

Сибирское отделение Российской Академии наук

Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера

Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцового Излучения

Школа молодых специалистов
**«Синхротронное излучение.
Дифракция и рассеяние»**



19 – 23 октября 2009 г.

Программа и сборник лекций

Новосибирск 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ЛАЗЕРЫ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ: ИСТОРИЯ, СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	1
<i>Г.Н. Кулипанов, ИЯФ СО РАН</i>	
СТАНЦИЯ ДИФРАКТОМЕТРИИ В ОБЛАСТИ 30-34 кэВ	2
<i>А.И. Анчаров</i>	
ОДНОКООРДИНАТНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ДЕТЕКТОР	6
<i>В.М. Аульченко</i>	
ИСТОЧНИК СИ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАГНИТАХ	10
<i>К. В. Золотарев</i>	
ТЕОРИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	15
<i>К.В. Золотарев</i>	
ВВЕДЕНИЕ В XAFS-СПЕКТРОСКОПИЮ	19
<i>В. Канажесевский</i>	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И АППАРАТУРА XAFS	24
<i>Кочубей Д.И.</i>	
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ	29
<i>Литвинов И.А.</i>	
ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ	31
<i>Литвинов И.А.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ	33
<i>А.Ю. Манаков</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОМАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	37
<i>Э.М. Мороз</i>	
ОСНОВЫ РЕЗОНАНСНОГО РАССЕЙЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	44
<i>А.П. Орешко</i>	
О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ В ФИЗИКЕ, ХИМИИ, БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ	48
<i>Тузиков Ф.В.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ И УДАРНО-ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ	52
<i>К.А. Тен</i>	
ДИФРАКТОМЕТРИЯ И РАССЕЙЯНИЕ С НАНОСЕКУНДНЫМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ	57
<i>Б.П. Толочко</i>	
ТЕОРИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В ПРИМЕНЕНИИ К НАНОМАТЕРИАЛАМ	66
<i>С.В. Цыбуля</i>	

ДЕТЕКТОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПУЧКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	70
<i>Л.И.Шехтман</i>	
ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА АНОМАЛЬНОГО РАССЕЯНИЯ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ	73
<i>А.Н.Шмаков</i>	
ПРЕЦИЗИОННАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ	77
<i>А.Н.Шмаков</i>	
ТЕРАГЕРЦОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ	81
<i>Б.А. Князев</i>	
МЕТОДЫ ДИФРАКТОМЕТРИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ	83
<i>М.Р.Шарафутдинов</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В НОВОСИБИРСКЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ	85
<i>Н.З.Ляхов</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В АППАРАТЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ	87
<i>А.Ю. Лихачева, С.В. Горяйнов</i>	

ПРОГРАММА

19 октября

9-30

Открытие

Источники синхротронного излучения

9-45

Г.Н.Кулипанов

Источники синхротронного излучения и лазер на свободных электронах. История, статус и перспективы.

10-30

К.В.Золотарев

Теория синхротронного излучения

11-15

Кофе

11-30

Н.А.Мезенцев

Сверхпроводящие вигглеры, ондуляторы, магниты.

12-15

Н.А.Винокуров

Новосибирский лазер на свободных электронах.

13-00

Обед

Теория излучения и рентгеновские детекторы

14-00

К.В.Золотарев

Накопитель электронов со сверхпроводящей магнитной оптикой.

14-45

В.М.Аульченко

Позиционно-чувствительные рентгеновские детекторы

15-30

Л.И.Шехтман

Рентгеновский детектор для исследования быстропротекающих процессов

16-00

кофе

16-15

Фотографирование на крыльце ИЯФ

16-30

Экскурсия по ИЯФ

20 октября

Основы теории методов

9-00

С.В.Цибуля

Теория рентгеновской дифракции.

9-45

И.А.Литвинов

Основы рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

10-30

И.А.Литвинов

Рентгеноструктурный анализ малых молекул

11-15

кофе

11-30

Д.И.Кочубей

EXAFS спектроскопия- теория

12-15

Д.И.Кочубей

EXAFS спектроскопия- применение

13-00

обед

Рентгеновская дифракция и рассеяние

14-00

А.Ю.Манаков

Исследование клатратных гидратов при высоких давлениях

14-45

С.В.Горайнов

Исследование минералов при высоких давлениях в аппарате с алмазными наковальнями.

15-15

Е.В.Болдырева

Дифракционный эксперимент при высоком давлении

16-00

кофе

16-15

О.П.Орешко

Резонансное рассеяние

17-00

Ф.В.Тузигов

О некоторых возможностях использования метода малоугловой рентгеновской дифрактометрии в химии, биологии и медицине

21 октября

9-00-

Б.П.Толочко

Дифракция и рассеяние с наносекундным разрешением

9-45

К.А.Тен

Детонационные и ударноволновые исследования.

10-30

М.Р.Шарафутдинов

In situ исследование твердотельных реакций методом дифрактометрии синхротронного излучения с временным разрешением

11-15

кофе

11-30

А.И.Анчаров

Рентгеновская дифракция на энергии 33 кэВ.

12-15

Э.М.Мороз

Метод функции радиального распределения

13-00

обед

14-00

А.Н.Шмаков

Дифрактометрия высокого разрешения

14-45

А.Н.Шмаков

Аномальное рассеяние

15-00

Н.З.Ляхов

Исследование наноматериалов методами синхротронного излучения.

16-00	Практические занятия на пучке СИ	По согласованным спискам и заявкам
19-00	Ужин в столовой ИЯФ	
22 октября		
9-00	Практические занятия на пучке СИ	По согласованным спискам и заявкам
13-00	Обед	
14-00	Практические занятия на пучке СИ	По согласованным спискам и заявкам
23 октября		
9-00	Практические занятия на пучке СИ	По согласованным спискам и заявкам
13-00	Обед	
14-00	Практические занятия на пучке СИ	По согласованным спискам и заявкам

ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ЛАЗЕРЫ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ: ИСТОРИЯ, СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Г.Н. Кулипанов, ИЯФ СО РАН

1. Введение.

Электромагнитное излучение – инструмент познания окружающего мира. Сравнение синхротронного излучения с другими источниками электромагнитных волн.

2. Что такое синхротронное излучение?

Свойства синхротронного излучения, достигнутые параметры.

3. Продольная и пространственная когерентность источников излучения.

Спектральная яркость – основная «потребительская» характеристика источников излучения.

4. История синхротронного излучения и развитие методов его генерации. Три поколения источников синхротронного излучения, основанных на накопителях электронов. История повышения спектральной яркости источников синхротронного излучения.

5. Направления дальнейшего развития источников синхротронного излучения на основе ускорителей рекуператоров.

6. Развитие лазеров на свободных электронах (ЛСЭ):

- история создания лазеров на свободных электронах;
- принцип действия ЛСЭ;
- свойства излучения из ЛСЭ, достигнутые параметры;
- создание ЛСЭ в рентгеновском диапазоне.

7. Заключение.

СТАНЦИЯ ДИФРАКТОМЕТРИИ В ОБЛАСТИ 30-34 кэВ

А.И.Анчаров

Станция на 4-ом канале СИ предназначена для проведения дифракционных исследований с использованием «жесткого» рентгеновского излучения.

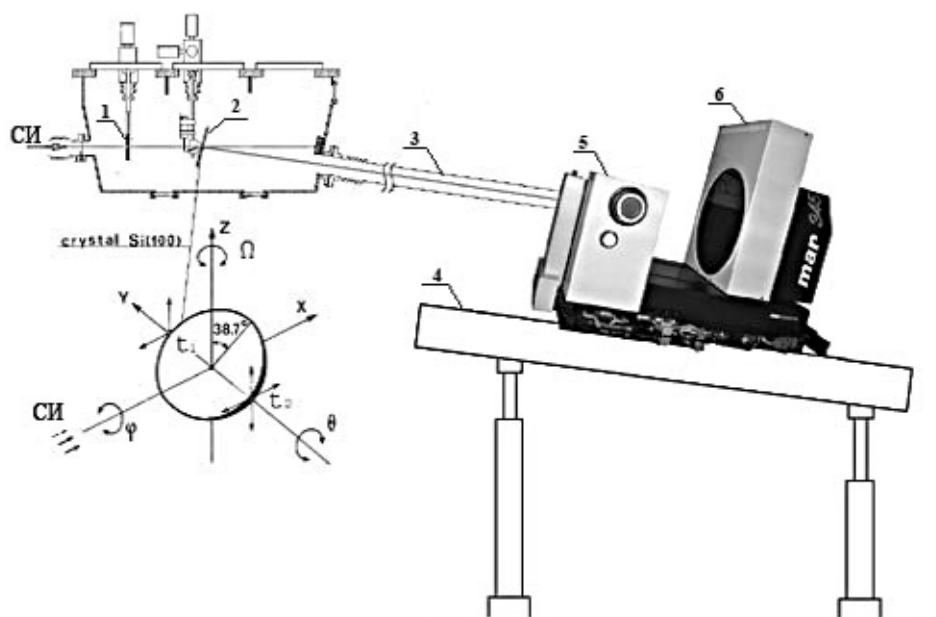


Рис.1 Схема расположения основных узлов экспериментальной станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3. 1-аттенюатор, 2-кристалл-монохроматор, 3-вакуумированный канал, 4-профилированное основание, 5-узел коллиматоров, 6-двухкоординатный детектор mar345.

Излучение от трехполюсного вогнутого вилгера проходит к монохроматору (рис.1). Монохроматизация излучения осуществляется плоским кремниевым кристаллом **2** в схеме по Лауэ, отражение от плоскостей (111). Монохроматор располагается в герметичном корпусе на расстоянии 9 метров от точки излучения. Перед кристаллом-монохроматором находится первичный коллиматор с алюминиевым аттенюатором **1**.

При попадании "белого" синхротронного излучения на кристалл-монохроматор происходит разогрев кристалла за счет поглощенного излучения. Поглощение излучения и разогрев кристалла происходит неравномерно по толщине. Сторона кристалла, обращенная к источнику излучения, разогревается сильнее, особенно за счет низкоэнергетического излучения. В результате образуется градиент температуры по толщине кристалла, что приводит к изгибу кристалла и смещению пучка монохроматизированного излучения. Аттенюатор выполнен в виде ребристого радиатора. В месте прохождения пучка синхротронного излучения толщина аттенюатора 1 мм. Аттенюатор ослабляет излучение с энергией 33.7 кэВ на 10% и поглощает 97% мощности падающего на него "белого" излучения, что позволяет значительно снизить тепловую нагрузку на монохроматор.

Для снижения тепловых и радиационных нагрузок пучок "белого" излучения коллимируется в горизонтальной плоскости. Горизонтальный размер первичного коллиматора 1 мм.

Поворот монохроматора на угол θ производится актуатором. Система линейных подвижек, управляемых шаговыми двигателями, позволяет выставить кристалл-монохроматор относительно первичного пучка СИ. После монохроматора излучение по вакуумированному каналу **3** попадает на экспериментальную станцию. Все оборудование

экспериментальной станции установлено на двух направляющих 4 длиной 3 метра и общей шириной 50 см. Направляющие установлены параллельно пучку монохроматизированного излучения.

Расстояние от точки излучения до монохроматора и от монохроматора до детектора равны. Таким образом, происходит автофокусировка монохроматизированного излучения в вертикальной плоскости. Трехполосный вигглер имеет две точки излучения, разнесенные в горизонтальной плоскости на несколько миллиметров. Стоящая перед монохроматором вертикальная щель шириной 1 мм работает как камера-обскура. Поэтому, перед входом на экспериментальную станцию излучение разделяется на два пучка от каждого источника излучения. На одном пучке проводятся дифракционные исследования, а второй пучок служит для определения положения пучка монохроматического излучения и для определения его интенсивности. Пучок, приходящий на станцию имеет следующие параметры: длина волны излучения $\lambda=0.368\text{\AA}$;

энергетическое разрешение $\Delta E/E=3*10^{-3}$

поток монохроматического излучения на образце = $1.8*10^8$ фотон/сек./мм (горизон.), при энергии в накопительном кольце 2 ГэВ и токе 100 мА.

В настоящее время на станции установлен двухкоординатный детектор на основе запоминающих экранов (Image Plate detector) mar345 фирмы Marresearch.

В состав детектирующей системы mar345 фирмы Marresearch входит гониометрическое устройство и собственно двухкоординатный детектор на основе запоминающего экрана. Двухкоординатный детектор состоит из запоминающего экрана и сканера, осуществляющего считывание накопленной информации.

Запоминающий экран имеет диаметр 345 мм. Сканирование может осуществляться с пространственным разрешением 100 мкм или 150 мкм. Программным путем выбирается пространственное разрешение и диаметр зоны сканирования-345 мм, 300 мм или 180 мм. Время считывания зависит от пространственного разрешения и диаметра зоны сканирования, и вместе со временем очистки экрана не превышает 250 секунд. Таким образом, детектор при максимальном разрешении состоит как бы из ~ 9 миллионов элементарных детекторов размером 100*100 мкм, расположенных внутри окружности диаметром 345 мм. Чувствительность - один фотон. Динамический диапазон 0-65536 (16 бит). Гониометрическое устройство состоит из коллиматора, формирующего пучок излучения падающего на образец, держателя образца и юстировочного устройства. Коллиматор состоит из двух пар вертикальных и двух пар горизонтальных регулируемых щелей.

Что же дает сочетание довольно «жесткого», для рентгеновской дифрактометрии рентгеновского излучения и плоского двухкоординатного детектора? Каковы преимущества данной методики по сравнению с традиционными методиками рентгеноструктурного анализа? При уменьшении длины волны используемого рентгеновского излучения, происходит уменьшение углов дифракции, и все дифракционные максимумы смещаются в область малых углов. Поэтому появляется возможность, с помощью плоского двухкоординатного детектора зарегистрировать основной набор дифракционных максимумов. Детектор mar345 установленный на расстоянии 400 мм от образца, позволяет получать дифракционные данные в таком же диапазоне межплоскостных расстояний, какие получаются на стандартном дифрактометре, использующем характеристическое излучение меди, при сканировании в диапазоне углов 2θ от 7° до 140° . Как известно, дифрагированное от образца излучение распространяется в виде так называемых дифракционных конусов. При этом, традиционные дифрактометры регистрируют только малую часть дифрагированного излучения в телесном угле определяющем угловое разрешение дифрактометра. Для получения полного набора дифракционных данных требуется сканирование по необходимому диапазону углов дифракции. Плоским двухкоординатным детектором регистрируется всё излучение рассеянное образцом. Использование двухкоординатного

детектора дает возможность получать информацию не только о положении и интенсивности дифракционных колец, но и о распределении интенсивности по кольцу. При неподвижном образце по виду дифракционных колец можно судить о размере кристаллитов и текстуре. При вращении образца рефлексы от мелких кристаллитов сливаются в кольца, а если в образце присутствуют кристаллиты с размерами соизмеримые с размером пучка используемого излучения или большими, то последовательно проходя через отражающие положения дифракционные плоскости дадут набор высокоинтенсивных дифракционных рефлексов образующих симметричную картину, то есть будет зарегистрирована дифрактограмма вращения монокристалла.

При неподвижном образце, если размер кристаллитов превышает 0.1 - 1 мкм, дифракционные кольца разбиваются на отдельные рефлексы. С помощью разработанной процедуры можно наблюдать за появлением и ростом интенсивности рефлексов от отдельных кристаллитов, оценивать их размер и степень упорядочения.

Взаимодействие веществ находящихся в твердом и жидком состоянии проявляются в различных областях промышленности: при спекании с участием жидкой фазы, в процессах СВС, при пайке, в металлургических процессах и при механохимическом синтезе. Несмотря на важность, строгой теории взаимодействия веществ находящихся в твердом и жидком состоянии не существует. Контактное плавление и эвтектическая кристаллизация, при которых происходит взаимодействие между твердой и жидкой фазами, так же не имеют теории способной ответить на многие вопросы. Большая часть исследований процессов контактного плавления и особенно эвтектической кристаллизации проведена с использованием различной микроскопической технике на застывших образцах. При этом большая часть информации об изменениях структуры происходящих с взаимодействующими веществами ускользает от исследователей.

Была сделана попытка проведения *in situ* рентгendifракционного исследования структурных превращений происходящих при контактном плавлении и последующей эвтектической кристаллизации в системе индий-олово. В системе In-Sn установлено наличие двух ограниченных областей твердых растворов на основе индия и твердых растворов на основе олова и двух промежуточных фаз: β , имеющей гранцентрированную тетрагональную решетку и γ , имеющей простую гексагональную решетку. В системе имеется эвтектика при 47 ат.% олова в сплаве, с температурой плавления 119°C. Рентгendifракционные исследования проводились на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения.

Фольги из олова и индия толщиной 70 мкм накладывались рядом друг с другом, с перекрытием 0.2 мм, зажимались между покровными стеклами и помещались в держатель образца высокотемпературной камеры. Для проведения исследований использовалось монохроматическое излучение с длиной волны 0.3685Å ($E_{кв}=33.7$ кэВ), сечение пучка излучения равнялось 0.4*0.4 мм. Время экспозиции составляло 5 мин, сканирование экрана 2 мин. Таким образом общее время на кадр составляло 7 мин. Образец установленный в камере нагревался до температуры 122°C и выдерживался при этой температуре в течение 4 часов. За это время происходит расширение зоны плавления на 5 мм. В дальнейшем происходило охлаждение образца со скоростью 2°C/час. В процессе плавления и кристаллизации производилась регистрация дифракционных картин с помощью плоского двухкоординатного детектора mag345. Для исследования распределения фаз вдоль зоны контактного плавления была предложена методика одновременного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Полупроводниковый детектор АМТЕС устанавливался над образцом, перпендикулярно оси пучка рентгеновского излучения. С его помощью регистрировалось возбуждаемое флуоресцентное излучение. Используемое излучение ($E_{кв}=33.7$ кэВ), позволяло возбуждать К-серию флуоресцентного излучения у элементов с атомным номером меньшим, чем у йода. Таким образом, регистрировался фазовый и элементный состав вдоль зоны контактного плавления.

Появление жидкой фазы в зоне контакта двух металлов фиксировалось по движению рефлексов от кристаллитов на дифракционной картине. Движение рефлексов происходит из-за того, что жидкая фаза распространяется по границам зерен и они получают подвижность. Через 50 минут после появления жидкой фазы на дифракционной картине остаются рефлексы от фазы индия и отдельные рефлексы от фазы InSn_4 . Так же на дифракционной картине фиксируется диффузное рассеяние от крупного кристаллита находящегося в неотражающем положении, вероятно InSn_4 . При расширении зоны плавления до размеров пучка фиксируется дифракционная картина от расплава (галло). При снижении температуры образца ниже эвтектической точки наблюдается появление отдельных рефлексов. Через 15 минут дифракционная картина состоит из отдельных рефлексов от мелкокристаллической фазы InSn_4 и двух, наложенных друг на друга картин диффузного рассеяния от кристаллитов соизмеримых с размером пучка. Охлаждению до 110°C на вид дифракционной картины влияния практически не оказывает. При отключении нагревателя и охлаждении образца с печью, при промежуточной съемке в районе 55°C наблюдается распад крупных кристаллитов на более мелкие кристаллиты и появление малоугловых границ (рис.2). Положение дифракционных максимумов соответствуют фазе InSn_4 и фазе In_3Sn , со слегка деформированной решеткой

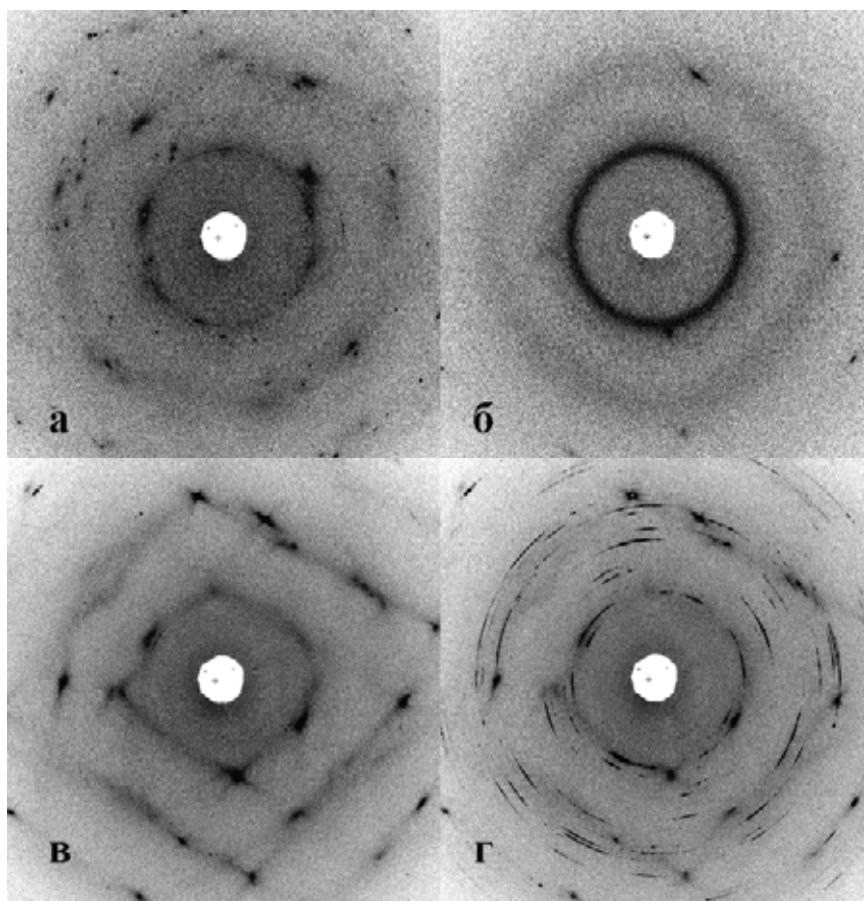


Рис.2 Фрагменты дифракционных картин полученных в ходе контактного плавления и последующей кристаллизации: а- через 50 мин. после начала плавления; б- в начале процесса кристаллизации; в- при медленном охлаждении до 110°C ; г- при 55°C .

Проведенные исследования показали, что предлагаемая методика исследования позволяет получать новые данные о процессах контактного плавления и эвтектической кристаллизации.

ОДНОКООРДИНАТНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ДЕТЕКТОР

В.М.Аульченко

ИЯФ СО РАН, Новосибирск

Введение.

Газовые рентгеновские детекторы серии ОД-3, разработанные в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, производятся в различных модификациях с 1995 года. В течение этого времени были проведены две существенные модернизации электроники детектора. Они касались, в основном, цифровой ее части и состояли в переходе на программируемые логические интегральные схемы (ПЛИС) большой степени интеграции.

Детектор ОД-3М является результатом очередной, третьей модернизации, которая базируется на существенном прогрессе в развитии элементной базы электроники за последние несколько лет и является наиболее радикальной.

Все предыдущие модификации детекторов серии ОД-3 конструктивно состоят из регистрирующего блока – координатной пропорциональной камеры с элементами предварительного усиления сигналов и крейта КАМАК, в котором размещается оцифровывающая электроника, координатный процессор и источники питания .

В ОД-3М вся электроника размещена в регистрирующем блоке. Связь с ЭВМ осуществляется по Ethernet.

Также было достигнуто *существенное уменьшение дифференциальной нелинейности* за счет перехода в цифровой части электроники на большую (с 8 на 12) разрядность. Координатный процессор выполнен на мощной быстродействующей ПЛИС, что позволяет использовать более сложные и совершенные алгоритмы обработки данных.

Физические принципы работы детектора ОД-3М.

Образование и дрейф электронов первичной ионизации. Детектор ОД-3М позволяет измерять координаты места поглощения фотонов веществом детектора (в нашем случае это смесь 90%Ag+10%CO₂) в диапазоне энергий от 5 до 10 кэВ. Для таких фотонов наиболее вероятный процесс взаимодействия - фотопоглощение (для фотона с энергией 10 КэВ в аргоне эта вероятность составляет 99 %).

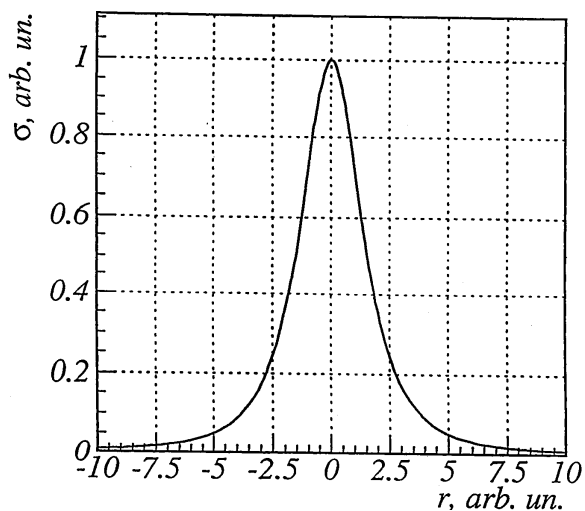
Фотоэффект - процесс поглощения фотона с испусканием электрона. Этот процесс происходит на К-уровне (вероятность для Ag ~80 %). Поглощение фотона с энергией E_1 на уровне E_i приводит к излучению фотоэлектрона с энергией $E_2=E_1-E_i$. Возбужденный атом может вернуться к своему основному состоянию двумя способами: путем флюоресценции (переход электрона на энергетический уровень E_j , меньший, чем E_i , с излучением фотона с энергией E_i-E_j) или путем Оже-эффекта с излучением электрона с энергией, близкой к E_i . Энергия излучаемого электрона идет на ионизацию. Для дальнейшей оценки можно полагать, что область ионизации имеет форму сферы с однородным распределением заряда внутри. Размер области первичной ионизации определяется длиной пробега фотоэлектрона (для электрона с энергией 6 КэВ ее значение составляет ~ 0,75 мм, для 3 КэВ - ~ 0.25 мм).

Электроны первичной ионизации дрейфуют по линиям электрического поля к анодным проволочкам. Во время дрейфа происходит увеличение размера облака ионизации из-за процесса диффузии в газе. Для газовой смеси, используемой в детекторе ОД-3М, за время дрейфа распределение плотности заряда в облаке ионизации трансформируется в распределение с типичным RMS ~200 мкм.

Газовое усиление и образование лавины. Камера детектора ОД-3М работает в пропорциональном режиме, когда величина выходного сигнала пропорциональна величине первичной ионизации. Пропорциональная камера детектора ОД-3М состоит из

катодной и анодной проволочных плоскостей и полосковой катодной плоскости, играющей роль второго катода. Анодные и катодные проволочки натянуты перпендикулярно к направлению катодных полосок.

Около анодной проволочки сила электрического поля зависит от расстояния до оси проволочки как $1/r$. На расстоянии 50 – 100 мкм (т.е. несколько радиусов проволочки) величина напряженности поля достаточна для вторичной ионизации. В этой области происходит процесс так называемого газового умножения (усиления) с образованием лавины. В камере ОД-3М коэффициент газового усиления $K \sim 5 \times 10^4$.



Ионы лавины дрейфуют к катоду и индуцируют заряд на полосках катодной структуры. Поверхностная плотность заряда, наведенного на катодную плоскость, зависит от расстояния между областью образования лавины и точкой на катодной плоскости как $1/r^3$ (рис.1). За единицу здесь взято расстояние между анодной плоскостью и полосковой структурой.

Ионы лавины дрейфуют к катоду и индуцируют заряд на полосках катодной структуры. Поверхностная плотность заряда, наведенного на катодную плоскость, зависит от расстояния между областью образования лавины и точкой на катодной плоскости как $1/r^3$ (рис.1). За единицу здесь взято расстояние между анодной плоскостью и полосковой структурой.

Рис. 1: Распределение индуцированного заряда на катодной плоскости.

Сигналы с катодных полосок являются исходной информацией для определения координаты лавины. Координата вычисляется по соотношению наведенных на полоски зарядов с точностью до $1/64$ от ширины полоски, что составляет ~ 70 мкм (цена канала).

Конструкция и состав детектора.

Однокоординатный детектор гамма - квантов ОД-3М состоит из регистрирующего блока, блока питания и управляющего компьютера.

Регистрирующий блок состоит из пропорциональной проволочной камеры с катодным съемом информации и регистрирующей электроники. Конструктивно регистрирующий блок (рис.2.1, рис.2.2) состоит из трех соединенных между собой отсеков - собственно пропорциональной камеры и двух отсеков с электроникой.

Пропорциональная проволочная камера представляет собой герметичный объем, заполненный газовой смесью 90%Ar + 10%CO₂ под избыточным давлением $\sim 0,2 - 0,3$ атм., в котором размещена система электродов, включающая:

- дрейфовый электрод;
- анод, состоящий из 25-ти тонких проволочек, закрепленных на плоской рамке с шагом 2 мм;
- катод, выполненный в виде 54-х полосок, ориентированных на исследуемый объект;
- полевые проволочки, создающие требуемую конфигурацию поля.

Плоскость анода расположена между дрейфовым электродом и катодом на расстоянии 10 мм и 5 мм соответственно; все три электрода параллельны друг другу. Дрейфовый электрод находится под самым низким в системе потенциалом -2500В. Рабочее напряжение анода лежит в диапазоне от +2700В до +2800В. Катодные полоски соединены с усилителями-формирователями и находятся под потенциалом, близким к нулю.

Регистрирующая электроника располагается в двух соединенных с пропорциональной камерой отсеках. В первом, ближайшем к камере, отсеке размещена основная электроника: усилители-формирователи, быстрые АЦП, узлы вычисления координат регистрируемых квантов и накопления спектров. Эта часть электроники детектора выполняет:

- усиление, формирование и оцифровку сигналов с полосок катодной плоскости;
- отбор событий;
- вычисление для отобранных событий координат породивших их рентгеновских квантов;
- накопление координатных спектров (гистограмм) зарегистрированных квантов в соответствии с установленными режимами.

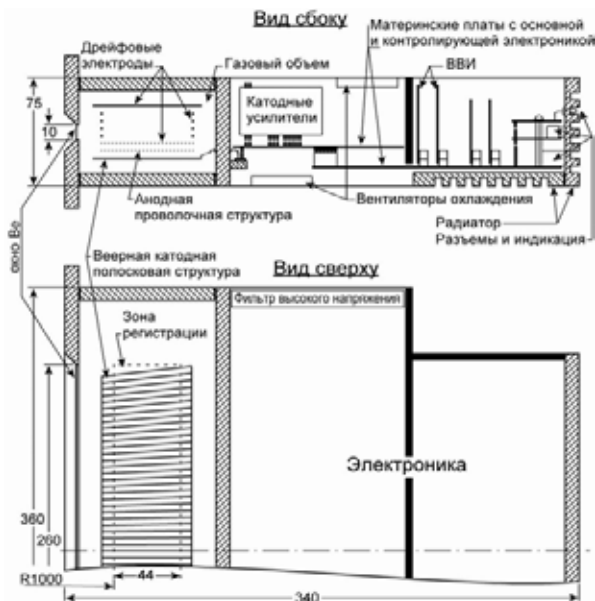


Рис.2.1. Схема расположения основных элементов регистрирующего блока ОД-3М

Рис.2.2. Фото регистрирующего блока ОД-3М. Крышки отсеков с электроникой сняты.

Алгоритмы работы детектора реализуются под управлением программы (firmware), записанной в ПЛИС ALTERA

Во втором отсеке размещена электроника контроля и управления, высоковольтные и низковольтные источники питания, приемо-передатчик Ethernet, адаптеры входных и выходных сигналов для связи с внешним оборудованием.

Управляющий компьютер. Детектор по Ethernet связан с управляющим компьютером, в котором работает управляющая программа ОД-3М, предоставляющая оператору удобный интерфейс для задания и контроля параметров детектора, режимов эксперимента, отображения и хранения гистограмм.

Алгоритмы отбора событий и вычисления координаты.

Упрощенно процесс определения координаты фотона выглядит следующим образом. После усиления зарядочувствительными усилителями (ЗЧУ) сигналы с полосок представляют собой импульсы напряжения длительностью приблизительно 200 нс. Эти импульсы оцифровываются аналого-цифровыми преобразователями (АЦП) с периодом 25 нс. Путем сравнения последовательных цифровых значений величин сигналов находится

максимальное значение сигнала (максимум по времени) для сигналов от каждой полоски. Одновременно происходит сравнение с амплитудами сигналов в соседних полосках, таким образом находится максимум по координате. В результате выбирается "кандидат на событие". Для каждого отобранного события фиксируется номер полоски N с максимальной амплитудой и три амплитуды сигналов с полосок A_{N-1} , A_N , A_{N+1} – левой, центральной и правой. Эти величины используются для определения координаты фотона (номера канала).

Аппаратные средства вычисления координаты.

Координата фотона вычисляется в три этапа (рис.3) с помощью арифметико-логического устройства (ALU) и двух таблиц перекодировки, записанных соответственно в RAM1 и RAM2. Вычисление координаты фотона основано на том, что соотношение амплитуд сигналов на соседних полосках непосредственно зависит от положения лавины относительно полоски. Входной информацией для ALU являются 12-ти разрядные значения амплитуд сигналов с полосок A_{N-1} , A_N , A_{N+1} . В результате на выходе ALU генерируется 17-ти разрядный адрес RAM1, вычисление адреса RAM1 выполняется в соответствии с алгоритмом:

$$\text{ram1_addr} = [(A_N - A_{N-1}) / (A_N - A_{N+1})] * 2^{16}, \text{ если } A_{N-1} > A_{N+1};$$

$$\text{ram1_addr} = [1 + (A_{N+1} - A_{N-1}) / (A_N - A_{N-1})] * 2^{16}, \text{ если } A_{N+1} \geq A_{N-1}.$$

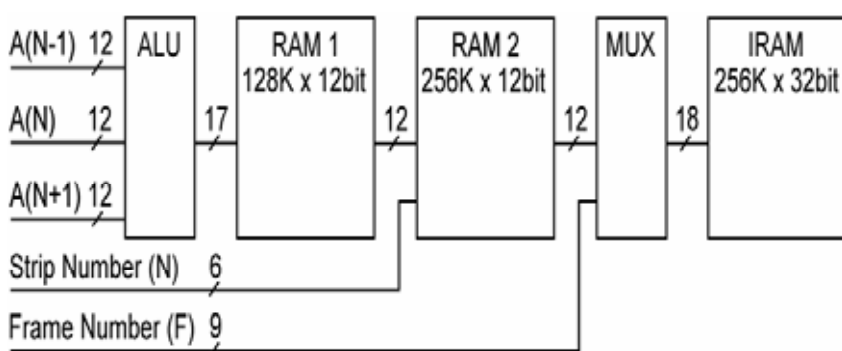


Рис.3. Блок-схема обработки данных в OD3.

Как видно, реально для вычисления координаты кванта используются не сами амплитуды сигналов, а их разности, что позволяет уменьшить влияние смещения "нулевого уровня"

в аналоговых трактах при больших нагрузках и, вместе с тем, не ухудшает точность определения координаты кванта.

С помощью таблицы, записанной в RAM1, 17-ти разрядный номер адрес RAM1 преобразуются в 12-ти разрядное выходное значение, которое вместе с 6-ти разрядным номером полоски N образуют 18-ти разрядный адрес RAM2. Затем, с помощью таблицы, записанной в RAM2, этот 18-ти разрядный адрес преобразуется в 12-ти разрядный номер выходного канала детектора. Смысл этих преобразований состоит в том, чтобы обеспечить линейную связь между координатой кванта и номером канала вначале в пределах одной полоски (RAM1), а, затем, и по всей шкале детектора (RAM2).

ИСТОЧНИК СИ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАГНИТАХ

К. В. Золотарев

ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск

В настоящее время исследования с использованием СИ играют важную роль практически во всех естественно-научных дисциплинах. Уникальные особенности СИ позволяют существенно улучшить классические рентгеновские методики (рентгеновский дифракционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ) а также привели к созданию новых методик (например XAFS-спектроскопия). Благодаря большой популярности исследовательских методов с использованием СИ было создано большое количество специализированных центров, которые позволяют проводить широкий спектр исследования с использованием СИ.

В каждом таком случае, основой центра является источник СИ, как правило, это электронный накопитель с энергией в несколько ГэВ. Разработка таких накопителей и их оптимизация для получения ярких пучков СИ продолжает оставаться весьма важной задачей. В данной лекции будут рассмотрены основные моменты связанные с

Наиболее ярко особенности СИ проявляются в рентгеновской области спектра. В этом диапазоне у СИ нет конкурентов по яркости. Спектр СИ, в свою очередь, определяется двумя параметрами: энергией электрона и магнитным полем в точке излучения. Критическая энергия квантов СИ выражается следующим образом:

$$\varepsilon_c = 0.665 \cdot E_e^2 [\text{ГэВ}] \cdot B [\text{Тл}]$$

В обычных (нормально проводящих, теплых) магнитах поле ограничивается величиной насыщения материала ярма и обычно не превышает 2 Тл. Таким образом для получения рентгеновского спектра ($\varepsilon_c \sim 10 \text{кэВ}$) необходимо обеспечить энергию около 2.7 ГэВ и выше.

