



**ОТЧЁТ СИБИРСКОГО ЦЕНТРА СИНХРОТРОННОГО
И ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЗА 2006-2007 ГОДЫ.**

НОВОСИБИРСК
2008

В настоящем отчете в краткой форме изложены основные направления и результаты деятельности Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения в 2006-2007 годах. Описаны существующие и разрабатываемые экспериментальные станции на пучках синхротронного излучения из накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4М, обсуждаются результаты исследований, проведенных на этих станциях в 2006-2007 годах. Приведены результаты деятельности Центра по использованию терагерцового излучения и разработке лазеров на свободных электронах. Описаны работы по созданию специализированных накопителей – источников СИ и специальных генераторов СИ – вигглеров и ондуляторов. Приведены краткие отчеты по научным конференциям, организованным и проведенным в этот период, а также конференциям, на которых представлялись работы Сибирского центра.

Мы благодарны всем сотрудникам Сибирского центра и других организаций, предоставившим свои материалы для этого отчёта.

Редакторы–составители: В.Б.Барышев и К.В.Эпштейн.

СИБИРСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЦЕНТР СИНХРОТРОННОГО И ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 11 , ИЯФ им. Г.И.Будкера СО РАН
Факс: (383) 330 71 63 INTERNET <http://ssrc.inp.nsk.su>

Директор Центра:

зам. директора Института ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН, академик РАН
КУЛИПАНОВ Геннадий Николаевич
Тел. (383) 329 44 98 e-mail: kulipanov@inp.nsk.su

РУКОВОДИТЕЛИ ПОДРАЗДЕЛЕНИЙ СИБИРСКОГО ЦЕНТРА СИ:

д.ф.–м.н., зав. лабораторией 8–1
ВИНОКУРОВ Николай Александрович
Тел. (383) 329 40 03, e-mail: vinokurov@inp.nsk.su

д.ф.–м.н., зав. лабораторией 8-2
МЕЗЕНЦЕВ Николай Александрович
Тел: (383) 329 41 55, e-mail: mezentsev@inp.nsk.su

Содержание

1. Введение	5
2. Работы на пучках СИ из ВЭПП-3 и ВЭПП-4М	5
2.1. Экстремальные состояния вещества	5
2.2. LIGA-технология и глубокая рентгеновская литография	10
2.3. Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние	13
2.4. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ	21
2.5. Дифрактометрия при высоких давлениях	25
2.6. Рентгеновская микроскопия и томография	29
2.7. Дифрактометрия с временным разрешением (“Дифракционное кино”)	32
2.7. EXAFS-спектроскопия	35
2.8. Станция метрологии на ВЭПП-4М	37
3. Работа с пучками терагерцового излучения	38
3.1. О терагерцовом излучении.	38
3.2. Новосибирский лазер на свободных электронах	39
3.3. Экспериментальные станции на пучках ТГц излучения	40
3.4. Развитие Центра фотохимических исследований на базе ускорителя-рекуператора и ЛСЭ второй очереди на область 3 – 10 ТГц.	47
3.5. Основные результаты работ в 2007 году и планы на 2008 год.	49
4. Разработка и создание специализированных генераторов СИ	50
4.1. Сверхпроводящие вигглеры	50
4.2. Синхротрон-инжектор для Duke University	52
4.3. Магнитная система для метрологического источника света (MLS)	53
4.4. Вигглеры-затухатели на постоянных магнитах для Petra-III (Гамбург)	54
4.5. Технологический накопительный комплекс (ТНК “Зеленоград”)	55
4.6. Проект компактного накопителя-источника СИ для Сибирского центра синхротронного излучения.	57
5. Конференции, совещания, семинары	61
5.1. Российско-британский семинар молодых ученых "Терагерцовое излучение: наука и технологии"	61
5.2. XVI Международная конференция по использованию синхротронного излучения "СИ-2006"	61
5.3. 29-я Международная конференция по лазерам на свободных электронах (FEL 2007)	62
5.4. Круглый стол “Ядерные и лучевые технологии”	64
5.5. Ежегодные конференции студентов и аспирантов СЦСТИ	65

5.6. Другие конференции	66
5.7. Публикации	69
6. Синхротронное излучение и лазеры на свободных электронах в ИЯФ СО РАН: основные результаты за 35 лет	69

1. Введение.

На базе установок и лабораторий ИЯФ в настоящее время функционируют два центра коллективного пользования - Сибирский центр синхротронного излучения и Сибирский центр фотохимических исследований.

Программа работ Сибирского центра синхротронного излучения в 2006-2007 годах включала в себя следующие направления:

- проведение исследований и разработка новых технологий с использованием синхротронного излучения (СИ) накопителя ВЭПП-3, возобновление работ на ВЭПП-4М;
- создание экспериментального оборудования для работы с СИ (каналы, экспериментальные станции, рентгеновская оптика, монохроматоры, детекторы);
- разработка и создание ускорителей – специализированных источников СИ;
- разработка и создание специальных магнитных систем для генерации СИ – вигглеров, ондуляторов, сверхпроводящих поворотных магнитов (superbends);
- обучение и профессиональная подготовка студентов и аспирантов.

Для проведения работ на пучках СИ на накопителе ВЭПП-3 в 2007 году было выделено 1938 часов рабочего времени в режиме “Синхротронное излучение” (в 2006 г. – 2229 часов). В экспериментах были задействованы 10 станций на 7 каналах вывода СИ. На станциях проводили работы исследовательские группы из 60 институтов и других организаций.

Программа работ Сибирского центра фотохимических исследований в 2006-2007 годы включала в себя следующие направления:

- создание экспериментальных станций и проведение исследований на действующем мощном лазере терагерцового диапазона;
- начало монтажа элементов многооборотного ускорителя-рекуператора, на базе, более мощного лазера на свободных электронах (ЛСЭ) ИК-диапазона;
- участие в зарубежных проектах по разработке и созданию мощных ЛСЭ;
- обучение и профессиональная подготовка студентов и аспирантов.

Для выполнения исследований на пучках терагерцового излучения из Новосибирского лазера на свободных электронах в 2007 г. было выделено 780 часов рабочего времени (в 2006 г. - 730 часов). Работа с пучками терагерцового излучения проводилась на 4 экспериментальных станциях. На станциях проводили исследования сотрудники 10 институтов СО РАН, преподаватели, студенты и аспиранты Новосибирского государственного университета и Новосибирского государственного технического университета, а также сотрудники двух московских институтов: ИФП РАН им. П.С. Капицы и Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН.

2. Работы на пучках СИ из ВЭПП-3 и ВЭПП-4М.

2.1. Экстремальные состояния вещества.

Станция “Взрыв” (Экстремальные состояния вещества) предназначена для регистрации проходящего излучения и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) при исследовании детонационных и ударно-волновых процессов. Она является единственной в мире.

Участвующие организации:

- Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН;
- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
- Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН;
- Институт теплофизики экстремальных состояний РАН (г. Москва);
- Российский Федеральный ядерный центр ВНИИТФ (г. Снежинск).

На станции можно проводить эксперименты с использованием до 30 г взрывчатого вещества (ВВ). Станция состоит из:

- взрывной камеры на 30 г ВВ в тротиловом эквиваленте;
- блока детекторов;
- блока формирования пучка СИ;

Особенностью станции является использование взрывной камеры с тонкими бериллиевыми окнами для прохода пучка СИ и системы высокоточного дистанционного перемещения экспериментальной сборки детонирующего образца и блока детектора.

В 2006 г. улучшено временное разрешение метода малоуглового рентгеновского рассеяния до 125 нс (было 500 нс) при времени экспозиции 1 нс. Улучшение имеет принципиальное значение для измерений кинетических зависимостей быстропротекающих химических реакций с характерным временем 500 – 1000 нс. Это детонационный синтез наноалмазов, синтез металлических наночастиц и неравновесных сплавов (совместные разработки ИГиЛ, ИЯФ и ИХТТМ).

Полученные кинетические кривые свидетельствуют о необычном поведении исследуемых материалов и их химическом превращении в экстремальных условиях высоких температур (5000-10000⁰ С) и давлений (0.3-1 Мбар). Экспериментально обнаружено, что синтез наноалмазов чрезвычайно чувствителен к гидродинамическим условиям (сбросу давления), а не к изменению давления и температуры. Важно лишь преодоление пороговых значений давления и температуры реакции.

