciaini G 2010 *Acta. Cryst. A* **66** 137
- [11] Zewail A H, Thomas J M 2009 *4D Electron Microscopy* (London: Imperial College Press)
- [12] Gao M, Lu C, Jean-Ruel H, Liu L C, Marx A, Onda K, Koshihara S, Nakano Y, Shao X, Hiramatsu T, Saito G, Yamochi H Cooney R R, Moriena G Sciaini G, Miller R J D 2013 *Nature* **496** 343
- [13] Ruan C Y, Lobastov V A, Vigliotti F, Chen S, Zewail A H 2004 *Science* **304** 80
- [14] Ihee H, Goodson B M, Srinivasan R, Lobastov V A, Zewail A H 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 4087
- [15] Sciaini G, Miller R J D 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 096101
- [16] Song C, Jiang H, Mancuso A, Amirbekian B, Peng L, Sun R, Shah S S, Zhou Z H, Ishikawa T, Miao J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 158101
- [17] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [18] McClung F J, Hellwarth R W 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 828
- [19] Mocker H W, Collins R J 1965 *Appl. Phys. Lett.* **7** 270
- [20] Strickland D, Mourou G 1985 *Optics Communications* **55** 447
- [21] Mourou G, Williamson S 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 44
- [22] Williamson S, Mourou G, Li J C M 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2364
- [23] Aeschlimann M, Hull E, Cao J, Schmuttenmaer C A, Jahn L G, Gao Y, Elsayed-Ali H E, Mantell D A, Scheinfein M R 1995 *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1000
- [24] Zewail A H 2006 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 65
- [25] Shorokhov D, Zewail A H 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2879
- [26] Williamson J C, Zewail A H 1991 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88** 5021
- [27] Williamson J C, Dantus M, Kim S B, Zewail A H 1992 *Chem. Phys. Lett.* **196** 529
- [28] Williamson J C, Zewail A H 1993 *Chem. Phys. Lett.* **209** 10
- [29] Williamson J C, Zewail A H 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 2766
- [30] Dantus M, Kim S B, Williamson J C, Zewail A H 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 2782
- [31] Williamson J C, Cao J, Ihee H, Frey H, Zewail A H 1997 *Nature* **386** 159
- [32] Ihee H, Cao J, Zewail A H 1997 *Chem. Phys. Lett.* **281** 10
- [33] Cao J, Ihee H, Zewail A H 1998 *Chem. Phys. Lett.* **290** 1
- [34] Cao J, Ihee H, Zewail A H 1999 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96** 338
- [35] Siwick B J, Dwyer J R, Jordan R E, Miller R J D 2004 *Chem. Phys.* **299** 285
- [36] Harb M, Ernstorfer R, Hebeisen C T, Sciaini G, Peng W, Dartigalongue T, Eriksson M A, Lagally M G, Kruglik S G, Miller R J D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 155504
- [37] Tian J S, Zhao B S, Wu J J, Zhao W, Liu Y Q, Zhang J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3368 (in Chinese) [田进寿, 赵宝升, 吴建军, 赵卫, 刘运全, 张杰 2006 物理学报 **55** 3368]
- [38] Liu Y Q, Liang W X, Zhang J, Wu J J, Tian J S, Wang J F, Zhao B S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6500 (in Chinese) [刘运全, 梁文锡, 张杰, 吴建军, 田进寿, 王俊峰, 赵宝升 2006 物理学报 **55** 6500]
- [39] Wu J J, Tian J S, Wang J F, Zou W, Sai X F, Zhao B S, Liu Y Q, Liang W X, Zhang J 2006 *Acta Photonica Sin.* **35** 1827
- [40] Wen W L, Lei X H, Hu X, Xu X Y, Wang J F, Cao X B, Liu H L, Wang C, Dang L H, Tian J S 2011 *Chin. Phys. B* **20** 114102
- [41] Liang W X, Zhu P F, Wang X, Nie S H, Zhang Z C, Clinite R, Cao J M, Sheng Z M, Zhang J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 020701
- [42] Liang W X, Zhu P F, Wang X, Nie S H, Zhang Z C, Cao J M, Sheng Z M, Zhang J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5539 (in Chinese) [梁文锡, 朱鹏飞, 王瑄, 聂守华, 张忠超, 曹建明, 盛政明, 张杰 2009 物理学报 **58** 5539]
- [43] Zhang Z C, Zhu P F, Li R Z, Chen L, Sheng Z M, Zhang J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6412 (in Chinese) [张忠超, 朱鹏飞, 李润泽, 陈龙, 盛政明, 张杰 2010 物理学报 **59** 6412]