Создание таких комплексов непростая и дорогостоящая задача. В соответствии с современными концепциями организации магнитной структуры накопителей-источников СИ периметр такой машины должен превышать 300 метров и стоимость строительства и оснащения должна составлять по порядку величины 300 млн. долларов США.

Альтернативной стратегией может быть использование сверхпроводящих поворотных магнитов. В 2004 г по заказу BESSY (Германия, Берлин) в ИЯФ был создан прототип сверхпроводящего поворотного магнита для накопителя BESSY-II с рекордным для подобных устройств полем – 9.6 Тл. Используя такие магниты можно создавать компактные накопители-источники СИ с энергией 1-1.5 кэВ при сохранении необходимой жесткости спектра СИ.

Жесткость спектра СИ один из важных параметров характеризующий источники СИ. Другим не менее важным параметром является равновесный фазовый объем пучка или эмиттанс. На данном уровне строгости эмиттанс может быть определен как произведение углового разброса в пучке электронов на размер пучка. По общеизвестной теореме Лиувилля, фазовый объем ансамбля частиц в консервативных условиях не должен меняться, т.е. является константой. В источниках СИ как и в большинстве современных накопителей вертикальное и горизонтальное движение электронов не связаны и горизонтальный и вертикальный эмиттансы тоже.

Горизонтальный равновесный эмиттанс в электронных является результатом двух противоположных процессов: квантовая раскачка бетатронных колебаний и радиационное затухание. Первый эффект связан с дискретным характером излучения квантов СИ. Величина горизонтального равновесного эмиттанса определяется в структурными интегралами кольца. Вертикальный эмиттанс возникает из горизонтального за счет возможных преобразований горизонтального движения в пучке в вертикальное на существующих в каждом кольце технических дефектах связанных с неидеальной выставкой магнитных элементов относительно

друг друга. Соотношение эмиттансов определяется коэффициентом связи который в современных машинах лежит в пределах от 0.1% до 1%.

Для пользователей физический смысл эмиттанса связан с конечной яркостью источника, которая обратно пропорциональна произведению эмиттансов.

В эволюция источников СИ выделяется 4 поколения характеристики которых представлены в следующей таблице.

Таблица 1.

Поколение	Особенности	Характерный эмиттанс, нм·рад	Период использования
Первое	Неспециализированные источники СИ	300 – 1000	1970 - 1980
Второе	Специализированные накопители для генерации СИ, использование СИ из поворотных магнитов и многополюсных вигглеров	20 - 200	1980 - 1990
Третье	Специализированные источники СИ высокой яркости, использование ондуляторов для генерации излучения	1 - 10	1990 – настоящее время

На Рис.1 показана схема компактного источника жесткого СИ с использованием сверхпроводящих магнитов, а в Табл. 2 представлены основные параметры данного комплекса.

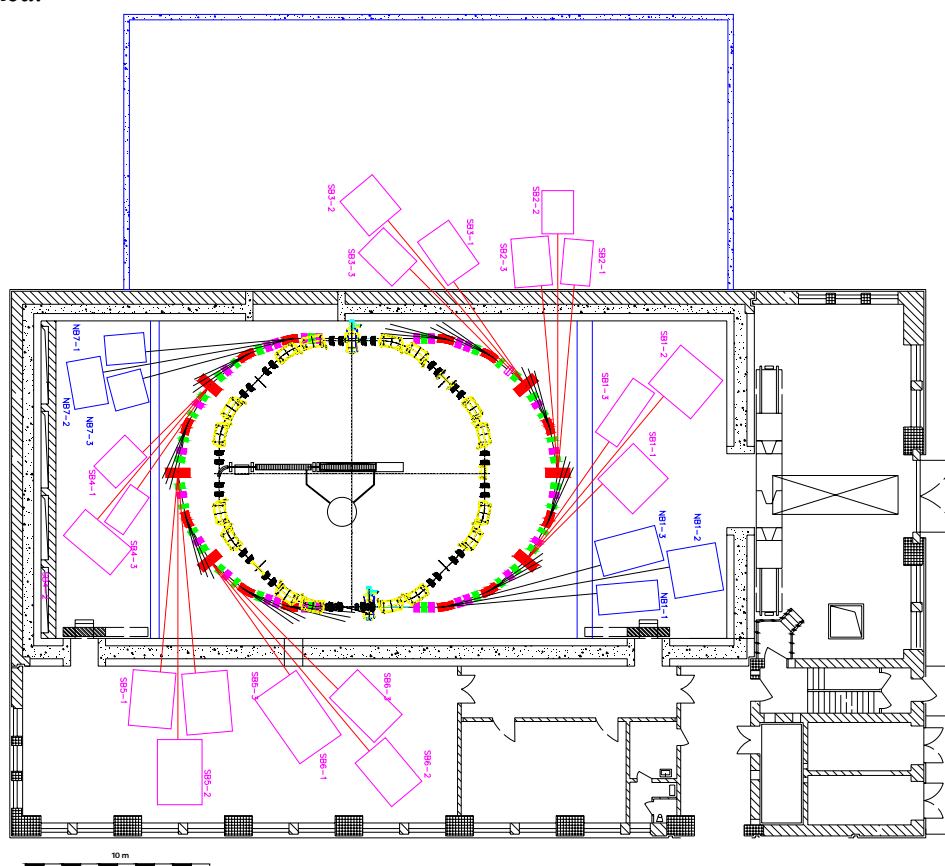


Рис. 1. Общий вид компактного источника жесткого с использованием сверхпроводящих поворотных магнитов.

Таблица 2. Основные параметры компактного источника СИ с использованием сверхпроводящих магнитов.

Параметр	Величина
Энергия электронов	1.2 ГэВ
Поле в поворотных магнитах	8.5 Тл в сверхпроводящих магнитах 1.7 Тл в обычных магнитах
Критическая энергия квантов СИ	8 - 10 кэВ для СИ из сверхпроводящих магнитов 1 - 2 кэВ для пучков из обычных магнитов
Горизонтальный равновесный эмиттанс	10 нм·рад
Ток пучка	до 1000 мА
Время жизни пучка	8 - 10 часов
Периметр орбиты	56 м
Размеры помещения для установки накопителя	17 × 30 м (без учета места необходимого для размещения пользовательских станций)
Тип инъекции	на полной энергии с возможностью удержания рабочего тока

Таким образом, используя сверхпроводящие поворотные магниты можно создавать компактные накопители – источники СИ третьего поколения для генерации жесткого СИ параметры которого удовлетворяют требованиям необходимым для реализации распространенных исследовательских методик. Такие источники СИ могут оказаться очень полезными для быстрой технологической диагностики наноматериалов на производстве. Также на базе таких источников можно организовывать небольшие научные центры при университетах и в медицинских учреждениях.

Другой способ использования сверхпроводящих поворотных магнитов это модификация существующих низко энергитичных накопителей. Такая модификация была осуществлена в 2002 г на накопителе ALS (лаборатория Беркли, Калифорния, США). На кольце было заменено 3 стандартных поворотных магнита (поле 1.5 Тл) на сверхпроводящие с полем 5 Тл. Таким образом, количество каналов жесткого СИ увеличилось, при сохранении других важных параметров источника.

Следует отметить, что сверхпроводящие поворотные магниты как устройства для генерации СИ имеют некоторые преимущества по сравнению с другими сверхпроводящими устройствами (трехполюсные вигглеры, wave shifters) среди которых можно выделить следующие:

- угол поворота в поворотных магнитах, как правило составляет несколько градусов, что заметно превышает угол отклонения пучка в вигглерах, поэтому из поворотных магнитов можно вывести несколько каналов СИ;

- выпуклость траектории в поворотном магните обеспечивает отсутствие "второго источника", который создает много оптических проблем на каналах из вигглера;
- вигглеры всегда устанавливаются в прямолинейных промежутках, и вывод СИ из них делается поле ближайшего поворотного магнита, если вместо этого использовать СИ из этого магнита, то можно сократить расстояние между точкой поизлучения и точкой фокуса, что часто является важным в рентгенооптических схемах.

Недостатками СПМ являются повышенные требования к надежности т.к. поворотные магниты являются элементами основной магнитной структуры и относительно высокая цена, по сравнению с обычными магнитами. Однако, т.к. такие магниты могут заменять сверхпроводящие вигглеры, цена может не браться в учет.

В настоящее время в ИЯФ разрабатывается источник СИ с использованием сверхпроводящих поворотных магнитов. Основные параметры данного источника представлены на в Табл. 3 а общая схема комплекса - на Рис. 2.

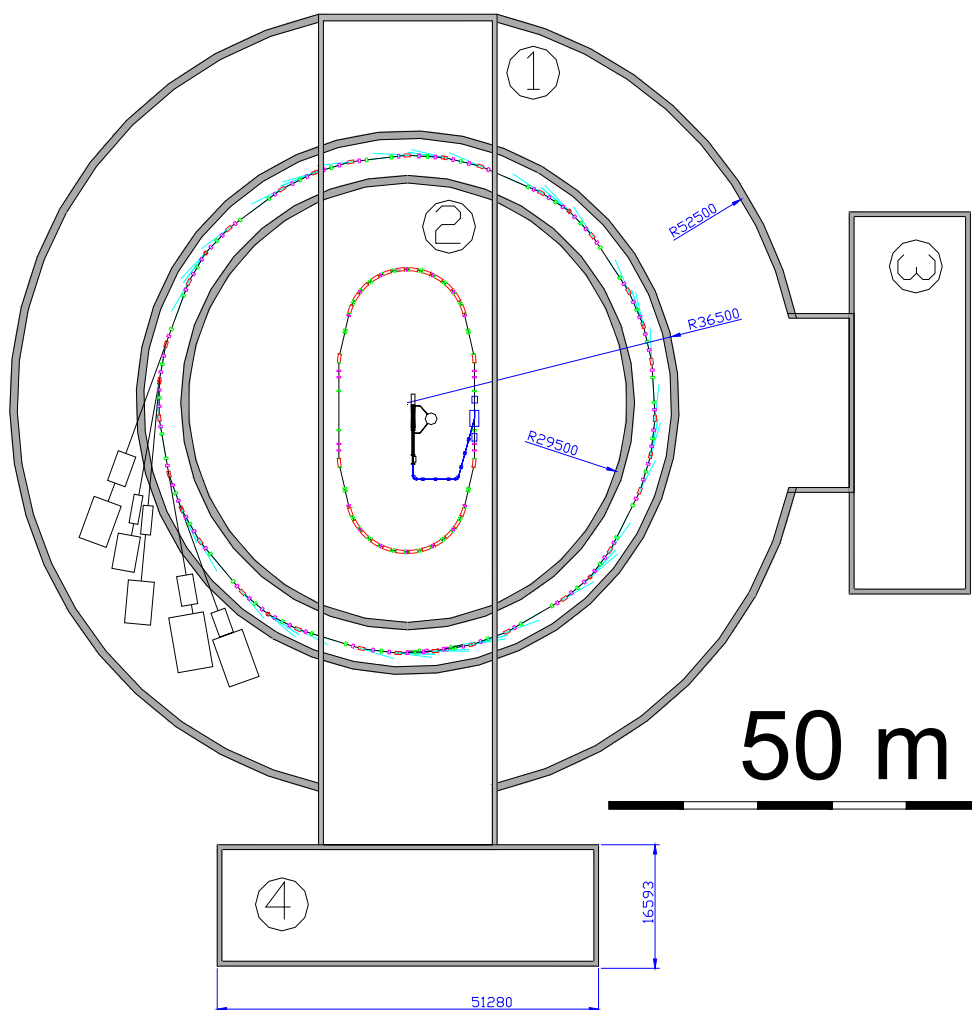


Рис. 2. Общий вид источника СИ с энергией 2.2 ГэВ для Сибирского центра СИ.

Таблица 3. Основные параметры проектируемого источника СИ.

Энергия электронов	2.2 ГэВ
Поле в поворотных магнитах	8.5 Тл в сверхпроводящих магнитах 1.6 Тл в обычных (теплых) магнитах

Критическая энергия квантов СИ	25 кэВ для СИ из сверхпроводящих магнитов 6 кэВ для пучков из обычных магнитов
Угол поворота в магнитах	10^0 во всех магнитах
Количество поворотных магнитов	4 сверхпроводящих магнитов в структуре 32 обычных (теплых) магнита
Эмиттанс	3 – 4 нм рад
Рабочий ток	До 1 А (инжекция на полной энергии с возможностью подкачки тока)
Время жизни пучка	~ 10 часов
Периметр	~ 210 м

Данный источник позволяет генерировать пучки СИ в широком спектральном диапазоне, что обеспечивает его универсальность. Комплекс зданий позволяет разместить всю необходимую техническую и пользовательскую инфраструктуру для организации эффективной работы на пучках СИ.

Предполагается, что данный центр сможет обеспечить существующее пользовательское сообщество всем необходимым для проведения регулярных исследований.

ТЕОРИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

К.В. Золотарев

ИЯФ СО РАН

Качественное рассмотрение основных свойств СИ

Синхротронное излучение (СИ) возникает при движении заряженных частиц в магнитных полях. Основные свойства СИ будут рассмотрены в данной лекции на качественном уровне.

Процесс излучения или образования электромагнитных волн может быть упрощенно описан как процесс отрыва электрического поля от заряда при ускоренном движении последнего.

Простой анализ процесса отрыва поля от заряда при движении заряда по окружности с релятивистской скоростью, позволяет вывести основные свойства СИ.

В мгновенно сопутствующей системе отсчета (Рис.1, б) траектория движения такого заряда описывается циклоидой. При этом заряд подвергается ускорению в нормальном направлении к скорости движения заряда и излучает дипольное излучение с торообразной диаграммой направленности.

При обратном переходе в лабораторную систему отсчета, диаграмма направленности ввиду релятивистского преобразования углов схлопывается в конус с характерным углом $1/\gamma$ (где $\gamma = (1 - (v/c)^2)^{-1/2} = E_e / mc^2 = 1957 \cdot E_e [\text{ГэВ}]$ - релятивистский фактор). Т.к. в современных источниках СИ энергия электронов составляет несколько ГэВ (от 1 до 8), γ -фактор лежит в пределах от 2000 до 16000, что определяет малую угловую расходимость СИ.



Рис. 1. Угловые диаграммы направленности излучения циркулярно движущегося заряда а) в лабораторной системе, б) в мгновенно сопутствующей системе отсчета.

Если производить наблюдение из точки расположенной в плоскости орбиты, то можно понять, что излучение, попадающее на наблюдателя, формируется на длине орбиты длиной $l_f = \rho / \gamma$, где ρ - радиус кривизны орбиты, когда конус СИ (углом образующей $1/2\gamma$) охватывает точку наблюдения.

Время в течении которого заряд проходит этот участок составляет $\tau_f = l_f / v = \rho / \gamma v \approx \rho / \gamma c$, однако, время наблюдения вспышки наблюдателем будет существенно меньше. Это связано с тем, что скорость заряда в ультрарелятивистском случае не многим уступает скорости света, и свет в "первом", попадающем в наблюдателя луче (см. Рис. 2, точка А) обгоняет заряд на расстояние $l_{SR} = \tau_f (c - v) \approx \tau_f c / 2\gamma^2$ в тот момент, когда заряд проходит точку В, из которой "последний" луч попадает в глаз наблюдателя. Эта длина и соответствует длине волнового пакета который видит наблюдатель, а время в течении которого он видит излучение может быть выражено следующим образом:

$$\tau_{SR} = \frac{l_{SR}}{c} = \frac{\rho}{2\gamma^3 c}$$

Таким образом, излучение заряда движущегося по круговой траектории может быть описано как короткая вспышка с характерной длительностью τ_{SR} . Если для подобного временного профиля сделать преобразование Фурье, наиболее яркая спектральная компонента будет иметь характерную частоту

$\omega_c \sim 2\pi / \tau_{SR} = 2\pi \cdot 2\gamma^3 c / \rho = 4\pi \gamma^3 \omega_0$, где ω_0 - угловая скорость (циклическая частота) движения заряда по круговой траектории.

Характерная длина волны излучения будет $\lambda_c = c \omega_c / 2\pi = 2\rho / \gamma^3$ а энергия квантов – $\varepsilon_c = \hbar \omega_c$.

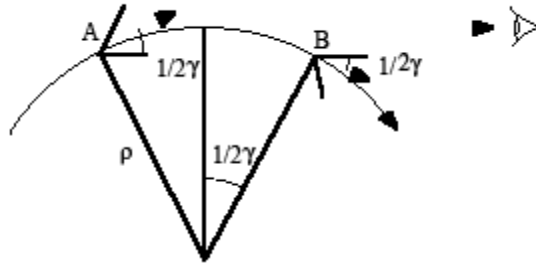


Рис. 2. Доплеровское сжатие волнового пакета с точки зрения наблюдателя.

В современных источниках СИ типичная величина циклической частоты ω_c составляет несколько МГц, а радиус кривизны траектории ρ - несколько метров. Принимая в учет вышеуказанные характерные величины релятивистского фактора γ можно заметить, что множитель $\gamma^3 \sim 10^{12}$ обеспечивает характерные для рентгеновского диапазона величины $\lambda_c \sim 0.01-10 \text{ нм}$, $\varepsilon_c \sim 0.1-100 \text{ кэВ}$. Более того, изменение энергии электронного пучка позволяют изменять спектр СИ в очень широких пределах (от инфракрасного диапазона до жесткого рентгена). Такая широта охвата спектральных областей обеспечивает большое разнообразие исследований с использованием СИ.

Анализируя кинематику отрыва волнового пакета от заряда, можно оценить энергию оторвавшегося кусочка поля, и определить среднюю мощность потерь энергии заряда на излучение:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{4\pi\epsilon_0} \frac{\beta^4 \gamma^4}{\rho^2}$$

Численное сравнение мощности и интенсивности СИ с другими источниками рентгеновского излучения показывает существенное (от трех до шести порядков) превышение. Это еще одна причина высокой популярности СИ для прикладных исследований.

Стоит также отметить поляризационные свойства СИ. В плоскости орбиты СИ линейно поляризовано (в этой же плоскости, σ -поляризация). При отходе от плоскости появляется небольшая добавка нормально поляризованных компонент (π -поляризации) и общая поляризация приобретает характер эллиптической. Общая связь поляризационных спектральных и угловых свойств СИ достаточно сложна и не может быть детально рассмотрена в рамках данной лекции.

Формулы для пользователей

Детальный вывод зависимостей описывающих угловые, спектральные и поляризационные характеристики СИ невозможен в рамках данного курса, поэтому в данном разделе будут приведены основные пользовательские формулы без вывода. Эти

формулы могут быть полезны для оценок спектральных потоков квантов, что часто необходимо делать при постановке экспериментов с использованием СИ.

Критическая энергия квантов СИ определяется следующим выражением:

$$\varepsilon_c = 0.665 E_e^2 [\text{ГэВ}] B [\text{Тл}]$$

где E_e - энергия электронов, B - величина магнитного поля в точке излучения.

Радиус кривизны траектории связан с энергией и магнитным полем следующим образом:

$$B [\text{Тл}] \rho [\text{м}] = 3.335 E_e [\text{ГэВ}]$$

Поток фотонов через маленькую апертуру (пинхолл) в плоскости орбиты описывается следующей формулой:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial \phi} = 1.327 \cdot 10^{13} E_e^2 [\text{ГэВ}] I [\text{А}] H_2(y)$$

здесь I - ток пучка, $H_2(y)$ - специальная спектральная функция (см. Рис.3), $y = \varepsilon / \varepsilon_c = \lambda_c / \lambda$, ε, λ - энергия используемых квантов и их длина волны соответственно. Результат данной формулы выражается в следующих единицах [фотон/сек/мрад²/(0.1% спектральной ширины)].

При использовании фокусирующих систем, позволяющих собирать излучение во всем вертикальном угле, поток фотонов может быть оценен по следующей формуле:

$$\frac{dS}{d\theta} = 2.45710^{13} E_e [\text{ГэВ}] I [\text{А}] G_1(y)$$

$G_1(y)$ еще одна специальная функция представленная на Рис.3, результат выражается в следующих единицах [фотон/сек/мрад/(0.1% спектральной ширины)].

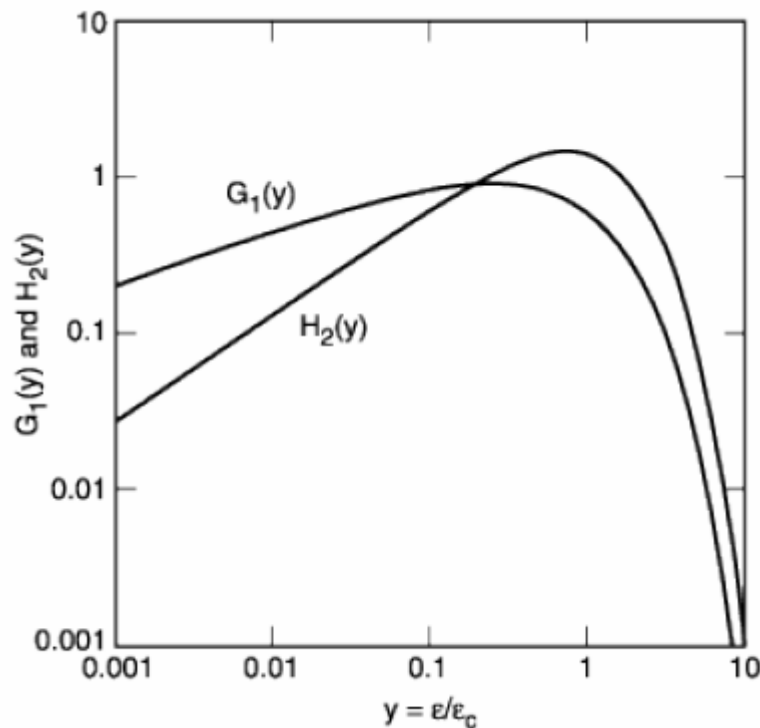


Рис. 3. Универсальные спектральные функции для оценок потоков СИ.

Многополюсные устройства генерации излучения

Многополюсные устройства генерации СИ и ондуляторного излучения (Insertion devices, вигглеры и ондуляторы) как источники излучения обладают массой преимуществ перед поворотными магнитами. Одним из существенных преимуществ таких устройств является гибкость позволяющая варьировать магнитное поле в точке излучения без связи с движением пучка в основной магнитной структуре накопителя.

Немаловажным также является возможность дополнительного увеличения общей интенсивности излучения за счет большого количества полюсов.

Данные устройства являются многополюсными устройствами со знакопеременным полем вдоль орбиты пучка. Реально, траектория в таких устройствах имеет змееобразную форму и излучение от отдельных изгибов складывается. Различие между вигглерами и ондуляторами проявляется в характере сложения. В случае ондулятора фотоны от отдельных полюсов воссоединяются друг с другом когерентно. Т.е. складываются не их интенсивности, а их поля. Т.е. интенсивность возрастает квадратично. В вигглерах складываются интенсивности, т.е. взаимодействия фотонов носит некогерентный характер. Основным параметром, отличающим вигглер от ондулятора, является так называемый K -параметр, который может быть выражен следующим образом:

$$K = \frac{e B_0 \lambda_u}{2\pi mc} = 93.4 B_0 [\text{Тл}] \lambda_u [\text{м}]$$

где λ_u - магнитный период устройства, B_0 - амплитуда магнитного поля. Если этот параметр мал ($K < 1$) устройство работает как ондулятор, для вигглера K имеет большие значения ($K > 3$). Физическая сущность данного параметра заключается в том, что максимальный угол наклона траектории к оси ондулятора есть $\alpha_{\max} = K / \gamma$. Таким образом, если когда заряд движется через ондулятор наблюдатель на оси ондулятора видит слабые синусоидальные модуляции интенсивности (т.к. наблюдатель всегда находится внутри светового конуса). Фурье преобразование такого сигнала приводит к дискретному спектру с основной гармоникой с длиной волны:

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_u}{c} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right)$$

При этом пиковая интенсивность на резонансных частотах пропорциональна квадрату числа периодов ($I_{\max} \sim N^2$), а ширина резонансов обратно пропорциональна числу периодов ($\Delta\omega \sim 1/N$).

В случае вигглера, наблюдатель будет видеть серию коротких вспышек, когда световой конус охватывает наблюдателя. В этом случае спектр излучения будет таким же как у обычного СИ а общая интенсивность вырастет пропорционально количеству периодов.

Следует отметить, что оба типа устройств представляют интерес для пользователей. Ондуляторы используют тогда, когда нужны большие интенсивности в узких спектральных диапазонах (например, дифракционные исследования). На излучении из вигглера можно осуществлять перестройку энергии с помощью монохроматоров, что позволяет проводить сканирование по энергии. Данное свойство активно используется в методиках спектроскопии поглощения (XAFS-спектроскопии и т.д.).

ВВЕДЕНИЕ В XAFS-СПЕКТРОСКОПИЮ

к.ф.-м.н. Владислав Канажевский

Институт катализа СО РАН

Цель работы: Познакомить читателей с возможностями и особенностями EXAFS-спектроскопии – мощного инструмента структурных исследований.

Феномен модуляции дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (далее ДТС РСП) был впервые замечен в 30-е годы прошлого столетия. Первое теоретическое объяснение природы ДТС РСП (или EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) было предложено в 40-е годы [1]. Подробное и более полное описание теории и экспериментальных методик EXAFS, а так же их историю и развитие можно отыскать в книге [2].

1. Поглощение рентгеновского излучения веществом

Ослабление интенсивности рентгеновского излучения с длиной волны порядка 1-10 Å в веществе, содержащем атомы со средними порядковыми номерами ($Z \sim 15-40$), обусловлено так называемым **истинным поглощением рентгеновских лучей** [3].

Общий вид зависимости интенсивности излучения прошедшего расстояние x через вещество атомной массы A и плотностью ρ к падающему на 1 квадратный сантиметр описанного вещества можно записать как

$$\frac{I_x}{I_0} = \exp(-\mu_m m) = \exp\left(-\mu_a \frac{\rho N_A}{A} x\right),$$

где m – масса вещества, через который проходит излучение, N_A – число Авогадро, μ_m – массовый коэффициент поглощения, обычно наблюдаемый в эксперименте, а μ_a – атомный коэффициент поглощения. По сути, атомный коэффициент поглощения представляет собой площадь эффективного сечения атома для поглощения рентгеновских лучей [3]. Его можно рассматривать как сумму атомных коэффициентов поглощения μ_q для уровней атома.

В теории рентгеноструктурных методов уровни энергии принято обозначать заглавными латинскими буквами. 1s ($^2S_{1/2}$) – K, 2s ($^2S_{1/2}$) – L_I, 2p ($^2P_{1/2}$) – L_{II}, 2p ($^2P_{3/2}$) – L_{III}, 3s ($^2S_{1/2}$) – M_I и так далее. Аналогично именуются соответствующие переходы, вызванные ионизацией электронов с упомянутых уровней (см. **Рис. 1**).

Атомный коэффициент зависит от природы поглощающего атома, т.е. Z , и длины волны λ поглощенного излучения [3]:

$$\mu_q \sim C(\lambda_q) Z^4 \lambda^3.$$

Здесь коэффициент C зависит от длины волны и меняется переходя через значения λ_K , λ_L , λ_M и т.д., соответствующие длинам волн вызывающих ионизацию упомянутых выше уровней. Как видно из приведенной формулы, по мере роста λ коэффициент поглощения монотонно растет, а при $\lambda = \lambda_q$ резко уменьшается. Последнее происходит за счет скачка поглощения, вызванного ионизацией электронного уровня. Такие скачки поглощения называются **краями поглощения**, и также обозначаются заглавными латинскими буквами (см. **Рис. 2**).

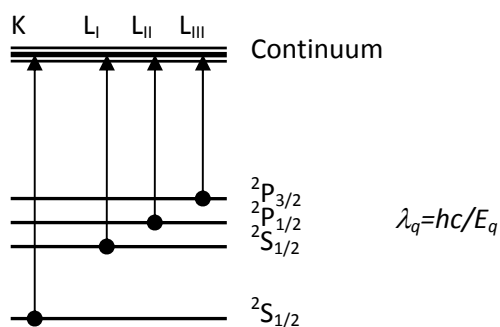


Рис. 1 Схема уровней и переходов под действием рентгеновских квантов.

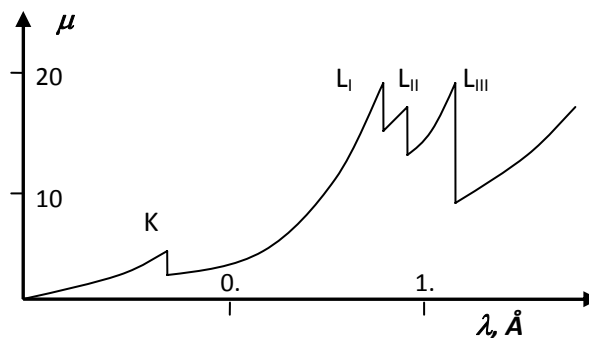


Рис. 2 Характерная зависимость коэффициента поглощения от волнового числа на примере платины.

2. Рассеяние фотоэлектрона

Коэффициент рентгеновского поглощения может быть вычислен по известной формуле для атомного поглощения [4, 5]:

$$\mu_q = 4N_0\pi^2l^2\left(\frac{\omega}{c}\right)\left|\langle\psi_j|z|\psi_q\rangle\right|^2\rho(T)$$

Здесь N_0 – число атомов в единице объема вещества; ψ_j , ψ_q – волновые функции конечного и начального состояний фотоэлектрона соответственно; ω – частота поглощаемого рентгеновского фотона; $\rho(T)$ – плотность конечных состояний.

Значение μ_q для определенной энергии $T = h\nu - E_q$ (E_q – энергия уровня q), будет зависеть от характера волновой функции конечного состояния вблизи поглощающего атома, так как именно в этой области локализована волновая функция начального состояния. Следовательно, значение матричного элемента $|\dots|^2$ определяется величиной волновой функции ψ_j в области локализации волновой функции начального состояния ψ_q (совпадающей, например, с $1s$ -функция в случае К-края поглощения).

На амплитуду функции ψ_j в той или иной области молекулы или кристалла влияет интерференция первичной и рассеянной волн (см. **Рис. 3**). Изменение величины μ_q в зависимости от энергии выбитого электрона T и обуславливает дальнюю тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) вдали (за пределами диапазона в 10эВ, носящего название XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure) от края поглощения.

Интерференционные эффекты взаимодействия первичной и отраженной волн зависят прежде всего от **взаимного расположения** атома, испустившего фотоэлектрон, и атомов, которые участвуют в рассеянии. Очевидно, что характер отражения электронной волны от окружающих атомов будет зависеть от **их природы**. Именно эти особенности EXAFS могут быть использованы для изучения геометрии ближнего порядка широкого класса объектов.

Основные особенности спектра EXAFS представляют собой модуляции, вызванные изменением матричного элемента монотонной (вне края поглощения) зависимости $\rho(T)$, характер которой был описан в предыдущем разделе (см. **Рис. 2**). Реально наблюдаемая на экспериментальных кривых тонкая структура коэффициента рентгеновского поглощения является суммой осцилляционных вкладов от атомов, находящихся на разных расстояниях от атома, поглотившего рентгеновский квант (см. **Рис. 4**).

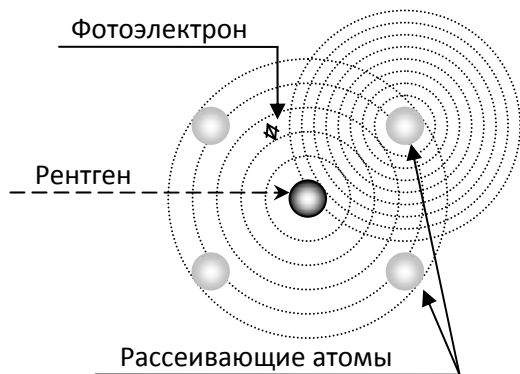


Рис. 3 Схема рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении поглощающего рентгеновский квант атома.

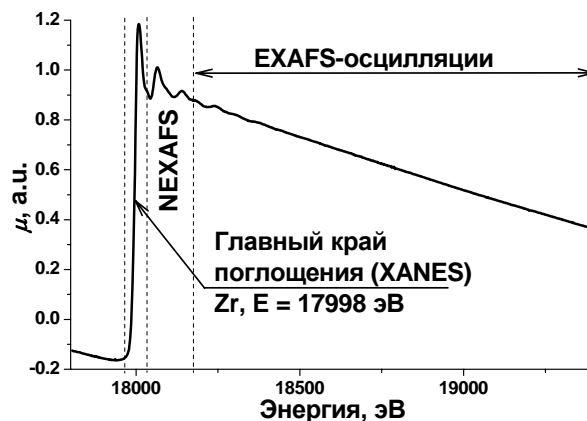


Рис. 4 Спектр поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

3. Методика выделения дальней тонкой структуры спектров

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения $\chi(k)$ (в практике EXAFS-спектроскопии наиболее часто употребительным считается оперирование терминами волновых векторов, нежели волновых чисел) определяется следующим выражением:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)},$$

где k - модуль волнового вектора фотоэлектрона; $\mu(k)$ - полученный экспериментально коэффициент поглощения образца; $\mu_1(k)$ - коэффициент поглощения, определяемый всеми процессами за исключением фотоионизации исследуемой электронной оболочки атома (ионизация более высоколежащих электронных уровней, ионизация других химических элементов, рассеяние); $\mu_0(k)$ - коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего.

Более наглядно процедуру выделения осцилляций EXAFS можно рассмотреть на **Рис. 5**.

Волновой вектор фотоэлектрона задается соотношением:

$$k = \left(\frac{2m_e(h\nu - E_0)}{\hbar^2} \right)^{1/2},$$

где $h\nu$ - энергия падающих рентгеновских квантов; E_0 - потенциал ионизации при поглощении рентгеновского кванта. Для построения $\mu_1(h\nu)$ предкраевая часть спектра поглощения $\mu(h\nu)$ при $h\nu < E_0$ экстраполируется на область $h\nu > E_0$. При этом $\mu_1(h\nu)$ ищется в виде полиномов типа Викторина $C(h\nu)^{-3} + D(h\nu)^{-4}$ по методу наименьших квадратов. Плавная часть коэффициента поглощения $\mu_0(h\nu)$ рассчитывается при помощи кубических сплайнов (полиномов третьей степени). В качестве начальной точки E_0 , определяющей точку на экспериментальном спектре, отвечающую фотоэлектронам с $k=0$, задается точка перегиба на краю спектра поглощения, которая соответствует положению максимума первой производной $\mu(k)$.

Благодаря нормировке коэффициента поглощения на величину скачка поглощения на крае $\mu_0(k) - \mu_1(k)$, определенное таким образом $\chi(k)$ относится к поглощению **одного атома** (см. **Рис.6**).

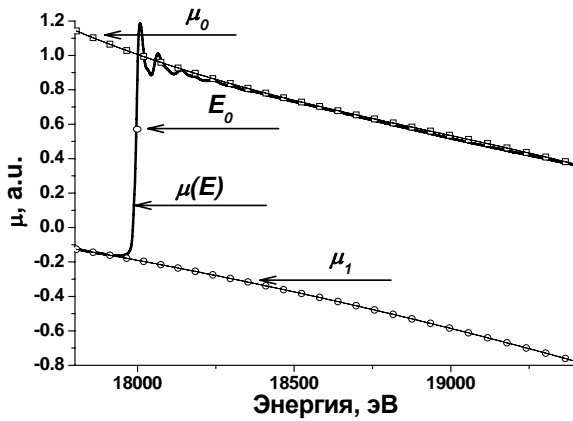


Рис. 5 Аппроксимация предкраевой области и области за К-краем Zr (оксид циркония кубической модификации).