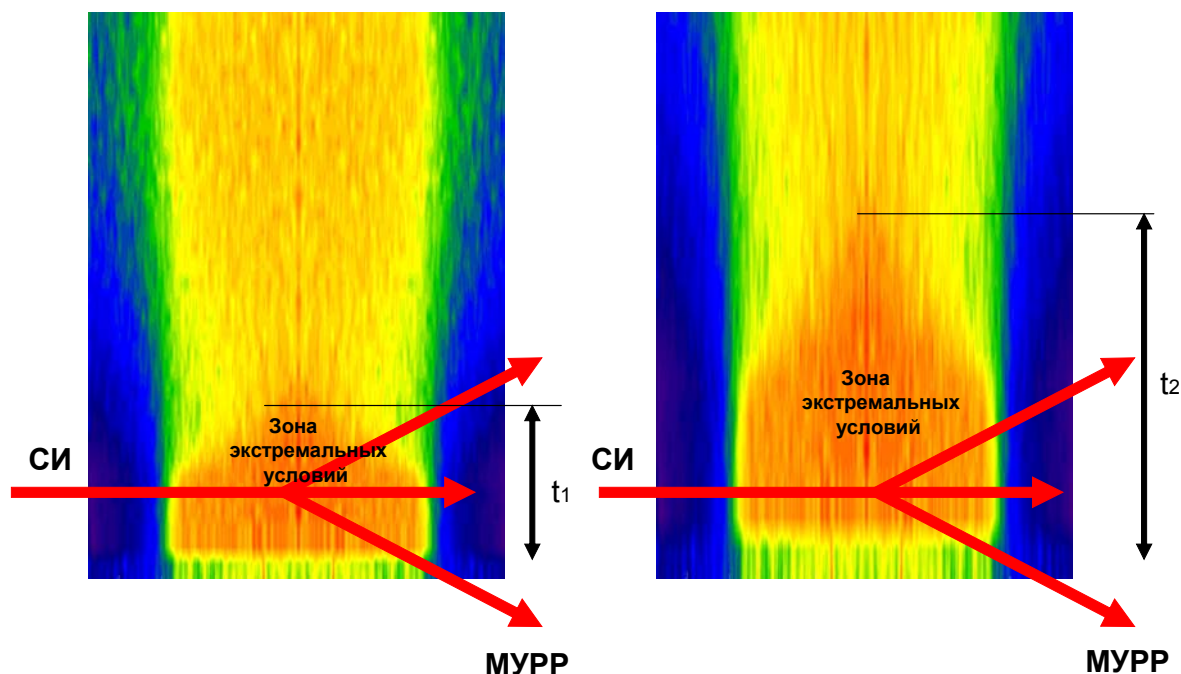


Рис. 1. Увеличение времени экстремальных состояний детонации от t_1 до t_2 при синтезе наноалмазов за счёт изменения гидродинамических условий разлёта.

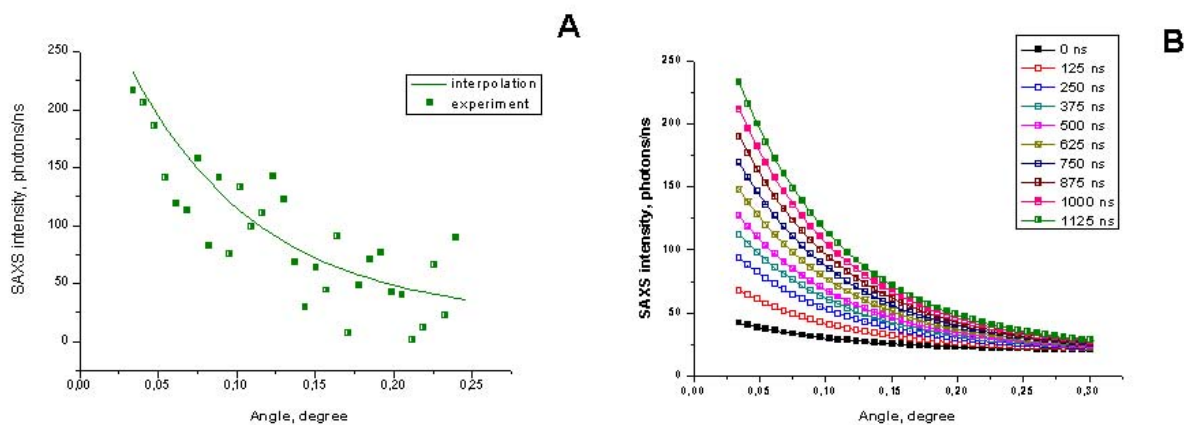


Рис. 2. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния во время детонации системы TNT/RDX (50/50) во время взрыва.

А. Типичная кривая МУРР (и интерполяционная кривая) в момент времени $t = 1125$ нс после прохождения детонационного фронта.

В. Та же интерполяционная кривая вместе с набором других, полученных в разное время после детонации. Экспозиция каждой кривой 1 нс, интервал между кривыми 125 нс.

Этот результат позволил разработать метод удержания реагентов в условиях экстремально больших температур и давлений с возможностью диагностического зондирования объекта исследования пучком синхротронного излучения. Метод позволил на порядок увеличить время нахождения реагентов в экстремальных условиях. При исследовании процесса детонационного синтеза наноалмазов, обнаружено, что при увеличении времени нахождения реагента в экстремальных условиях скорость образования зародышей алмаза замедляется, несмотря на то, что при этих физических условиях углероду выгоднее формировать алмазную структуру. Меняя условия эксперимента, удалось научиться регулировать скорость зародышеобразования алмазов в широких пределах. Показано, что теоретически можно полностью остановить процесс зарождения наноалмазов.

Основные направления и результаты работ в 2007 году:

1. Наносекундная динамическая томография плотности, массовой скорости и давления продуктов детонации тротила и системы тротил-гексоген. Впервые с использованием СИ измерены объемное распределение плотности, массовой скорости и давления в продуктах детонации этих систем.
2. Исследование ударно-волновых процессов в инертных материалах. Проведены исследования динамики деформирования высокопористых веществ (аэрогеля, стивлона) и хрупкого полимерного материала (полиметилметакрилата) при ударно-волновом и взрывном нагружении.

Впервые с использованием СИ измерены объемное распределение плотности, массовой скорости и давления в продуктах детонации тротила. Показано, что уравнение состояния продуктов детонации хорошо описывается моделью политропного газа с показателем адиабаты $\gamma = 2.8$. Определены уточненные показатели адиабаты на различных участках разгрузки продуктов.

Для определения пространственного распределения плотности разлетающихся продуктов взрыва использовалась предложенная нами методика. Заряд детонирующего взрывчатого вещества (ВВ) просвечивался вспышками СИ, которые регистрировались линейным детектором DIMEX. По записанному распределению поглощения было восстановлено объемное распределение плотности разлетающихся продуктов взрыва при стационарной детонации заряда прессованного тротила с плотностью 1.65 г/см^3 и

диаметром 15 мм. Данная методика измерения плотности в несколько раз точнее методик с использованием импульсных рентгеновских трубок [Физика горения и взрыва, 2007, № 2. Комрачков, Саров].

Имея точную информацию о распределении плотности, можно восстановить пространственную зависимость вектора массовой скорости. Для этого использовалось уравнение потока массы (1) (для стационарного течения $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$).

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

Для выполнения расчетов предположена потенциальность течения и введен скалярный потенциал φ такой, что $\vec{v} = \nabla \varphi$. Тогда (1) перепишем в виде (2):

$$\operatorname{div}(\rho \cdot \nabla \varphi) = 0 \quad (2)$$

Для организации сквозного счета без явного выделения границы раздела продуктов взрыва-вакуум вне области, занятой продуктами взрыва, плотности присваивалось маленькое значение $\rho \approx 10^{-3} \text{ г/см}^3$. Это позволило решать уравнение (2) в прямоугольной области с соответствующими граничными условиями. Уравнение решалось численно методом итераций.

Полученное поле скоростей приведено на Рис. 3. На расстоянии 1.3 см скорость меняет знак, что подтверждается прямыми измерениями движения введенной в заряд ВВ медной фольги.