- [44] Li R K 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [李任凯 2010 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [45] Dwyer J R, Hebeisen C T, Ernstorfer R, Harb M, Deyirmenjian V B, Jordan R E, Miller R J D 2006 *Phil. Trans. R. Soc. A* **364** 741
- [46] Veisz L, Kurkin G, Chernov K, Tarnetsky V, Apolonski A, Krausz F, Fill E 2007 *New. J. Phys.* **9** 451
- [47] Mancini G F, Mansart B, Pagano S, Geer B, Loos M, Carbone F 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **691** 113
- [48] Shank C V, Yen R, Hirsimann C 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 900
- [49] Oudheusden T, Pasmans P, Geer S B, Loos M J, Wiel M J, Luiten O J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 264801
- [50] Kassier G H, Haupt K, Erasmus N, Rohwer E G, Schworer H 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 113111
- [51] Wang Y, Gedik N 2012 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron* **18** 140
- [52] Yang J, Kan K, Naruse N 2009 *Radiat. Phys. Chem.* **78** 1106
- [53] Hastings J B, Rudakov F M, Dowell D H, Schmerge J F, Cardoza J D, Castro J M, Gierman S M, Loos H, Weber P M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 184109
- [54] Musumeci P, Moody J T, Scooby C M 2008 *Ultramicroscopy* **108** 1450
- [55] Wang X J, Wu Z, Kim T J, Ihee H 2006 *J. Korean Phys. Soc.* **48** 583
- [56] Rousse A, Rischel C, Gauthier J C 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 17
- [57] Michalik A M, Sherman E Y, Sipe J E 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 054905
- [58] Michalik A M, Sipe J E 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 084913
- [59] van Oudheusden T, de Jong E F, van der Geer S B, Op 't Root W P E M, Luiten O J, Siwick B J 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093501
- [60] Hebeisen C T 2009 *Ph. D. Dissertation* (Toronto: University of Toronto)
- [61] Zhang Z C 2009 *M. S. Thesis* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [张忠超 2009 硕士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [62] Janzen A, Krenzer B, Heinz O, Zhou P, Thien D, Hanisch A, F.-J. M. zu Heringdorf, D. von der Linde, M. Horn von Hoegen 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 013906
- [63] Luiten O J, van der Geer S B, de Loos M J, Kiewiet F B, van der Wiel M J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 094802
- [64] Li Y, Lewellen J W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 074801
- [65] Siwick B J, Dwyer J R, Jordan R E, Miller R J D 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1643
- [66] Baum P, Zewail A H 2008 *Chem. Phys. Lett.* **462** 14
- [67] Sinclair C K, Dylla H F, Siggins T L, Manos D, Wu L, Venhaus T J 2001 *Particle. Accelerator Conference*, Chicago, IL, 18 Jun 2001–22 Jun 2011 p610–612
- [68] Pimpec F L, Gough C, Paraliev M, Ganter R, Hauri C, Ivkovic S 2010 *J. Vac. Sci. Technol. A* **28** 1191
- [69] van der Geer S B, J de Loos M 2011 *The General Particle Tracer code* www.pulsar.nl/gpt
- [70] Gao M, Ruel H, Cooney R R, Stampe J, Jong M, Harb M, Sciaini G, Moriena G, Miller R J D 2012 *Opt. Express* **20** 12048
- [71] Gao M, Jiang Y, Kassier G H, Miller R J D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 033503
- [72] Gliserin A, Apolonski A, Krausz F, Baum P 2012 *New J. Phys.* **14** 073055
- [73] Gallant P, Forget P, Dorchies F, Jiang Z, Kieffer J C, Jaanimagi P A, Rebuffie J C, Goulmy C, Pelletier J F, Sutton M 2000 *Rev. Sci. Instrum.* **71** 3627
- [74] Wang X, Nie S, Park H, Li J, Clinite R, Li R, Wang X, Cao J 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 013902
- [75] Baum P, Zewail A H 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 16105
- [76] Siwick B J, Green A A, Hebeisen C T, Miller R J D 2005 *Opt. Lett.* **30** 1057
- [77] Oudheusden T 2008 *Ph. D. Dissertation* (Eindhoven: Eindhoven University of Technology)
- [78] Hebeisen C T, Ernstorfer R, Harb M, Dartigalongue T, Jordan R E, Miller R J D 2006 *Opt. Lett.* **31** 3517
- [79] Ernstorfer R, Harb M, Hebeisen C T, Sciaini G, Dartigalongue T, Miller R J D 2009 *Science* **323** 1033
- [80] Lobastov V A, Srinivasan R, Goodson B M, Ruan C Y, Feenstra J S, Zewail A H 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** (50) 11159
- [81] Guo C, Rodriguez G, Lobad A, Taylor A J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4493
- [82] Recoules V, Cl  rouin J, Z  rah G, Anglade P M, Mazevet S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 055503
- [83] Guo C, Taylor A J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 11921
- [84] Widmann K, Ao T, Foord M E, Price D F, Ellis A D, Springer P T, Ng A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 125002
- [85] Ao T, Ping Y, Widmann K, Price D F, Lee E, Tam H, Springer P T, Ng A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 055001
- [86] Mazevet S, Cl  rouin J, Recoules V, Anglade P M, Zerah G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 085002
- [87] Ping Y, Hanson D, Koslow I, Ogitsu T, Prendergast D, Schwegler E, Collins G, Ng A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 255003
- [88] Bottin F, Z  rah G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174114
- [89] Lin Z, Zhigilei L V, Celli V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075133
- [90] Zhigilei L V, Lin Z, Ivanov D S 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 11892
- [91] Lin Z, Leveugle E, Bringa E M, Zhigilei L V 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** (12) 5686
- [92] Ruan C Y, Murooka Y, Raman R K, Murdick R A 2007 *Nano Lett.* **7** 1290
- [93] Plech A, Kotaidis V, Gr  sillon S, Dahmen C, G. von Plessen 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195423
- [94] Lu K, Li Y 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4474
- [95] Stampfli P, Bennemann K H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 7163
- [96] Stampfli P, Bennemann K H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10686
- [97] Stampfli P, Bennemann K H 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7299
- [98] Bennemann K H, Stampfli P 1997 *Appl. Surf. Sci.* **109/110** 11
- [99] Shank C V, Yen R, Hirsimann C 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 454
- [100] Tom H W K, Aumiller G D, Brito-Cruz C H 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1438