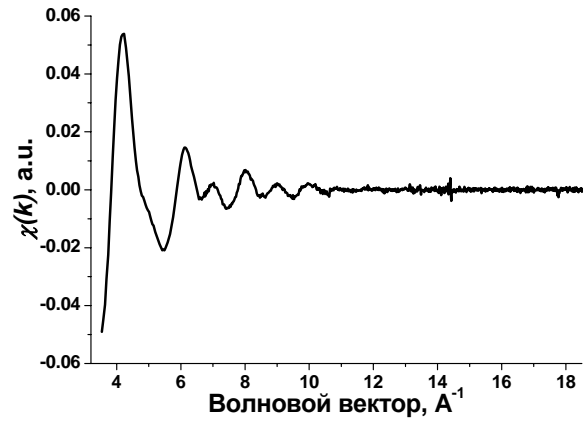


Рис. 6 Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

4. Методика определения структурных характеристик

Опуская подробные выкладки (в полном объеме с ними можно ознакомиться в [2]), перейдем сразу к ответу. Известно, что EXAFS-осцилляции в одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния описываются формулой:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i \cdot F_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 \cdot k^2) \sin(2kR_i + \varphi_i(k))$$

где индекс i относится к координационной сфере атомов одного типа; R_i - расстояние до i -й сферы; N_i - число атомов данного типа; σ_i - фактор Дебая-Валлера (структурная разупорядоченность и тепловые колебания атомов); $F_i(k)$ - амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на 180° (фактор обратного рассеяния); $\varphi_i(k)$ - изменение фазы фотоэлектрона, происходящее при его испускании центральным атомом и его рассеянии назад.

Кривая радиального распределения атомов $\rho(R)$ позволяет более наглядно представить пространственный и количественный состав ближайшего окружения поглощающего атома (см. **Рис. 7**). $\rho(R)$ определяется из функции $g(R)$, получаемой Фурье-преобразованием $\chi(k)$:

$$g(R) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n e^{-2ikR} dk$$

где k_{\max} и k_{\min} задают интервал, в котором ведется анализ экспериментальных данных. Множитель k^n вводится, чтобы компенсировать уменьшение χ с ростом k , где $n=1-3$.

Для дальнейшего анализа используют функцию мощности Фурье-преобразования:

$$\rho(R) = \{ [Re(g(R))]^2 + [Im(g(R))]^2 \}^{1/2}.$$

Для получения наиболее точной структурной информации используется метод моделирования. Моделирование $\chi(k)$ ведется (в одном из вариантов) путем подгонки параметров R_i , N_i , σ_i и E_0 . При этом предполагается, что химическая природа рассеивающих атомов известна, а функции $F_i(k)$ и $\varphi_i(k)$ рассчитываются теоретически для предполагаемого строения ближайшего окружения поглощающего атома. По этим данным строится $\chi_{\text{mod}}(k)$ и минимизируется разность $\|\chi(k) - \chi_{\text{mod}}(k)\|$ (см. **Рис. 8**).

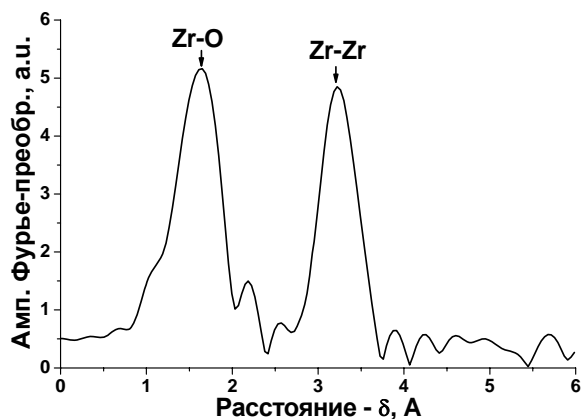


Рис. 7 Функция радиального распределения (оксид циркония кубической модификации).

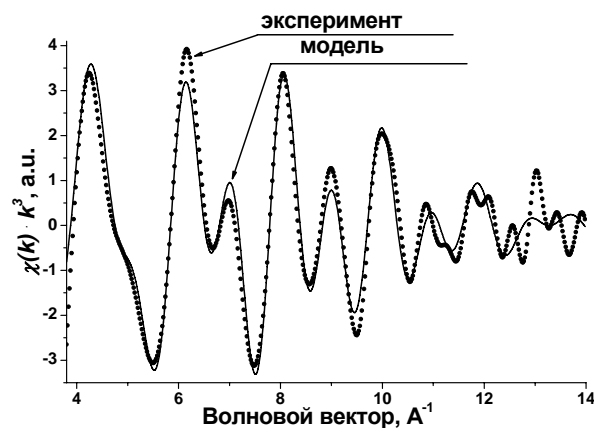


Рис. 8 $\chi(k) \cdot k^3$ и $\chi_{\text{мод}}(k) \cdot k^3$ (оксид циркония кубической модификации).

Таким образом, мы кратко ознакомились с природой феномена EXAFS-спектроскопии, а так же установили как и какую структурную информацию возможно извлечь из спектров EXAFS.

Благодарности

Автор благодарит Дмитрия Ивановича Кочубея, Бориса Николаевича Новгородова и Владимира Владимировича Кривенцова за помощь в постижении искусства EXAFS-спектроскопии.

Литература:

1. Kronig R.L. // Z.Phys. – 1931. – Bd 70. – S. 317
2. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замираев К.И. и др. // Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука.Сиб.отд-ние, – 1988. – 306 с.
3. Блохин М.А. // Физика рентгеновских лучей. – М.: Гостехиздат, 1957. – 518 с.
4. Stern E.A., Heald S.M. // Handbook on Synchrotron Radiation. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1983. - P. 955.
5. Parthasarathy R., Sarode P.R., Rao K.J., Rao C.N.R. // Proc. Indian nation. Sci. Acad. – 1982. – V. 48A. – P. 119.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И АППАРАТУРА XAFS

Кочубей Д.И.

Институт катализа СО РАН

Основные требования к аппаратуре для регистрации рентгеновских спектров поглощения для задач XAFS спектроскопии.

Спектральный диапазон для задач EXAFS составляет от примерно 4 кэВ до 35 кэВ. Нижняя граница определяется требованием чтобы регистрируемая протяженность спектра за краем поглощения составляла не менее 600 эВ. При меньших энергиях это, в большинстве случаев, невозможно из-за наложения краев поглощения других химических элементов входящих в исследуемые объекты. Верхняя граница диапазона регистрации спектров XAFS определяется шириной ионизируемого уровня. Для К уровня серебра ширина уровня составляет 6эВ и для йода 10эВ. Это приводит к "замытию" EXAFS осцилляций. Такой диапазон энергий позволяет проводить регистрацию XAFS спектров по К или L краям поглощения всех химических элементов начиная с кальция.

Требования к энергетическому разрешению. Для задач EXAFS спектроскопии требуется энергетическое разрешение от одного до нескольких эВ. Для XANES спектроскопии около 0.2 эВ. В рабочей области энергий выделение требуемой энергии может быть обеспечено только за счет использования дифракции на монокристаллах. Монокристаллы отличаются эффективностью отражения и энергетическим разрешением. Наиболее часто используются монокристаллы кремния. Для грани Si(111) энергетическое разрешение ($\Delta E/E$) составляет 8000, для грани Si(220) 17000. Т.е. на энергии 8 кэВ при использовании монохроматора Si(111) предельно достижимое разрешение будет 1эВ. Поэтому в области больших энергий предпочтительно использовать монохроматор Si(220).

За исключением методики быстрой регистрации кинетики процессов все системы регистрации спектра работают по схеме последовательной развертки со съемкой спектров "точка за точкой". Как правило используется двухкристалльный монохроматор. В этом случае направление монохроматического пучка совпадает с направлением исходного пучка и резко упрощается механическая часть спектрометра.

Спектры снимаются в режиме двухлучевого спектрофотометра. Мониторинг спектра на интенсивность исходного монохроматического поглощения производится с использованием в качестве детектора "пропорциональной камеры" измеряющей ток при прохождении через не рентгеновского излучения. Камера мониторинга поглощает малую часть излучения. Желательно около 5%. При регистрации спектров в режиме, когда излучение проходит через образец (методика "на пропускание" (transmission)) в качестве второго детектора используется другая камера с большим поглощением падающего излучения за счет выбора заполняющего камеру газа. Требуемая точность измерения сигнала в обоих детекторах (отношение шума к полезному сигналу) составляет не менее 10^{-4} . Излучение, попадающее на образец, распространяется в горизонтальной плоскости и представляет собой прямоугольник с малой величиной расхождения и размерами до 2мм по вертикали и до 15мм по горизонтали.

Существует несколько основных методик регистрации XAFS спектров.

Методика на пропускание описана выше. Эта методика составляет до 80% всех выполняемых работ. Методика требует чтобы оптическая толщина образца обеспечивала прохождение через него рентгеновского излучения необходимой энергии. Обычно это означает что массовый коэффициент суммарного поглощения образца, включающий поглощение всех элементов системы, не превышал $4\text{см}^2/\text{г}$. При этом регистрация спектров EXAFS изучаемого химического элемента с необходимой точностью возможна при

величине скачка поглощения (разность коэффициентов поглощения до и за краем поглощения данного уровня энергии) не менее 0.1. Это определяет чувствительность методики.

Второй по распространенности методикой является методика измерения интенсивности вторичного рентгеновского флуоресцентного излучения возникающего при поглощении первичного пучка. Интенсивность этого излучения существенно меньше интенсивности первичного пучка и для его регистрации используются детекторы другого типа. К таким детекторам относятся системы счета фотонов разного типа в качестве основной, или системы использующие сцинтилляторы работающие в "токовом" режиме. Из-за ограничений на скорость счета квантов измерение спектров по методики флуоресценции требует существенно (на порядок) большего времени. Область применения этой методики заключается в ее большей чувствительности к исследуемому химическому элементу. Чувствительность может быть повышена в 10-50 раз. Второй областью применения является исследование технологических образцов, поскольку в этом случае не требуется готовить оптически прозрачные образцы.

Существующий набор экспериментальных методик не исчерпывается вышеперечисленными. Существуют еще методики: полного внешнего отражения, измерения фототока, энергодисперсионной спектроскопии и другие имеющие более специальные области приложения.

Требования к образцам. Основные требования к оптической толщине образца и величине скачка поглощения изложены выше. Требуемая величина скачка и полного поглощения определяет необходимую толщину образца. Коэффициент поглощения образца складывается из коэффициентов поглощения входящих в него элементов пропорционально их концентрации. Коэффициенты поглощения можно найти на сайте <http://www.csrr.iit.edu/periodic-table.html>.

Образцы могут быть твердыми, жидкими, газообразными. Существенным является однородность толщины образца поскольку от этого зависит достоверность регистрируемого спектра. Для порошкообразных образцов в области прохождения излучения должна быть обеспечена однородность толщины не менее 10^{-3} , что задает допустимые размеры частиц в зависимости от концентрации исследуемого элемента.

Принципы анализа EXAFS данных

Анализ EXAFS данных можно разбить на три этапа. На первом этапе производится предварительный анализ путем выделения осциллирующей части спектра поглощения и построения модуля его Фурье-образа. Данный этап нужен для визуализации полученных данных, предварительного анализа возможных моделей и выбора условий для дальнейшей обработки. К этим условиям относится спектральный интервал волновых чисел используемый для анализа данных и вид анализируемого спектра. Оба эти параметра влияют на пространственное разрешение получаемых данных и соотношение сигнал/шум. Спектральный интервал со стороны малых волновых чисел k лимитируется областью применимости приближения однократного рассеяния используемого в формализме EXAFS и составляет 2.5-3.5 \AA^{-1} . Со стороны больших волновых чисел спектральный интервал определяется уровнем шума и редко превышает 14 \AA^{-1} для спектров снятых при комнатной температуре для тяжелого рассеивающего атома. Сигнал затухает с ростом k примерно как k^2 и для таких атомов как кислород, азот исчезает уже при k равном 10-12 \AA^{-1} . Вид данных заключается в использовании множителей k^1 , k^2 или k^3 на которые домножается экспериментальная функция $\chi(k)$. Большая степень дает лучшее разрешение но хуже соотношение сигнал/шум.

Дальнейший анализ ведется путем моделирования экспериментального спектра $k^x\chi(k)$ набором координационных сфер. Для каждой координационной сферы для описания данных EXAFS необходимы четыре параметра. Это межатомное расстояние,

координационное число разброс расстояний вокруг среднего положения (фактор Дебая-Уоллера) и начало координат, т.е. потенциал ионизации. Все эти параметры являются переменными при моделировании. Следует учесть что такое количество параметров является избыточным, поскольку для моделирования куска синусоиды, которой по сути является экспериментальный спектр, необходимо только три параметра: период, амплитуда и начальная фаза. Поэтому результаты моделирования могут быть неоднозначны и существует корреляция между парами переменных расстояние и потенциал ионизации и координационное число и фактор Дебая. Для уменьшения числа переменных в процедуре моделирования в большинстве программ используется один общий потенциал ионизации для всех координационных сфер.

Имеется еще один параметр, который не моделируется, а исходно закладывается в модель для анализа - это природа рассеивающего атома. Положение пиков на модуле Фурье-преобразования может отличаться от истинного расстояния на величину до 0.4Å в зависимости от типа рассеивающего атома, а координационное число может различаться в кратное число раз. Таким образом все количественные данные получаемые методом EXAFS привязаны к закладываемой модели и верны только для нее. Выбор модели зависит от использования дополнительной информации и только от квалификации исследователя.

Существует достаточное количество программ позволяющих провести моделирование спектров. Заложенная модель в свою очередь требует наличия квантовохимических расчетов вероятности рассеяния и его параметров определяющих период осцилляций в EXAFS спектре. Существует две таких программы интегрированные с программой моделирования. Это EXCURV и GNXAS и одна программа рассчитывающая только параметры рассеяния, которые потом могут использоваться в других программах моделирования - это FEFF. Ознакомиться со списком программ как доступных свободно так и коммерческих можно на сайте ESRF <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/TBS/SciSoft/Links/xafs>.

Для каждого метода существенным является точность определения получаемых данных. Для EXAFS спектроскопии общепринятым является что погрешность измерения расстояний составляет 0.5-1%. Эта погрешность определяется протяженностью анализируемых данных, т.е. порядковым номером рассеивающего элемента. Расстояния до легких лигандов (кислород, углерод) определяются с погрешностью 0.5% до остальных элементов 1%. Такие расстояния могут быть определены для соседних с центральным атомом элементов тяжелее бора в интервале расстояний от 1.5 до примерно 6Å. При этом следует иметь в виду что под расстоянием понимается средневзвешенное расстояние при предположении что распределение атомов вокруг этого расстояния имеет гауссову форму. При отклонении распределения расстояний от гауссовой формы (измерения при высоких температурах) или при наборе близко лежащих дискретных расстояний вопрос о соответствии определяемого расстояния данным других методов в каждом случае требует специального рассмотрения. Координационные числа определяются с погрешностью около 10% и фактор Дебая с погрешностью 40%. Метод, в принципе, по форме огибающей описывающей зависимость вероятности рассеяния от энергии фотоэлектрона позволяет установить химическую природу рассеивающего атома, но при достаточно большой разнице в атомном номере. Достоверно по результатам моделирования удастся отличить природу рассеивающих атомов отличающихся по атомному номеру на 6-10.

При выборе модели следует учитывать ограничение на число независимых параметров, которое может быть определено из спектра имеющего конечную протяженность. Такое ограничение определяется теорией информации и является общим для всех методов. Для EXAFS спектроскопии число независимых параметров N равно $2\Delta k\Delta R/\pi$. При использовании большего числа параметров спектры могут быть промоделированы, но полученный результат будет не единственно возможным.

Существует международное сообщество исследователей занимающихся XAFS спектроскопией International X-ray Absorption Society в рамках которого действует специальный комитет по "стандартам и критериям" в представлении EXAFS данных с рекомендациями которого можно ознакомиться на сайте <http://ixs.iit.edu>.

EXAFS для изучения наноматериалов

Применение метода EXAFS спектроскопии для исследования наноматериалов не имеет какой то особой специфики в области эксперимента или анализа спектров. Поэтому в данной лекции будут приведены примеры таких исследований применительно к различным объектам в основном из практики докладчика.

EXAFS в исследовании наночастиц металлов.

Особенностью наночастиц металлов в плане структуры является то, что при низкотемпературных методах синтеза, получающих все большее распространение в последнее время, такие частицы могут иметь структуру отличающуюся от структуры массивного металла. Другим способом стабилизации необычных структур является присутствие лигандного окружения. Такая структура является нестабильной и легко релаксирует к структуре массивного металла при нагреве или химическом воздействии. Причем, если говорить о частицах размерами менее 100Å, дифракционные данные, как правило ограничиваются наблюдением одного наиболее интенсивного рефлекса и не дают полной информации. Поэтому метод EXAFS является практически единственным методом позволяющим установить структуру подобных наночастиц. Альтернативным методом может являться метод просвечивающей электронной микроскопии, однако использование высокоэнергетического электронного пучка большой плотности приводит к неконтролируемому нагреву частиц, что приводит к релаксации структуры к стандартной. Такой фазовый переход при нагреве был продемонстрирован, например, при исследовании наночастиц палладия и платины.

Другой особенностью наночастиц металлов является большая чувствительность координационного числа определяемого методом EXAFS к морфологии частицы и большого вклада поверхности. Частицы размерами менее 100Å могут иметь совершенно разную морфологию от частицы правильной формы близкой с кубооктаэдру до полностью плоской близкой к двумерной, что может изменить величину эффективного координационного числа для первой координационной сферы до двух раз. Второй проблемой является то что в таких малых частицах до 40% атомов может находиться на поверхности. Такие атомы не эквивалентны в структурном отношении и при анализе методом EXAFS атомам находящимся в объеме. Различия могут заключаться в разных величинах фактора Дебая по данным полученным другими методами для монокристаллов фактор Дебая для поверхности металлов может быть в два раза больше чем для объема. Также, для ряда граней монокристаллов, установлено методом дифракции медленных электронов что межатомные расстояния на поверхности могут меняться от -8 до +4%. Все это делает сомнительными попытки оценивать размеры частиц по величине координационного числа для первой координационной сферы, которые время от времени приводятся в литературе.

Эффект зависимости формы зависимости вероятности рассеяния фотоэлектронов от их энергии, описанный в лекции по обработке данных, позволяет для биметаллических частиц различить образование истинных сплавов от эффектов декорирования поверхности основного металла вторым. Такой анализ предполагает проведение моделирования для случаев наличия расстояний только между атомами одной химической природы и наличие координационных сфер с близкими расстояниями но с различными рассеивающими химическими элементами. Такие работы успешно проводились для Pt-Cu, Pt-Sn биметаллических частиц уже в первых работах.

EXAFS в исследовании квазидвумерных дихалькогенидных наночастиц.

Структура квазидвумерных сульфидных систем типа MoS_2 , WS_2 , TaS_2 и другие, также как селениды и теллуриды таких же металлов отличается от структуры массивных сульфидов такие наночастицы состоят из слоя катионов находящегося между двумя слоями халькогена. Отличие в структуре по сравнению с массивными дихалькогенидами содержащих много таких пакетов соединенных между собой ван-дер-ваальсовыми связями возникает из-за отсутствия таких связей и проявляется в изгибах таких листов. Наиболее явно это проявляется в формировании фуллереноподобных структур, нанотрубок. Однако даже плоские по данным просвечивающей электронной микроскопии структуры имеют отличия от массивных дихалькогенидных соединений. Такие отличия проявляются в появлении сверхструктуры с образованием агрегатов структурно близких к описываемой как "muffin-tin" в квантовой химии. Во всех случаях при анализе EXAFS данных проблема заключается что межатомные расстояния от центрального атома до халькогена или следующего катиона непрерывно меняются в каком то диапазоне по заранее неизвестной форме. Это приводит к тому, что при сохраняющейся величине среднего межатомного расстояния определение реальных координационных чисел методом EXAFS невозможно. Определяются только некоторое "эффективное" координационное число, отличие которого от истинного определяется величиной изгиба слоев. Охарактеризовать степень изгиба позволяет для частиц диаметром около 100Å и более величина эффективного координационного числа от расстояния до второго катиона в структуре Me-Me-Me в которой все три катиона находятся на одной прямой. В этом случае по условиям формирования EXAFS спектра промежуточный катион выступает в роли фокусирующей линзы для фотоэлектронов и интенсивность пика, соответственно и определяемое координационное число, могут увеличиться до четырех раз. Этот эффект, эффект фокусировки при многократном рассеянии, быстро исчезает при появлении изгиба в цепочке из трех катионов и это понижение дает возможность оценки угла изгиба в таком монослойном дихалькогениде.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

Литвинов И.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского
научного центра РАН. 420088, Россия, Казань, Арбузова, 8. факс (843)273 22
53; e-mail: litvinov@iopc.knc.ru*

– Рентгеноструктурный анализ монокристаллов органических соединений, называемый также «химической кристаллографией», «органической кристаллохимией» является одним из основных методов установления структуры синтезированных соединений. Его значение для развития современной органической химии чрезвычайно высоко, поскольку РСА является самым распространённым прямым методом установления структуры вещества. Известно, что решением второго этапа РСА является массив координат атомов в элементарной ячейке кристалла, и параметры их тепловых колебаний. Все остальные данные – расстояния между атомами, валентные углы, межмолекулярные контакты, рисунки молекул и т.д., вычисляются из координат атомов.

– Рентгеноструктурный эксперимент начинается с выбора кристалла. Следует отметить, что это самый ответственный момент, так как от качества кристалла на 90% зависит и качество рентгеноструктурного эксперимента, и точность полученных в итоге данных. Обычно кристалл для эксперимента выбирается на оптическом микроскопе, желательно поляризационном. Проверяется его дефектность, наличие трещин, наростов, возможное двойникование. Отобранный кристалл наклеивается на держатель гониометрической головки.

– Подготовленный кристалл помещается на гониометр и центрируется в оптическом центре прибора. Затем запускается первый этап эксперимента – определение параметров кристалла (a, b, c , углов α, β, γ , объёма ячейки V_0). При необходимости проверяется по кембриджской базе кристаллоструктурных данных на совпадение с параметрами ячеек известных соединений. Также проверяется плотность кристалла по формуле $d(\text{выч}) = 1.66 \cdot M \cdot Z / V_0$, где M – молекулярная масса предполагаемого соединения, в атомных единицах массы, Z – число формульных единиц соединения в элементарной ячейке (только целое число, соответствующее пространственной группе кристалла). Если «проверка на разумность» проходит, переходим на второй этап эксперимента.

– Основной задачей второго этапа является измерение с максимально возможной точностью интенсивностей отражений, и получение массива интенсивностей $\{I(hkl)\}$. По окончании процесса измерения интенсивностей переходим к обработке экспериментальных данных, расшифровке и уточнению структуры. Как правило, обработка данных проводится по стандартным программам, поставляемым вместе с прибором. При необходимости проводится коррекция интенсивностей на разложение кристалла в процессе эксперимента, на поглощение излучения в кристалле, проводится коррекция по фактору Лоренца и поляризации. После обработки экспериментальных данных приступают к расшифровке структуры. Расшифровка структуры заключается в построении карты распределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла и в определении по пикам на этой карте координат атомов. Согласно формуле

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)},$$

, суммирование должно производиться по структурным амплитудам – комплексным величинам, имеющим амплитуду и фазу, а у нас имеются только скалярные величины – интенсивности отражений. Переход от скалярных величин к комплексным с неопределёнными фазами длительное время оставался затруднительным, и назывался фазовой проблемой РСА. Развитие теории метода,

вычислительных методов и компьютерной техники привело к тому, что фазовая проблема в настоящее время практически решена. В настоящее время почти все структуры расшифровываются прямыми методами, базирующимися на тангенс-формуле Карле и Хауптмана.

Расшифрованная тем или иным методом структура не является окончательным результатом РСА, а представляет собой «первое приближение» структуры. Уточнение структуры заключается в поиске минимума функционала

$$R \text{ factor} = \frac{\sum_{hkl} |F_{observed} - F_{calculated}|}{\sum_{hkl} |F_{observed}|}$$

путём варьирования координат атомов и параметров их тепловых колебаний. Достижение минимума фактора расходимости означает, что уточнение окончено, найдена модель структуры, оптимально соответствующая экспериментальным данным. Можно приступить к анализу структуры – вычислению межатомных расстояний, углов, получать рисунки геометрии молекул, анализировать упаковку кристалла.

– Таким образом, результатом РСА является матрица координат атомов в элементарной ячейке кристалла $\{xyz\}$, и матрица тепловых колебаний атомов $\{B_{ij}\}$. Вся остальная информация, включая и структурную формулу исследованной молекулы, вычисляется из этих данных, то есть РСА устанавливает молекулярную и кристаллическую структуру соединения. Поэтому он называется прямым методом исследования вещества.

ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ

Литвинов И.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН. 420088, Россия, Казань, Арбузова, 8. факс (843)273 22 53; e-mail: litvinov@iopc.knc.ru

- Монокристалл как трёхмерная упорядоченная периодическая система для электромагнитного излучения с длиной волны, близкой к расстояниям между частицами, составляющими кристалл, представляет собой «трёхмерную дифракционную решётку». Поскольку межатомные и межмолекулярные расстояния в кристаллах лежат в области 10^{-10} м, то кристаллы являются «дифракционными решётками» для рентгеновского излучения.
- Если рассматривать дифракцию рентгеновского излучения на атомах, то можно сделать вывод, что электромагнитное излучение в основном рассеивается электронными оболочками атомов, а рассеянием на ядрах можно пренебречь (поскольку энергия рассеянного излучения обратно пропорциональна квадрату массы колеблющейся частицы). Рассеивающая способность всех атомов Периодической системы вычислена с большой точностью и является исходной информацией для дальнейших расчётов.
- Представим трёхмерную кристаллическую структуру в виде совокупности трёх некомпланарных атомных рядов с периодами повторяемости a , b и c . Пусть χ_1 , χ_2 и χ_3 углы, образуемые с этими рядами падающим лучом, а φ_1 , φ_2 и φ_3 – аналогичные углы, образуемые одним из дифрагированных лучей. Дифрагированные лучи не гасятся лишь в тех направлениях, в которых волны, рассеянные всеми атомами, совпадают по фазе или отличаются на целое число периодов. Следовательно, должны одновременно выполняться три условия:

$$\left\{ \begin{array}{l} a(\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) = p\lambda \\ b(\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) = q\lambda \\ c(\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) = r\lambda \end{array} \right. \quad (\text{Условие Лауэ})$$

По своему физическому смыслу целое число p (или соответственно q и r) равно разности хода лучей, рассеиваемых в дифракционном направлении соседними атомами, расположенными на оси X (или соответственно Y и Z). Вместе три числа p , q , r характеризуют одно из дифракционных направлений и называются индексами дифракционного луча. Каждый дифракционный луч характеризуется своей тройкой индексов pqr (в практике РСА обычно используют индексы h,k,l).

- Структура любой сложности, состоящая из любого числа атомов, может быть представлена в виде суперпозиции N кристаллических решёток с одинаковыми параметрами, параллельных друг другу. Таким образом, для всех решёток условие дифракции будет выполняться одновременно. Положение дифракционных максимумов не зависит от внутреннего строения кристалла, а только от параметров элементарной ячейки. Это очень важный вывод для РСА монокристаллов. Он разделяет исследование кристаллической структуры на два этапа:

На первом устанавливают параметры кристалла;

- На втором устанавливают молекулярную и кристаллическую структуру, то есть расположение атомов в элементарной ячейке кристалла.
- Уже на первом этапе происходит проверка структуры «на разумность». Полученные параметры элементарной ячейки могут быть проверены на совпадение с параметрами известных структур, и определено, не является ли исследуемое вещество известным. Также по объёму элементарной ячейки может быть вычислено, может ли предполагаемое соединение «упаковаться» в эту ячейку.
- На втором этапе РСА необходимо ввести некоторые определения:
- Параллелепипед минимального объёма, построенный на векторах трансляции, параллельным переносом которого по направлениям трансляции может быть построен весь объём кристалла, называется элементарной ячейкой;
- Структурная амплитуда – это величина, характеризующая рассеивающую способность элементарной ячейки кристалла в направлении дифракционного максимума с индексами h, k, l , может быть выражена как

$$F(hkl) = \int_{V_0} \rho(xyz) e^{i2\pi(hx+ky+lz)} dV$$

, где V_0 – объём элементарной ячейки, $\rho(x,y,z)$ – электронная плотность в ячейке. Положение атомов в ячейке кристалла соответствует максимумам, или пикам электронной плотности.

- Структурные амплитуды связаны с экспериментально измеряемыми величинами – интенсивностями дифракционных максимумов (или отражений) следующим соотношением: $I(hkl) = k|F(hkl)|^2$, где k – шкальный фактор (безразмерный коэффициент, зависящий от размеров кристалла). С другой стороны, функция распределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла может

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)},$$

быть определена как

(поскольку $F(hkl)$ – функция целочисленного аргумента). После определения координат атомов следует этап уточнения структуры методом наименьших квадратов. Итогом второго этапа РСА являются координаты атомов в элементарной ячейке и параметры их тепловых колебаний. Все остальные данные – расстояния между атомами, валентные углы и т.д., вычисляются из координат атомов.

ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

*А.Ю. Манаков¹, А.В. Курносов¹, А.Г. Огиенко¹, В.Ю. Комаров¹,
Э.Г. Ларионов¹, В.И. Косяков¹, С.В. Горяйнов², А.Ю. Лихачева²,
А.И. Анчаров³, В.И. Воронин⁴, А.Н. Нестеров⁵*

¹ *Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

² *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

³ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

⁴ *Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*

⁵ *Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень*

Введение.

В клатратных гидратах каркас хозяина построен из молекул воды, связанных между собой водородными связями, а молекулы (атомы, ионы) гостя полностью или частично располагаются в пустотах этого каркаса [1-3]. Гостями могут быть атомы инертных газов, органические молекулы различной степени сложности и даже катионы металлов и анионы кислот [1-4]. В случаях, если в качестве гостя выступает газообразное при нормальных условиях вещество либо легкокипящая жидкость, то для их обозначения часто используют термин «газовые гидраты». До сравнительно недавнего времени исследованиям газовых гидратов высокого давления были посвящены только единичные работы. В 1970-1990 годах проводилось систематическое изучение фазовых диаграмм систем гость-вода при давлениях до 1 ГПа, подробный обзор этих работ дан в [5]. Принципиально важным результатом этих работ стало обнаружение газогидратных фаз высокого давления, о возможности существования которых ранее ничего не было известно. С середины 90-х годов прошлого века исследования газовых гидратов при высоких давлениях заметно интенсифицировались. В этот период появились первые структурные работы по газогидратам высокого давления, которые открыли путь к пониманию основных закономерностей гидратообразования в этих условиях. Целью настоящего обзора является освещение структурных аспектов образования гидратов в системах гость-вода при высоких давлениях.

Структуры газовых гидратов, существующих при низком давлении

подавляющее большинство газовых гидратов, образуемых неполярными или малополярными соединениями при давлениях, близких к атмосферному, относятся к одному из трех структурных типов: кубической структуре I (CS-I), кубической структуре II (CS-II) и гексагональной структуре HS-III (табл. 1). Здесь и ниже обозначения этих структурных типов будут приводиться в соответствии с нотацией, предложенной в [1]. Кубические структуры I и II открыты М. Штакельбергом, В. Клауссенем и Л. Полингом в 50-х годах прошлого века [6-8], причем водные каркасы этих структур были сначала выведены с помощью структурного моделирования, и только потом подтверждены экспериментально. Эти структуры можно представить как упаковки построенных из молекул воды разновеликих выпуклых полиэдров с трехвалентными вершинами (простых полиэдров), связанных между собой по граням. Водный каркас кубической структуры I состоит из пентагональных додекаэдров (*D*-полость, 5^{12}) и 14-гранников с 12 пятиугольными и 2 шестиугольными гранями (*T*-полость, $5^{12}6^2$), в то время как каркас кубической структуры II состоит из пентагональных додекаэдров и 16-гранников (*H*-полость, $5^{12}6^4$). Формы полостей в этих структурах соответствуют наиболее энергетически выгодным водным полиэдрам, имеющим только наименее напряженные пяти- и шестиугольные грани [1]. Гидраты типа HS-III были открыты значительно позднее [9],

полные структурные данные по гидратам этого типа были получены в работе [10]. Каркас этой структуры построен из 20-гранников (E -

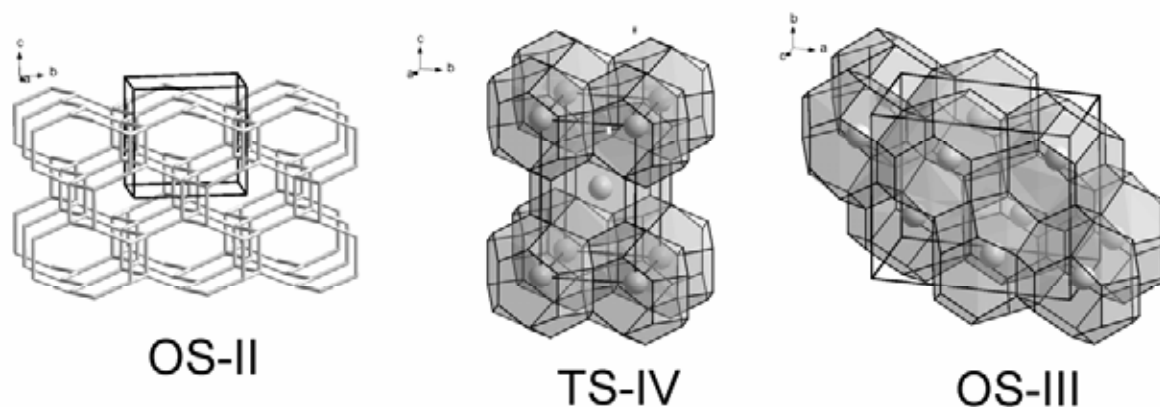


Рис. 1. Новые типы газогидратных каркасов.

полости, $5^{12}6^8$) и двух видов 12-гранников – пентагонального додекаэдра и D' -полости ($4^35^66^3$). Из-за наличия четырехугольных граней водный каркас HS-III менее энергетически выгоден по сравнению с каркасами CS-I и CS-II, но он становится устойчивым в присутствии больших молекул-гостей. Во всех трех структурах при невысоких давлениях малые D - и D' -полости, как правило, заполнены только частично или остаются вакантными, если размер молекулы гостя больше размера такой полости. Степень заполнения больших полостей во всех случаях практически равна 100 % (об отклонениях порядка 1% сообщалось только для некоторых гидратов KC-I) [1].

Газовые гидраты высокого давления

Отличительной особенностью практически всех рассмотренных выше структур клатратных гидратов является наличие в каркасе нескольких типов полиэдрических полостей. Единственным известным исключением (если не считать льды Ih, Ic и II) долгое время были гидраты с каркасом типа содалита [11,12], содержащие одинаковые полости. Однако недавние структурные исследования существующих при высоких давлениях гидратов метана [13], аргона [14] и тетрагидрофурана [15] обнаружили новые примеры клатратных гидратов, в каркасах которых присутствует всего один тип полостей, причем форма этих полостей соответствует заполняющим пространство полиэдрам. Сохраняя используемую ранее систему обозначений и нумерацию гидратных каркасов [1], будем называть их, соответственно, ромбической структурой II (OS-II), тетрагональной структурой IV (TS-IV) и ромбической структурой III (OS-III), см. рис. 1. Интересно отметить, что логическим развитием этих работ стал теоретический вывод всех возможных пространство-заполняющих выпуклых полиэдров [16]. Кроме того, был получен ряд структурных данных, связанных с необычным многократным заполнением полостей в гидратах традиционных структур. Ниже кратко рассмотрены наиболее интересные результаты работ по гидратам высокого давления. Будут использоваться обозначения h_i – газовые гидраты на основе полиэдрических каркасов, нумерация гидратов дана в порядке повышения давления, при котором они образуются.

В системе аргон-вода при разных давлениях существует 4 гидрата различных структур [17,18]. Гидрат h_1 , стабильный при давлениях до 460 МПа, имеет кубическую структуру II, с ростом давления в большие полости этого гидрата включается более одного атома аргона. Структура гидрата h_2 соответствует типу HS-III с заполнением большой E -полости кластером из пяти атомов аргона, причем все межатомные расстояния в гидрате больше или приблизительно равны сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов. Структура гидрата h_3 стала первым представителем нового

структурного типа полиэдрических газовых гидратов – TS-IV [14,17]. Каркас содержит одинаковые полиэдрические полости – так называемые 14-гранники Уильямса с двумя четырехугольными, восемью пятиугольными и четырьмя шестиугольными гранями [19]. Упаковка таких полиэдров, реализующихся в данной структуре, также описана Уильямсом [19]. Наконец, структура гидрата аргона h_4 относится к новому льдоподобному структурному типу OS-II [18], недавно открытому для гидрата метана, существующего при высоких давлениях [13]. Более подробно эта структура обсуждается ниже в разделе, посвященном гидратам метана.