Экспериментально полученная информация о поле скоростей для конкретных ВВ имеет важное практическое значение. В частности, без этих данных невозможно корректно проводить измерение давления манганиновыми датчиками в зоне разлета из-за неопределенности координаты

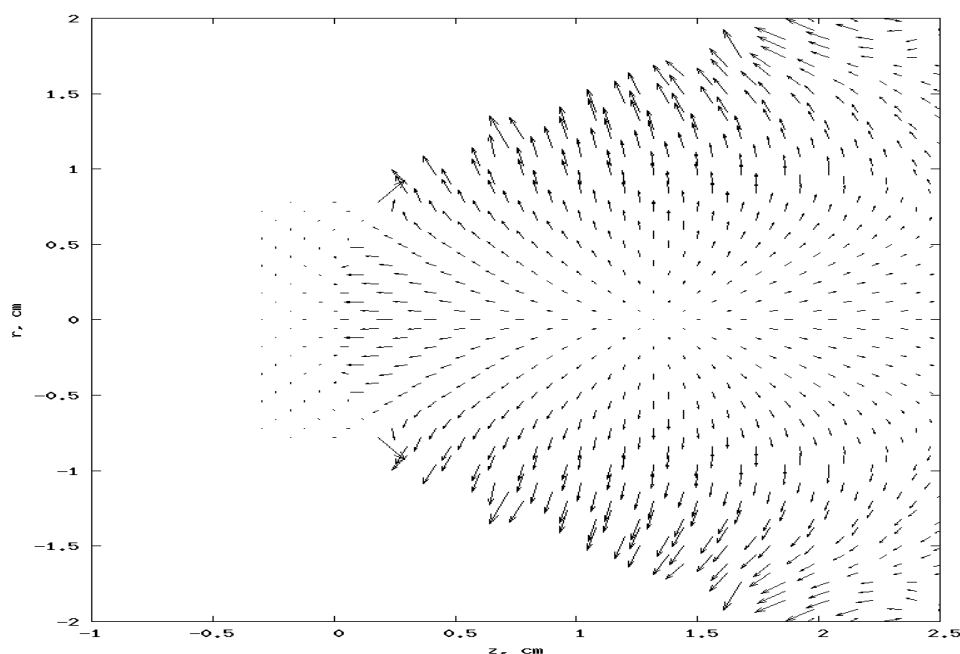


Рис. 3. Экспериментально измеренное поле массовой скорости (направления перемещения вещества в разных точках) продуктов детонации цилиндрического заряда ВВ диаметром 15 мм (неподвижная система отсчета). Где r и z – цилиндрические координаты. Детонационный фронт находится в координате $z=0$. Четко видно, что на расстоянии $z=1.3$ см от детонационного фронта знак массовой скорости меняется на противоположный.

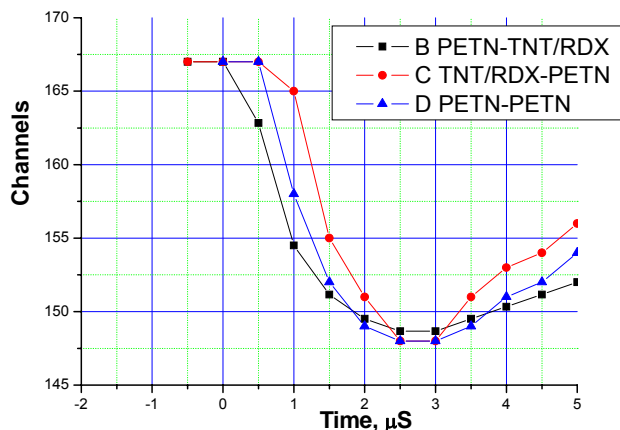


Рис. 4. Временная зависимость положения фольги (в каналах детектора, шаг 0,1 мм), расположенной в ВВ различного состава.

Для ударного сжатия инертной среды использовалось взрывное метательное устройство, разработанное совместно в ИГиЛ СО РАН, ВНИИТФ и ИТЭС РАН (Рис. 5). Данное устройство позволяет метать ударники из алюминия и меди со скоростями до 3 км/с. За отчетный период выполнена программа по исследованию ударного сжатия аэрогеля в диапазоне скоростей ударника от 2.2 км/с до 3 км/с. Повышение скорости метания ударника было достигнуто путем использования таблеток более мощных ВВ (прессованного октогена), а также вакуумированием взрывной камеры перед экспериментом.

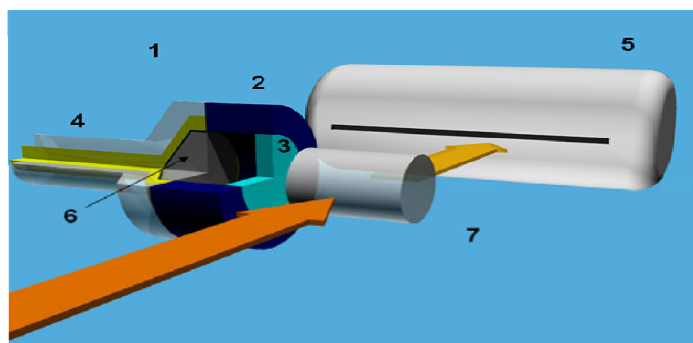


Рис. 5. Постановка ударно-волнового эксперимента на пучке синхротронного излучения. 1- взрывной генератор газовой плоской волны, 2- ствол газовой пушки, 3-плоский ударник (пуля), 4-детонатор, 5-рентгеновский однокоординатный детектор DIMEX, 6- взрывчатка, 7- исследуемый образец аэрогеля.

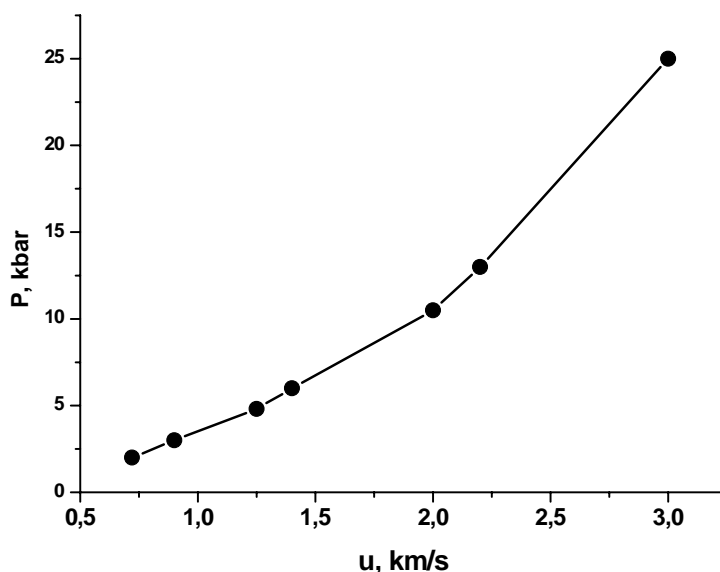


Рис. 5. Экспериментально измеренная ударная адиабата для аэрогеля.

Полученные с помощью нагружения ударником данные позволили построить ударную адиабату аэрогеля в диапазоне скоростей от 0,5 км/с до 3 км/с. Ранее, при непосредственном воздействии детонационной ударной волны, были получены данные для аэрогеля в диапазонах скоростей 0,4–1,2 км/с. Таким образом, в настоящее время ударная адиабата для аэрогеля построена во всем диапазоне скоростей.

2.2. LIGA-технология и рентгеновская литография

Проводимые на станции работы нацелены на разработку метода создания рентгеновских шаблонов для LIGA-технологии и изготовление микроструктур для прикладных приложений. LIGA-шаблоны являются ключевыми элементами глубокой рентгеновской литографии с применением синхротронного излучения, нацеленной на изготовление высокоаспектных микроструктур для широкого круга научных исследований (микрофлюидные аналитические системы, селективные сеточные структуры для ТГц-излучения и пр.).

Участвующие организации:

- Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН;
- Институт цитологии и генетики СО РАН;
- Институт автоматики и электрометрии СО РАН.

Разрабатывается одноэтапный метод изготовления LIGA-шаблонов для рентгенолитографического формирования глубоких (до сотен мкм) полимерных структур с минимальными линейными размерами 10 мкм. С этой целью проводилась отработка основных технологических процессов создания LIGA-шаблонов: подготовка подложек шаблонов (стеклоуглерод, стеклоуглерод с подслоем никеля), нанесение толстых (15–30 мкм) слоев рентгенорезиста SU-8, формирование микроструктур микропучком СИ, травление облученных образцов, гальванопластика рентгенопоглощающих материалов на подложку рентгеношаблона (медь, вольфрам, золото).

Рисунок структуры формируется в «толстом» слое резиста прямым экспонированием микропучком СИ (4–30 кэВ), это исключает необходимость создания промежуточного шаблона для экспонирования «мягким» (1–4кэВ) СИ, что значительно упрощает процесс изготовления, снижает трудоемкость и стоимость создаваемых LIGA-шаблонов. Описанным

способом изготовлены тестовые рентгеношаблоны, и с их использованием на станции LIGA, совместно с ИЦиГ СО РАН, созданы и протестированы микросистемы для генетического экспресс-анализа. Полимерные микрофлюидные аналитические системы (МФАС) актуальны для таких биологических приложений как: определение динамических параметров биологических систем и процессов с высоким временным разрешением; изучение геномов, генных сетей, биологических макромолекул (ДНК, РНК и белков) в фемто- и нанообъемах окружающих жидкостей; проведение высокопроизводительных экспериментов с одной или несколькими клетками; изучение межклеточных взаимодействий между отдельными клетками; фиксация отдельных клеток, движущихся в микрофлюидном потоке; создание нового поколения биологических и химических сенсоров для тестирования окружающей среды.

МФАС представляет собой выполненную в ПММА систему каналов шириной и глубиной 30-40 мкм и реакционные камеры. Микрофлюидная система позволяет реализовать три основных преимущества миниатюризации экспериментальной установки: наблюдение отдельной клетки, экономию реактивов, экономию времени.