- [101] Sokolowski-Tinten K, Bialkowski K, D. von der Linde 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14186
- [102] Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J, Cavalleri A, von der Linde, Oparin A, Meyer-ter-Vehn J, Anisimov S I 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 224
- [103] Kandyla M, Shih T, Mazur E 2007 *Phys. Rev. B* **75** 214107
- [104] Vigliotti F, Chen S, Ruan C Y, Lobastov V A, Zewail A H 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2705
- [105] Sciaini G, Harb M, Kruglik S G, Payer T, Hebeisen C T, Meyer zu Heringdorf F J, Mariko Yamaguchi M, Michael Horn-von Hoegen, Ernstorfer R, Miller R J D 2009 *Nature* **458** 56
- [106] Erasmus N, Eichberger M, Haupt K, Boshoff I, Kassier G, Birmurske R, Berger H, Demsar J, Schwoerer H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 167402
- [107] Jean-Ruel H, Gao M, Kochman M A, Lu C, Liu L C, Cooney R R, Morrison C A, Miller R J D 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 15894
- [108] Jean-Ruel H, Cooney R R, Gao M, Lu C, Kochman M A, Morrison C A, Miller R J D 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 13158.
- [109] Miller R J D 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 583
- [110] Shapiro M, Brumer P 2003 Principles of the Quantum-Control of Molecular Processes (New York: Wiley)
- [111] Amstrup B, Tóth G J, Szabó G, Rabitz H, Lőrincz A 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 5206
- [112] Strohecker T, Rabitz H 2010 *J. Comput. Chem.* **31** 151
- [113] Assion A, Baumert T, Bergt M, Brixner T, Kiefer B, Seyfried V, Strehle M, Gerber G 1998 *Science* **282** 919

REVIEW

Ultrafast electron diffraction technique and its applications*

Pei Min-Jie Qi Da-Long Qi Ying-Peng Jia Tian-Qing Zhang Shi-An[†] Sun Zhen-Rong[‡]

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy and Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(Received 27 June 2014; revised manuscript received 17 August 2014)

Abstract

The real-time observation of atomic motion in space and time is of great importance for natural science research. Ultrafast electron diffraction (UED) technique, which is equipped with both the high temporal resolution of femtosecond laser pulses and the high spatial resolution of electron diffraction, can provide an effective approach to study the structural change of matter in atomic scale. In this review, we make an introduction of the development history, experimental methods, related applications and future prospects of UED technique.

Keywords: ultrafast electron diffraction, femtosecond laser pulse, electron source, atomic motion**PACS:** 41.75.Fr, 29.27.a, 52.59.Sa, 61.05.J–**DOI:** 10.7498/aps.64.034101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51132004), Shanghai Key Program of Basic Research, China (Grant No. 14JC1401500), and the Shanghai Rising-Star Program, China (Grant No. 12QA1400900).

[†] Corresponding author. E-mail: sazhang@phy.ecnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zrsun@phy.ecnu.edu.cn