При давлениях до 620 МПа в системе метан-вода существует гидрат типа CS-I, который превращается в гидрат типа HS-III. При давлении около 2.1 ГПа происходит фазовое превращение этого гидрата в гидрат с ранее неизвестной объемноцентрированной ромбической элементарной ячейкой (OS-II) [13]. Оказалось, что структура этого гидрата обнаруживает явное сходство со структурой льда Ih. Обе структуры построены из складчатых слоев, образованных гексагональными кольцами в конформации «кресла» из водородно-связанных молекул воды, а различие состоит только в способе связывания слоев в трехмерный каркас. Молекулы гостя располагаются в каналах сложной формы. По данным [20] гидрат метана со структурой типа OS-II существует до давлений свыше 86 ГПа, что указывает на эффективную упаковку данного соединения. Из известных гидратов газов до сравнимых давлений может существовать только гидрат водорода на основе каркаса льда Ih.

В системе тетрагидрофуран-вода в различных диапазонах давлений образуются три гидрата [5,21]. Существующий при низком давлении гидрат имеет структурный тип CS-II [5], при давлении 285 МПа он превращается в гидрат типа CS-I [22]. При давлении около 600 МПа в системе возникает гидрат новой структуры, рассмотренный выше как OS-III [15].

Систематически проследить влияние давления на гидратообразование лучше всего можно на примере гидратных систем в ряду благородных газов, в общих чертах наблюдаемая картина остается действительной и для остальных систем. При низких давлениях гидраты в этих системах не образуются. В случае малых молекул гостя (гелий, неон) возможно растворение их во льду Ih с некоторой его стабилизацией, для более тяжелых благородных газов это, скорее всего, практически невозможно. В области до 0.5-1 ГПа повышение давления приводит к образованию во всех рассматриваемых системах (за исключением, видимо, системы гелий-вода) одного или нескольких гидратов с классическими полиэдрическими структурами (кубические I и II, тип HS-III). В этом диапазоне давлений основным структурообразующим фактором, по всей вероятности, остается энергетическая выгодность водного каркаса, а необходимое для адаптации гидрата к повышению давления уплотнение исходной структуры достигается: 1) за счет сжатия каркаса; 2) заполнения частично оставшихся вакантными при более низких давлениях малых полостей структуры; 3) образования новой структуры с внедрением гостевой молекулы в меньшую по размеру полость (кубический I вместо кубического II); 4) включения в полость нескольких гостевых молекул. Когда возможности уплотнения упаковки классических полиэдрических структур газовых гидратов за счет приведенных факторов исчерпываются, дальнейшее повышение плотности упаковки требует образования гидратных каркасов, не содержащих пентагональных додекаэдров и обеспечивающих одинаковое окружение гостевых молекул. Такое уплотнение может достигаться двумя путями: за счет образования неполиэдрических каркасов со льдоподобной структурой (что более вероятно для самых малых молекул гостей) или путем формирования каркасов с одинаковыми полиэдрическими полостями. Сложная форма полиэдрических полостей в подобных каркасах обеспечивает эффективное использование пространства в таких соединениях, можно сказать, что полость «кроится» по гостевой молекуле. Таким образом, основными механизмами адаптации газовых гидратов к повышению давления являются (1) многократное заполнение полостей, и (2)

образование новых гидратных каркасов.

Благодарности.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 62.

Литература:

1. Dyadin, Yu.A.; Udachin, K.A. *J. Struct. Chem.* 1987, 28, 394.
2. Jeffrey, G.A. In *Inclusion Compounds*; Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; MacNicol, D.D., Eds.; Academic Press: London, 1984; Vol. 1, p. 135.
3. Jeffrey, G.A. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, J.L.; Davies, J.E.D. MacNicol, D.D., Vogtle, F., Eds.; Elsevier Science Ltd.: Oxford, 1996; Vol. 6, p. 757-789.
4. Mootz, D.; Staben D. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4141.
5. Dyadin Yu.A., Bondaryuk I.V., Zhurko F.V. Clathrate hydrates at high pressures. In: *Inclusion Compounds. V. 5.* Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, MacNicol. Oxford: Oxford University Press, 1991, p. 213-275.
6. Von Stackelberg M., Miller H.R. *Z. Elektrochem.*, 1954, Bd. 58, № 1, S. 25-39.
7. Claussen W.F. *J. Chem. Phys.*, 1951, v. 19, p. 259-260, 1425-1426.
8. Pauling L., Marsh R.E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1952, v. 38, p. 112.
9. Ripmeester J.A., Tse J.S., Ratcliffe C.I., Powell B.M. *Nature*, 1987, v. 325, № 6100, p. 135-136.
10. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Enright G.D., Ripmeester J.A. *Supramolecular Chemistry*, 1997, v. 8, p. 173-176.
11. Gies H., Marler B. In: *Comprehensive Supramolecular Chemistry. V. 6*, Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, MacNicol, F. Vogtle. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996, p. 851.
12. Pauling L. *Z. Kristallogr.*, 1930, v. 74, p. 213-225.
13. Loveday J.S., Nelmes R.J., Guthrie M., Klug D.D., Tse J.S. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, v. 87, № 21, p. 215501 1-4.
14. Курносов А.В., Манаков А.Ю., Комаров В.Ю., Воронин В.И., Теплых А.Е., Ларионов Э.Г., Дядин Ю.А. *ДАН*, 2001, т. 381, № 5, с. 649-651.
15. Kurnosov, A.V.; Komarov, V.Yu.; Voronin, V.I.; Teplykh, A.E.; Manakov, A.Yu. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2922.
16. Komarov V.Yu. e.a., *Crystallography Reviews*, Vol. 13(4), 2007, p.257–297
17. Manakov A.Yu., Voronin, V.I., Kurnosov A.V., Teplych A.E., Komarov V.Yu., Dyadin Yu.A. *J. Incl. Phenom.*, 2004, v.48, p.11.
18. Hirai H., Uchihara Y., Nishimura Y., Kawamura T., Yamamoto Y., Yagi T. *J. Phys. Chem. B*, 2002, v. 106, p. 11089-11092.
19. Williams, R.E. *Science*. 1968, 161, 276.
20. Machida S., Hirai H., Kawamura T., Yamamoto Y., Yagi T. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2006, v.155, p.170
21. Manakov A.Yu., Goryainov S.V., Kurnosov A.V., Lihacheva A.Yu., Dyadin Yu.A. *J. Phys. Chem.B*, 2003, v.107, p.7861
22. Zakrzewski M., Klug D. D., Ripmeester J.A. *J. Incl. Phenom.*, 1994, v. 17, p. 237-247.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОМАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Э.М.Мороз

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Российская Федерация, 630090,
г.Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, emoroz@catalysis.ru

Введение.

Аттестация наночастиц и наноматериалов на их основе необходима для оптимизации условий их синтеза с требуемыми функциональными свойствами. Одним из важных моментов аттестация является установление фазового состава и структурных особенностей фаз, характеризующих наноматериал. Однако для решения таких задач применение обычных рентгенографических методов, основанных на анализе положений и интенсивностей дифракционных пиков, проблематично из-за специфики рассеяния рентгеновских лучей на таких объектах. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов требует разработки специальных методик, учитывающих эту специфику

Локальная кристаллическая структура наноматериалов часто отличается от усредненной, хотя именно она может определять такие их важные физико-химические свойства, как термостабильность, прочность, каталитические свойства и т.д.

Нужную информацию возможно получить при использовании рентгенографического метода радиального распределения электронной плотности (РРЭП), называемом также методом распределения парных функций (PDF-method)[1-3]. Этот метод, в отличие от известного метода EXAFS [4,5], дает абсолютные значения величин межатомных расстояний и координационных чисел для нескольких координационных сфер в структуре, что определяет его успешное применение для диагностики фаз с размерами области когерентного рассеяния менее 3 нм, которые не выявляются при обычном фазовом анализе. Разработанный в Институте катализа сравнительный метод, основанный на сопоставлении модельных кривых РРЭП для массивных структур с экспериментальными для нанобъектов такого же состава, дает возможность установить различия в их локальной структуре.

1. Общие сведения о методе радиального распределения атомов (электронов)

Ряд исследовательских групп в мире занимается разработкой новых подходов и программных продуктов для структурного анализа нанокристаллов, исходя из общих положений о рассеянии рентгеновских лучей на материалах.[6-9]. Однако известно, что дифракционная картина от поликристаллов с размерами области когерентного рассеяния менее 1-2 нм аналогична дифракционной картине от аморфного материала: она характеризуется широко размытыми диффузными гало. В связи с этим к изучению структуры нанобъектов целесообразно применять метод, который используется для изучения рентгеноаморфных материалов - жидкостей, стекол, сплавов [10]. В этом случае данные PDF-метода, основанного на интегральном анализе всей кривой рассеяния рентгеновских лучей, используются для фазового анализа, который проводится не по межплоскостным расстояниям, рассчитанным из дифракционных пиков, как это делается обычно в рентгенографии, а по совокупности межатомных расстояний и координационных чисел (КЧ), характерных для каждой фазы. PDF-метод успешное может

быть применен для диагностики фаз, которые не выявляются при обычном фазовом анализе, поскольку имеют размеры области когерентного рассеяния < 3 нм.[11] Разработанный в Институте катализа сравнительный метод [6,13], основанный на сопоставлении модельных кривых РРЭП, рассчитанных для массивных структур, с экспериментальными для нанообъектов такого же состава, дает возможность установить фазовый состав и особенности локальной структуры последних.

2. Формулы расчета, используемые в методе РРЭП

В основе метода РРА (РРЭП) лежит зависимость между функцией радиального распределения атомной (электронной) плотности $\rho(r)$ и интенсивностью когерентного рассеяния рентгеновских лучей при дифракции. В случае монокристаллических систем эта связь в сферических координатах выглядит следующим образом:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r / \pi \int_0^\infty S \cdot i(S) \cdot \sin(Sr) \cdot dS \quad (1),$$

где: r – межатомное расстояние; $\rho_0 = d N_a / M$ – средняя атомная плотность в единице объема, d – пикнометрическая плотность, N_a – число Авогадро, M – молярный вес; $S = 4\pi \sin\theta / \lambda$ – вектор обратного пространства, θ – угол Вульфа-Брэгга, λ – длина волны излучения; $i(S)$ – интенсивность когерентного рассеяния

$i(S) = J(S) / N f^2(S) - 1$, $J(S)$ – измеренная интенсивность рассеяния; N – число атомов, участвующих в рассеянии; $f(S)$ – атомный фактор рассеяния. Из-за невозможности измерения экспериментальной кривой интенсивности рассеяния в бесконечных пределах при расчете интегрального уравнения по (1) бесконечные пределы интегрирования заменяют конечными (от S_{min} до S_{max}), соответствующими пределам измерения дифракционной картины брэгговских углов. «Эффект обрыва» сказывается в появлении «ложных» максимумов, о выявлении и учете которых будет сказано ниже.

В случае системы, состоящей из различных атомов, применяется приближенное решение, поскольку f -фактор каждого атома зависит от s по-разному. Обычно вводят единичный атомный фактор f_e , определяемый следующим

образом: $f_e = \sum_a n_a \cdot f_a(s) / \sum_a n_a \cdot k_a$. Величина k_a представляет собой эффективную

рассеивающую способность по сравнению с единичным фактором рассеивания, или эффективное количество электронов атома типа «а», n_a – число атомов «а» в эффективной молекуле исследуемого объекта. Значение k_a определяется по формуле Вайнштейна [12], при этом все атомные факторы нормируются на атомный фактор самого легкого атома, рассеивающая способность которого принимается за единицу. Формула (1) для расчета кривой радиального распределения для системы, состоящей из различных атомов, остается той же, но характеризует уже радиальное распределение электронной плотности (РРЭП), а входящие в нее $\rho(r)$, ρ_0 и $i(S)$ имеют следующий вид: $\rho(r) = \sum_a \sum_b n_a k_a k_b \rho_{ab}$;

$$\rho_0 = \frac{\sum_a (n_a k_a)^2 d \cdot N_a}{M}; \quad i(s) = \frac{\frac{J(s)}{N} - \sum_a n_a f_a^2(S)}{f_e^2(S)}, \quad \text{где } \rho_{ab} \text{ – распределение атомной плотности.}$$

Уравнение (1) графически может быть представлено кривой (рис 1), положения максимумов которой соответствуют межатомным расстояниям в структуре вещества, т.е. показывают на каком расстоянии от данного атома «а» находятся другие атомы (равновесные межатомные расстояния « r »), а площади под координационными пиками показывают, сколько таких атомов на данном расстоянии (координационные числа Z). Координационные числа определяются по площадям координационных максимумов

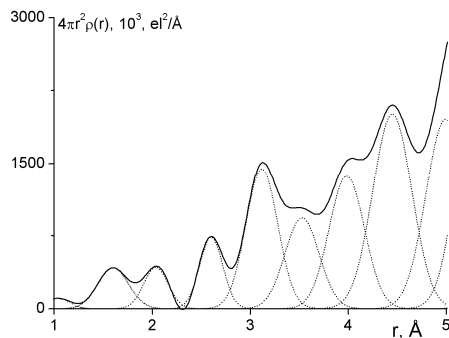


Рис.1 Кривая РРЭП алюмосиликата.

Важной особенностью метода РРЭП является то, что для вычисления экспериментальной кривой распределения электронной плотности не требуется никаких предположений о структуре исследуемого вещества. Для расчета кривой РРЭП необходимы экспериментальные данные: длина волны излучения; массив интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от образца в широком интервале брэгговских углов (по 2θ); химический состав образца, поскольку расчет проводится на «эффективную» молекулу; пикнометрическая плотность; и справочные (или экспериментальные): атомные факторы рассеяния, коэффициенты поглощения элементов, составляющих «эффективную» молекулу.

3.Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных.

Как сказано выше, для определения распределения атомов или электронов необходимо измерить интенсивность рассеянного рентгеновского излучения в большом интервале углов с высокой точностью. Широкий интервал углов сканирования – от 2 до 155° по 2θ – необходим для правильного проведения нормировки кривых интенсивности и обеспечения Фурье–преобразования в больших пределах. Рентгенографирование на лабораторных дифрактометрах производится в монохроматизированном излучении с короткой длиной волны

Для расчетов кривых РРЭП мы использовали дифракционные картины, полученные на станции синхротронного и тетрагерцового излучения в Сибирском Центре синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН). На дифракционном пучке в дифрактометре находился кристалл-монокроматора *Si* (1.1.1), обеспечивающий получение монохроматического излучения в диапазоне длин волн от 0,5 до 4 Å со степенью монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3)10^{-4}$. Выбор длины волны зависел от химического состава образца. Мониторинг интенсивности входного монохроматического пучка осуществлялась сцинтилляционным детектором. Этот же детектор применялся для настройки монокроматора на нужную длину волны излучения., при этом используется край поглощения как репер. Точное значение длины волны определяется обычно по положению рефлексов эталонного образца в области больших углов $2\theta \approx 120^\circ$.

Использование мощного синхротронного излучения, обладающего непрерывным гладким спектром, не только сокращает время экспозиции, но дает возможность широкого выбора длины волны излучения, что в свою очередь повышает прецизионность эксперимента и значительно расширяет возможности самого метода РРЭП. Преимущества синхротронного излучения неоспоримы. Во-первых, возможность использования короткой длины волны дает более полный набор экспериментальные данных, что существенно для дальнейшего Фурье-преобразования в связи с проблемой возникновения ложных пиков из-за эффекта обрыва. Во-вторых, появляется возможность сделать метод РРЭП более селективным, используя эффект аномального рассеяния вблизи края поглощения выбранного элемента, и строить парциальные функции радиального распределения. А применительно к фазовому анализу использование эффекта

аномального рассеяния может помочь для идентификации фаз с аномально рассеивающим атомом. В-третьих, варьируя длину волны, можно значительно понизить вклад флуоресцентного излучения. Для проведения экспериментов нами использована установка на станции «Аномальное рассеяние на канале №2 вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3М, включающая в себя дифрактометр высокого разрешения, систему коллимации, монохроматор, радиационную защиту и систему автоматизации эксперимента.

Для корректного расчета кривых РРЭП необходимо в экспериментальные кривые интенсивности рассеяния вводить поправки на фон, поляризацию, поглощение, исключить расчетным путем либо экспериментально малоугловое и комптоновское (некогерентное) рассеяние рентгеновских лучей. Особые трудности вызывают точное определение интенсивности при больших углах, учёт комптоновского рассеяния, точное задание кривых атомного рассеяния (не всегда известны степень ионности связей или эффективный заряд на атомах). Чтобы обойти эти трудности, в наших работах часто использовались экспериментальные атомные факторы, вычисленные из кривой измеренных интенсивностей, обработанной специальным образом (проводилось сглаживание экспериментальной кривой с помощью полиномов выравнивания). В области малых значений S (от 0 до 1 \AA^{-1}), поскольку невозможно измерить кривую $J(S)$ около нуля, использованы табличные данные форм-факторов.

Факторы рассеяния f^2 выражаются в электронных единицах, поэтому необходимо экспериментальные кривые интенсивности приводить к электронным единицам, проводя их нормировку. Поскольку корректным проведением нормировки по существу определяется достоверность кривых РРЭП, нормировке экспериментальных кривых интенсивности уделяется особое внимание. Анализ факторов, влияющих на нормировку кривых интенсивности в методе РРЭП, проведен в работе [13]. Наиболее целесообразно, с нашей точки зрения, проводить двойную нормировку: по «хвостам» кривой интенсивности (в дальней области брэгговских углов) и по «площади». Нормировка по «хвостам» основана на том, что при больших углах рассеяния ($S \rightarrow \infty$) интерференционные эффекты выражены слабо, и экспериментальные кривые, измеренные в импульсах, отличаются от расчетных, выраженных в электронах, на постоянный коэффициент. Однако такая нормировка не всегда является достаточно корректной, поскольку ошибки в измерениях интенсивности в дальней области углов обычно большие, чем в средней части кривой, (до 10–20%). Поэтому после нормировки по «хвостам» нами применяется добавочная нормировка по всей площади под экспериментальной кривой. Такая нормировка основывается на законе сохранения энергии, согласно которому, интеграл (по обратному пространству) интенсивности когерентного рассеяния на N молекулах равен интегралу

независимого атомного рассеяния:
$$\int_0^{\infty} \frac{J(S)}{N} S^2 ds = C \sum_{a=1}^m n_a f_a^2(S) S^2 ds.$$
 Иначе, полученная из

эксперимента кривая $(J(S)/N)S^2$ осциллирует вокруг расчетной кривой $\sum_{a=1}^m n_a f_a^2(s) s^2$, и

появление интерференции не должно изменять суммарной интенсивности рассеяния – происходит только перераспределение интенсивности.

При двойной нормировке, при правильно проведенном эксперименте и учете всех поправок коэффициент нормировки по площади C должен быть близок к единице. В противном случае на экспериментальных кривых РРЭП возникают «ложные» пики, не принадлежащие структуре исследуемого материала. Подробно этапы обработки экспериментальной кривой интенсивности для расчета кривой РРЭП описаны в работе [14].

4. Параметры, определяемые из кривых РРЭП

Из кривых РРЭП по положению координационных пиков определяют межатомные расстояния r . Координационные числа Z вычисляют по площадям координационных максимумов из формулы: $S = n_a k_a^2 Z_{aa}$ в случае одноименных атомов и $S = n_a k_a k_b Z_{ab}$ в случае разноименных атомов. Кроме того, из кривых РРЭП можно оценить размер области когерентного рассеяния для частиц малых размеров т.е. того размера (или то расстояние), на котором исчезает корреляция в расположении атомов и на кривой РРЭП отсутствуют координационные пики, тогда $\rho(r) = \rho_0$. Точность, с которой находят структурные параметры из кривой РРЭП, определяется: 1) приближенным характером уравнений, связывающих структурные характеристики с распределением интенсивности рассеяния по углу; 2) недостаточно точными данными по f -факторам для когерентного и комптоновского рассеяния; 3) правильностью нормировки. Кривая интенсивности рассеяния фиксируется обычно с точностью 2-3%. Точность нормировки достигалась использованием экспериментальных атомных факторов. Все это дало возможность фиксировать межатомные расстояния с точностью $\pm 0.5\%$ и определять площади с точностью $\pm 5\%$.

5. Построение модельных кривых РРЭП

Как сказано выше, экспериментальные кривые РРЭП содержат сведения о межатомных расстояниях и координационных числах в структурах фаз исследуемых материалов. Однако из-за особенностей строения наноматериалов и неоднозначности извлечения структурной информации из эксперимента полученные данные не всегда полностью совпадают со структурными данными известных фаз. В связи с этим возникает необходимость сравнения экспериментальных кривых РРЭП с модельными, построенными для фаз с известной структурой в предполагаемом составе образца. Такое сравнение может уточнить не только фазовый состав (в первую очередь наноматериалов), но и выявить особенности структур составляющих их фаз.

Поскольку площади координационных пиков кривой РРЭП зависят от координационных чисел, мы использовали эти зависимости также и для построения модельных кривых РРЭП известных структур [15, 16]. Зная точный химический состав образца, предполагается, какие известные соединения могут входить в него в виде отдельных фаз. Из известных структурных данных – параметров элементарной ячейки, пространственной группы, координат атомов и заселенности позиций – для каждой из таких структур проводится расчет межатомных расстояний и координационных чисел. Обычно используются структурные данные, представленные в различных картотеках по структурам, например, ICSD/Retrieve [17] и справочниках, например, в справочнике Пирсона по кристаллографическим данным интерметаллических фаз [18]. Расчет межатомных расстояний и координационных чисел проводился по программе ICSD/Retrieve или программе ПОЛИКРИСТАЛЛ, разработанной в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [19]. Затем, определив из выше приведенных формул необходимые значения эффективного количества электронов (k_a), производится расчет площадей координационных пиков.

При расчете модельных кривых используется сумма функций Гаусса. Расчетная формула имеет вид:

$$4\pi^2 \rho_{\text{мод}}(r) = \sum_i \frac{S_i}{\sqrt{2\pi b_i^2 \left(1 + \frac{b_i^2}{r_i^2}\right)}} \cdot \exp\left[-\frac{(r-r_i)^2}{2b_i^2}\right] \cdot \left(\frac{r}{r_i}\right)^2, \quad \text{где } S_i - \text{площадь } i\text{-го}$$

координационного максимума. Апробация процедуры построения модельных кривых проведена на эталонном образце $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, предоставленном Международным центром по дифракционным данным (ICDD)

Из формулы для расчета модельных кривых РРЭП видно, что возможно выделение «парциальных» составляющих кривой РРЭП, отвечающих распределению расстояний между различными типами атомов. Путем построения парциальных модельных кривых фиксируются изменения в определенных фрагментах структуры, таких, например, как катионная и анионная подрешетки в ионных соединениях, отдельные слои в слоистых структурах и т.д. Пример расчета общей и парциальных модельных кривых слоистой структуры окристаллизованного гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ (фазы бемита) из работы [5] приведен на рис.4. Построение таких модельных кривых дало возможность охарактеризовать структуры псевдобемитов (наноматериалов), получаемых при различных синтезах и связать данные по структуре с другими физико-химическими свойствами [20,21]

Метод позволяет строить модельные кривые РРЭП для смеси не взаимодействующих фаз, что может быть использовано при фазовом анализе наноматериалов, состоящих из нескольких фаз. Такая кривая строится по формуле $4\pi r^2 \rho_{mod}(r) = 4\pi r^2 \sum_a c_a \rho_a$, где $4\pi r^2 \rho_a(r)$ – модельная функция РРЭП отдельной фазы, входящей в состав изучаемого объекта, а c_a – ее концентрация.

Легко проводить построение модельных кривых РРЭП для твердых растворов замещения. Как правило, в таких системах остается неизменным структурный тип, пространственная группа и координаты атомов, а варьируемой величиной является параметр элементарной ячейки и рассеивающая способность ионов. В этом случае изменяются межатомные расстояния и площади координационных пиков [22,23]

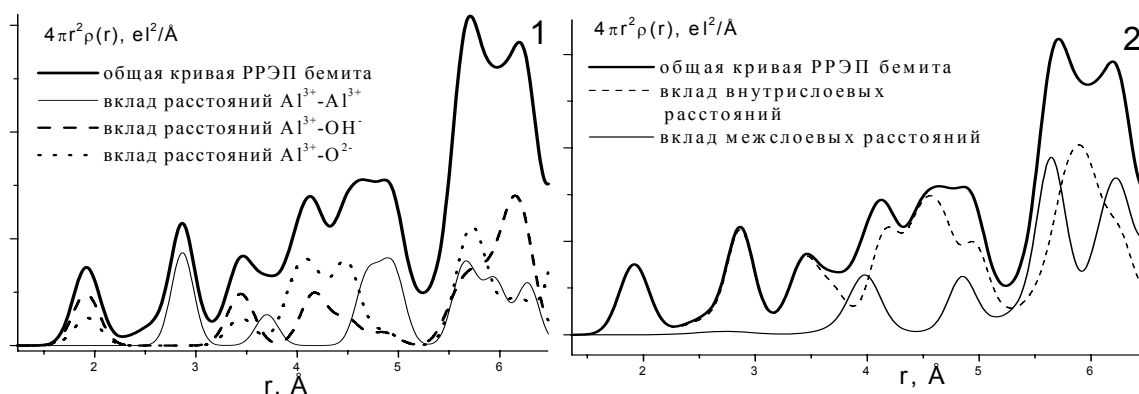


Рис.4 Модельная кривая РРЭП для окристаллизованного бемита, с «парциальными» кривыми, соответствующими расстояниям металл-металл, металл-кислород и металл-ОН-группа (1); и показывающими вклад межслоевых и внутрислоевых расстояний (2).

В лекции будет представлен большой материал по исследованию наноматериалов на примере каталитических объектов: носителей и нанесенных катализаторов, имеющих размер области когерентного рассеяния 1-10 нм. Полученные фундаментальные результаты по фазовому составу и локальной структуре катализаторов необходимы для понимания механизма термической стабильности высокодисперсных метастабильных фаз носителей и способа закрепления на их поверхности каталитически активных компонентов

Литература:

- 1 Т. Egami. PDF analysis applied to crystalline materials in: S. J. L. Billinge and M. F. Thorpe (Editors), Local Structure from Diffraction. New York: Plenum. 1998. P.1-23.
- 2 S.J.L.Billinge. Nanostructure studied using the atomic pair distribution function // Z.Kristallogr. 2007. Suppl. V.26. P.17-26.

- 3 S.J.L.Billinge and M.G.Kanatzidis. Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and rystallographically challenged materials with pair distribution functions // Chem. Comm. 2004. P.749-760.
- 4 F.de Groot, A.Kotani. Core Level Spectroscopy of Solids. N.Y.:CRC Press. 2008. 490 p.
- 5 Д.И.Кочубей, Ю.А.Бабанов, К.И.Замараев и др. EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука. 1988. 306 с.
- 6 X.Zhu, R.Birringer, U.Herr, H.Gleiter. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials // Phys. Rev. B. 1987. V.35. №17. P.9085-9090.
- 7 A.Planson. Modelling x-ray diffraction by lamellar structures composed of electrically charged layers // Appl. Crystallogr. 2003. V.36. P.146-153.
- 8 P.Scardi, M.Leoni, Y.H.Dong. Whole powder pattern modelling // Comission on powder diffraction. Newsletter. 2000. V.24. P.23-24.
- 9 L.Solovyov. A correction for anisotropic line broadening due to structural defects in powder diffraction structure analysis // J.Appl.Cryst. 2000. V.33. P.338-343.
- 10 А.Ф.Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и твердых тел. М.: Высшая школа. 1980. 328 с.
- 11 Э.М.Мороз. Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных катализаторов // Успехи химии. 1992. Т.61. С.356-380.
- 12 Б.К.Вайнштейн. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР. 1963. 372 с
- 13 . Э.М.Мороз, В.А.Ушаков, С.В.Богданов, В.А.Гусев. Факторы, влияющие на нормировку кривых интенсивности в методе радиального распределения атомов. Сб. Методы исследования каталитических систем. 1. Рентгенография катализаторов. Новосибирск. 1977. С.53-66.
- 14 Э.М.Мороз. Развитие рентгенографических методов исследования высокодисперсных систем. Изучение структуры и субструктуры оксидных и углеродных носителей и нанесенных металлических катализаторов на их основе. Дис. док. хим. наук. Новосибирск, 1989.
- 15 М.Мороз, Д.А.Зюзин, К.И.Шефер. Метод построения модельных кривых радиального распределения электронной плотности // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48. С.269-273.
- 16 E.M.Moroz, V.P.Pakharukova, A.N.Shmakov. XRD study of the local structure and phase composition of catalysts with use of synchrotron radiation:method of the radial distribution of electron density. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A 603. 2009. P.99-101
- 17 Банк структурных данных ICSD/Retrieve 2.01 by Dr. M.Berndt.
- 18 Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases: in 3 v. / P.Villars, L.D.Calvert. -3d printing. -Metals Park, Ohio: American society for metals. 1989. V.1-3.
- 19 С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, Л.П.Соловьева. Система программ ПОЛИКРИСТАЛЛ для IBM/PC // ЖСХ. 1996. Т.37. №2. С.379-382
- 20 E.M.Moroz, K.I.Shefer, D.A.Zyuzin, A.S.Ivanova, E.V.Kulko, V.V.Molchanov. Local structure of pseudoboehmites // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. V. 87. №2. P.367-375.
- 21 Е.В.Кулько, А.С.Иванова, В.Ю.Кругляков, Э.М.Мороз, К.И.Шефер, Г.С.Литвак, Г.Н.Крюкова, Ю.Ю.Танашев, В.Н.Пармон Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидрагиллита в центробежном флеш-реакторе. ПСтруктурные и текстурные свойства гидроксида и оксида алюминия, получаемых на основе продукта центробежно-термической активации гидрагиллита (ЦТА-продукта) Кинетика и катализ, 2007, т.48, №2, стр.332-352.
- 22 Д.А.Зюзин, Э.М.Мороз.В.А.Садыков, Т.Г.Кузнецова, А.Н.Шмаков, Рентгенографическое исследование локальной структуры смешанных церий-самариевых оксидов //Иzv.Ан сер.физ.2004, Т68, №5, С728-730
- 23 Yu.V.Frolova, D.I.Kochubey, V.V.Kriventsov, E.M.Moroz, S.Neofitides, V.A.Sadykov, D.A.Zyuzin. The influence of bismuth addition on the local structure CeO₂ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 543. 2005. P.127-130

ОСНОВЫ РЕЗОНАНСНОГО РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.П.Орешко

МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет

Взаимодействие рентгеновского синхротронного излучения с веществом

При взаимодействии вещества с рентгеновским синхротронным излучением (СИ) последнее может рассеиваться и поглощаться. Эти процессы, а также комбинированные явления неупругого и аномального рассеяния, лежат в основе большинства рентгеновских синхротронных методов исследования.

При рассеянии фотонов на частицах среды с изменением направления распространения энергия фотонов может либо сохраняться (упругое рассеяние), либо частично передаваться веществу (неупругое рассеяние). Неупругие потери энергии рентгеновского фотона связаны с возбуждением коллективных колебаний атомных ядер в кристаллической решетке (фононов) или носителей заряда – электронов и дырок (плазмонов), возбуждением и переходом электронов валентной зоны на свободные уровни (создание электрон-дырочных пар), а также с ионизацией внутренних электронных оболочек в легких атомах (рентгеновское комбинационное, или рамановское рассеяние).

При энергии первичного рентгеновского пучка ~ 10 кэВ потери на возбуждение коллективных колебаний ядер составляют несколько мэВ, плазменные потери и потери на возбуждение электронов в валентной зоне $\sim 0.5-10$ эВ, а потери на ионизацию остовных уровней могут составлять $\sim 10-100$ эВ (в зависимости от энергии связи соответствующих электронных уровней). Для жесткого рентгеновского излучения с энергией фотонов, значительно превышающей энергию связи электронов в веществе, основным механизмом неупругого рассеяния является комптоновское рассеяние рентгеновских фотонов на квазисвободных электронах.

Упругое (когерентное) рассеяние рентгеновских фотонов определяется в первую очередь их взаимодействием с электронными оболочками атомов (томсоновское рассеяние). Поскольку энергия (а значит, и длина волны) у всех рассеянных фотонов одинакова, то в результате интерференции волн, рассеянных различными атомами, может возникнуть пространственное перераспределение интенсивности рассеянного излучения, т.е. наблюдается дифракционная картина. При наличии трансляционной симметрии в расположении атомов в определенных направлениях возникают резкие максимумы интенсивности рассеянной волны – дифракционные максимумы (или рефлексы). Кроме того, ближний порядок в окружении атомов, порождает синусоидальные колебания гладкого (без острых максимумов) упруго рассеянного фона при увеличении угла рассеяния. На явлениях дифракции базируется ряд методов, позволяющих получать важную информацию об атомной структуре вещества.

Поглощение рентгеновских фотонов, ослабляющее интенсивность фотонного пучка при его распространении в среде, связано в первую очередь с явлением фотоионизации – “выбиванием” из атомов остовных электронов. При этом образуются вакансии (дырка) на соответствующем электронном уровне оболочки атома и свободный фотоэлектрон. Все методы рентгеновской спектроскопии поглощения основаны на анализе зависимости коэффициента рентгеновского поглощения от энергии фотонов в падающем пучке; в методах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии используют анализ энергетического и пространственного распределения фотоэлектронов.

Таким образом, рентгеновские методы исследования веществ можно классифицировать, взяв за основу различные процессы, сопровождающие взаимодействие излучения с веществом. Придерживаясь этого принципа, условно можно выделить следующие группы методов: рентгеновскую спектроскопию, рентгеноэлектронную

спектроскопию, методы на основе дифракции и неупругого рентгеновского рассеяния.

Однако существует метод, являющийся связующим звеном между рентгеновским рассеянием и поглощением и сочетающий в себе возможности этих методов, а именно метод, основанный на эффекте аномального (резонансного) рассеяния синхротронного излучения. Основам именно этого метода и будет посвящена данная лекция.

Резонансное рассеяние синхротронного излучения

С появлением доступных для прикладных исследований настраиваемых по длине волны рентгеновских лучей из источников синхротронного излучения стало быстро расширяться применение эффекта аномального (резонансного) рассеяния в рентгеноструктурном анализе.

Основой для всех рентгеновских дифракционных методов, использующих эффект аномального рассеяния, является существенное изменение интенсивности дифракции с приближением длины волны излучения к краю поглощения какого-либо атома в веществе. Это изменение связано с особенностью процесса взаимодействия рентгеновских фотонов с атомом в условиях резонансного рассеяния, выражающегося через атомный фактор. Атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей f при нормальной дифракции зависит от угла рассеяния θ и не зависит от длины волны. Однако когда энергия E рассеиваемого при дифракции рентгеновского излучения приближается к энергии края поглощения какого-либо химического элемента в образце, начинает происходить ионизация и рентгеновская флуоресценция, на которую расходуется часть энергии падающего пучка. Из-за этого часть рентгеновских фотонов рассеивается неупруго, то есть с изменением длины волны, и возникает зависимость атомного фактора рассеяния, а, следовательно, и структурного фактора рассеивающего кристалла, от длины волны падающего излучения. Этот эффект и называют аномальным рассеянием рентгеновских лучей.

Изменение атомного фактора f в зависимости от длины волны излучения в условиях аномального рассеяния учитывают с помощью добавки к его основной (“нормальной”) части f_0 дисперсионных (“аномальных”) поправок f' и f'' , учитывающих его энергетическую зависимость. Эти поправки проявляются при близости энергии излучения к энергии скачка поглощения рассеивающего элемента. С учетом дисперсионных поправок выражение для атомного фактора рассеяния можно записать в виде

$$f(\theta, E) = f_0(\theta) + f'(\theta, E) + if''(\theta, E).$$

Функция атомного рассеяния $f_0(\theta)$ является атомным фактором нормального рассеяния, монотонно зависящим только от угла рассеяния θ , тогда как поправки $f'(\theta, E)$ и $f''(\theta, E)$ зависят еще и от длины волны излучения и становятся значимыми с ее приближением к длине волны скачка поглощения.

Кривая зависимости $f''(\theta, E)$ повторяет ход зависимости коэффициента поглощения или сечения фотоэлектронного поглощения от длины волны, а функция $f'(\theta, E)$ связана с этой кривой соотношением Крамерса-Кронига.

Вклад аномальной дисперсии может существенно изменить экспериментальные интенсивности рассеяния по сравнению с величинами, рассчитанными на основе f_0 . Слагаемые f' и f'' в отличие от f_0 , слабо зависят от угла рассеяния, поэтому относительный вклад аномальной дисперсии выше для рассеяния на большие углы. Как правило, энергии краев поглощения атомов соседних элементов периодической системы значительно различаются, поэтому вклад аномальной дисперсии приводит к существенному различию атомных факторов (а, следовательно, и к различным дифракционным картинам) для соседних элементов, если длина волны рассеиваемого излучения близка к краю поглощения одного из них. Более того, вследствие различия химических сдвигов края рентгеновского поглощения в разных соединениях одного

элемента факторы рассеяния для атомов этого элемента в разном химическом окружении или в разном зарядовом состоянии могут значимо различаться.