В 2006-2007 годы продолжались работы по развитию технологических этапов LIGA-процесса в ИЯФ СО РАН. Завершены работы по вводу в эксплуатацию специализированного лабораторного помещения «Чистая комната» для реализации химико-технологических этапов LIGA-технологии (подготовка подложек, нанесение и обработка резистов, микрогальваноупластика). Наличие «чистой комнаты» является необходимым условием для реализации методик изготовления микроструктур методами LIGA-технологии. Продолжались работы по разработке методики изготовления глубоких микроструктур с использованием глубокой рентгеновской литографии. В частности, отработывалось создание шаблонов для глубокой рентгенолитографии на СИ и изготовление микроструктур с применением создаваемых шаблонов.



Рис. 6. Внутренний вид части «чистой комнаты».

«Чистая комната» (Рис. 6) оснащена системами вентиляции и очистки воздуха по классу "100", оснащена центрифугой для нанесения резистивных слоев толщиной от единиц до сотен микрометров, вакуумной печью для отжига образцов, ультразвуковой установкой для жидкостного проявления экспонированных резистов, установкой микрогальваники с управляемым от ЭВМ источником тока, а также необходимой контрольно-измерительной аппаратурой.

Отрабатывался способ изготовления LIGA-шаблонов путем формирования методом гальванопластики рентгенопоглощающих рисунков из сплава рений-никель на подложках из стеклографита. В ходе проводимых работ исследовались: адгезия осаждаемого сплава Re-Ni к поверхности стеклографита, влияние соотношения компонентов сплава на качество покрытия, практическая применимость такого метода изготовления шаблонов для LIGA-технологии. Обнаружено, что для обеспечения адгезии и успешного нанесения толстых (до 30 мкм) слоев Re-Ni необходимо предварительно формировать медный подслоя. При использовании свинцового анода (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) процентное содержание Re/Ni/Cu в осаждаемых слоях составляет 93.9/6.0/0.1, а при использовании никелевого анода содержание составляющих сплава - 98.7/1.2/0.1.

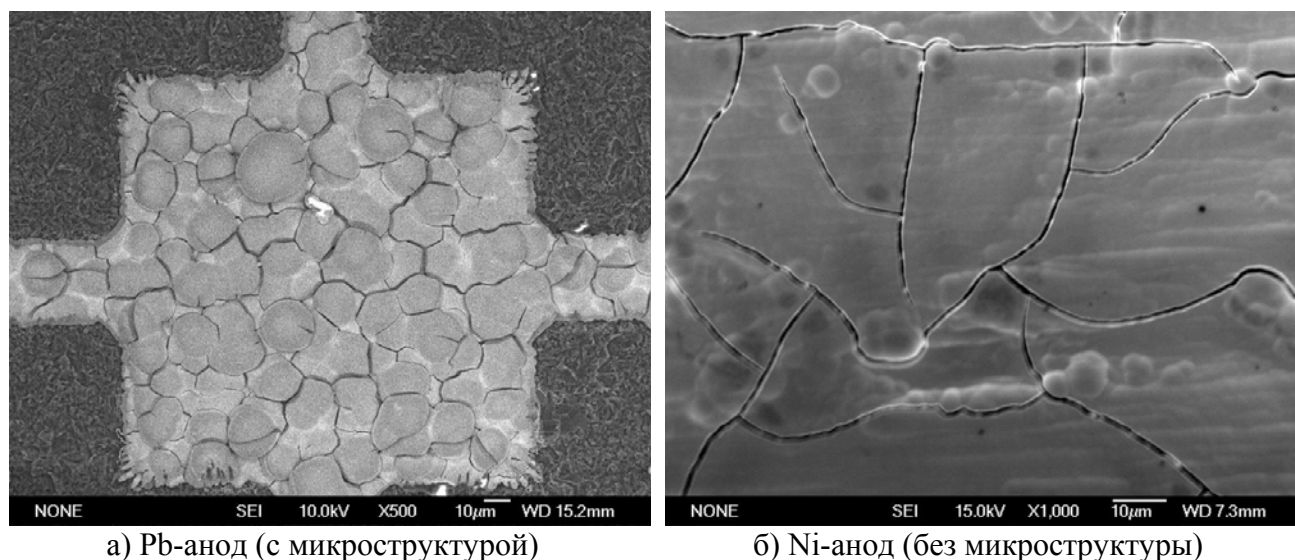
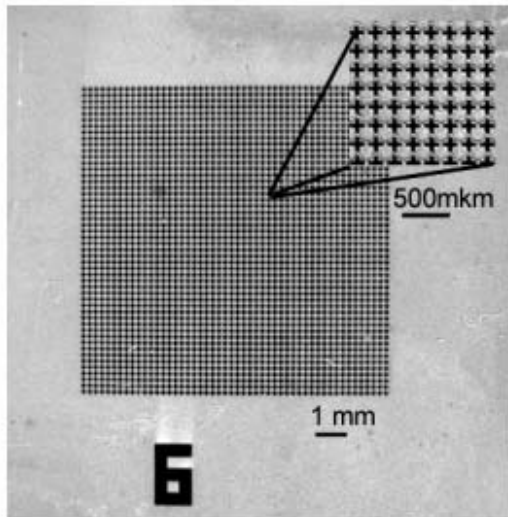
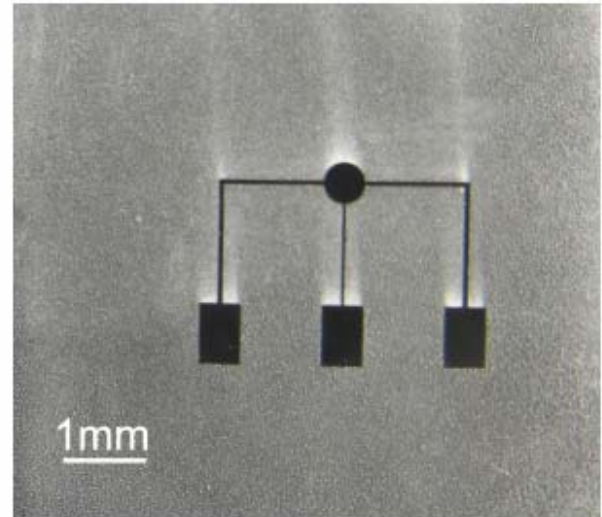


Рис. 7. СЭМ-фотографии осажденных слоев Re-Ni на подложках из стеклографита.

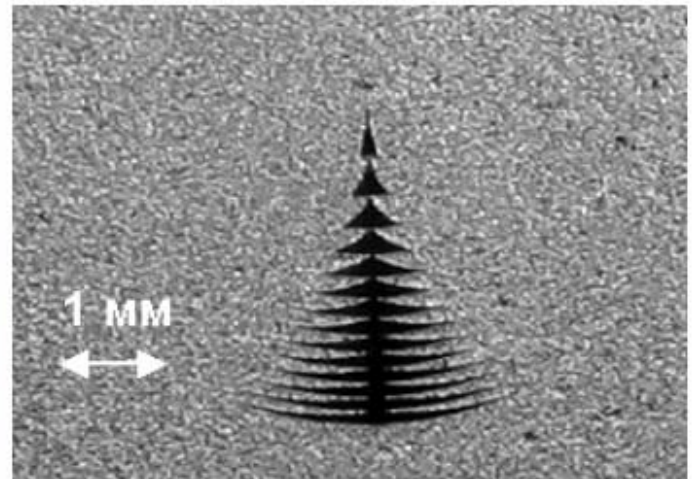
Увеличение доли никеля в сплаве приводит к незначительному уменьшению рентгеновского контраста шаблона и в тоже время значительно улучшает качество осаждаемого слоя, снижает зернистость (Рис. 7). Однако, при этом имеют место микротрещины на поверхности слоя из-за внутренних напряжений в металле. Оптимизация условий микрогальваники для повышения качества осаждаемых слоев является предметом дальнейших исследований. С использованием полученного опыта были созданы несколько рентгеношаблонов с Re-Ni покрытием. Резистивная маска для гальванопластики формировалась методом фотолитографии. В качестве материала подложек использовались пластины шлифованного стеклоуглерода марки СУ-900. Формирование микроструктур проводилось посредством контактной фотолитографии с использованием фотошаблона, изготовленного в ИФП СО РАН. Создана установка для микрогальванопластики с реверсивным источником тока для осаждения металлических слоев с минимальными шероховатостями. Экспериментально подбирались режимы осаждения рентгенопоглощающего слоя на поверхность стеклоуглерода. Наилучшие результаты получены при осаждении подслоя меди толщиной 3-6 мкм с последующим нанесением на медь сплава рений-никель (с содержанием рения 80%) толщиной около 15 мкм. Микроструктура из резиста SU-8 при этом являлась защитной маской и определяла рисунок в металлическом слое. Таким образом изготовлены несколько шаблонов микроструктур, востребованных для создания селективных элементов для ТГц-излучения (Рис. 8а), микрофлюидных аналитических систем (Рис. 8б) и мультифокальной интраокулярной линзы (Рис. 8в).



a)



б)



Увеличенный фрагмент фотографии

в)

Рис. 8. Фотографии изготовленных рентгеношаблонов: (а) для создания селективных элементов для ТГц-излучения, (б) для микрофлюидных аналитических систем, (в) мультифокальная интраокулярная линза.