Таким образом, аномальное рассеяние СИ является чувствительным инструментом и получило широкое использование в различных методах (порошковая рентгенография, *AWAXS (anomalous wide-angle X-ray scattering)*, методе малоуглового рассеяния, методе *MAD (multi-wavelength anomalous diffraction)*). Использование аномальной дисперсии в методах рентгеновской спектроскопии поглощения также расширяет ее возможности. В этом направлении успешно развивается метод *DAFS (diffraction anomalous fine structure)*, в котором измеряют интенсивность выбранного рефлекса, варьируя длину волны падающего рентгеновского излучения так, чтобы пройти через край поглощения определенного элемента.

Анизотропия аномального рассеяния синхротронного излучения

В области поглощения, на 30-50 эВ выше края поглощения исследуемого вещества, дисперсионные поправки f' и f'' к атомному рассеивающему фактору зависят от расположения атомов, окружающих резонансный атом, и если симметрия локального окружения достаточно низка, то дисперсионные поправки становятся анизотропными тензорами f'_{ij} и f''_{ij} .

При пропускании это приводит к явлениям, характерным для оптики анизотропных сред: линейному и круговому дихроизму и двулучепреломлению. При дифракции анизотропия рассеяния проявляется в поляризационной зависимости структурных амплитуд и в появлении “запрещенных” отражений.

Необходимым условием наблюдения “запрещенных” отражений является обращение в нуль структурной амплитуды потенциального рассеяния. Соответствующие условия погасаний связаны с тремя причинами: 1 – центрированностью кристаллической решетки; 2 – наличием винтовых осей и плоскостей скользящего отражения; 3 – частными положениями атомов.

“Запрещенные” отражения могут возникнуть вблизи краев поглощения только в тех узлах обратной решетки, которым соответствуют погасания вследствие причин 2 и 3. Физика возникновения явления анизотропии аномального рассеяния связана с нарушением сферической симметрии функций аномального рассеяния f' и f'' атомов с приближением длины волны рентгеновского излучения к краю поглощения. Это обусловлено искажением электронных состояний атомов кристаллическими полями различной природы. В таких случаях при длине волны падающего излучения, соответствующей краю поглощения возбуждаемые фотопоглощением электроны внутренних оболочек переходят на вакантные уровни выше уровня Ферми, которые зависят от химической связи и искажены локальным окружением резонансно поглощающего атома. В результате факторы аномального рассеяния f' и f'' становятся тензорами, связанными с точечной группой симметрии кристалла, что придает тензорные свойства структурным факторам и делает дифракцию зависящей от взаимной ориентации поляризации кристалла и направления поляризации в первичном пучке.

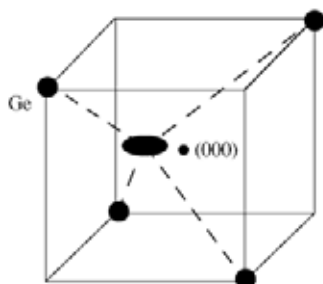


Рис. 1. Возникновение анизотропии тензорного атомного фактора при смещении атома Ge из положения с кубической симметрией (000), для которого атомный фактор изотропен (черный кружок в центре куба), в положение с более низкой симметрией (анизотропия атомного фактора смещенного атома условно обозначена эллипсом).

В идеальных кристаллах набор “запрещенных” отражений и тензорный вид их структурных амплитуд может быть определен из общих симметричных ограничений на

вид тензора рентгеновской восприимчивости. В ряде случаев анизотропия резонансного рассеяния может быть вызвана другими причинами, нарушающими пространственную симметрию кристалла, такими как тепловые колебания, точечные дефекты или несоразмерная модуляция. Они вызывают дополнительное нарушение симметрии локального окружения резонансных атомов, приводят к появлению анизотропии и, как следствие, к возникновению дополнительных отражений. В частности, анизотропия, связанная с тепловыми колебаниями, сильно растет с повышением температуры, что наблюдалось для рефлексов в германии и оксиде цинка.

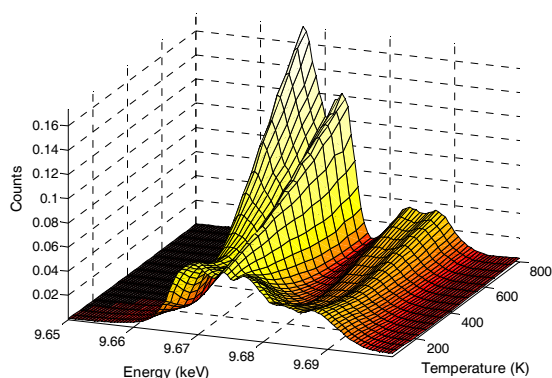


Рис. 2. Энергетическая и температурная зависимости “запрещенного” отражения 115 в *w*-ZnO [Collins S.P., Laundy D., Dmitrienko V.E., Mannix D., Thompson P. Temperature-dependent forbidden resonant x-ray scattering in zinc oxide. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064110-1.].

Появление магнитных рефлексов при резонансной дифракции тоже связано с анизотропией магнитных поправок к амплитуде рассеяния. Тем самым, резонансное рассеяние позволяет изучать магнитную структуру кристаллов.

Современный уровень исследований по резонансной дифракции СИ позволяет утверждать, что этот метод в состоянии решить многие задачи кристаллографии: определить фазу структурной амплитуды, координаты атомов, валентность, орбитальные характеристики, магнитные свойства..

Резонансная спектроскопия “запрещенных” рефлексов получает в последние годы все большее распространение, так как этот метод обладает уникальными возможностями при исследовании структуры и свойств твердых тел. В отличие от других резонансных методов, изучение свойств “запрещенных” рефлексов дает информацию о локальных атомных конфигурациях, не усредненную по элементарной ячейке. Возможность выделить рефлексы, вклад в которые дают определенные резонансные члены, позволяет изучать изменение параметров, связанных только с резонансными атомами, тогда как остальные элементы не дают никакого вклада.

Литература:

1. Овчинникова Е.Н., Андреева М.А. Синхротронные исследования в физике твердого тела. М.: физический факультет МГУ, 2007.
2. Blume M. Magnetic effects in anomalous dispersion // Resonant anomalous X-ray scattering. (Eds. Materlik G., Spark C.J., Fisher K.), Amsterdam: Elsevier Science, 1994. P. 495.
3. Beaurepaire E., Bulou H., Scheurer F., Kappler J.-P. Magnetism: A synchrotron radiation approach. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
4. Hodeau J.-L., Favre-Nicolin V., Bos S., Renevier H., Lorenzo E., Berar J.-F. Resonant Diffraction. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1843.
5. Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н. Резонансная дифракция рентгеновского излучения в кристаллах: новый метод исследования структуры и свойств материалов.// Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. S1-S19.

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ В ФИЗИКЕ, ХИМИИ, БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Тузиков Ф.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5*

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (Small-angle X-ray scattering (SAXS)) относится к методам рентгеноструктурного анализа диффузного типа. Этот метод, основанный на взаимодействии коротковолнового рентгеновского излучения с электронами наночастиц изучаемого вещества образца может использоваться для исследования как упорядоченных, так и неупорядоченных образцов веществ и современных материалов [1, 2]. В отличие от других недифракционных аналитических методов МУРР дает прямую информацию о структуре и взаимном распределении рассеивающих частиц в просвечиваемом слое образца. Наночастицы самых различных типов образцов (порошков, пленок, растворов, гелей и золь), как объекты исследований, обладают размерами, полностью соответствующими нанометровому диапазону (1÷200 нм), и поэтому могут успешно анализироваться методом МУРР. Этим методом можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: поли- и монокристаллы, сплавы металлов, поверхностные слои в полупроводниках, аморфные тела, жидкости, золи неорганических веществ, растворы и гели синтетических полимеров и биологических макромолекул [1-7]. В качестве источников рентгеновского излучения в рентгеновских малоугловых дифрактометрах используют либо рентгеновские трубки, либо синхротронное излучение (СИ) [2].

На рис. 1 приведены типовые малоугловые рентгенограммы от образцов раствора (геля), порошка и мембраны. Видно, что рентгенограммы существенно отличаются друг от

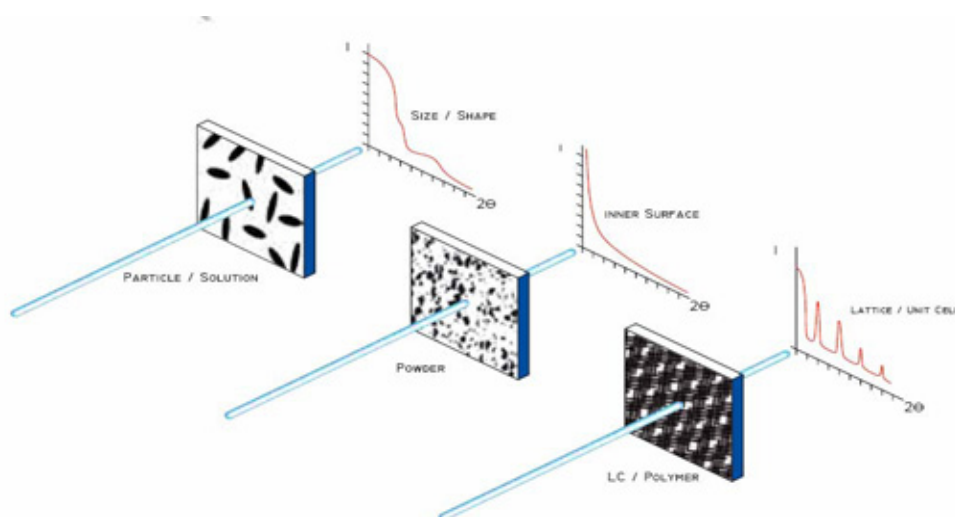


Рис. 1. Типы исследуемых образцов и дифрактограмм МУРР от них.

друга даже по виду. Таким образом, регистрация центральной части дифракционной картины («малоуглового рассеяния») от образцов представляет собой самостоятельный метод исследования их внутренней структуры.

При анализе систем идентичных частиц одинаковой формы и размеров (монодисперсные системы) из данных рассеяния без привлечения априорной информации удается определять значения целого ряда интегральных параметров (инвариантов), т.е. характеристик частиц, которые могут быть в явном виде выражены через интенсивности МУРР (радиусов инерции, объема, площади поверхности, корреляционной длины и др.).

При анализе систем неидентичных частиц (полидисперсные системы) по степени спада рентгенограмм МУРР удается определять типы форм рассеивающих частиц (неоднородностей электронной плотности). Причем метод МУРР представляет собой универсальный метод характеристики полидисперсности образцов, поскольку при этом не важна физико-химическая природа частиц, а достаточно лишь, чтобы они имели отличную от окружения рассеивающую электронную плотность.

Наиболее успешно метод МУРР применяется к следующим классам объектов [1-7]:

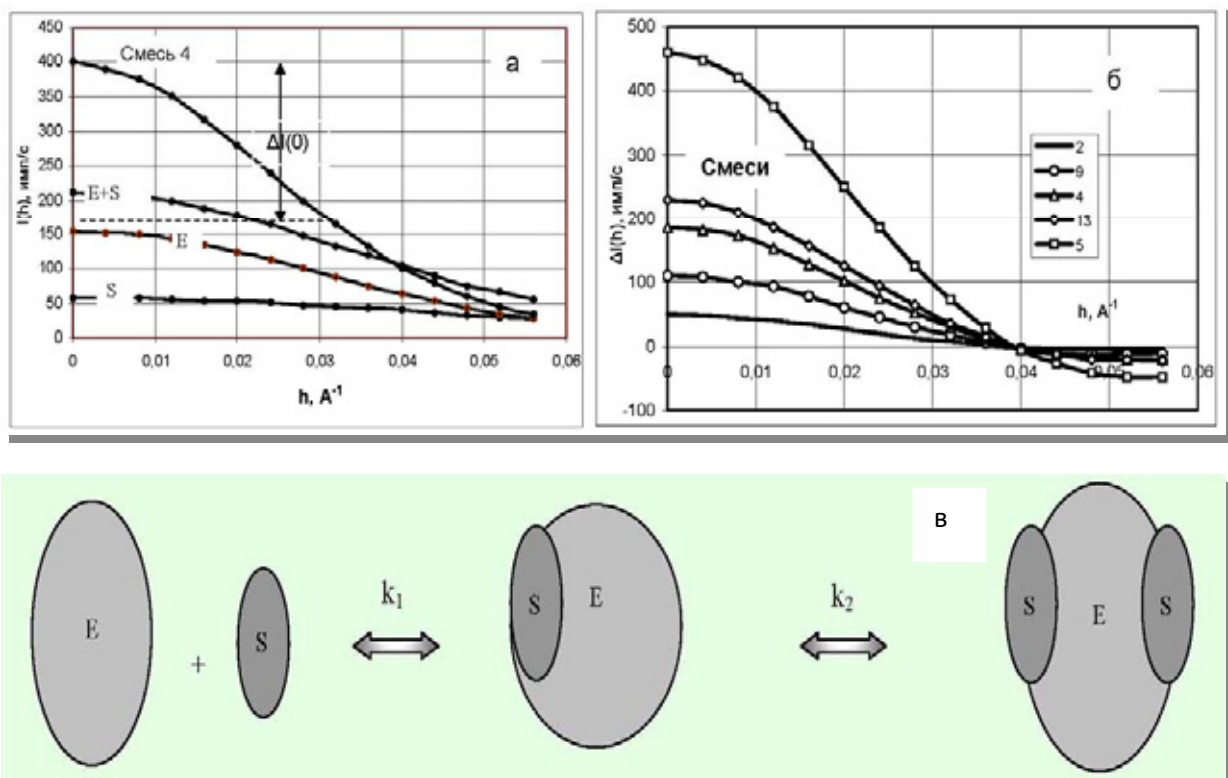


Рис. 2. Интенсивности МУРР от фермента ФРС (E), субстрата тРНК^{phe} (S), их аддитивная сумма (E + S) и смесь 4 (а), а также разностные интенсивности ($\Delta I(h)$) от смесей фермента с субстратом (б). Структурная схема (в) взаимодействия ФРС (E) с тРНК^{phe} (S), полученная по данным МУРР [3].

- *Биологически активные и полимерные соединения.* С помощью малоуглового рассеяния изучается дисперсный состав и строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удастся исследовать строение наночастиц непосредственно в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их биологического функционирования, а иногда изучать и молекулярные механизмы равновесных взаимодействий наночастиц в жидких и твердых смесях в физических, химических и биологических процессах с определением их термодинамических характеристик, в том числе, в условиях *in situ* (рис. 2, 3).

- *Поликристаллические и пористые вещества, порошки.* Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел:

формы и размеры наночастиц в порошках; пор в пористых веществах; кристаллитов в поликристаллах; дефекты в металлах. Кроме дисперсных характеристик из данных МУРР определяются такие важные параметры, как удельная поверхность и фрактальность образцов высокодисперсных порошков.

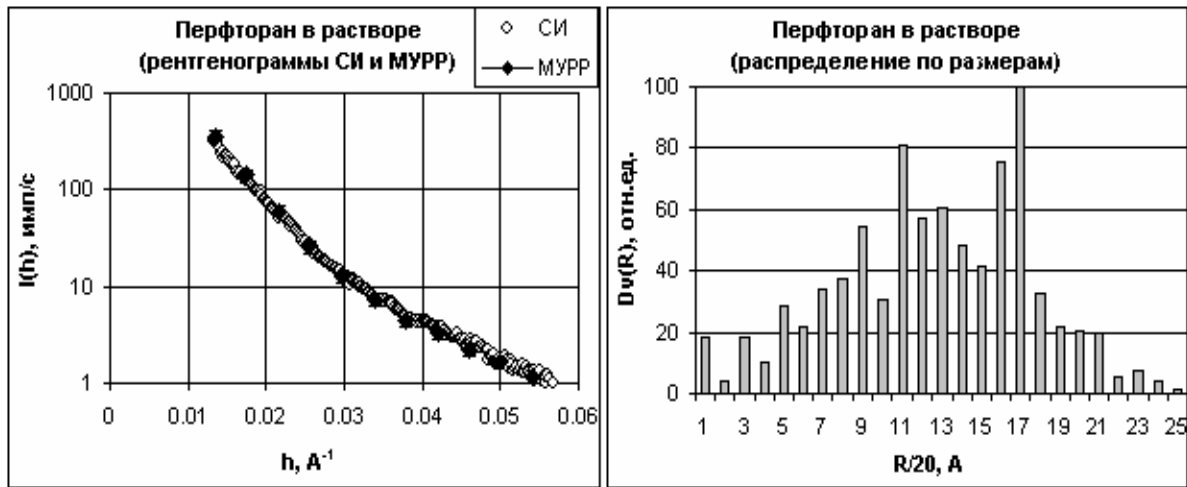


Рис. 3. Определение структурных и дисперсных характеристик наночастиц эмульсии препарата перфторан («голубая кровь») по данным МУРР и СИ [5].

Гомогенные и гетерогенные катализаторы. Метод МУРР эффективно применяется для прямого анализа и исследования структуры и дисперсного состава компонентов катализаторов (каталитически активных молекулярных комплексов, матриц-носителей), являющихся высокодисперсными функциональными веществами и материалами) (рис. 4).

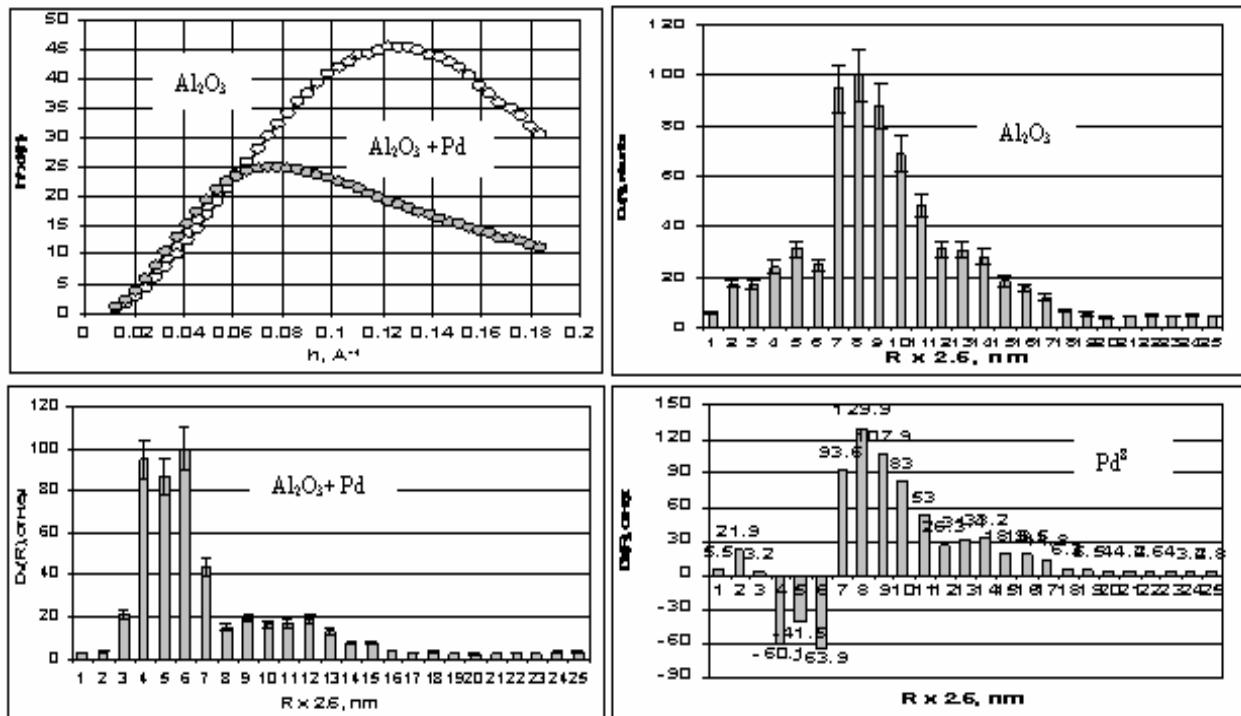


Рис. 4. Экспериментальные данные МУРР и полученные из них функции $D_v(R)$ в анализируемых порошках матрицы из Al_2O_3 и матрицы с осажденными наночастицами 1 % Pd [6].

На рис. 2-5 приведены некоторые примеры исследований методами МУРР и СИ дисперсных систем самой различной природы. Видно, что методы малоугловой дифрактометрии могут являться универсальными методами анализа наноструктурных образований в самых важных функциональных веществах и современных материалах.

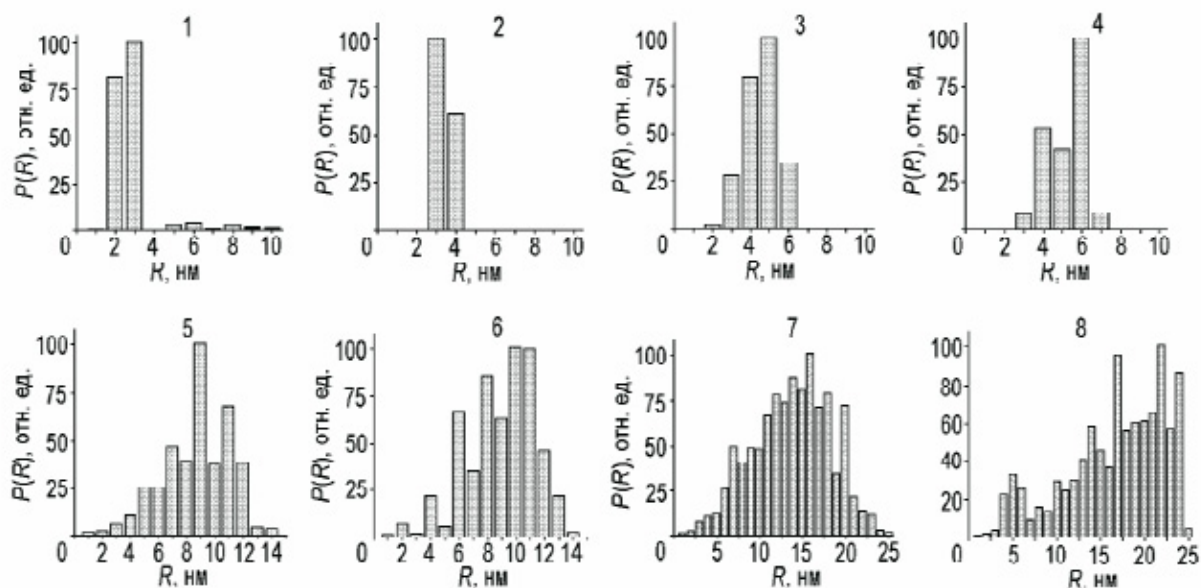


Рис. 5. Распределение наночастиц по размерам, полученное из рентгенограмм МУРР от образцов диоксида циркония, прокаленных при 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5), 800 (6), 900 (7) и 1000 °С (8) [7].

Как видно из приведенных примеров исследований, с помощью метода малоугловой дифрактометрии удастся исследовать самые разнообразные характеристики дисперсных систем и в принципе с его помощью можно изучать любые системы, в которых характерные размеры неоднородностей электронной плотности находятся в диапазоне 1÷200 нм.

Литература:

1. Бекренев А. Н., Терминасов Ю. С. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. Куйбышев: Изд-во КПТИ, 1979.
2. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., Наука. 1986. 279с.
3. Tuzikov F.V., Zinoviev V.V., Vavilin V.I., Maligin E.G., Ankilova V.N., Moor N.A., Lavrik O.I. Application of the small-angle X-ray scattering technique for the study of equilibrium enzyme-substrate interactions of phenylalanyl-tRNA synthetase from E.coli with tRNA. // *Febs Lett.* 1988. V.232. № 1. P.107-110.
4. Tuzikov F.V., Tuzikova N.A., Galimov R.V., Panin L.E., Nevinsky G.A. Determination of component and subfractional composition of human serum lipoproteins using the method of small-angle X-ray scattering. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2004. № 10. С.84-91.
5. Aul'chenko V.M., Vazina A.A., Galimov R.V., Korneev V.N., Maevsky E.I., Matyushin A.M., Tuzikov F.V., Tuzikova N.A. Determination of some structural and dispersion characteristics of perfloran emulsions by the small-angle X-ray scattering. // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. A.* 2005. V.543(1). P.158-160.
6. Tuzikov F.V., Tuzikova N.A., Parmon V.N. New methodological approaches to the analysis of the size and structure of nansized objects. // III International Conference "Catalysis: fundamentals and application". July 4-8, 2007. Novosibirsk. Russia. V.1. P.148-149.
7. Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Гурник Т.Н., Тузиков Ф.В., Мороз Э.М., Константинова Т.Е., Тузикова Н.А., Колько В.П., Даниленко И.А., Горбань О.А. Влияние температуры на структурные характеристики наночастиц диоксида циркония, полученных при условиях СВЧ-воздействия. // *Теорет. и эксперим. химия.* 2008. Т. 44. № 3. С.138-143.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ И УДАРНО-ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

К.А.Тен

ИГиЛ СО РАН, Новосибирск

Введение.

Для исследования взрывных процессов рентгеновское излучение используют с конца 40-х годов в основном для фиксации положения плотных сред (кумулятивных струй, осколков). В 1999 году во ВНИИЭФ были проведены работы по измерению распределения плотности по поглощению рентгеновского излучения при детонации ВВ [4]. Достоинством метода является его относительная простота (для регистрации можно использовать фотопленку), возможность получения нескольких двумерных картин распределения плотности. Недостатками являются: низкое пространственное разрешение, малое количество кадров (по количеству трубок) и недостаточная интенсивность источника. При регистрации на расстоянии ~ 1 м реальное разрешение составляет $\sim 1-2$ мм

Возможности рентгеновских методик существенно расширились с появлением принципиально новых источников излучения – сгустков электронов, движущихся в ускорителях по круговым траекториям. Такое излучение получило название синхротронного (СИ).

В отличие от классических источников, в которых рентгеновские кванты рождаются при торможении ускоренных электрическим полем электронов при их взаимодействии с металлическим анодом, синхротронное излучение выгодно отличается:

- высокой интенсивностью потока ($\approx 10^{16-21}$ фотонов/с мм^2);
- малой угловой расходимостью ($\alpha = 10^{-3} - 10^{-5}$ рад.);
- генерацией импульсов излучения, следующих друг за другом со стабильным временным интервалом (5 – 1200 нс) в течение длительного времени;
- малой длительностью импульса излучения (менее 1 нс);
- широким спектральным диапазоном излучения (4 – 100 кэВ).

Такие свойства СИ позволяют осуществлять измерения в **динамических** экспериментах, в которых результаты взаимодействия излучения с веществом фиксируются в последовательные моменты времени. Временное разрешение, которое для ускорителя ВЭПП-3 составляет 1 нс экспозиция и 250 нс – период следования импульсов (в двух банчевом режиме – 125 нс), позволяет проводить динамические эксперименты по исследованию процессов детонации.

Первые взрывные эксперименты были проведены на 5 канале в бункере ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН) в 1999 году. В дальнейшем, впервые в мире, была построена уникальная экспериментальная установка на базе ускорителя ВЭПП-3. Станция состоит из вакуумированного подводящего канала, систем формирования пучка СИ, быстродействующих затворов, взрывной камеры на 30 г ВВ, блока измерительной аппаратуры. Для получения пучка СИ используется трехполюсный вигглер с магнитной индукцией 2Т.

Особенностью взрывной камеры является использование бериллиевых входных и выходных окон (толщиной всего 2 мм) для минимизации потерь СИ. Для сохранения

герметичности окон после взрыва в камере установлены специальные «глушители ударных волн». Внутри камеры установлен дистанционный привод для перемещения (с точностью до 5 мкм) экспериментальной сборки. Камера может вращаться вокруг двух поперечных осей и может наполняться различными газами (гелием). Перед входным окном установлен специально изготовленный быстродействующий вращающийся затвор для предохранения детектора и исследуемого образца от интенсивного радиационного воздействия.

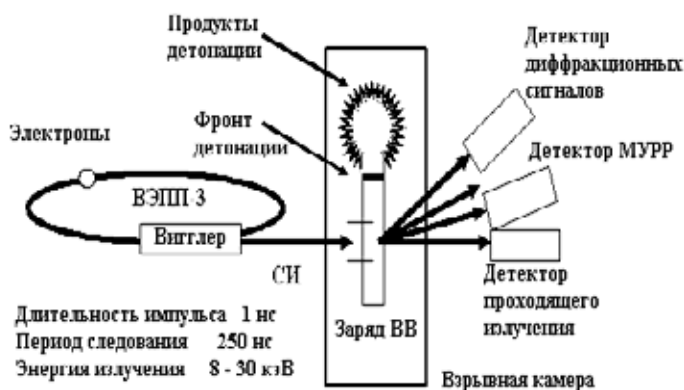


Рис. 1. Схема постановки экспериментов по исследованию взрывных процессов с помощью синхротронного излучения.

В блоке детекторов установлены прецизионные (точность 5 мкм) системы дистанционного перемещения детекторов рентгеновского излучения. В настоящее время используется однокоординатный газовый детектор DIMEX с линейным разрешением 100 мкм. Этот детектор был создан специально для исследования взрывных процессов, он может записывать 32 кадра (с экспозицией 1 нс) через период следования импульсов СИ. Для проведения экспериментов разработана система синхронизации положения электронного пучка в ускорителе, положения щели затвора, движения детонационной волны и запуска детектора. Погрешность синхронизации составляет менее 20 нс.

В настоящее время на станции проводятся измерения распределения плотности (рентгеновская микрофотография) и исследование динамики флуктуации электронной плотности (мало-угловое рентгеновское рассеяние).

1. Описание постановки экспериментов и их результаты по измерению проходящего излучения с помощью одномерного детектора DIMEX.

В этой части описывается постановка экспериментов по измерению распределения плотности на фронте детонации ВВ с помощью детектора DIMEX. Описывается процедура повышения пространственного разрешения детектора. Приведены результаты измерений радиусов кривизны при детонации цилиндрических зарядов ВВ. Рассмотрены вопросы калибровки детектора и восстановления распределения плотности вдоль оси при детонации зарядов малого диаметра. Приводятся оценки точности данной методики.

Оценка точности методики. Точность определения плотности ρ складывается из погрешности показаний детектора ΔJ , погрешности ΔF разброса массы Δm из-за погрешности определения α_1 и α_2 , погрешности ΔY , связанной с «размазывания» показаний детектора, и погрешности Δd , связанной с неопределенностью истинного размера сжатой области из-за кривизны фронта детонации.

Анализ показывает, что погрешность определения плотности в данной постановке в первых каналах детектора составляет

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \left| \frac{\Delta J}{J} \right| + \left| \frac{\Delta Y}{Y} \right| + \left| \frac{\Delta F}{F} \right| + \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \approx 2\% + 1\% + 0,8\% + 1\% = 4,8\%$$

Данная оценка справедлива до того номера канала, в котором регистрируется боковой разлет продуктов (в этот момент сферический фронт достигает боковой поверхности заряда). В дальнейшем добавляется погрешность, связанная с геометрией разлета продуктов детонации и неопределенностью параметров на боковой поверхности заряда ВВ.

Приведенные оценки показывают хорошую точность измерения параметров, однако реальная пространственная точность определяется шагом детектора ($h = 0,1$ мм) и расплыванием электрического заряда внутри его («размазывание показаний»). Поэтому пространственная точность измерений ограничивается и еще $\pm h$, то есть $\pm 0,1$ мм.

Измеренные распределения плотности на фронте детонации приведены на рис.2 и 3, и сведены в таблицу 1. Здесь ρ_N - плотность в максимуме пика Неймана, τ и Δ – его длительность и ширина, ρ_{cj} – плотность в плоскости Чепмена – Жуге, γ – показатель политропы продуктов в плоскости Чепмена – Жуге. В столбце Δ_1 приведены литературные экспериментальные данные о размерах зоны химического превращения, полученные различными методами, достаточно полная сводка которых представлена в [1].

Таблица 1

ВВ	ρ_N , г/см ³	ρ_{cj} , г/см ³	τ , мкс	Δ , мм	Δ_1 , мм	ρ_N / ρ_{cj}
ТГ	2,64	2,16	0,065±0,013	0,5±0,1	0,1 – 0,8	1,22
Тротил	2,61	2,09	0,1±0,014	0,7±0,1	0,63 – 0,97	1,25
Гексоген	2,74	2,26	0,048±0,012	0,4±0,1	0,36 – 0,6	1,21

Сравнение Δ и Δ_1 показывает, что параметры зоны реакции, определенные с помощью СИ, подтверждают аналогичные данные, полученные другими методами.

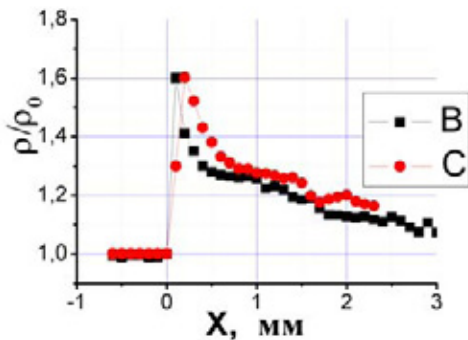


Рис. 2. Распределение плотности на фронте детонации в прессованном гексогене (В) и тротиле (С).

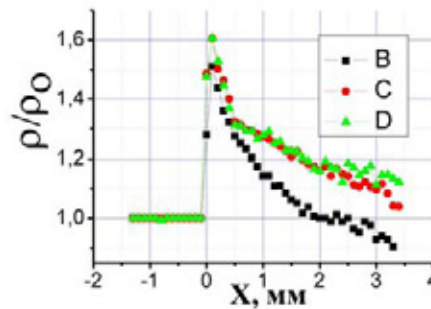


Рис.3. Распределение плотности на фронте при детонации ТГ 50/50 диаметром: В – 7 мм, С – 10 мм, D – 12,5 мм.

2. Измерение пространственного распределения плотности продуктов стационарной детонации цилиндрических зарядов ВВ.

Здесь приводится описание методики и результаты применения скоростной рентгеновской томографии для восстановления объемного распределения плотности продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ по данным измерений

одномерного детектора. Анализируются особенности использованной методики и полученного распределения.

Постановка экспериментов. Заряд ВВ (прессованный тротил с плотностью 1.6 г/см^3 и скоростью детонации $6,95 \text{ км/с}$) диаметром $12,5 \text{ мм}$ и длиной 85 мм располагался вертикально. Пучок СИ размерами $0,1 \text{ мм}$ высотой и 20 мм шириной формировался в диаметральной плоскости таким образом, что его середина находилась на оси заряда ВВ. Регистрация проходящего излучения велась детектором DIMEX, который располагался перпендикулярно оси заряда на расстоянии $\sim 1070 \text{ мм}$.

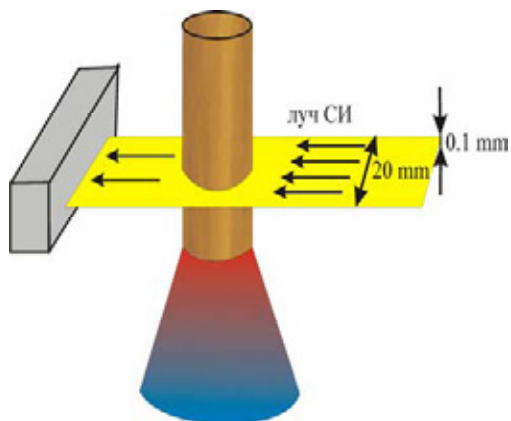


Рис. 4. Схема проведения экспериментов.

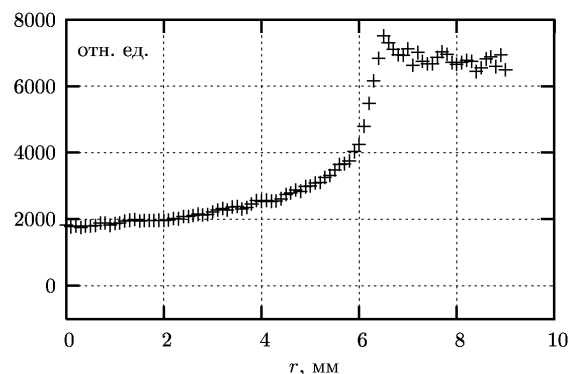


Рис. 5. Зависимость распределения интенсивности проходящего излучения от радиуса для одного кадра (среза).

Полученные объемные распределения плотности приведены на рис. 6.

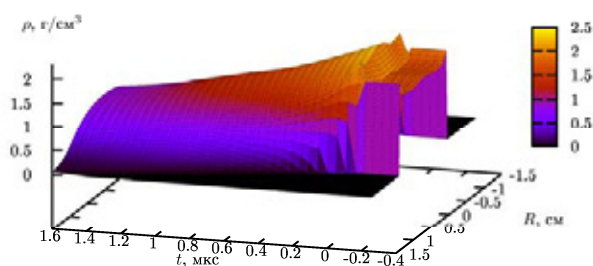


Рис. 6. Динамика плотности разлетающихся продуктов детонации.

3. Измерение динамики конденсации углерода при детонации взрывчатых веществ

Здесь приведен краткий обзор работ по синтезу наноалмазов, даются сведения о мало-угловом рассеянии рентгеновского излучения на наночастицах. Приведены результаты измерения динамики интегрального МУРР при детонации тротила, гексогена, ТГ50/50, а также этих ВВ с добавками наноалмазов.

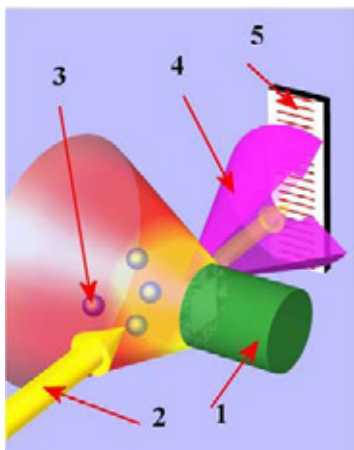


Рис.7. Схема измерения МУРР. 1- исходный заряд ВВ, 2 – пучок СИ, 3 – образующиеся наночастицы, 4 – рассеянное рентгеновское излучение (МУРР), 5 – детектор.

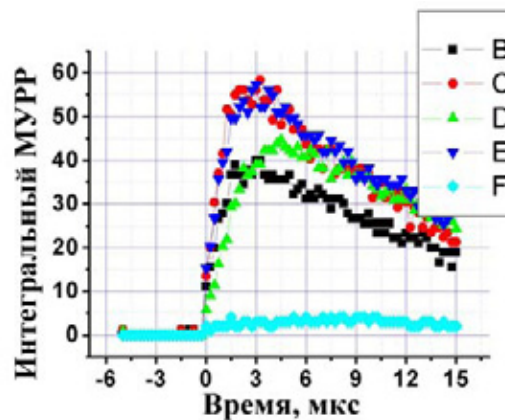


Рис. 8. Изменение относительной интенсивности МУРР от времени при детонации тротила и его сплавов с гексогеном. В – ТГ70/30, С – ТГ50/50, D – ТНТ ($\rho = 1,6$), E - ТГ60/40, F – гексоген

Проведенные эксперименты показывают, что методика измерения МУРР надежно фиксирует взрывные наноалмазы на фоне сжатого в детонационной волне вещества. При детонации ТГ 50/50 в зоне химической реакции присутствуют наночастицы конденсированного углерода только маленького размера (менее 2 нм). Более крупные наночастицы появляются за зоной химической реакции.

ДИФРАКТОМЕТРИЯ И РАССЕЯНИЕ С НАНОСЕКУНДНЫМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Б.П.Толочко

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Синхротронное излучение имеет импульсную природу – рентгеновские импульсы, генерируемые вогнутым вогнутым ВЭПП-3, облучают образец с экспозицией 1 нс и периодичностью 250 нс (Рис. 1). Такую же временную природу имеют дифрагированное образцом излучение и малоугловое рассеяние. В зависимости от задач эксперимента экспозиция рентгеновского детектора Dt может выбираться от 100 нс до 100 с. Эксперименты условно делят на эксперименты с непрерывным излучением (continuous beam range) и на эксперименты с импульсным (pulsed beam range) излучением [1]. Деление определяется длительностью экспозиции Dt – больше или меньше миллисекунды.

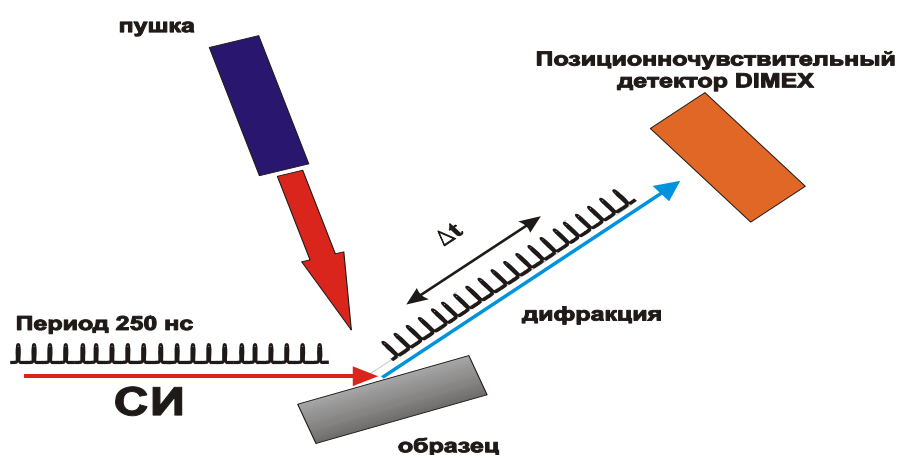


Рис. 1. Схема Дифракционного эксперимента высокого временного разрешения на пучке синхротронного излучения ВЭПП-3. Параметры скоростного эксперимента определяются параметрами временной структуры СИ: На ВЭПП-3 длительность банча 1 нс, период 250 нс. Такие же параметры имеет и дифрагированное излучение. При экспозиции детектора меньше 1 мс необходимо учитывать импульсную природу излучения и осуществлять синхронизацию работы детектора с работой накопителя и системой возбуждения образца (пушка, лазер и др.).

В эксперименте с непрерывным излучением, при экспозиции более 1 мс, временную структуру импульсного излучения не учитывают, а в импульсных экспериментах ей уделяют особое внимание. Это связано с ростом ошибки при отсутствии синхронизации при уменьшении экспозиции.

Накопительные кольца заполнены электронами не равномерно, т.к. распределение электронов имеют сгустковую (bunch) структуру. Сгустковая структура определяется рабочей гармоникой частоты резонатора, предназначенного для ускорения электронов и компенсации потерь их энергии на генерацию синхротронного излучения. Частота резонатора определяется номером гармоники и орбитальной частотой $f=c/l$, c – скорость света, l – периметр накопителя. Так в накопителе ВЭПП-4 (Таблица 3) периметр равен $l=366$ м, поэтому $f=818.924$ кГц, а период обращения банча электронов равен 1,22 мкс.

Таблица 1. Зависимость ошибки измерения интенсивности дифрагированного (рассеянного излучения) от длительности экспозиции при не учете интенсивности одного банча СИ на станциях 0-б и 5-б ВЭПП-3 в однобанчевом режиме.

Экспозиция	Ошибка измерения интенсивности, %	Станция СИ ВЭПП-3
1 с	0,000025	5-б
1 мс	0,025	5-б
10 мкс	2,5	5-б
1 мкс	25	5-б, 0-б
100 нс	100	0-б

Номер гармоники орбитальной частоты определяет количество сепаратрис, т.е. на сколько частей орбита может быть разбита и столько же банчей электронов могут одновременно двигаться по орбите накопителя на одинаковом расстоянии друг от друга. ВЭПП-4 работает на 222-й гармонике орбитальной частоты (т.е. на частоте 181.10165 МГц), поэтому на орбите теоретически могут быть инжектированы и равномерно распределены 222 банча электронов. Но практически всю орбиту ВЭПП-4 заполнить сложно, т.к. мощности ВЧ - системы недостаточно, чтобы компенсировать потери энергии электронов на синхротронное излучение, при условии максимального тока в каждом сгустке. Нам удавалось инжектировать не более 10 сгустков электронов в ВЭПП-4 с током 5 мА в каждом сгустке.

Таблица 2. Основные параметры накопителя ВЭПП-3 [2].

Периметр	74.39 м	
Частота обращения	4030.0 кГц	
Энергия	2.00 ГэВ	
Адмиттанс, горизонтальный/вертикальный	138/26 мм·мрад	
Апертура в полукольцах	55x24 мм ²	
Ускоряющая ВЧ система	8	72
Частота	8.06 МГц	72.54 МГц
Гармоника	2	18
Количество резонаторов	1	1
Максимальная амплитуда напряжения на резонаторе	20 кВ	800 кВ
Максимальная мощность генератора	20 кВт	150 кВт
Продольный размер	23.5 см	9.1 см
Время жизни	0.5-1.0 час	4-6 час

Двигаясь по орбите накопителя, электроны одного банча периодически излучают в канал вывода синхротронное излучение в виде короткого рентгеновского импульса. В однобанчевом режиме период излучения совпадает с орбитальной частотой f , а

длительность импульса τ зависит от длины l_b банча $\tau = l_b / c$ где c - скорость света (Таблица 4, Таблица 5).

При многобанчевом режиме временная структура рентгеновских импульсов определяется расположением банчей на орбите. Инжектируя банчи электронов на различные участки орбиты накопителя можно создавать различные конфигурации их расположения (Рис. 2, Рис. 4).

Таблица 3. Основные параметры накопителя ВЭПП-4.

Периметр	366.075 м
Частота обращения	818.924 кГц
Энергия	1.5-5.5 ГэВ
Бета-функция, максимум/минимум	
горизонтальная	132.25/0.70 м
вертикальная	122.20/0.05 м
Апертура в полукольцах	60x30 мм ²
Длина банча	30 мм
Ускоряющая ВЧ система	
Частота	181.10165 МГц
Гармоника	222
Количество резонаторов	5
Максимальная амплитуда напряжения на резонаторе	1000 кВ
Максимальная мощность генератора	700 кВт

Один из теоретически возможных вариантов заполнения орбиты ВЭПП-4 показан на Рис. 4. В этом случае 5 соседних сепаратрис заполняются подряд образуя цуг. Расстояние между банчами равно 165 см, а интервал между импульсами излучения равен 5.5 нс. Такой цуг из 5-и банчей будет излучать 5 импульсов Рис. 5. Периодичность обращения такого цуга – 1.22 мкс. Однако в настоящее время практически такую схему заполнения сепаратрис на ВЭПП-4 реализовать не возможно из-за ограниченных возможностей системы инжекции электронов в ВЭПП-4.

Таблица 4. Временные параметры синхротронного излучения ВЭПП-3.

Частота излучения	
максимальная	8 МГц
минимальная	4 МГц
Интервал между рентгеновскими импульсами	
максимальный	250 нс
минимальный	125 нс
Длина банча	30 см
Длительность излучения	1 нс

Практически нам удалось инжектировать 10 банчей на расстоянии 1650 см, что определяется текущим состоянием параметров системы инжекции. Такое расположение банчей позволило осуществлять генерацию цуга из 10 рентгеновских импульсов с периодом 55 нс.

Таблица 5. Временные параметры синхротронного излучения ВЭПП-4.

Частота излучения	
максимальная	8 МГц
минимальная	181.10165 МГц
Интервал между рентгеновскими импульсами	
Максимальный (1 банч)	1221 нс
Минимальный (222 банча)	5.5 нс
Энергия	2 ГэВ
Длина банча	3 см
Длительность излучения	0.1 нс



Рис. 2. Расположение сгустка электронов на орбите ВЭПП-3 в однобанчевом режиме. Периметр орбиты 74.39 м, длина сгустка порядка 30 см.

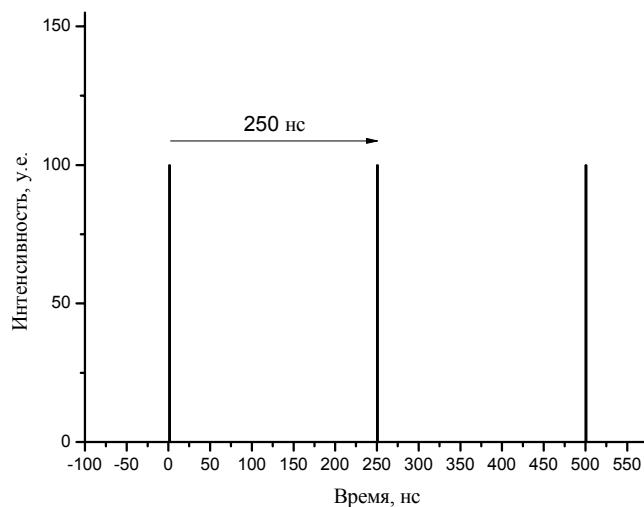


Рис. 3. Временная структура синхротронного излучения из ВЭПП-3 в однобанчевом режиме. Период между импульсами рентгеновского излучения равен 250 нс. Длительность импульса равен 1 нс.

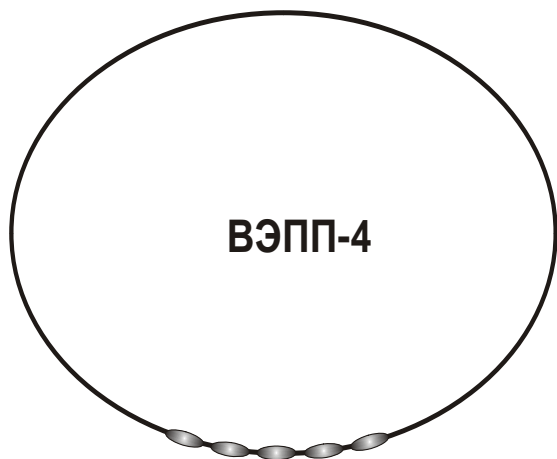


Рис. 4. 5-ти банчевый режим - один из теоретически возможных вариантов расположения сгустков электронов на орбите ВЭПП-4 при непрерывном заполнении сепаратрис. Периметр орбиты 366.075, расстояние между сгустками 165 см, длина сгустка порядка 3 см. Однако практически удается расположить банчи на расстоянии не менее 1650 см, что определяется параметрами системы инжекции.

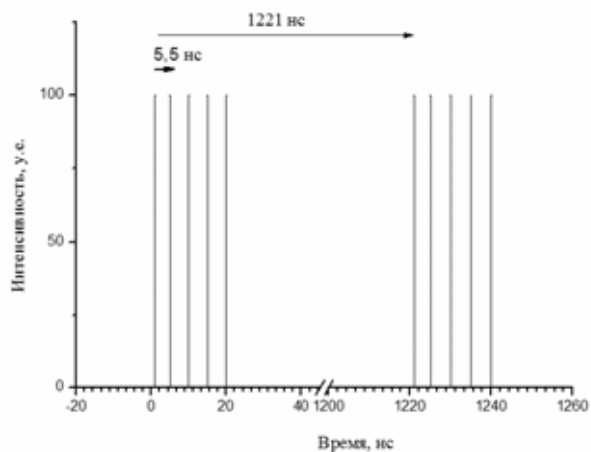


Рис. 5. Теоретически возможная временная структура рентгеновских импульсов СИ при 5-ти банчевом режиме ВЭПП-4. Расстояние между импульсами 5,5 нс, длительность импульса 0,1 нс. Однако практически удается получить минимальное время между импульсами 55 нс..

Уникальная временная структура синхротронного излучения позволяет организовать как однократные (стробоскопические) дифракционные эксперименты, так и многокадровые.

Однокадровый режим. При организации однокадрового стробоскопического дифракционного эксперимента высокого временного разрешения необходимо решить две ключевые проблемы: 1) синхронизация начала исследуемого процесса с приходом на образец импульса рентгеновского излучения с точностью до пикосекунд; 2) обеспечение экспозиции детектора только одним импульсом рентгеновского излучения от одного банча электронов и блокирование излучения от других банчей электронов, которых на ВЭПП-3 приходит $4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

Первым ключевым моментом реализации однократного стробоскопического дифракционного эксперимента, когда во время исследуемого процесса регистрируется только одна рентгенограмма одно – или двух – координатным детектором (Рис. 6) является синхронизация начала процесса и прихода рентгеновского импульса. Именно точность задания задержки между началом процесса и приходом рентгеновского импульса, излучаемого банчем электронов, определяет качество однокадрового стробоскопического дифракционного эксперимента высокого временного разрешения. На практике задержку настраивают не по приходу реального импульса рентгеновского излучения, а по фазе опорной частоты ВЧ резонаторов. На ВЭПП-3 это 8 МГц (2-я гармоника орбитальной частоты).

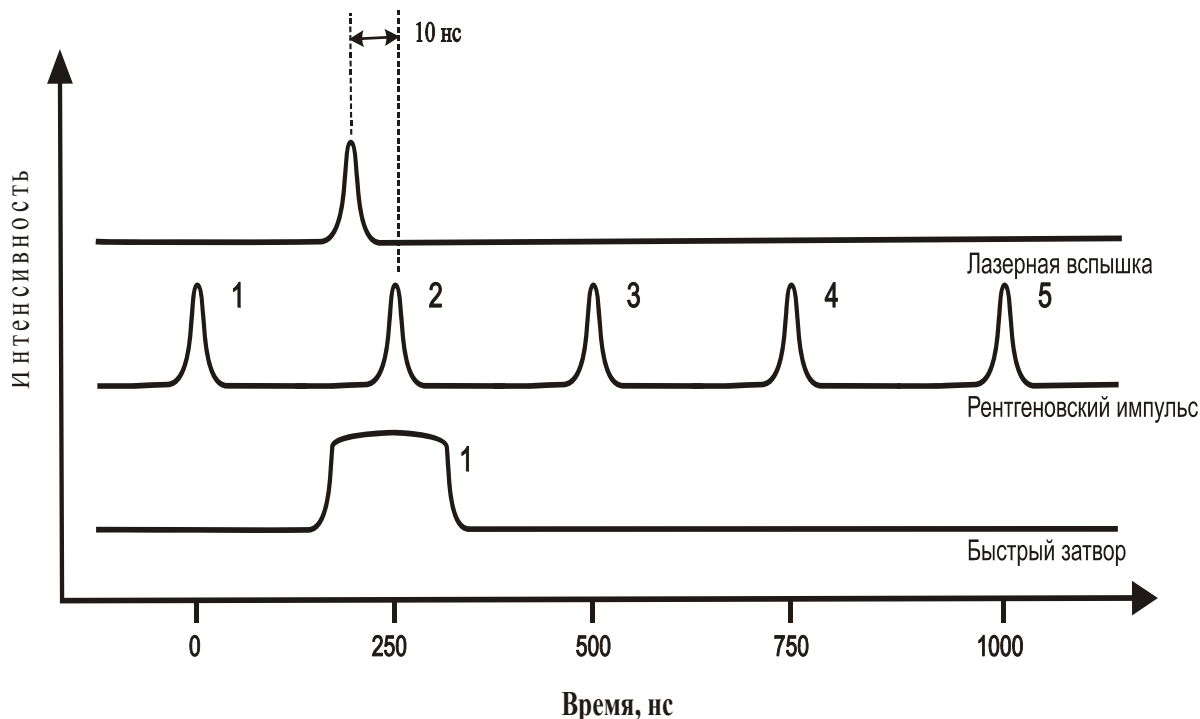


Рис. 6. Временная диаграмма однократного стробоскопического дифракционного эксперимента на ВЭПП-3 в однобанчевом режиме. Основная информация о возбужденной структуре образца через 10 нс после облучения лазером содержится в дифрагированном излучении от импульса № 2. Остальные импульсы создают фоновую засветку. Чтобы убрать фоновую засветку, необходимо перекрыть рентгеновские импульсы № 1, 3, 4 и 5. Либо включить детектор только для регистрации дифракции от рентгеновского импульса № 2.

Вторым ключевым моментом является обеспечение экспозиции детектора только одним импульсом рентгеновского излучения - это импульс № 2 (Рис. 6) от одного банча электронов и блокирование излучения от других банчей. Это обусловлено тем, что во время однокадрового стробоскопического дифракционного эксперимента высокого временного разрешения решается задача получения информации о структуре возбужденного состояния вещества сразу после возбуждения внешним воздействием (например, лазером или ударной волной) с точностью до нескольких наносекунд. Недопустимо попадание дифрагированных образцом рентгеновских фотонов импульсов № 1, 3 и последующих (всего частота прихода рентгеновских импульсов на ВЭПП-3 составляет $4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$). Это приведет к смешению информации о разных структурных состояниях исследуемого вещества, разделить которые крайне трудно или иногда не возможно. Поэтому попадание излучение в детектор от других банчей мы называем фоновой засветкой (соотношение сигнал-фон может составлять 1:1000000). Частыми причинами фоновой засветки являются - большое время затухания люминофоров, используемых в конверторах рентген – свет (Рис. 7); инерционность полупроводниковых детекторов.

В принципе, можно настроиться на регистрацию излучения от любого банча, например № 4, тогда будет получена информация о состоянии вещества через 510 нс после облучения лазером (Рис. 6).

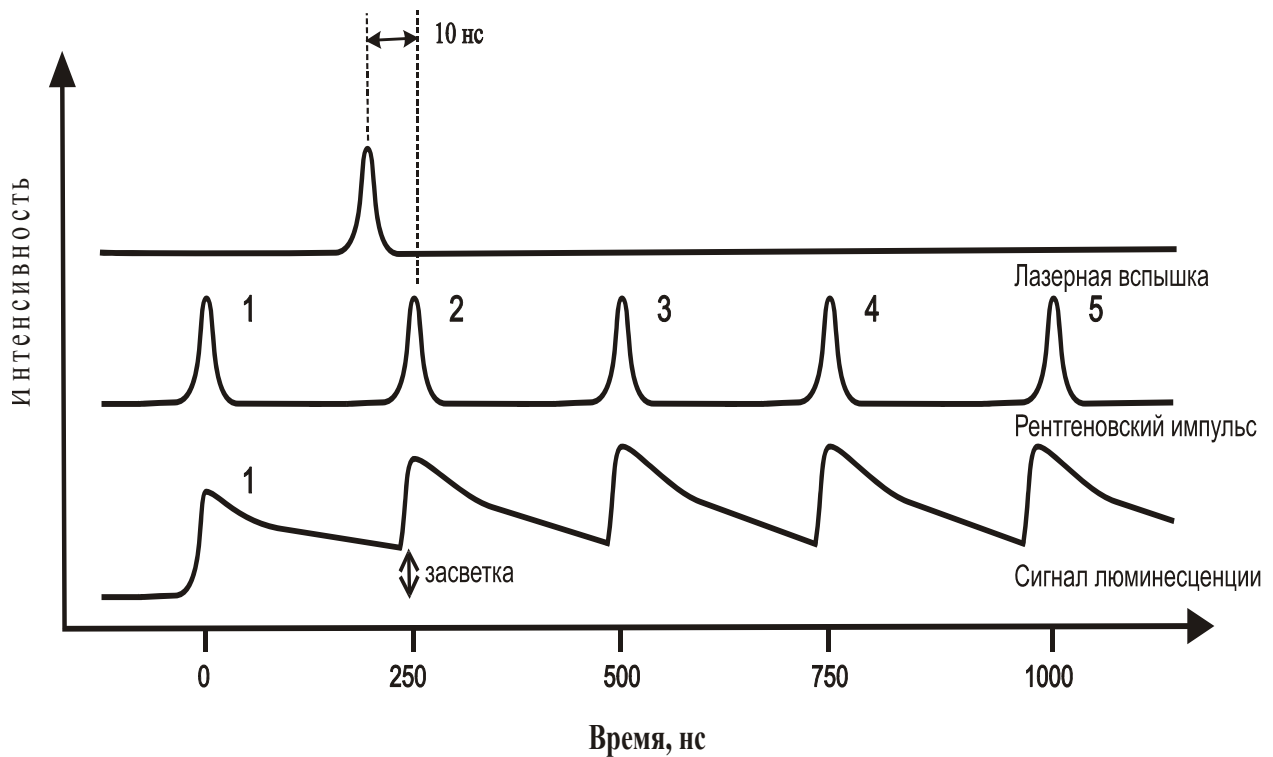


Рис. 7. Влияние большого времени затухания люминесценции люминофора от рентгеновского импульса № 1, в конверторе рентген – свет на фоновые условия регистрации дифракции рентгеновского импульса № 2. Именно дифракция излучения импульса № 2 содержит информацию о структуре вещества через 10 нс после возбуждения ее лазерным излучением.

Таким образом, однокадровый стробоскопический дифракционный эксперимент осуществляется тогда, когда по каким либо причинам невозможно использовать быстрые детекторы.

Многокадровый режим. При организации многокадрового режима – «дифракционное кино», подразумевается, что используются очень быстрые люминофоры либо очень быстрые детекторы, позволяющие разделять информацию, регистрируемую при рассеянии рентгеновского излучения от отдельных банчей.

Система регистрации с наносекундным временным разрешением разрабатывается по двум направлениям – одноканальная либо многоканальная. Это условное разбиение подразумевает, что в оптическом блоке системы регистрации осуществляется, либо не осуществляется распараллеливание (развертка) получаемой информации на отдельные детекторы. Как правило, одноканальная схема реализуется для однокоординатных детекторов, а многоканальная – для 2-х координатных детекторов.

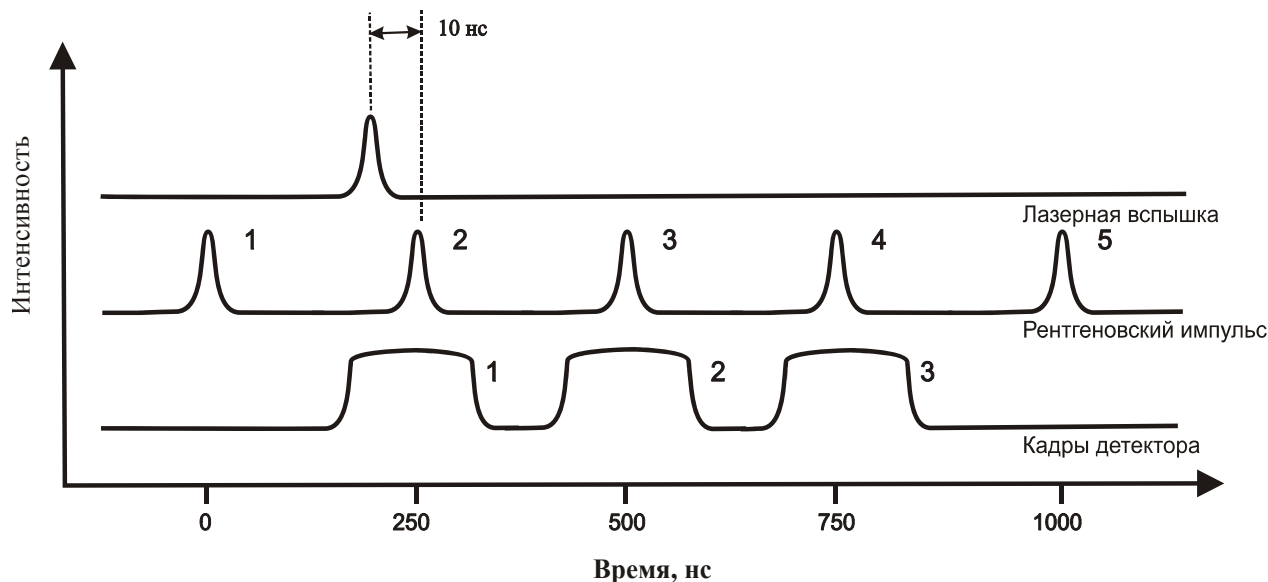


Рис. 8. Временная диаграмма однократного дифракционного эксперимента в режиме «дифракционного кино». Цель эксперимента – зафиксировать дифрагированное излучение банчей № 2, 3, 4, 5.

Малоугловое рассеяние. Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения – дифракционный метод, который широко используется для изучения надатомной структуры вещества. Этот метод применяется в физике конденсированного состояния, при физико-химическом анализе дисперсных систем, в молекулярной биологии и биофизике, при исследовании полимерных веществ, в металлургии и в других областях науки и техники. Важнейшей особенностью метода малоуглового рассеяния является возможность анализа внутренней структуры разупорядоченных систем, и зачастую его применение – единственный способ получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей плотности коллоидного размера (порядка 10^{-7} – 10^{-4} см). Синхротронное излучение позволяет уменьшить экспозицию до 1 наносекунды, что открывает возможность для исследования быстропротекающих процессов (Рисунок 9).

Дифракция. Несмотря на высокую интенсивность СИ, реализовать на ВЭПП-3 дифракционный эксперимент с использованием монохроматического излучения не возможно. На модельных объектах нами реализован дифракционный эксперимент с наносекундным временным разрешением с использованием полихроматического излучения. В качестве объектов использовались монокристалл кремния и стеарат серебра.

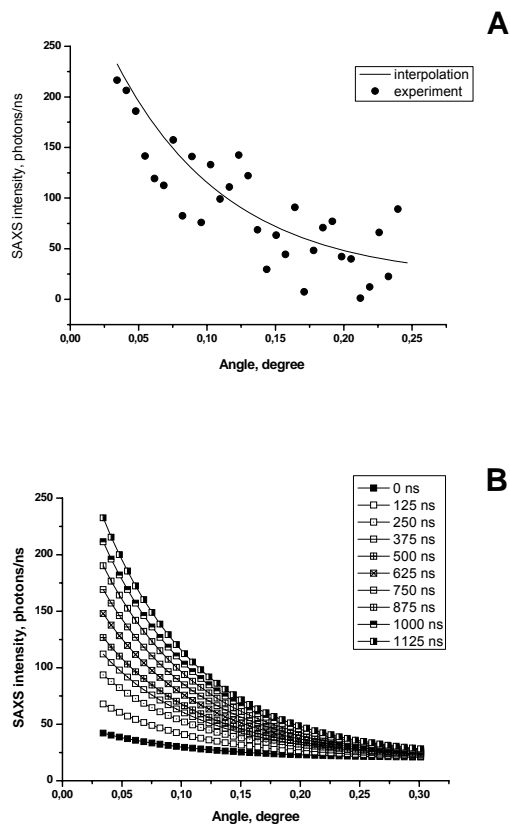


Рисунок 9. Экспериментальные данные МУРР для системы тротил – гексоген (50/50) во время детонации: А) экспериментальные точки МУРР и их интерполяция, полученные в момент времени $t = 1125$ нс после прохождения фронта детонации с экспозицией в 1 нс; В) интерполяционные кривые, для данных, полученных с интервалом 125 нс.

Литература:

[1] J.R.Helliwell, P.M.Rentzepis. Time-resolved Diffraction. Oxford, 1997, P. 442.
 [2] <http://ssrc.inp.nsk.su/english/load.pl?right=vepp.html>

ТЕОРИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В ПРИМЕНЕНИИ К НАНОМАТЕРИАЛАМ

С.В.Цыбуля

Новосибирский государственный университет,
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск

Кинематическая теория рассеяния рентгеновских лучей рассматривает дифракцию как результат суперпозиции электромагнитных волн, когерентно (без изменения длины волны) рассеянных отдельными атомами [1-3]. При этом рассеивающие способности атомов f_j определяются, главным образом, числом их электронов и могут быть установлены экспериментально либо вычислены на основе квантовомеханических подходов. Амплитуда результирующей волны определяется выражением:

$$E_S = E_e \sum_{j=1}^M f_j e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0, \vec{r}_j)} \quad (1)$$

где E_e – амплитуда рассеяния одним электроном, \vec{r}_j – радиус-вектор, определяющий положение j-атома, \vec{s}_0 и \vec{s} – вектора, определяющие направление падающей и рассеянной волн, соответственно. Обычно в рентгеноструктурном анализе используется нормированная величина $F_S = E_S / E_e$, которую принято называть *структурной амплитудой*.

Легко показать, что для бесконечной трехмерно периодической атомной структуры (кристалла) максимумы интенсивности рассеянной наблюдаются только в определенных направлениях в соответствии с условиями Лауэ:

$$\begin{aligned} (\vec{s} - \vec{s}_0, \vec{a}) &= a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda, \\ (\vec{s} - \vec{s}_0, \vec{b}) &= b(\cos \beta - \cos \beta_0) = K\lambda, \\ (\vec{s} - \vec{s}_0, \vec{c}) &= c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L\lambda, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – вектора кристаллической решетки; H, K, L – целочисленные индексы; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ и α, β, γ – углы, определяющие направления падающего и дифрагированного пучков; λ – длина волны рентгеновского излучения.

В терминах «отражения» рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием d_{hkl} условия (2) сводятся к известному уравнению Брэгга:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

Здесь n – целое число, и $H=nh, K=nk, L=nl$.

Интенсивность дифракционного максимума I_{hkl} пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды F_{hkl} , которая, в свою очередь, определяется координатами атомов x_j, y_j, z_j в элементарной ячейке кристалла:

$$I_{hkl} = kLPG |F_{hkl}|^2, \quad (4)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \tau_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (5)$$

где LPG – факторы Лоренца и поляризации, определяемые условиями эксперимента, τ_j – фактор Дебая-Валлера, зависящий от тепловых колебаний атомов, N – число атомов в элементарной ячейке, k – коэффициент, зависящий от интенсивности первичного пучка.

Формулы (2-5) справедливы для моно- и поликристаллов с размерами частиц более 200 нм, однако для малых кристаллов выражение для интенсивности рассеяния имеет несколько иной вид. Интенсивность рассеяния малым кристаллом определяется выражением:

$$I(s) = LPG |F(s)|^2 \Lambda \quad (6)$$

Величина Λ носит название функции Лауэ и определяется выражением:

$$\Lambda = \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \frac{\sin^2 N_3 \pi \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}, \quad (7)$$

где $\vec{s} = \xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*$ и ξ, η, ζ – непрерывные (в отличие от целочисленных h, k, l) переменные, $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ – вектора обратной решетки, N_1, N_2, N_3 – количество элементарных ячеек по трем измерениям

Таким образом, для малого кристалла распределение интенсивности рассеяния зависит от его размеров – количества элементарных ячеек N_1, N_2, N_3 . В силу этого, интенсивность рассеяния становится отличной от нуля в некоторой окрестности узлов обратной решетки hkl , иначе говоря, имеет место уширение дифракционных пиков вследствие размерного эффекта. Более детальное рассмотрение приводит к очевидному выводу, что форма дифракционных пиков для совокупности очень маленьких кристаллитов должна зависеть от *распределения частиц по размерам*.

Выражения (7) достаточно для расчета дифракционной картины от ансамбля высокодисперсных наночастиц (нанопорошков) либо компактных наноматериалов, состоящих их разориентированных наноблоков.

Иные дифракционные особенности могут возникать для *наноструктурированных систем* с определенной взаимной ориентацией кристаллических блоков. В этих случаях, наряду с уширением дифракционных максимумов, могут наблюдаться асимметрия формы пиков или их расщепление, изменяется уровень фона, могут появляться новые пики, связанные с диффузным рассеянием.

Для 1D наноструктурированных материалов эффективной является модель одномерно разупорядоченного кристалла, которая позволяет рассчитывать дифракционные картины с учетом диффузного рассеяния на планарных дефектах. Теория рентгеновской дифракции для случая одномерно разупорядоченных структур детально изложена в монографиях [4-5]. Одномерно разупорядоченные кристаллы можно рассматривать как совокупность двумерно периодических слоев (рис.1а), чередующихся в направлении нормали к слою с той или иной степенью порядка, определяемой вероятностными параметрами. Отсутствие полного порядка в одном из направлений приводит к тому, что в обратном пространстве интенсивность рассеянных рентгеновских волн отлична от нуля не только в точках, определяемых целочисленными координатами h, k, l , но и вдоль стержней, параллельных оси c^* обратного пространства и проходящих через узлы обратной решетки hk (рис.1б).

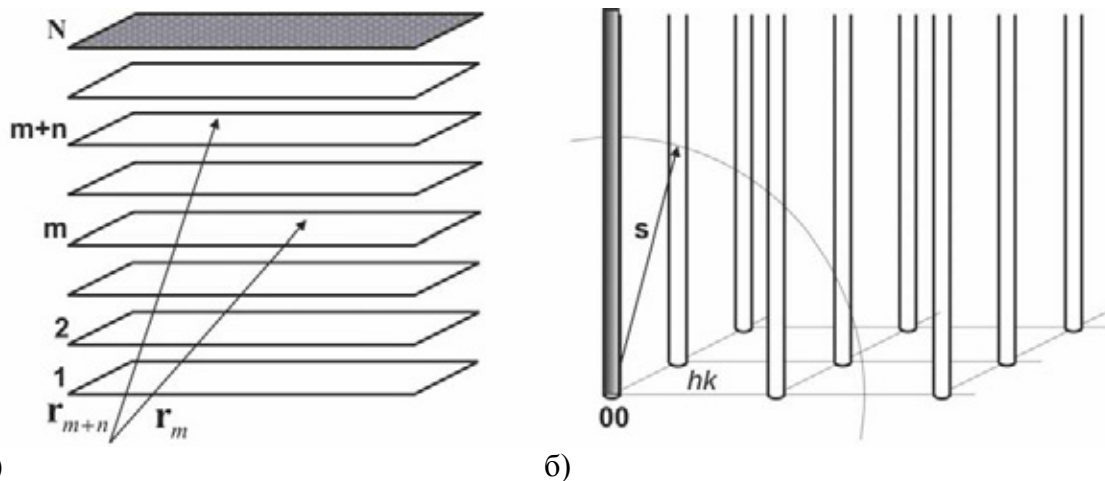


Рис.1. Совокупность двумерно периодических слоев и схематическое изображение распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей вдоль стержней с целочисленными индексами h,k и непрерывной переменной L .