Продолжаются работы по оптимизации режимов и технологических этапов создания рентгеновских шаблонов и получению с использованием создаваемых шаблонов полимерных микроструктур методом глубокой рентгеновской литографии.

2.3. Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние.

Станция «Аномальное рассеяние» предназначена для прецизионных исследований структуры поликристаллических материалов методами рентгеновской дифрактометрии.

Приведем темы наиболее интересных работ 2006 года.

Тема работы: Исследование процессов формирования и свойств мезоструктурированных силикатных материалов.

Участвующие организации:

- Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.

Затраченное пучковое время: 70 часов.

Мезоструктурированные материалы демонстрируют упорядочение элементов структуры – мезопор нанометрового диапазона – в силикатной матрице при возможном отсутствии дальнего порядка в структуре силиката. Такие материалы обладают чрезвычайно высокой удельной поверхностью и большим удельным объемом мезопор. Они являются перспективными материалами для использования в различных областях науки и технологии – химии, катализе, микроэлектронике, оптике, медицине и т.д.

Проведено исследование влияния соотношения «поверхностно-активное вещество (ПАВ): силикат» в исходной смеси на состав и структуру конечного продукта в системе SBA-15 (синтез с использованием неионогенного ПАВ Pluronic P123, материал с диаметром мезопор ~ 10 нм и толщиной силикатной стенки ~ 3 нм). Показано, что в условиях избытка силиката мезофаза не образуется, в продукте преобладает неструктурированный силикагель. С ростом содержания ПАВ в реакционной смеси увеличивается количество упорядоченного мезоструктурированного силиката и растет параметр элементарной ячейки мезофазы. Оптимальным соотношением количества реагентов является состав ПАВ: силикат = 70-80. В условиях избытка ПАВ образуются бипористые системы с уменьшенной степенью упорядоченности мезопор (Рис. 9).

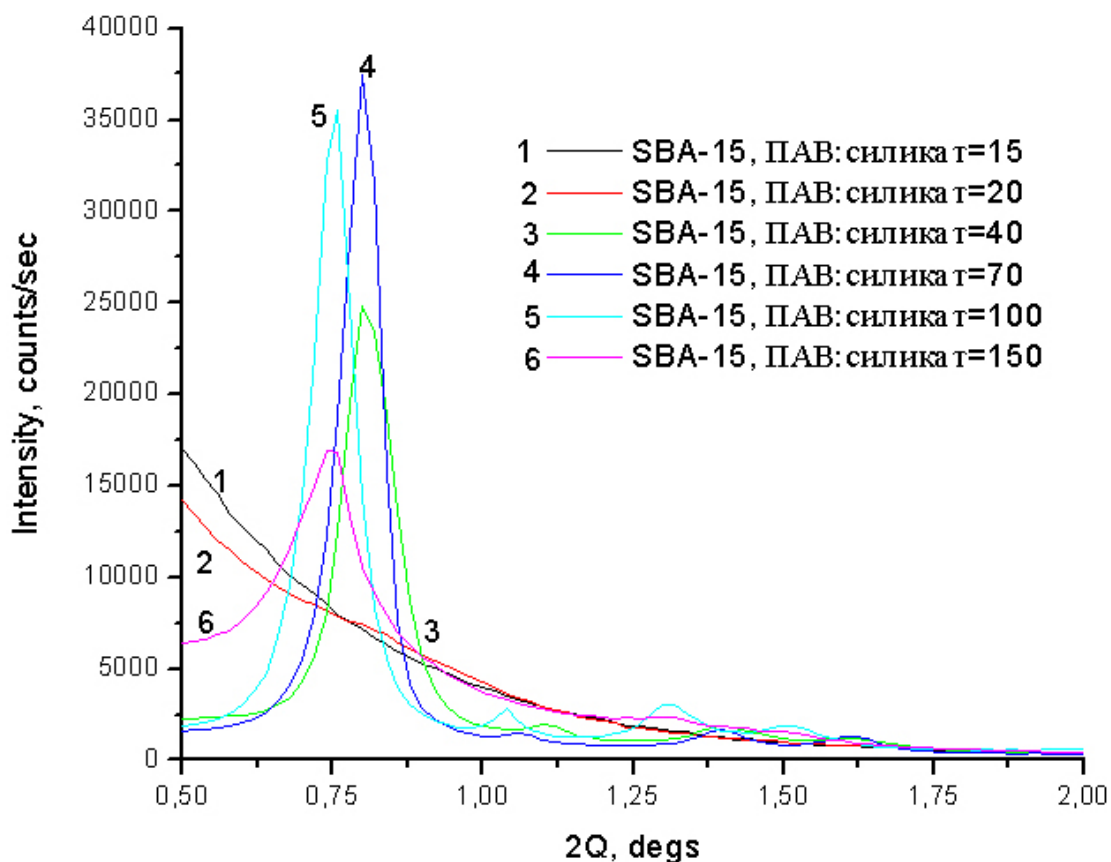


Рис. 9. Рентгенограммы силикатного мезоструктурированного материала SBA-15, синтезированного с различными соотношениями «ПАВ: силикат» в исходной смеси.

Тема работы: Исследование структуры и субструктурных характеристик катализаторов глубокого окисления углеводов.

Участвующие организации:

- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва.

Затраченное пучковое время: 48 часов.

Соединения на основе оксидов церия и циркония являются перспективными катализаторами в различных процессах, в том числе, в процессах нефтепереработки, а также катализаторами очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. В данной работе были исследованы образцы нанесенного оксида церия.

Проведено исследование фазового состава и субструктурных характеристик образцов CeO_2 , полученных методом самораспространяющегося поверхностного термосинтеза из церийаммонийнитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нанесенного на стеклоткань. Процесс приготовления катализатора включает пропитку стеклоткани раствором соединения-предшественника, сушку и затем собственно поверхностный термосинтез. Окончательный продукт получается после прохождения фронта горения по исходному образцу. В результате исследования было показано, что в приготовленном таким способом образце в частицах CeO_2 практически отсутствуют микронапряжения и дефекты упаковки. Уширения дифракционных линий оксида церия вызваны размерами области когерентного рассеяния частиц CeO_2 , которые согласно проведенным по дифракционным данным оценкам не превышают 5 нм.

Тема работы: Исследование фазового состава катализаторов синтеза углеродных нановолокон.

Участвующие организации: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Затраченное пучковое время: 300 часов.

Работа выполнялась в рамках программы «Водородная Энергетика», Институт катализа СО РАН.

Углеродные нановолокна используются в качестве носителей металлических катализаторов, применяемых в топливных элементах. За отчетный период проведено исследование серии из 5 образцов Ni-Cu-Al катализаторов синтеза каталитического волокнистого углерода (КВУ): исходный катализатор, катализатор после 15, 30, 60 и 1200 мин реакции разложения углеводов и роста углеродных волокон. Состав исходного катализатора по условиям синтеза: Ni – 65%, Cu – 25%, Al_2O_3 – 10%.

Тема работы: Исследование фазового состава поверхностных слоев сталей до и после нанесения покрытий.

Участвующие организации: Новосибирский государственный технический университет.

Затраченное пучковое время: 70 часов.

Работа выполнялась в рамках программы НИР НГТУ.

Для модификации поверхности материалов с целью повышения износостойкости, прочности и т.д. служат различные покрытия, наносимые на изделие методами ионно-плазменного, газодинамического напыления, химического осаждения и другими.

Были выполнены съемки 20 образцов, представляющих собой покрытия, спеченные на стальной основе. В качестве материала покрытия использовались порошковые твердосплавные смеси ВК6 (94% WC, 6% Co по массе) и Т15К6 (79% WC, 15% TiC, 6% Co по массе). В качестве стальной основы использовались образцы стали 45 без предварительной химико-термической обработки и подвергнутые предварительному борированию или цементации. Также проведены съемки 4 образцов стали У8, микролегированной Ti и Nb, после вневакуумной электронно-лучевой обработки. Исследования дифракционных картин, снятых с поверхности образцов, проводились с целью анализа изменений фазового состава материала.

Обработка полученных данных привела к следующим основным результатам:

- На основе рентгеноструктурного анализа было подтверждено образование хрупкой фазы M_6C при спекании WC-Co порошковой смеси на поверхности стальной основы.
- Установлено, что при определенных режимах борирования происходит образование боридов железа в поверхностном слое стальной основы и снижение объемной доли хрупкой фазы в материале покрытия.
- Установлено и подтверждено металлографическим методом, что с увеличением времени цементации основного металла происходит снижение объемной доли хрупкой фазы.

Организации, участвовавшие в работах 2007 года:

- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
- Институт неорганической химии СО РАН,
- Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск,
- Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, г. Киев,
- МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Темы ряда работ 2007 года:

1. Исследование кислород-проводящих материалов. Практическое назначение работ – улучшение кислород-проницаемых мембран для холодных топливных элементов. Исследовались структурные свойства нестехиометрических кислород-проводящих перовскитов составов $Sr_{1-x}A_xCo_{0.8-y}Al_yFe_{0.2}O_z$, где $A=La, Ca, Ba$, и $SrFe_{1-x}M_xO_z$, где $M=W, Mo$ в рамках работы, посвященной оптимизации химического состава кислород-проницаемых мембран, используемых в каталитических реакторах для парциального окисления метана. Рентгенограммы образцов, полученные с высоким разрешением (Рис. 10) демонстрируют качественную картину дифракции со слабыми сверхструктурными рефлексами; которые могут быть связаны как с упорядочением дефектов (кислородных вакансий и/или ионов примесей) и удвоением параметров решетки $2a_p \times 2a_p$ (7.763 Å), так и с образованием микродоменной текстуры, адаптирующей различия составов и кислородную нестехиометрию компонентов. В 2007 году было снято шесть образцов различных составов и кислородной стехиометрии. Картины со сверхструктурными рефлексами наблюдались у образцов состава $Sr_{0.7}La_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.2}Al_{0.3}O_z$ и $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_z$, закаленных в вакууме.

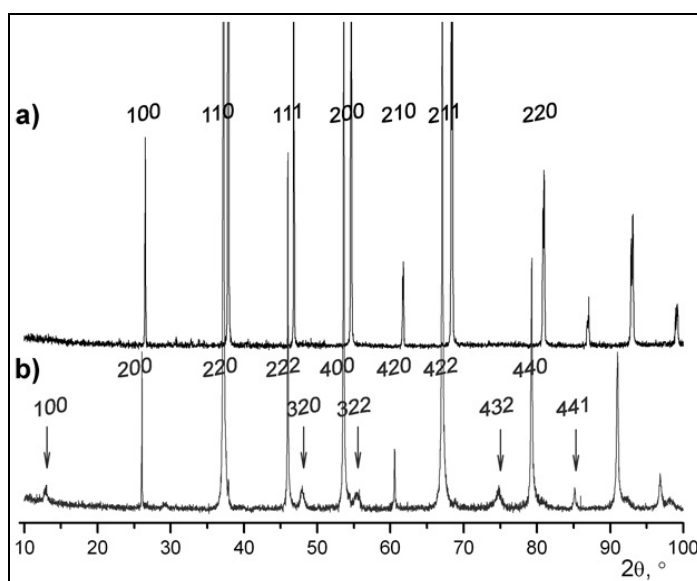


Рис. 10. Дифрактограммы образцов состава: (a) $Sr_{0.7}La_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.2}Al_{0.3}O_{2.68}$ – медленно охлажденного в печи на воздухе; (b) $Sr_{0.7}La_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.2}Al_{0.3}O_{2.54}$ - отожженного при $900^\circ C$ и закаленного в вакууме (с индексами возникающих сверхструктурных рефлексов).

Проведены исследования фазового состава материала мембраны $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-x}$, нанесенной на подложку из гексаалюмината лантана. Синтез образца производился исходя из данных высокотемпературной рентгенографии образцов $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_y\text{O}_{3-x}$, $y=0.1, 0.2, 0.3$, согласно которым материал со структурой перовскита и содержанием Nb 0.2 является наиболее пригодным для использования в качестве кислород-проводящей мембраны в топливных элементах. Гексаалюминат лантана (ГАЛ) обладает пористостью, механической прочностью и инертностью, необходимыми для использования в качестве носителя мембраны. Рентгенограммы мембраны, нанесенной на ГАЛ, были получены в традиционной геометрии Брэгга-Брентано и в геометрии скользящего падения (grazing diffraction), которая позволяет минимизировать влияние носителя (Рис. 11). Из полученных данных видно, что наблюдается: 1) отличие фазового состава мембраны от массивного образца; 2) неоднородность фазового состава мембраны по глубине; 3) увеличение параметра решетки наружного слоя мембраны (3.951 Å) по сравнению с массивным образцом (3.906 Å); 4) в объеме или на границе раздела мембраны и носителя присутствует фаза SrAl_2O_4 . Проведенные измерения кислородной проводимости данной системы показали практическое отсутствие проводимости исследованного образца. Причиной отсутствия проводимости может быть наличие в образце фазы алюмината стронция. Следовательно, предложенный метод синтеза мембраны не обеспечивает кислородную проводимость и должен быть подвергнут корректировке. В работе исследовался 1 образец различными методами съемки.

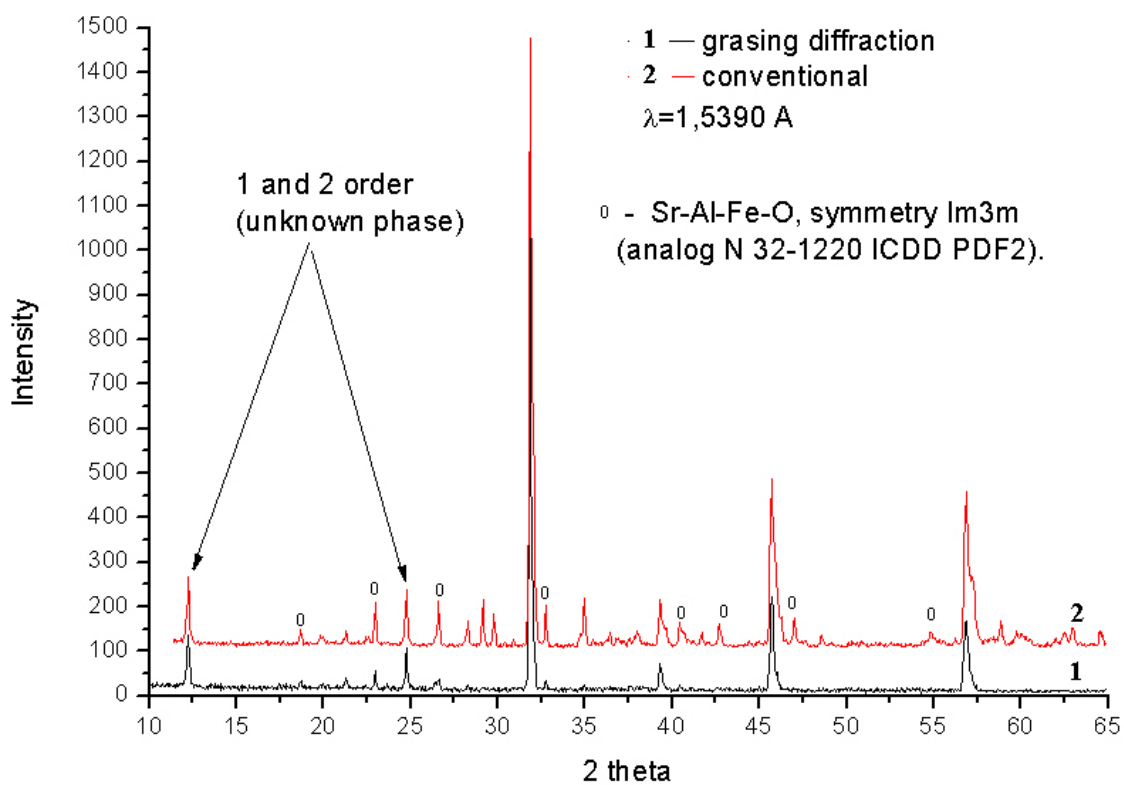


Рис. 11. Рентгенограммы мембраны, нанесенной на гексаалюминат лантана.

2. Новые мезопористые функциональные материалы.

Работа выполнялась в рамках Программы СО РАН «Химический дизайн катализаторов и адсорбентов с высокоорганизованной супрамолекулярной наноструктурой».

Проведено исследование мезопористого координационного полимера MIL-101, обладающего цеолитоподобной кристаллической структурой, большой площадью поверхности и термической устойчивостью. Структура полученного материала (Рис. 12) подтверждена методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота и

ИК-Фурье спектроскопии. Впервые исследована каталитическая активность координационного полимера MIL-101 в реакциях окисления органических соединений – циклогексана, циклогексена, α -пинена и кариофиллена – пероксидом водорода и молекулярным кислородом. Показано, что MIL-101 малоактивен в окислении алканов и алкенов молекулярным кислородом, однако, ведет разложение пероксида водорода при повышенных температурах (от 50°C), генерируя свободные радикалы, ведущие окисление алкенов.

Исследованы основные закономерности процессов адсорбции (25°C, MeCN) координационным полимером монозамещенных полиоксометаллатов (ПОМ), содержащих ионы Ti и Co. Имобилизация ПОМ на MIL-101 происходит путем электростатического связывания между анионами ПОМ и положительно заряженной поверхностью матрицы, причем необратимо связывается 10 вес. % ПОМ, что соответствует одному кластеру ПОМ на нанополость MIL-101. В полученных композитных ПОМ/MIL-101 материалах сохраняется текстура матрицы и кристаллическая структура как ПОМ, так и MIL-101, что подтверждено методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской дифракции и ИК-Фурье спектроскопии.