Выражения для интенсивности рассеяния слоев от конечной статистической последовательности произвольного числа бипериодических слоев различных типов с любой степенью ближнего порядка в чередовании слоев и в способах их наложения даны в [4-5], а алгоритм расчета реализован в целом ряде программных комплексов, в том числе, в [6].

В общем случае *3D наноструктурированных объектов* модель одномерно разупорядоченного кристалла имеет ограниченное применение. Становятся востребованными более общие подходы, позволяющие провести расчет дифракционных картин от произвольной совокупности наночастиц или наноструктуры произвольного типа. К такого рода *ab initio* алгоритмам относятся метод Дебая [1] и недавно реализованный нами алгоритм прямого интегрирования интенсивности по сферам отражения [7].

Формула Дебая (8), связывающая интенсивность с набором межатомных векторов \vec{r}_{jk} является выражением самого общего вида, применимым для расчета дифракционной картины от любой совокупности атомов вне зависимости от степени порядка в системе:

$$I(s) = N \left[\sum_j f_j^2 + 2 \sum_{j \neq k} \sum_k f_j f_k \cos(2\pi \vec{s} \vec{r}_{jk}) \right] \quad (8)$$

Несмотря на свою универсальность, выражение (8) только в самое последнее время стали использовать для прямого расчета дифракционных картин от очень малых объектов, т.к. суммирование по всем межатомным расстояниям объекта требует больших затрат времени, если число атомов велико. Тем не менее, этот метод имеет очень большие перспективы именно для исследования структуры нанобъектов.

Литература:

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов.-М.:Физматгиз,1961.-604 с.
2. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей.-М.: Изд. МГУ,1978.-277 с.
3. Порай-Кошиц М.А.. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа. 1982.- 152 с.
4. Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов.-М.: Наука,1976.-252с.

5. Drits V.A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures.-Berlin: Springer Verlag,1990.-371 p.

6. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. Simulation of x-ray powder diffraction patterns for low-ordered materials //J. Molec.Catalysis A: Chemical. -2000.-V.158.-P.263-266.

7. Яценко Д.А., Цыбуля С.В. Метод моделирования дифракционных картин для наноразмерных кристаллических систем //Вестник НГУ. Серия Физика. -2008.-Т.3, вып.4. P.47 -51.

ДЕТЕКТОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПУЧКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Л.И.Шехтман

Синхротронное излучение представляет собой уникальный инструмент для изучения структуры вещества. Временная структура потока СИ определяется длиной и количеством электронных сгустков в накопителе. Так в накопителе ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН длина сгуска составляет ~ 30 см, период обращения равен 250 нс, так что в одно-сгустковом режиме СИ излучается импульсами с длительностью ~ 1 нс и периодом 250 нс. Интегральный поток СИ очень высок. Так на ВЭПП-3 плотность потока СИ из вигглера с полем 2 Т, при энергии электронов 2 ГэВ и токе 100 мА на расстоянии 20 м от источника составляет более 10^{12} фот/мм²с с учетом поглощения в выходном Ве окне толщиной 2 мм. При этом средняя энергия излучения близка к 20 кэВ. Такие параметры пучка дают возможность получить от одного сгустка плотность потока фотонов более 10^5 фот/мм², что позволяет делать рентгенографию, т.е. измерять коэффициент поглощения излучения в объекте, стоящем на пути пучка, (рентгеновскую плотность) с процентной точностью и с пространственным разрешением в ~ 0.1 мм. Для осуществления такой методики необходим детектор, способный измерять распределение плотности потока фотонов с высокой эффективностью ($\sim 50\%$) и высоким пространственным разрешением (~ 100 мкм). При этом детектор должен успевать измерить сигнал от одного сгустка до прихода сигнала от следующего сгустка, а также сохранять сигнал от последовательности из нескольких десятков сгустков для изучения изменения объекта со временем. Такие параметры детектора позволяют также применить его для измерения малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) от одиночного сгустка и регистрировать изменение МУРР от времени. МУРР определяется флуктуациями электронной плотности в объекте и, фактически, дает возможность регистрировать образование и эволюцию наночастиц в изучаемом объекте.

В настоящей лекции описывается детектор DIMEX, разработанный в ИЯФ СО РАН и предназначенный для изучения взрывных процессов на пучке СИ [1-3]. DIMEX регистрирует синхротронное излучение от отдельных сгустков и при этом не смешивает сигналы от последовательных сгустков. Детектор способен зарегистрировать 32 изображения, каждое из которых представляет собой массив из 256-512 координатных каналов (различные версии детектора имеют различное число каналов). DIMEX в настоящее время используется для проведения экспериментов на канале СИ на накопителе ВЭПП-3.

Детектор DIMEX представляет собой ионизационную камеру высокого давления со считывающей структурой из полосок с шагом 0.1 мм. Сколламированный по-вертикали пучок СИ попадает в чувствительный объем детектора через входное окно из углепластика или бериллия толщиной 1мм (в различных версиях детектора применялись различные материалы входного окна). В зависимости от типа эксперимента пучок имеет размер по-вертикали от 0.1 мм до 1 мм и по-горизонтали до 14 мм. Пучок СИ попадает в газовый объем между двумя параллельными электродами (рис.1): высоковольтным дрейфовым электродом, на который подается отрицательный потенциал, и полосковой считывающей плоскостью, полоски которой направлены параллельно направлению пучка.

Детектор наполнен смесью Хе-СО₂ (3-1) при абсолютном давлении 7 атм, глубина чувствительного объема в направлении пучка составляет 30 мм. Фотоны синхротронного излучения поглощаются в рабочем газе, образуя первичную ионизацию. Электроны первичной ионизации дрейфуют в сторону считывающей полосковой структуры, а положительные ионы, - в сторону дрейфового электрода. На пути дрейфа электронов на расстоянии 1.5 мм от полосковой структуры расположен газовый электронный умножитель (ГЭУ), который экранирует считывающую структуру от поля положительных ионов. ГЭУ представляет собой полимерную пленку (полиимид) толщиной 50 мкм с

двусторонней металлизацией со сквозными отверстиями диаметром ~ 80 мкм, образующими регулярную гексагональную структуру с шагом ~ 140 мкм (рис.2). При подаче напряжения между металлизированными обкладками ГЭУ электроны в газе дрейфуют сквозь отверстия. В зависимости от величины электрического поля вне и внутри отверстий количество электронов может либо увеличиваться из-за ударной ионизации при дрейфе сквозь отверстия ГЭУ, либо уменьшаться из-за частичной нейтрализации при поглощении на верхней или нижней обкладках ГЭУ. В детекторе DIMEX выбран режим работы ГЭУ, при котором не происходит газового усиления, а, напротив, количество электронов при дрейфе сквозь ГЭУ уменьшается. После проникновения сквозь ГЭУ часть электронов продолжает дрейф в сторону полосковой структуры. При этом на полосы наводится заряд, который поступает на входы малошумящих интеграторов, подключенных к каждой полоске. Поле положительных ионов полностью экранируется обкладками ГЭУ и не влияет на заряд, наводимый на полосы считывающей структуры.

Поскольку основной задачей детектора является быстрая регистрация сигнала от каждого электронного сгустка, была выбрана схема электроники, в которой сигнал записывается в аналоговую память во время эксперимента, а оцифровка и вычитывание происходит после окончания измерений. Каждая полоска считывающей структуры детектора подключена к входной площадке чипа интеграторов APC128. APC128 представляет собой бескорпусной чип, содержащий 128 каналов, каждый из которых состоит из малошумящего интегратора на входе и 32 ячеек аналоговой конвейерной памяти. Кроме того чип содержит выходной аналоговый мультиплексор, через который все каналы могут быть последовательно прочитаны. Максимальная частота записи и чтения конвейерной памяти составляет 10 МГц. Интегратор APC128 имеет 2 различных емкости обратной связи, которые дают возможность менять его чувствительность. Эквивалентный шум интегратора, приведенный ко входу не превышает 2000 электронов.

После включения питания и загрузки программы, управляющей работой электроники детектора, запускается измерительный цикл. При этом каждая ячейка конвейерной памяти подключается к выходу интегратора, затем интегратор накапливает заряд, поступающий с полосы считывающей структуры, ячейка конвейерной памяти отключается и емкость обратной связи интегратора очищается. После этого к выходу интегратора подключается следующая ячейка конвейерной памяти и т.д. При этом ячейки конвейерной памяти записываются циклически, перезаписывая наиболее раннее по времени значение. Этот процесс происходит параллельно во всех каналах всех чипов. Таким образом, в каждый момент в конвейерной памяти находится информация о сигнале, накопленном в течение 32 отрезков времени, предшествующих настоящему моменту. Временная структура измерительного цикла определяется сигналом «CLOCK», который формируется из сигнала «ФАЗА» ускорителя, имеющего частоту 4 МГц. Сигнал «CLOCK» имеет частоту 40 МГц в первом варианте детектора и 160 МГц в последнем варианте. По сигналу «ЗАПУСК» можно остановить процесс записи ячеек конвейера или продолжить цикл на фиксированное количество отрезков времени. Это дает гибкость в выборе способа синхронизации работы детектора и устройства, запускающего эксперимент (например, генератора детонационной волны в образце), так как в одних случаях сигнал «ЗАПУСК» формируется до интересующего события, а в других случаях - после.

В лекции будут приведены примеры различных экспериментов, проводимых с помощью детектора, а также рассмотрены дальнейшие возможности улучшения характеристик этого прибора.

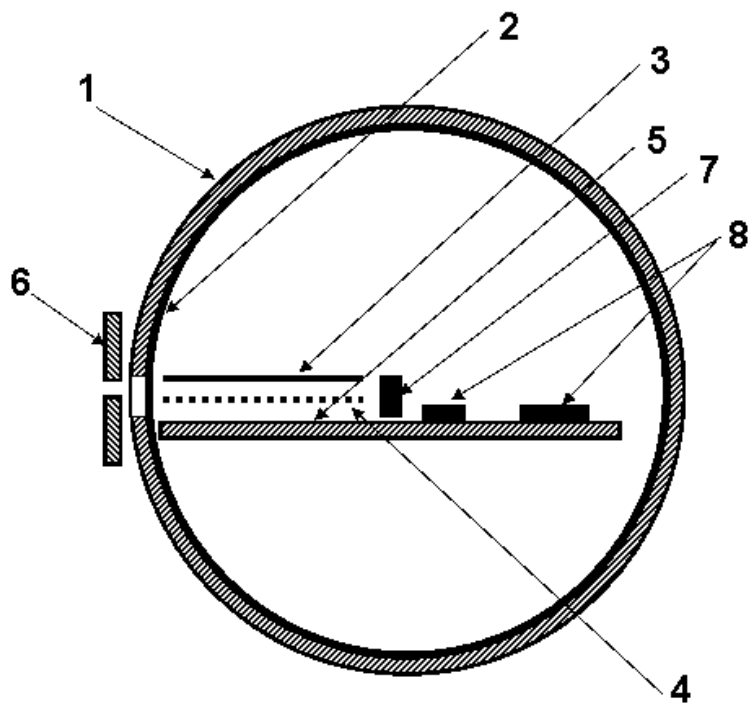


Рис.1. Схема устройства детектора DIMEX: 1. алюминиевый корпус со входным окном; 2. вставка из углепластика толщиной 1 мм; 3. дрейфовый электрод; 4. ГЭУ; 5. полосковая структура; 6. входная диафрагма; 7. защита электроники от излучения; 8. чипы интеграторов и другие электронные компоненты.

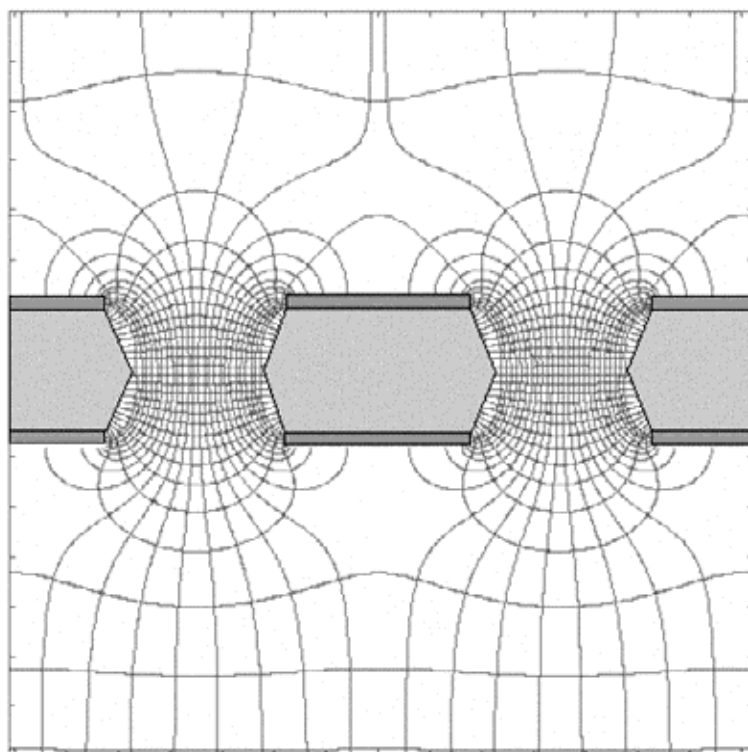


Рис.2. Разрез структуры ГЭУ с изображением силовых линий электрического поля.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА АНОМАЛЬНОГО РАССЕЯНИЯ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

А.Н.Шмаков, Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН

Обладая непрерывным гладким спектром в широком диапазоне энергий фотонов, синхротронное излучение (СИ) позволяет в каждом конкретном эксперименте по исследованию структуры материалов дифракционными методами выбирать наиболее удобную энергию излучения, а также использовать в структурных исследованиях эффект аномального рассеяния.

В классической электродинамике при рассмотрении взаимодействия электромагнитных волн с веществом вводится понятие дисперсии диэлектрической проницаемости, т.е. зависимости диэлектрической проницаемости среды от частоты падающей электромагнитной волны. В области очень больших частот такая зависимость имеет вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2},$$

где N есть число электронов во всех атомах единицы объема вещества, e и m – заряд и масса электрона, соответственно. Классическая теория дисперсии предполагает, что атомы рассеивают электромагнитное излучение так, как будто они содержат диполи с некоторыми определенными собственными частотами. Эти частоты обычно отождествляют с частотами поглощения атомов, и формула для диэлектрической проницаемости справедлива для частот, далеких от частот поглощения. Такие диполи можно рассматривать как осцилляторы, у которых происходят простые гармонические колебания зарядов $\pm e$ с относительным смещением x за время t . В поле падающей волны колеблющийся диполь становится источником рассеянной сферической волны с амплитудой на расстоянии единицы

$$A = \frac{e^2}{mc^2} \frac{\omega^2 E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega}.$$

Функция атомного рассеяния определяется как отношение амплитуды волны, рассеянной осциллятором, к амплитуде волны, рассеянной свободным электроном. Для свободного электрона амплитуда рассеянной волны определяется выражением $A' = -(e^2/mc^2)E_0$, поэтому функция рассеяния диполя с собственной частотой ω_0 в случае падающей волны с частотой ω дается выражением:

$$f = \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega}.$$

Атомный фактор рассеяния однозначно связан с показателем преломления среды:

$$n = 1 - \frac{2\pi Ne^2}{m\omega^2} f$$

Если $\omega \ll \omega_0$, то показатель преломления больше 1, если $\omega \gg \omega_0$, что обычно имеет место для рентгеновского излучения, показатель преломления меньше 1, и при достаточно малых углах падения излучения на границу раздела «среда–вакуум» возникает эффект полного внешнего отражения. Согласно определению, f есть величина комплексная. Можно записать:

$$f = f' + if'', \quad n = 1 - \alpha - i\beta,$$

так что

$$\alpha = \frac{2\pi Ne^2}{m\omega^2} f', \quad \beta = \frac{2\pi Ne^2}{m\omega^2} f''.$$

Тогда у среды будет коэффициент поглощения μ_0 для излучения с частотой ω :

$$\mu_0 = \frac{4\pi N e^2}{m \omega c} f'' ,$$

где f'' есть мнимая часть атомного фактора рассеяния.

Таким образом, эффект аномального рассеяния заключается в селективном изменении фактора рассеяния атомов определенного химического элемента при приближении энергии падающего на исследуемый образец излучения к энергии края поглощения этого элемента. Фактор рассеяния атома удобно представлять в виде суммы не зависящего от частоты (энергии) падающего излучения нерезонансного фактора рассеяния и зависящих от энергии дисперсионных поправок. Такое представление имеет вид:

$$f(s, E) = f_0(s) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E) ,$$

где $f_0(s)$ - не зависящая от энергии часть фактора рассеяния, $\Delta f'(E)$ и $\Delta f''(E)$ - действительная и мнимая дисперсионные поправки.

Дисперсионные поправки могут быть определены различными способами, например, интерферометрическим методом или из спектра поглощения с использованием соотношений Крамерса–Кронига, связывающих между собой действительную и мнимую дисперсионные поправки:

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} v.p. \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

$$f''(E) = -\frac{2E}{\pi} v.p. \int_0^{\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

где интегралы берутся в смысле главного значения по Коши.

На Рис.1 представлен характерный вид нерезонансной части атомного фактора рассеяния в зависимости от вектора рассеяния, а на Рис.2 приведены действительная и мнимая дисперсионные поправки в зависимости от энергии излучения для никеля.

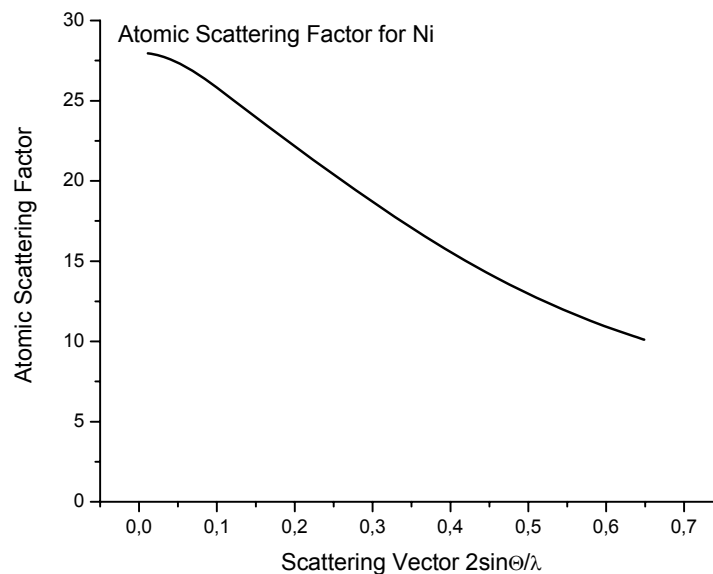


Рис.1. Зависимость фактора рассеяния Ni от угла рассеяния.

В области энергий до края поглощения существенную роль играет действительная часть дисперсионной поправки, тогда как мнимая часть близка к нулю и резко возрастает при переходе энергии излучения за край поглощения данного элемента. Если интенсивности рассеяния получены на энергиях вблизи и вдали от края поглощения со стороны низких энергий (без учета $\Delta f''(E)$), разница интенсивности дифракционных максимумов выражается формулой:

$$\Delta I = I(E_2) - I(E_1) = 2\Delta f'_a \sum_i f_i e^{-ik(x_i - x_a)},$$

где $\Delta f'_a$ - действительная часть дисперсионной поправки для аномально рассеивающего атома, f_i - факторы рассеяния атомов, входящих в структуру, x_i - координаты атомов в элементарной ячейке. Суммирование ведется по всем атомам в ячейке.

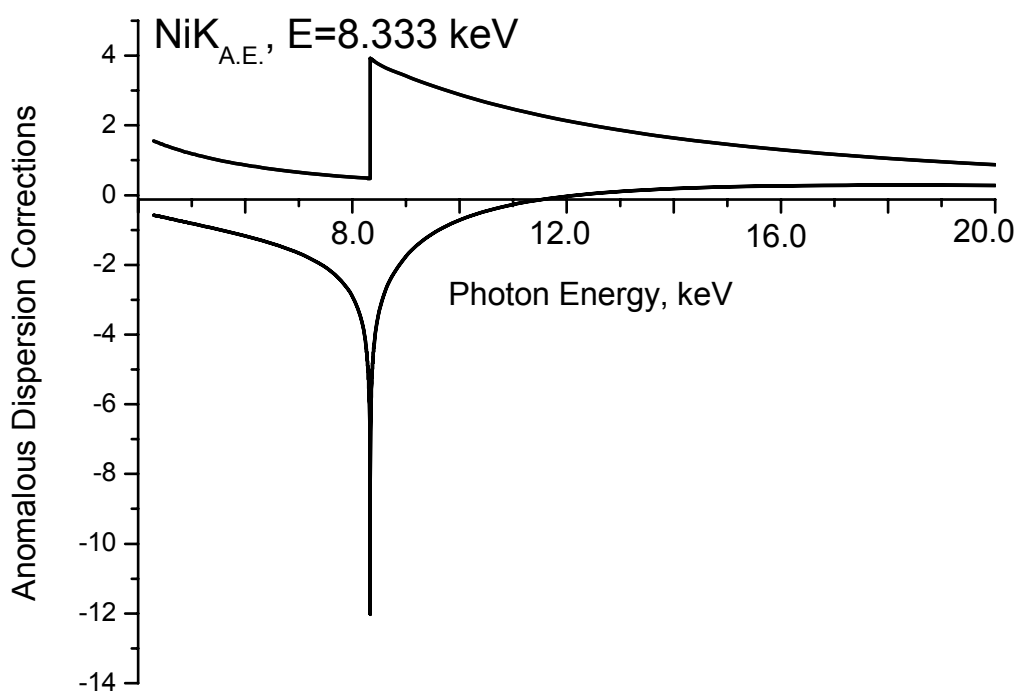


Рис.2. Действительная и мнимая дисперсионные поправки для Ni в зависимости от энергии излучения.

В случае кристаллических материалов применение метода аномального рассеяния особенно эффективно, когда в исследуемом материале присутствуют атомы с близкими атомными номерами. Селективное изменение фактора рассеяния одного из типов атомов позволяет по изменению интенсивности дифракционных максимумов локализовать в структуре атомы данного типа.

Применительно к рентгенофазовому анализу, эффект аномального рассеяния может помочь в идентификации определенной фазы, например, при значительном перекрытии рефлексов двух различных фаз, одна из которых содержит аномально рассеивающие атомы.

При исследовании слабокристаллизованных, высокодисперсных и аморфных материалов разностная интенсивность рассеяния может быть выражена через парциальные функции радиального распределения электронной плотности $\rho_{Ab}(r)$ вокруг атомов определенного сорта:

$$\Delta I(s) = 2n_A (\Delta f'_A(E_1) - \Delta f'_A(E_2)) \left\{ f_A^0(s) + \sum_{a=1}^n f_a(s) \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho_{Aa}(r) - \rho_{0a}) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right\}.$$

Парциальная функция радиального распределения атомов $\rho_{Aa}(r)$ получается преобразованием Фурье разностной интенсивности рассеяния:

$$4\pi r^2 \rho_{Aa}(r) \sum_{a=1}^n k_a = 4\pi r^2 \rho_0 \sum_{a=1}^n k_a + \frac{2r}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{\Delta I(s) - 2n_A (\Delta f'_A(E_1) - \Delta f'_A(E_2)) f_A^0(s)}{2n_A (\Delta f'_A(E_1) - \Delta f'_A(E_2)) f_e(s)} \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} ds$$

Традиционный метод радиального распределения электронной плотности дает в результате набор всех парных корреляционных функций (парциальных функций радиального распределения электронной плотности), присутствующих в данном образце. При этом не имеется каких-либо принципиальных условий на количество регистрируемых координационных сфер. Использование эффекта аномального рассеяния существенно улучшает данный метод, придавая ему селективность. Ограничением метода РРЭП с использованием эффекта аномального рассеяния следует считать его практическую непригодность для исследования окружения лёгких атомов, например, атомов 3d-переходных металлов. Как известно, в традиционном методе РРЭП обычно используют излучение с малой длиной волны (MoK $_{\alpha}$, AgK $_{\alpha}$) для увеличения диапазона векторов рассеяния $s = 2 \sin \Theta / \lambda$ и, следовательно, повышения разрешающей способности метода. Поскольку края поглощения лёгких элементов лежат в области энергий <10–11 keV, диапазон s в этом случае оказывается малым, вследствие чего координационные пики на кривой РРЭП получаются размытыми. Наилучшие результаты применения метода РРЭП с использованием эффекта аномального рассеяния следует ожидать при исследовании окружения атомов, края поглощения которых лежат в области энергий от 20 до 60 keV. Поскольку можно использовать эффект аномального рассеяния как вблизи K-края поглощения, так и вблизи L-краёв, в таком диапазоне энергий можно исследовать практически все элементы таблицы Менделеева за исключением расположенных до циркония.

ПРЕЦИЗИОННАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

А.Н.Шмаков, Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН

Развитие и распространение источников синхротронного излучения (СИ) повлекло за собой развитие экспериментальной техники и методического обеспечения рентгенодифракционных исследований структуры материалов. Несмотря на то, что принципы дифракции рентгеновского излучения остаются неизменными, некоторые особенности СИ по отношению к излучению традиционных источников обуславливают специфические отличия экспериментального оборудования и методик, применяемых при работе на СИ.

Интенсивность СИ на несколько порядков превышает интенсивность излучения традиционных источников, поэтому можно существенно сократить время накопления экспериментального материала, в экспериментах *in situ* улучшить временное разрешение, повысить чувствительность аппаратуры, получать хорошее отношение сигнала к фону в области больших углов дифракции. СИ сосредоточено в узком угловом интервале вблизи плоскости орбиты электронов в накопителе, что даёт возможность увеличить более чем на порядок инструментальное разрешение дифрактометра на СИ по сравнению с традиционными приборами, а также проводить эксперименты по ультрамалоугловому рентгеновскому рассеянию. СИ обладает непрерывным гладким спектром в широком диапазоне энергий фотонов, что позволяет в каждом конкретном эксперименте выбирать наиболее удобную энергию излучения и использовать в структурных исследованиях эффект аномального рассеяния. Кроме того, поскольку СИ характеризуется определенной поляризацией, линейной в плоскости орбиты и эллиптической при отклонении от этой плоскости, поляризационные эффекты, возникающие при дифракции, также могут быть исследованы.

В Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения работы по применению СИ в рентгенодифракционных исследованиях ведутся уже более 30 лет. В частности, установка для прецизионных дифракционных исследований поликристаллических материалов, смонтированная на канале №2 вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3М и включающая в себя систему коллимации, монохроматор, дифрактометр, радиационную защиту и систему автоматизации эксперимента, носит название «станция «Аномальное Рассеяние»». Станция была создана в 1987 году, а в 1991 году на ней был установлен прецизионный дифрактометр высокого инструментального разрешения. В настоящее время станция функционирует в следующей конфигурации.

Излучение, принимаемое каналом №2, испускается из двух точек трехполюсного вогнутого виллера с магнитным полем ± 2 Тл. Энергия электронов в накопителе 2.0 ГэВ, средний ток 100 ма. Оценки интенсивности, расходимости пучка СИ и критической длины волны дают следующие значения:

- критическая длина волны $\lambda_c \sim 2.3 \text{ \AA}$;
- спектральный поток фотонов при $\lambda \sim 1.5\text{--}2 \text{ \AA}$ и $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$ $N = 5 \cdot 10^9$ фотон/сек·мрад;
- вертикальная расходимость пучка СИ при $\lambda \sim 1.5\text{--}2 \text{ \AA}$ $\delta\psi \sim 0.1$ мрад.

Станция "Аномальное Рассеяние"

Сибирский Центр Синхротронного Излучения

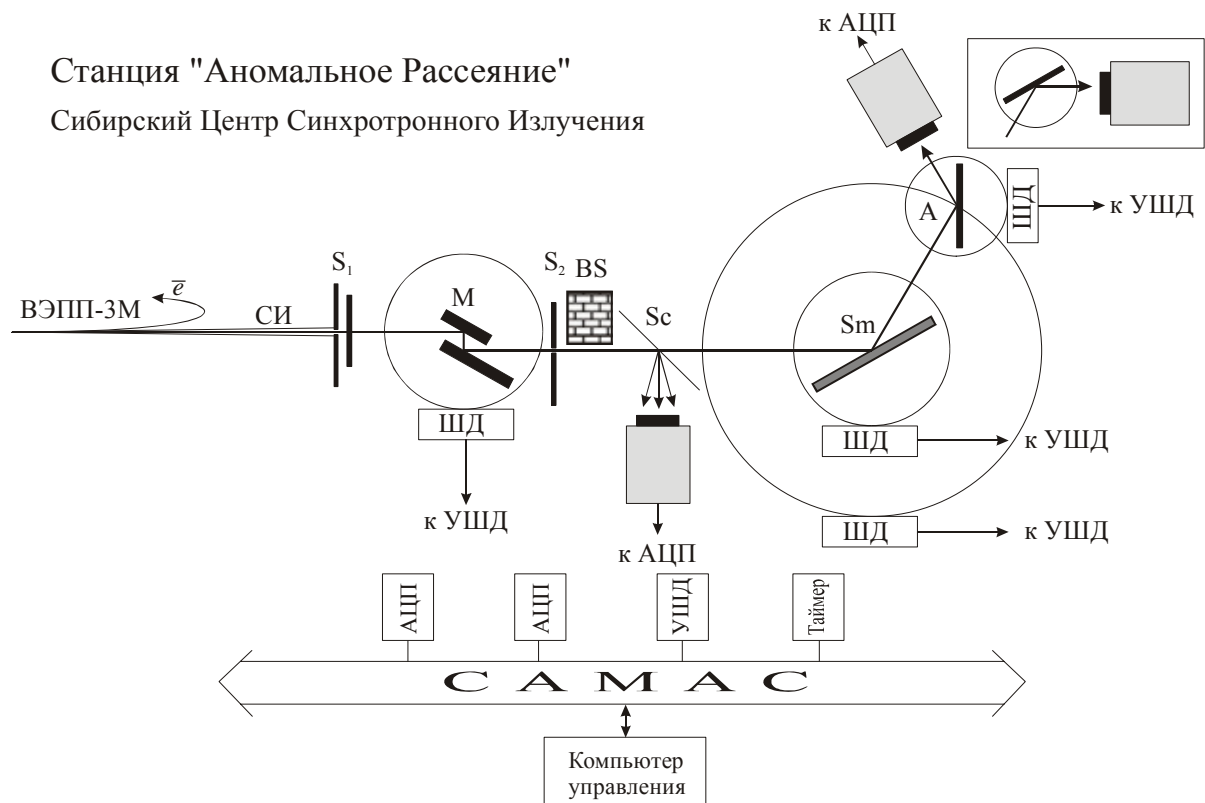


Рис.1. Общая схема станции «Аномальное Рассеяние» в Сибирском Центре СТИ

Общая схема станции «Аномальное Рассеяние» представлена на Рис.1. Поскольку СИ в плоскости орбиты электронов (горизонтальной плоскости) имеет линейную поляризацию, выбрана вертикальная плоскость дифракции. Апертура входного пучка СИ формируется горизонтальными и вертикальными входными танталовыми щелями, имеющими размеры соответственно 1 и 5 мм. Расстояние от точки излучения до входных щелей станции ~ 10 м. Для монохроматизации первичного «белого» пучка СИ используется совершенный плоский кристалл Si с прорезью по рабочей плоскости 111. Такой кристалл обеспечивает получение монохроматического излучения в диапазоне длин волн от 0.5 до 4 Å со степенью монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3) \cdot 10^{-4}$. За монохроматором установлена горизонтальная фоновая щель и танталовая ловушка прямого пучка, прошедшего сквозь кристалл. Мониторинг интенсивности входного монохроматического пучка осуществляется сцинтилляционным детектором «сцинтиллятор NaI(Tl) – фотоумножитель ФЭУ-130» по интенсивности излучения, рассеянного на тонкой (1–10 μм) лавсановой плёнке. Детектор имеет амплитудное разрешение $\sim 40\%$ и работает в режиме счёта импульсов. Типичное значение интенсивности в мониторе $(3-8) \cdot 10^4$ фотон/сек в зависимости от энергии излучения и тока в накопителе. Кроме того, этот детектор используется при настройке монохроматора на нужную длину волны излучения. Для этого на место лавсановой плёнки устанавливается рассеиватель, содержащий элемент, край поглощения которого близок к требуемой длине волны, и снимается его спектр поглощения по флуоресценции. Затем, используя край поглощения как репер, производится настройка монохроматора на нужную длину волны. При этом ошибка как правило не превышает $(1-5) \cdot 10^{-4}$ Å. Точное значение длины волны определяется обычно по положению рефлексов эталонного образца в области больших углов $2\Theta \sim 120^\circ$.

Дифрактометр, установленный на станции, создан на базе двух прецизионных гониометров производства фирмы Microcontrol, обеспечивающих независимое движение образца и детектора с минимальным шагом по углу $2\Theta = 0.001^\circ$. Регистрация

дифрагированного излучения осуществляется детектором, аналогичным используемому для мониторинга входного пучка. Сигнал с детектора поступает на вход анализатора спектра, пороги дискриминации которого установлены так, чтобы исключить регистрацию излучения высших гармоник.

Управление станцией производится с помощью комплекса автоматизации на базе персонального компьютера IBM PC. Система осуществляет контроль состояния станции, обеспечивает сбор данных в процессе эксперимента, первичную обработку и перенос данных на другие типы машин.

Между образцом и детектором установлен плоский кристалл–анализатор А, обеспечивающий регистрацию излучения детектором только в том случае, если выполнено условие Брэгга $2d_a \sin \Theta_a = \lambda_m$, где индексы a и m относятся соответственно к анализатору и монохроматору. Этот кристалл не только подавляет флюоресценцию с образца, но также играет роль узкой “приёмной щели” с шириной порядка ширины кривой качания кристалла. Инструментальное разрешение дифрактометра поэтому зависит от типа кристалла, применяемого в качестве анализатора.

Применение кристалла–анализатора делает дифрактометр нечувствительным к таким ошибкам юстировки как смещение образца относительно оси гониометра и нарушение соотношения $\Theta-2\Theta$. Иллюстрация работы кристалла–анализатора в этих случаях приведена на рис.2.

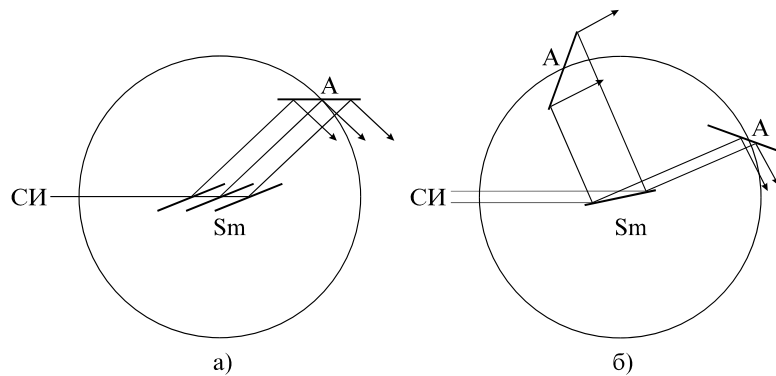


Рис.2. Работа кристалла–анализатора в случаях: а) смещения образца относительно оси гониометра; б) нарушения соотношения $\Theta-2\Theta$.