Таблица 2.1. Физико-химические свойства композитных катализаторов М-ПОМ/MIL-101

Материал	Содержание активного металла, вес. %	Удельная поверхность мезопор, м ² /г	Удельный объем мезопор, см ³ /г
MIL-101	-	2220	1.13
Ti-ПОМ/MIL-101	Ti/W/Cr = 0.13/4.14/12.1	1930	0.96
Co-ПОМ/MIL-101	Co/W = 0.06/2.11	2050	1.03

Композитные Co- и Ti-ПОМ/MIL-101 материалы активны и селективны в окислении алкенов экологически чистыми окислителями – молекулярным кислородом и водным пероксидом водорода, соответственно. Гетерогенные М-ПОМ/MIL-101 катализаторы так же активны, как и соответствующие гомогенные полиоксометаллаты, таким образом, активность ПОМ не падает при имобилизации.

Отмечено, что композитные материалы демонстрируют нестабильность структуры в некоторых условиях. В реакциях в зависимости от температуры и концентрации пероксида водорода может происходить разрушение структуры при превышении пороговых значений внешних параметров. Если же температуры и концентрации не превышают критических, материал остается стабильным на протяжении не менее 5 реакционных циклов.

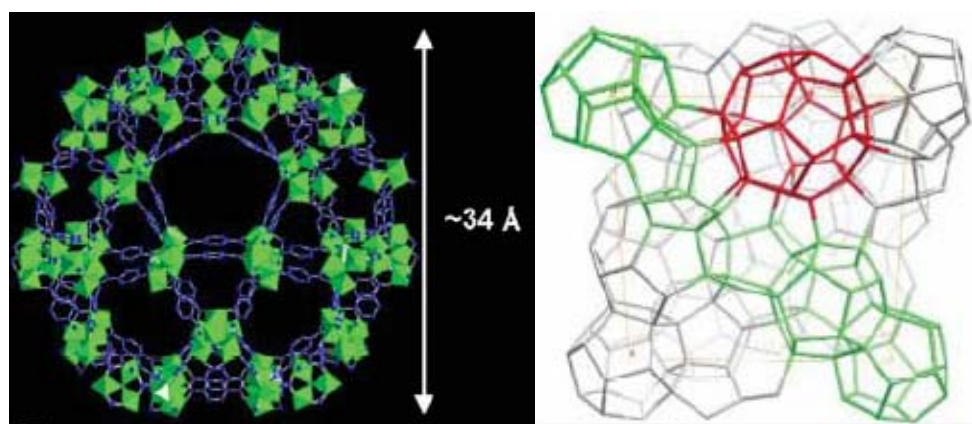


Рис. 12. Структура фрагмента материала MIL-101 и цеолитоподобная иерархия фрагментов.

Показана перспективность использования композитных материалов на основе мезопористых координационных полимеров и монозамещенных полиоксометаллатов в качестве катализаторов селективного жидкофазного окисления алкенов экологически чистыми окислителями.

Мезоструктурированные силикатные материалы.

Работа выполнялась в рамках программы СО РАН «Химический дизайн катализаторов и адсорбентов с высокоорганизованной супрамолекулярной наноструктурой».

Образование мезоструктурированного силиката происходит при смешении растворов силиката натрия (источника SiO_2) и поверхностно-активного вещества (ПАВ, структурообразующий компонент). Синтез может быть выполнен как в умеренно щелочной (системы типа MCM-41, MCM-48 и др.), так и в умеренно кислой среде (системы типа SBA-3, SBA-15). Синтез в умеренно кислых средах представляется перспективным с точки зрения создания каталитически активных систем на основе мезоструктурированных силикатов. Образование гибридной мезофазы происходит сразу же после смешения исходных растворов. Степень упорядоченности мезофазы, синтезированной в умеренно щелочной среде выше, чем синтезированной в умеренно кислой среде, однако, в этом случае оказывается значительно хуже гидротермальная стабильность (ГТС) конечного продукта.

Проведены исследования структуры мезофазных материалов кубической симметрии, полученных с использованием неионогенных ПАВ. Такие мезофазы обладают значительно большей ГТС, поскольку толщина силикатной стенки в этом случае примерно втрое превышает толщину стенки мезофаз, синтезированных с использованием ионогенных ПАВ. Также эти системы характеризуются большим, до 10–12 нм, размером мезопор. На Рис. 13 представлены характерные рентгенограммы этих образцов. Результаты проведенных исследований обрабатываются для построения карт распределения электронной плотности в образцах.

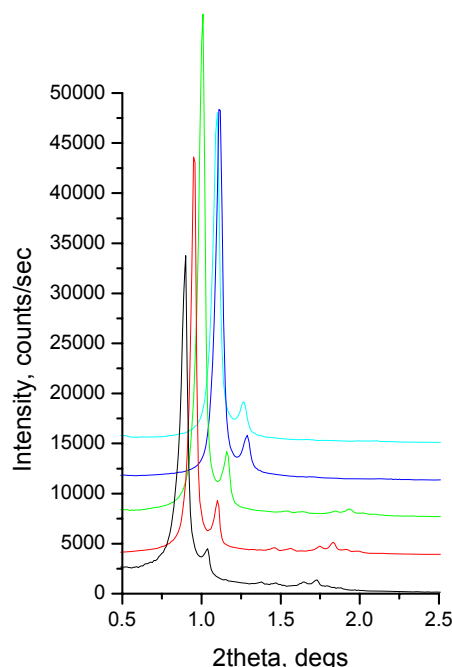


Рис. 13. Рентгенограммы образцов мезоструктурированных силикатов кубической симметрии, полученных с использованием неионогенных ПАВ.

С использованием контроля структурных характеристик образцов методами рентгеновской дифракции отработаны условия синтеза Ti-, Fe-, Al-, Ga-содержащих силикатных мезофаз. Проведен контролируемый синтез силикатного мезопористого

мезофазного материала с введением комплекса $[Al_{12}FeO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ на разных стадиях. Целью данной работы было получение мезопористого катализатора для реакции полного окисления фенола в водных растворах перекисью водорода. Для этого на разных этапах синтеза мезопористой силикатной матрицы вводили активный компонент $[Al_{12}FeO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ из расчета $Fe/Si = 0.02$. Мезопористый материал SBA-3 получали по стандартной схеме двухстадийного смешения растворов поверхностно-активного вещества (ПАВ) и растворимой формы диоксида кремния с промежуточным старением продукта в маточном растворе. Представленное на Рис. 14 распределение пор по размерам показывает относительную однородность пор силикатной матрицы. Выбросы с меньшими и большими значениями диаметров, скорее всего, связаны с псевдопорами, образующимися в местах контактов кристаллитов и наличием некоторой доли аморфной фазы.

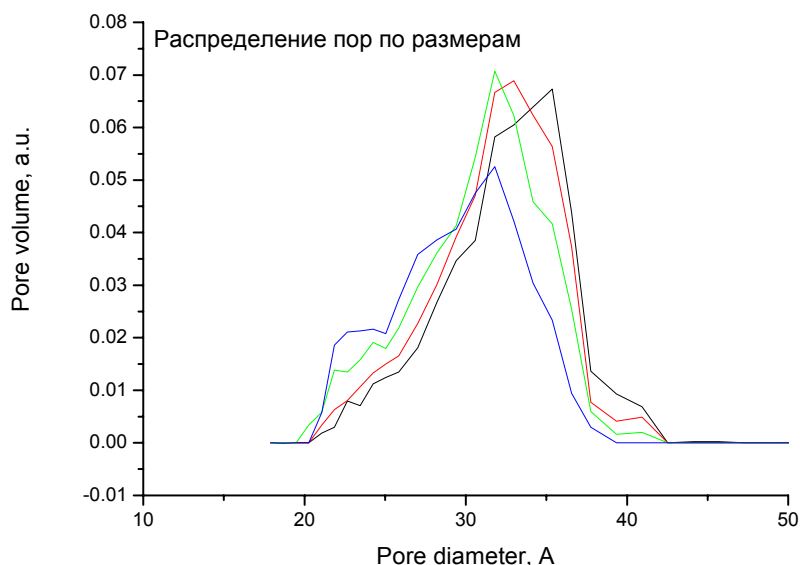


Рис. 14. Распределение мезопор по размерам для образцов различного генезиса.

Высокоактивные золотые катализаторы для дожигания монооксида углерода.

Работа выполнялась по интеграционной междисциплинарной программе СО РАН № 79.