Предполагая, что функции пропускания всех оптических элементов дифрактометра, а также угловое распределение интенсивности пучка СИ имеют гауссову форму, можно оценить инструментальное разрешение дифрактометра. Для инструментальных конфигураций, изображённых на Рис.1 (монохроматор и анализатор – совершенные кристаллы, монохроматор антипараллелен образцу, анализатор параллелен и антипараллелен образцу) ширина инструментальной функции в зависимости от угла 2Θ описывается формулой:

$$\left(\Delta_{instr}(2\Theta)\right)^2 = \Delta_a^2 + \frac{1}{2} \left(2\sigma_{3,4} \frac{tg\Theta}{tg\Theta_m} - \frac{tg\Theta_a}{tg\Theta_m} \right)^2 \Delta_m^2 + \left(\sigma_{3,4} + 2\sigma_{3,4} \frac{tg\Theta}{tg\Theta_m} - \frac{tg\Theta_a}{tg\Theta_m} \right)^2 \alpha^2,$$

где Δ_a , Δ_m , – соответственно, ширины рефлексов анализатора и монохроматора, α – расходимость пучка СИ в вертикальной плоскости, Θ_a , Θ_m – углы Брэгга анализатора и монохроматора, $\sigma_{3,4} = \pm 1$ для конфигураций соответственно с параллельными и антипараллельными образцом и анализатором.

Существенный вклад в ширину рефлексов вносит расходимость дифрагированного пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции (азимутальная расходимость). Особенно заметен этот вклад в малых углах дифракции. Зависимость

уширения рефлексов вследствие этой расходимости от угла дифракции описывается выражением:

$$\Delta_H(2\Theta) = (0.25\Phi)^2 (\text{ctg}2\Theta + \text{tg}\Theta_a),$$

где Φ – азимутальная расходимость дифрагированного пучка. Предполагая, что форма этой функции также является гауссовой, это дополнительное уширение можно учесть по формуле:

$$(\Delta(2\Theta))^2 = (\Delta_{instr}(2\Theta))^2 + (\Delta_H(2\Theta))^2.$$

Аналогично может быть учтен вклад уширения вследствие конечных размеров областей когерентного рассеяния частиц образца. Величина этого уширения, согласно известной формуле Шеррера, $\Delta_S(2\Theta) = 0.94\lambda / (L \cos\Theta)$, где L – размер кристаллитов в образце.

$$(\Delta_{tot}(2\Theta))^2 = (\Delta_{instr}(2\Theta))^2 + (\Delta_H(2\Theta))^2 + (\Delta_S(2\Theta))^2.$$

Результаты экспериментальных измерений и теоретических расчётов инструментального разрешения дифрактометра представлены на Рис.3. Нижний и верхний графики относятся, соответственно, к бездисперсионной и дисперсионной конфигурациям; кривая (a) есть зависимость уширения линий вследствие размерного эффекта; кривые (b) и (c) изображают инструментальную функцию, вычисленную по формуле (4), для бездисперсионной и дисперсионной схем, соответственно; кривые (d) и (e) есть теоретический расчёт полной ширины линий с учётом азимутальной расходимости дифрагированного пучка и размерного эффекта для тех же схем.

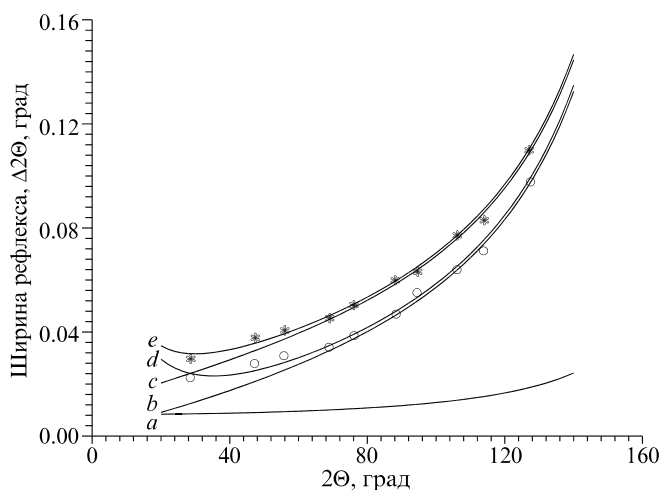


Рис.3. Зависимость ширины инструментальной функции от угла дифракции 2Θ .

Из формулы для расчёта ширины инструментальной функции видно, что при использовании совершенных кристаллов в качестве монохроматора и анализатора основной вклад в ширину функции инструментального разрешения дифрактометра вносит расходимость первичного пучка.

ТЕРАГЕРЦОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Б.А. Князев, ИЯФ СО РАН

В последнее десятилетие произошел резкий рост числа фундаментальных и прикладных работ в области генерации и применения излучения в интервале длин волн от 30 мкм до 0,3 мм, что соответствует частотному диапазону 10 – 1 ТГц. Эта область лежит между фотоникой и электроникой, перекрываясь с длинноволновым далеким инфракрасным излучением и высокочастотными миллиметровыми волнами (рис. 1). В последние годы появился целый ряд новых типов источников терагерцового излучения от милливаттных генераторов субпикосекундных импульсов широкополосного излучения на основе фемтосекундных лазеров до лазеров на свободных электронах, генерирующих перестраиваемое узкополосное когерентное излучение со средней мощностью до сотен ватт.



Рис. 1. Положение терагерцового диапазона на шкале электромагнитных волн и приложения, в которых использование терагерцового излучения открывает новые возможности

Интерес к излучению терагерцового диапазона обусловлен следующими его свойствами:

- малая энергия фотонов (0,04 – 0,004 эВ) исключает ионизацию среды;
- излучение хорошо проходит через мутные среды и мелкодисперсные материалы вследствие резкого уменьшения рэлеевского рассеяния при больших длинах волн (сечение рассеяния пропорционально $1/\lambda^4$);
- эта область соответствует вращательным переходам в легких молекулах, колебаниям биологически важных молекул ДНК и белков, колебаниям твердотельной плазмы;
- это область водородных связей и вандерваальсовских сил межмолекулярного взаимодействия;
- энергия фотонов терагерцового излучения лежит в области энергетической щели сверхпроводников;

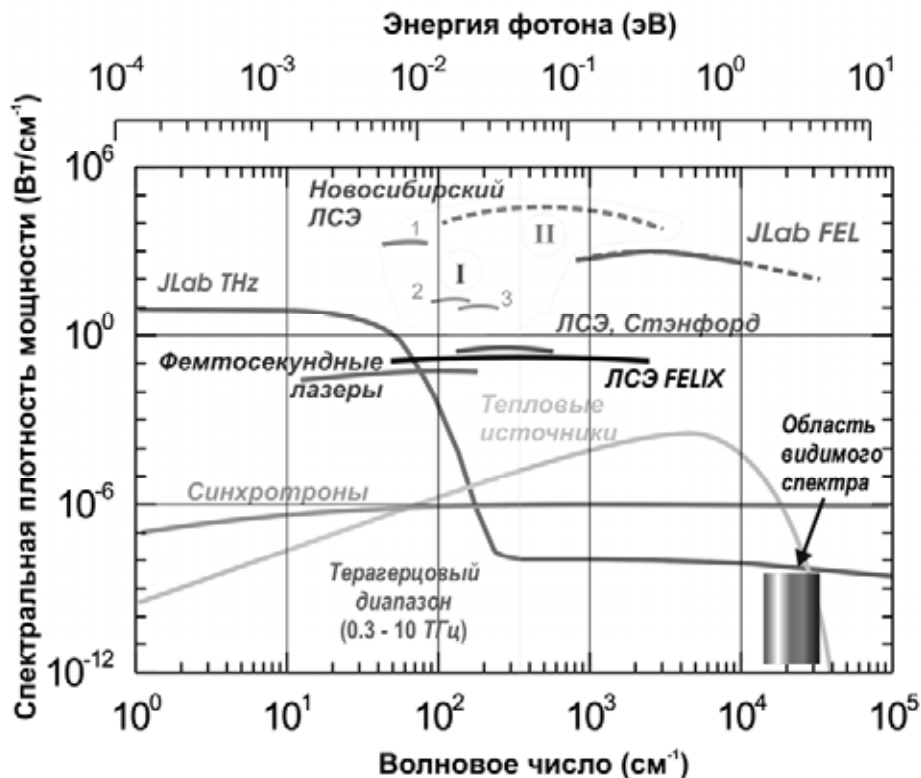


Рис. 2. Сравнение спектральной плотности мощности излучения Новосибирского лазера на свободных электронах (1, 2, 3 – три гармоники излучения существующего лазера; пунктир – параметры второй очереди лазера) и других источников.

До недавнего времени существовали лишь источники терагерцового излучения на основе фемтосекундных лазеров. Они генерируют субпикосекундные импульсы излучения с очень широким спектром. Узкополосное излучения терагерцового диапазона получали с помощью параметрических генераторов. Использование этих источников продемонстрировало большие перспективы использования терагерцового излучения в самых разных приложениях. В лекции будут кратко суммированы результаты, полученные с данными источниками. Недостатком всех этих источников является крайне низкая средняя мощность излучения.

Более мощное терагерцовое излучение можно получить, используя лазеры на свободных электронах (ЛСЭ). Уникальным по средней мощности и степени монохроматичности излучения среди этих устройств является Новосибирский ЛСЭ (рис. 2), генерирующий излучение со средней мощностью до 500 Вт, перестраиваемое в диапазоне 120 – 240 мкм (а после запуска второй очереди в диапазоне 5 – 240 мкм).

Создание столь мощного источника потребовало разработки новых методов диагностики, а также позволило выполнить эксперименты, недоступные для исследователей, использующих стандартные источники. В течение последних трех лет на лазере был выполнен широкий спектр экспериментов по физике, химии и биологии, краткое описание которых будет дано в лекции.

МЕТОДЫ ДИФРАКТОМЕТРИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

М.Р.Шарафутдинов, ИХТТuМС СО РАН

Одной из первостепенных задач химии твердого тела является изучение реакционной способности и строения твердофазных веществ при химических превращениях. Для понимания этих процессов необходимо получение информации о динамике структурных и фазовых изменений, исследование влияния условий синтеза, химического и фазового состава исходных реагентов и продуктов. В первую очередь это касается определения агрегатного состояния реагирующих веществ, установления фазового состава промежуточных продуктов и последовательности стадий, через которые идет образование конечного продукта. Кроме того, важен учет различных внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений. На основе полученных экспериментальных и теоретических представлений о механизме химических реакций в твердой фазе разрабатываются и создаются новые методы синтеза. Поэтому особый интерес, в смысле информативности и доказательности, представляют методы, позволяющие проводить исследования процесса взаимодействия в реальном времени.

Экспериментальные данные, получаемые на традиционных рентгеновских установках в виде зависимости интенсивности рассеяния от угла, позволяют установить структуру или фазовый состав образцов, находящихся в некотором стабильном во времени состоянии. В этом случае нет принципиальных ограничений на время сбора данных. Изучение динамики химических процессов требует добавления новой координаты – времени. В этом случае достоверность структурных данных будет определяться количеством зарегистрированных за определенное время рентгеновских фотонов, рассеянных на образце. Таким образом, с точки зрения экспериментальной техники, основной задачей является увеличение количества зарегистрированных дифрагировавших фотонов. Этого можно добиться 1) за счет увеличения интенсивности падающего на образец излучения, 2) увеличением апертуры детекторов.

В лабораторной практике ввиду простоты и относительной дешевизны наибольшее распространение получили установки, где источником рентгеновского излучения являются вакуумные трубки с анодами из меди, серебра, молибдена и других металлов.

Однако они исчерпали свои возможности по увеличению интенсивности, поскольку есть предел по тепловой нагрузке на анод. Хотя существуют трубки с вращающимся анодом, позволяющие поднять мощность излучения, сильная расходимость пучка не дает необходимой интенсивности на образце. Кардинальным решением проблемы стало использование синхротронного излучения (СИ) благодаря его высокой интенсивности, малой расходимости и т.д.

Плотность потока можно повысить несколькими методами: использование фокусирующей оптики, уменьшение степени монохроматизации там, где это возможно. В первом случае применяют изогнутые кристаллы из кремния или германия. Они не только монохроматизируют «белое» СИ с $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-3}$ - 10^{-4} , но и сжимают пучок на образце. Данный метод требует довольно больших расстояний от кристалла-монохроматора до образца. Иногда, при коротких расстояниях монохроматор – образец, можно пожертвовать степенью монохроматизации (до $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-2}$) и использовать графит, за счет этого увеличить количество рентгеновских квантов, падающих на образец, на порядок.

Поскольку исследуемые образцы в большинстве своем представляют порошки, дающие при дифракции конусы, то увеличение апертуры, т.е. регистрации еще большей

части дифракционного конуса достигается применением одно и двух-координатных детекторов.

Однокоординатные детекторы фиксируют рассеяное излучение одновременно в некотором интервале углов. Таким образом, их эффективность возрастает в [угловой диапазон]/[угловое разрешение] $\sim 10^2$ - 10^3 раз. Следует отметить, что временное разрешение при этом составляет 1 мс и меньше. Этот тип детекторов наиболее распространен ввиду простоты конструкции и электроники. Одним из лучших представителей является разработанный в ИЯФ ОД-3 на основе многопроволочной пропорциональной газовой камеры. У одной из модификаций следующие параметры:

- угловой диапазон – ~ 30 градусов
- количество каналов – 3328
- минимальное время кадра – 1 мкс
- количество кадров в цикле - 64
- быстродействие – 10 МГц

Поскольку однокоординатные детекторы делают некоторое сечение дифракционного конуса, то их применение предполагает ограничения к образцам:

- они должны быть либо мелкокристаллическими, однородными для равномерности дифракционных конусов и отсутствия ярких пятен от отдельных кристалликов (наиболее распространенный случай),
- либо иметь определенную (заданную) конфигурацию этих конусов (например, при изучении текстурированных образцов).

Последнее достигается соответствующей постановкой эксперимента. Кроме того, исследование детерминированного циклического процесса (например, быстрая релаксация в кристаллах, мышце и т.д.) можно проводить его многократным запуском, привязывая начало к моменту старта детектора и последующим суммированием интенсивностей в одни и те же интервалы времени.

Дальнейшее увеличение апертуры регистрирующей системы происходит при использовании двухкоординатных детекторов. В этом случае получается наиболее полная информация об объекте – возможная текстура, зернистость и т.п. Однако на сегодняшний день нет детекторов, которые одновременно сочетали бы в себе высокое пространственное и временное разрешение. Так, например, детекторы на основе ImagePlate при пространственном разрешении 50-100 мкм требуют несколько минут на сканирование, а детектор ДЕД-5 с минимальным временем одного кадра 100 мкс имеет пространственное разрешение 1.5x1.5 мм. Детекторы с CCD-матрицами считывают данные 2-5 с.

Выбор времени экспозиции определяется характером исследуемого процесса и образцов. В случае медленного протекания реакции, например, при прогреве, определяющим фактором будет статистика. В случае изучения быстрых фазовых превращений, скажем, при горении в режиме СВС, кроме статистики встает проблема пространственного разрешения. С одной стороны необходимо увеличивать время для возможности идентификации фаз, с другой стороны, это приведет к тому, что будет регистрироваться суммарная дифракционная картина различных стадий реакции. Данные противоречия накладывают существенные ограничения и возможность исследований определяется опытным путем.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В НОВОСИБИРСКЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Н.З.Ляхов, Г.Н.Кулипанов, Б.П.Толочко
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Институт ядерной физики СО РАН

Основные преимущества синхротронного излучения (СИ) по сравнению с другими источниками: высокая яркость, короткая длина импульса излучения, управляемая временная структура, непрерывный спектр, поляризованное излучение.

Для исследования нанобъектов и нанотехнологий используются станции синхротронного излучения: 1) рентгеновского малоуглового рассеяния; 2) EXAFS спектроскопии; 3) дифрактометрии с высоким разрешением; 4) экстремальных состояний вещества “ВЗРЫВ”; 5) рентгенофлуоресцентного анализа; 6) дифракционное кино; 7) LIGA технологий.

При исследовании синтеза детонационных наноалмазов методом скоростного малоуглового рентгеновского рассеяния (временное разрешение 125 нс, экспозиция 1 нс) впервые получена информация о кинетике зарождения алмазов и динамике их роста. Обнаружено, что алмазы образуются не сразу за фронтом детонации, как считалось раньше, а в области разгрузки, на расстоянии сравнимом с диаметром взрывчатки. Существенное влияние на кинетику образования наноалмазов оказывают условия разгрузки (рис. 1 и 2).

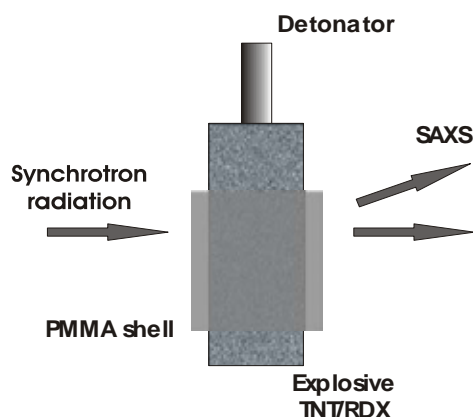


Рисунок 1. Схема эксперимента по влиянию оболочки на кинетику образования наноалмазов во время детонации системы тротил-гексоген.

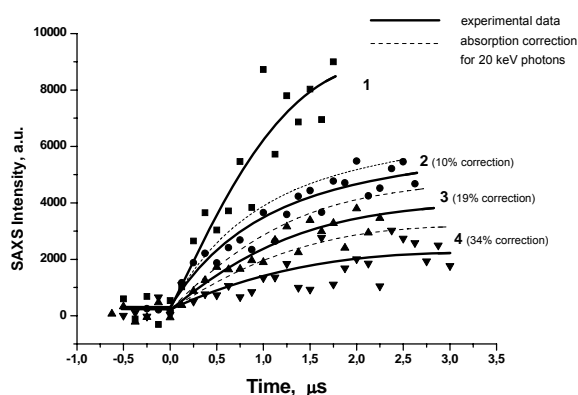


Рисунок 2. Временная зависимость сигнала МУРР во время детонации системы тротил-гексоген (50/50) при различной толщине оболочки: без оболочки - (1), 1,5 мм - (2), 3 мм - (3), 6 мм - (4).

Проведена серия экспериментов по исследованию поведения наноматериалов в экстремальных условиях. В частности получена информация о поведении аэросила при ударноволновом воздействии. В этом эксперименте получена уникальная информация, необходимая для определения параметров уравнения состояния аэросила. Обнаружено, что при скоростях ударника меньше 2,8 км/с в аэросиле не происходят структурные изменения, а при превышении этого предела структура разрушается.

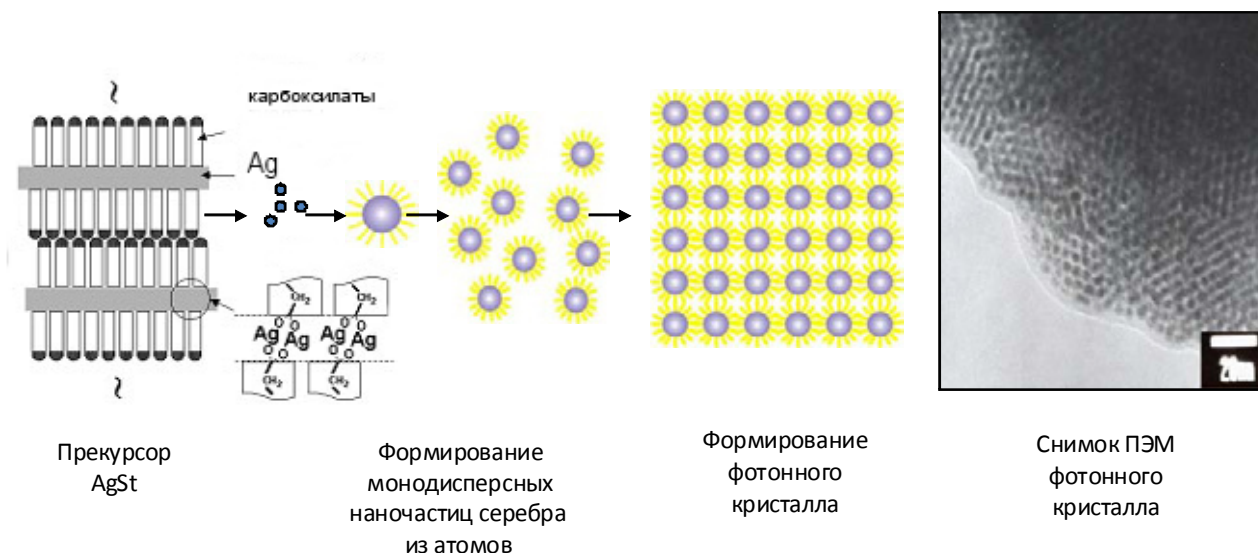


Рисунок 3. Получение фотонных кристаллов из капсулированных монодисперсных наночастиц серебра

Квантовые точки - это технологический прорыв в создании новых электронных устройств. СИ позволяет исследовать их электронную и атомную структуру методами NEXAFS, EXAFS.

Мезопористые структуры типа MCM41 - новый перспективный наноматериала для катализа. СИ позволяет исследовать *in situ* динамику самосборки мезопористых структур и определять их характеристики.

Механохимические технологии позволяют получать принципиально новые наноматериалы, обладающие уникальными свойствами. На пучках СИ исследовался процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в механохимическом композите Ni/Al. Эта классическая для СВС система после механохимической обработки приобрела принципиально новые свойства: сменился механизм реакции, снизился энергетический порог инициализации реакции, на порядок возросла скорость реакции.

Определены условия образования и капсулирования монодисперсных наночастиц серебра диаметром 6 нм при термическом разложении его карбоксилатов (Рисунок 3). Из капсулированных наночастиц серебра получены фотонные кристаллы размером до 25 микрон. Перспективы: в настоящее время разрабатывается технология получения элементов фотонных компьютеров – коннекторов, фотонных транзисторов и элементов памяти.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В АППАРАТЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ

А.Ю. Лухачева, С.В. Горяинов
ИГиМ СО РАН, пр. Коптюга 3, 630090, Новосибирск
E-mails: alih@uiggm.nsc.ru, svg@uiggm.nsc.ru

Для исследований веществ *in situ* при высоких давлениях методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения широко применяется аппарат с алмазными наковальнями (DAC – diamond anvil cell) [1-10]. Первый аппарат DAC был сконструирован в США в 1950-х годах; он был аналогичен аппарату высокого давления с наковальнями из карбида вольфрама, созданному П.У. Бриджменом (США) в 1920-х годах. В обоих аппаратах использовались две наковальни с малыми плоскими вершинами. Накowальни крепились на две поддерживающие металлические пластины, расположенные параллельно друг над другом. Механическое усилие от одного винта передавалось через рычаг на эти пластины.

В наших исследованиях методами порошковой дифрактометрии [6-10] и КР-спектроскопии [5] используются аппараты типа Бриджмена, разработанные [1] и изготовленные в 1980-х годах в Новосибирске на Опытном заводе АН СССР. Пластины, поддерживающие алмазные наковальни, располагаются на поршне и цилиндре, чтобы добиться соосного перемещения наковален (рис.1). Гидростатическое давление в DAC (рис.1) создается средой (чаще жидкостью) в цилиндрическом объеме между двумя поверхностями алмазных наковален (кулетами) и цилиндрической поверхностью, возникшей при сверлении отверстия диаметром 100-300 микрон в металлической прокладке (гаскете) толщиной 100-200 микрон. Давление измеряется с помощью люминесценции рубина по линии R1 (или R2), помещенного в рабочий объем аппарата. Образец в виде поликристаллического порошка или блока размером 50-150 микрон располагается в среде, передающей давление.

В последние два десятилетия аппараты DAC различных конструкций широко используются во многих методах исследования вещества при высоких давлениях [2-5]. Успешное приложение аппарат DAC нашел в КР и ИК спектроскопических измерениях. Причем многие зарубежные центры синхротронного излучения оснащены спектроскопическим оборудованием. Предварительное исследование (или анализ фазового состояния) вещества в аппарате DAC на спектрометрах КР и ИК позволяет повысить эффективность дифракционных измерений с использованием синхротронного излучения при высоких давлениях.

Кроме того, во многих зарубежных центрах синхротронного излучения оборудованы станции ИК-спектроскопии с использованием синхротронного излучения в ИК области. Узкий ИК луч большой интенсивности делает возможным исследование в DAC микрообразцов (менее 30 микрон) при сверхвысоких (более 1 Мбар~100 ГПа) давлениях. (Заметим, что уменьшение размеров системы - рабочего объема и образца позволяет повысить максимальное давление в DAC.) Например, в 1996 г. А.Ф. Гончаров и др. [4] методом ИК отражения синхротронного излучения обнаружили новое состояние воды при 2.1 Мбар. Статическое давление 3.6 Мбар, достигнутое в DAC, считается рекордным.

Структурные исследования минералов при высоких давлениях проводятся сотрудниками ИГиМ [6-9] на 4-м канале ускорителя ВЭПП-3 (центр СЦСИ при ИЯФ СО РАН) [11]. Порошковый поликристаллический образец (размер частиц ~10-60 мкм) загружается в ячейку DAC вместе со сжимающей жидкостью и кусочками рубина. Камера DAC закрепляется на механическом XYZ-устройстве, позволяющем юстировать положение образца относительно рентгеновского пучка с помощью рентгено-

чувствительной видеокамеры. Диаметр входящего пучка СИ составляет 0.1-0.2 мм, $\lambda=0.3685 \text{ \AA}$. Использование высокочувствительного детектора Image Plate на основе запоминающего рентгеновского экрана MAR 345 обеспечивает хорошее разрешение получаемых дифрактограмм (дебаеграмм) поликристаллических образцов. Это позволяет не только определять симметрию и параметры ячейки исследуемого минерала, но и в некоторых случаях расшифровывать структуры фаз высокого давления.

Основное направление наших исследований - изучение сжимаемости (зависимости параметров элементарной ячейки от давления), структур, фазовых переходов и аморфизации в природных алюмосиликатах, представляющих минералы земной коры, при высоких давлениях. Общая задача этих работ – выяснение структурных механизмов адаптации алюмосиликатов к повышению давления и связанной с этим эволюции силикатного вещества в глубинных условиях земной коры. Нами были исследованы следующие минералы: цеолиты (томсонит [6], сколецит [7] и NaA [8]), лавсонит [9] и кордиериты различного состава, а также синтетический перовскит ScF_3 [10].

В природных каркасных алюмосиликатах широко распространены переходы типа смещения-поворота жестких полиэдров каркаса, происходящие без разрыва мостиковых связей. В наших экспериментах, где до сих пор прилагалось только давление без высоких температур, чаще всего наблюдались именно такие переходы. Они обратимы и могут сопровождаться значительными объемными эффектами. С переходами такого типа связан обнаруженный недавно в микропористых алюмосиликатах (цеолитах) эффект сверхгидратации [12]: при сжатии в проникающей водной среде в структурных полостях минерала появляются дополнительные молекулы воды. Сверхгидратация сопровождается увеличением объема внутренних пор за счет сильной деформации алюмосиликатного каркаса и радикальным перераспределением связей внутри водно-катионных комплексов, заполняющих полости, что может вести к резкому изменению физико-химических свойств соединения, например, к увеличению диффузионной подвижности молекул воды, ионной проводимости и другим эффектам [13].

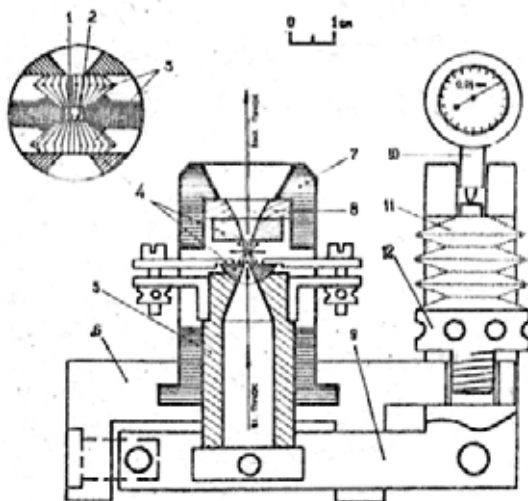


Рис.1. Схема аппарата DAC типа Бриджмена, с рычагом (9) и системой поршень (5) – цилиндр (7). Гидростатическое давление создается в цилиндрическом объеме, показанном на вставке: 1-образец, 2-рубиновый шарик, 3-алмазные наковальни, 4-пластины, поддерживающие наковальни.

Нами изучена сверхгидратация волокнистых цеолитов сколецита $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и томсонита $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 0-3 ГПа [6-7]. На рис.2 показаны изменения в дифракционных профилях томсонита при переходе в сверхгидратированную фазу при 2.1 ГПа. Особенностью данного перехода является его замедленная кинетика: в точке

перехода смесь фаз низкого и высокого давления сохраняется долго, исходная фаза удаляется только после отжига при 100°C. Интересно и сохранение исходной симметрии $R\bar{3}m$ у сверхгидратированной фазы, о чем можно судить по идентичности дифракционных профилей обеих фаз. Сдвиг пиков в область малых углов (2θ) говорит об увеличении объема элементарной ячейки фазы высокого давления.

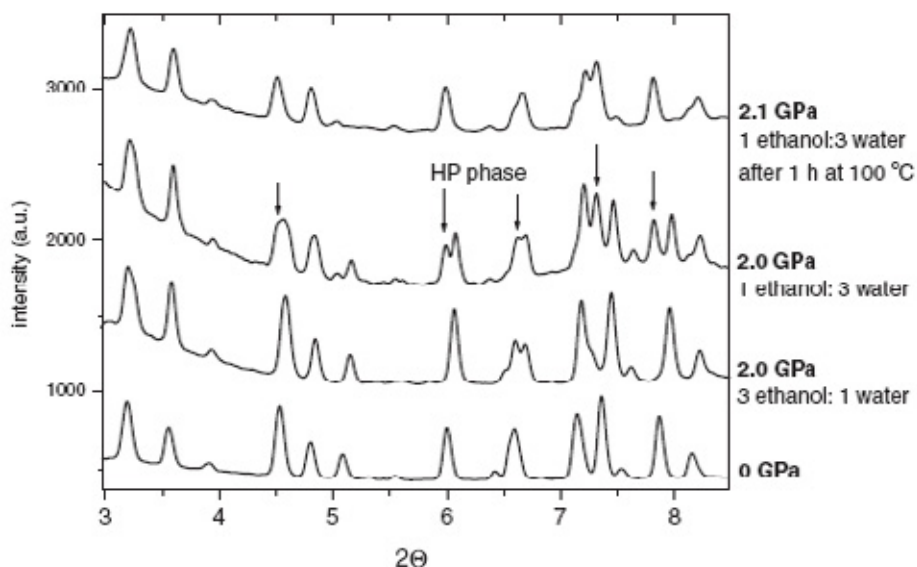


Рис.2. Дифракционные профили томсонита при сжатии в средах с различным содержанием воды до 2 ГПа. Сверхгидратированная фаза образуется при 2 ГПа только в среде с высоким содержанием воды.

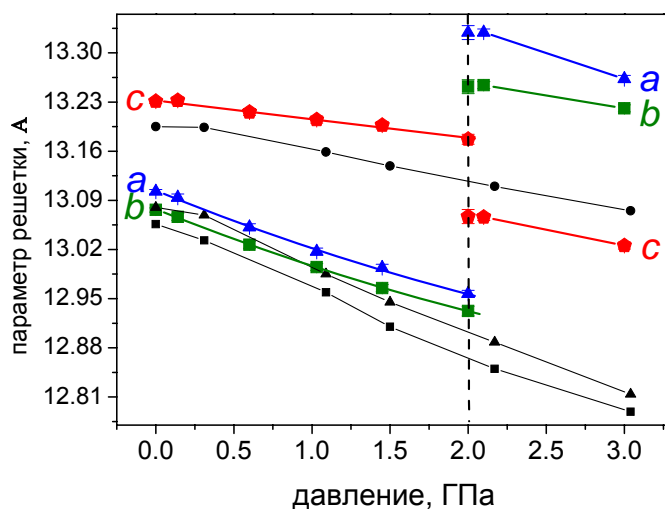


Рис.3. Параметры элементарной ячейки томсонита при сжатии в воде, в сравнении с данными Lee et al. (2004) для номинально проникающей среды (маленькие значки).

Зависимость параметров элементарной ячейки томсонита от давления (рис.3) наглядно демонстрирует скачок объема примерно на 5% при образовании сверхгидратированной фазы при 2.1 ГПа за счет расширения структурных каналов при внедрении дополнительных молекул воды. Механизм расширения каналов – совместный разворот $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -тетраэдров каркаса без разрыва связей $(\text{Si,Al})\text{-O}$.

На рис.4 изображены структуры фаз низкого и высокого давления томсонита.

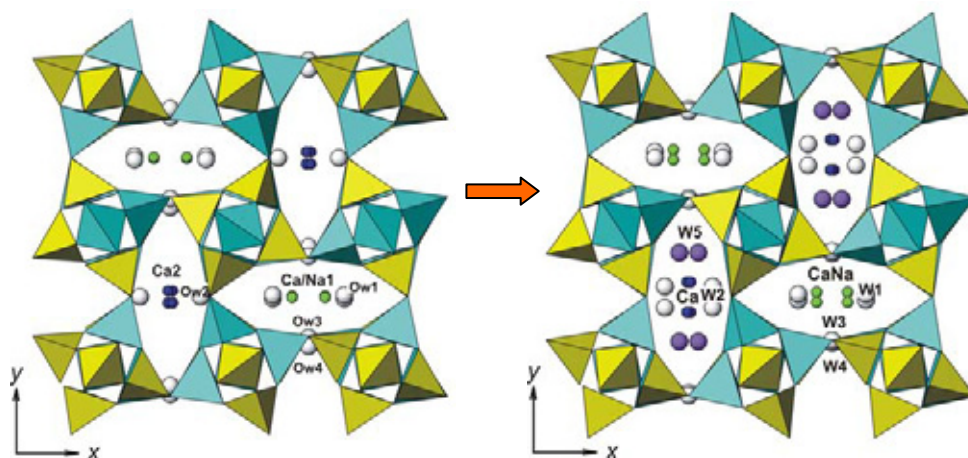


Рис.4. Структура томсонита при атмосферном давлении (слева) и при 2.1 ГПа (справа) - сверхгидратированная фаза высокого давления.

Сверхгидратация затрагивает только половину структурных каналов томсонита, в отличие от других волокнистых цеолитов натролита и сколецита [12,14]. Одна дополнительная позиция H_2O (W5) в фазе высокого давления координирует Ca2 и создает сколецитоподобный водно-катионный блок $Ca(H_2O)_3$. Интересно, что данный переход в томсоните не наблюдался при сжатии в номинально проникающей среде (с 6% H_2O , рис.3) [15]. В наших экспериментах высокогидратированная фаза образуется, если доля воды в сжимающей жидкости выше соотношения этанол:вода $\approx 1:1$. Например, при соотношении этанол:вода $\approx 3:1$ переход не происходит (рис.2). Это означает, что величина парциального давления воды является критичной для возникновения сверхгидратированного состояния в микропористых алюмосиликатах.

В целом, наши результаты демонстрируют возможность успешного проведения структурных исследований при высоких давлениях на оборудовании станции 4-го канала СЦСИ. В ближайшем будущем мы планируем освоить работу с имеющимися в центре СЦСИ нагреваемыми камерами DAC, что позволит расширить круг задач, например, изучать незакаливаемые превращения в водных алюмосиликатных минералах при высоких P-T параметрах, отвечающих глубинным условиям земной коры. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-05-91304-ИНД и 08-05-01025) и программы CRDF-BRHE (NO-008-X1).

Литература

- [1] Б.А. Фурсенко и др. ПТЭ, 1984, N 5, 174.
- [2] M.I. McMahon et al. PNAS, 2007, 104, 17297.
- [3] N. Hirao et al. Phys. Chem. Minerals, 2004, 31, 329.
- [4] A.F. Goncharov et al. Science, 1996, 273, 218.
- [5] S.V. Goryainov. Physica Status Solidi (a), 2005, 202 (3), R25.
<http://www.uiggm.nsc.ru/~goryainov/>
- [6] A.Yu. Likhacheva et al. American Mineralogist, 2007, 92, 1610.
- [7] A.Yu. Likhacheva et al. Zeitschrift fur Kristallographie, 2007, V. Suppl. 26, 405.
- [8] A.Yu. Likhacheva et al. Zeitschrift fur Kristallographie, 2009, 224, 137.
- [9] А.Ю. Лихачева и др. Известия РАН. Серия физическая, 2009, 73 (8), 1236.
- [10] К.С. Александров и др. ФТТ, 2009, 51 (4), 764.
- [11] A.I. Ancharov et al. NIM, 1002, 470 (1-2), 80.
- [12] Y. Lee et al. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 5466.
- [13] N.K. Moroz et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 42, 113.
- [14] Yu.V. Seryotkin et al. Eur. J. Minerals, 2005, 17, 305.
- [15] Y. Lee et al. Phys. Chem. Minerals, 2004, 31, 22.