Высокодисперсные частицы золота, нанесённые на оксиды других металлов, являются активными катализаторами низкотемпературного окисления монооксида углерода (угарного газа). В связи с этим проводятся исследования по использованию Au катализаторов для очистки воздуха в закрытых помещениях, промышленных выбросов и выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания от CO. Наиболее активные катализаторы получены нанесением золота на $Mg(OH)_2$ и оксиды металлов 1-го переходного ряда, однако эти носители по разным причинам не перспективны для широкомасштабного применения. В Институте катализа СО РАН, начиная с 2001 г., изучаются способы получения наночастиц золота на оксиде алюминия - дешевом и доступном носителе с регулируемой пористостью и высокой устойчивостью к действию влаги. С целью оптимизации методики приготовления катализаторов Au/ Al_2O_3 исследуются факторы, влияющие на их активность в окислении CO, и оценивается возможность практического применения этих систем для дожигания примеси CO в воздухе и автомобильных выбросах. В данной работе методом измерения радиального распределения электронной плотности (РРЭП) изучались фазовый состав и локальная структура серии образцов: исходный носитель $\gamma-Al_2O_3$ и нанесенные катализаторы с различным содержанием золота. Фаза металлического золота хорошо проявляется только в образце, содержащем 1.6% вес. металлического Au^0 . Отсутствие координационных пиков (КП), принадлежащих структуре Au^0 в других образцах, можно объяснить тремя причинами:

его малым содержанием, нахождением в другой фазе (фаза взаимодействия с носителем), либо высокой дисперсностью металлических частиц. Специфика геометрии структур носителя – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, фазы AuAlO_2 и металлического золота может обеспечивать эпитаксиальный рост металлических частиц на носителе через промежуточную фазу, наличие которой, в свою очередь, обеспечивает закрепление и высокодисперсное состояние металлических частиц на поверхности носителя – т.е. их термостабильность.

2.4. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ.

Станция «Рентгенофлуоресцентный элементный анализ» предназначена для определения элементного состава образцов различного происхождения: геологических пород, биологических тканей, аэрозолей и др. – методом рентгенофлуоресцентного элементного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ). Элементный анализ может быть осуществлен как в локальном, так и сканирующем режиме, что определяется типом образца – таблетка или образец, имеющий линейные размеры.

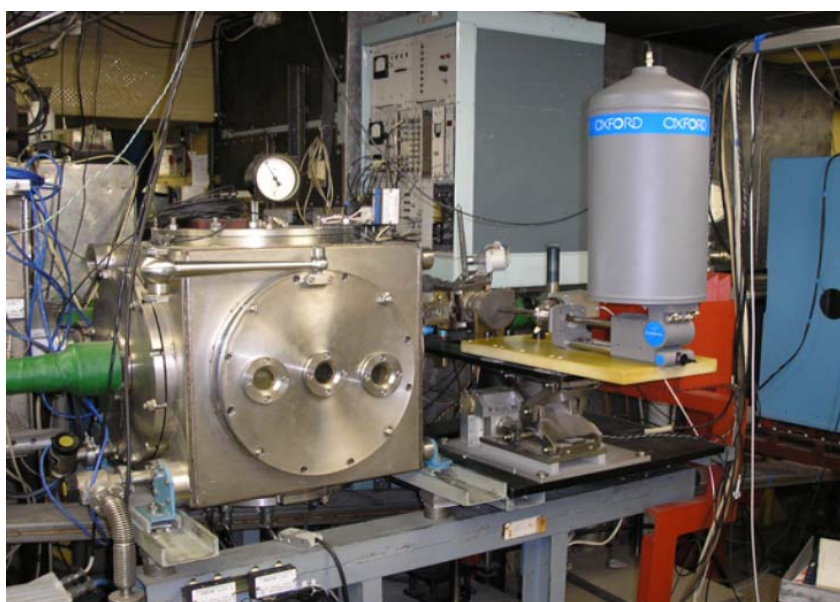


Рис.15. Общий вид станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа.

Таблица 2.1. Основные технические характеристики станции.

Диапазон энергии	10 – 45 кэВ.	
Рентгенооптическая схема	одно- (или двух-) кристалльный монохроматор из пиролитического графита или кремния	
Размер входного пучка	0.1×10 мм.	
Время набора спектра	10 - 1000 с.	
Системы детектирования	Si(Li) полупроводниковый детектор производства фирмы "Oxford Instruments"	
Разрешение детектора	160 эВ (на линии 5.9 кэВ)	
Масса измеряемого образца	10^{-6} г ÷ 1 г.	
Предел обнаружения-	при многоэлементном анализе -	10^{-7} ÷ 10^{-8} г/г.,
	с дисперсионным фильтром	10^{-8} ÷ 10^{-9} г/г.
Пространственное разрешение	100 мкм.	

В 2006 году на станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) накопителя ВЭПП-3 проведено большое количество исследований по следующим направлениям:

- Аттестация методик определения элементного состава в геологических объектах и биологических тканях (ОИГГиМ СО РАН, ИНХ СО РАН).
- Изучение элементного состава донных осадков континентальных озер методом сканирующего РФА для палеоклиматических исследований. (ЛИН СО РАН, г.Иркутск, ОИГГиМ СО РАН, ИГХ СО РАН, г.Иркутск).
- Изучение элементного состава атмосферных аэрозолей (ИХКиГ СО РАН).
- Изучение элементного состава биологических тканей (ИХКиГ СО РАН, ИНХ СО РАН).
- Изучение элементного состава археологических и антропологических образцов (ЛИН СО РАН, г.Иркутск).
- Геохимические исследования геологических образцов (ОИГГиМ СО РАН).

Была разработана методика измерений при определении элементного состава образцов магматических, метаморфических, осадочно-метаморфических и осадочных горных пород методом РФА-СИ. «Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения» была аттестована Сибирским научно-исследовательским институтом метрологии – Свидетельство №3-06 от 13.06.2006 г.

Так же в этом году была аттестована методика определения концентрации химических элементов в биотканях. «Методика выполнения измерений массовой доли химических элементов в пробах биотканей методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения» была аттестована ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии». Получено Свидетельство № 253.11.09.343/2006 об аттестации методики выполнения измерений.

К наиболее интересным работам можно отнести анализ донных отложений озер Байкал (керна VDP99-19-1B), Тельмен (керна: Telmen St2 SGC, Telmen St2 BGC и Telmen St2 BC), Ширы и торфяника «Очковое» в панорамной и сканирующей моде. Целью работ являлось получение высокоразрешающих записей геохимических сигналов изменения палеоклимата в донных отложениях озер Центральной Азии. Получены профили концентраций: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Th и U. В настоящее время работы продолжаются.

Список организаций, участвовавших в работах в 2007 году:

1. Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН, Новосибирск;
2. Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск;
3. Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск;
4. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
5. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
6. Лимнологический институт СО РАН, Новосибирск;
7. Институт микробиологии и биофизики СО РАМН, Новосибирск;
8. Областной онкодиспансер, Новосибирск;
9. Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск;
10. Центральный Сибирский ботанический сад СО РАН, г. Новосибирск;
11. Институт леса СО РАН, г. Красноярск;
12. Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск;
13. Институт экологии растений и животных УрО РАН, г. Екатеринбург;

14. Новосибирский научно-исследовательский институт патологии кровообращения им. Е.Н.Мешалкина
15. Институт теоретической и экспериментально биофизики РАН, Пущино

К наиболее интересным работам, выполненным на станции в 2007 г., можно отнести изучение кернов донных осадков озер Телмен, Байкал, Хотон-Нур и Телецкое для выявления закономерностей и механизмов формирования климата и окружающей среды Центральной Азии. Конкретной задачей являлась количественная реконструкция ежегодных изменений климатических параметров (температуры воздуха и атмосферных осадков) в южной части Западной Сибири для прогноза возможных будущих изменений среды обитания человека.

Исследования охватывают три временных отрезка: поздний голоцен от 0 (наше время) до 2000 лет назад, интервал 2000-4000 лет – интервал максимального распространения годичной слоистости в оз. Телмен и период от 4000 и до последнего оледенения.

Реконструкция температуры в прошлом проводилась с использованием трансферной функции, устанавливающей связь климатических параметров с физико-химическим составом донных осадков. Главным источником информации в данной работе являлся химический состав, конкретно – относительная концентрации ряда маркерных химических элементов, определяемых методом РФА-СИ. Дополнительную информацию дают плотность и влажность участков керна, измеряемые отдельно. Функция связи относительной концентрации маркерных элементов с температурой калибровалась на участке керна, соответствующем периоду с 1840 по 2000 год, климатические параметры для которого достоверно известны из данных Барнаульской метеостанции.

Выделяется малый ледниковый период и период средневекового потепления. Характерной особенностью полученной реконструкции является наличие температурного тренда в период 500 – 700 гг. н.э., аналогичного современному (1850 – 2000 гг.) т.н. «глобальному потеплению». Таким образом, гипотеза об исключительности современных метеоусловий и их преимущественно антропогенном характере в данных исследованиях не подтверждается.

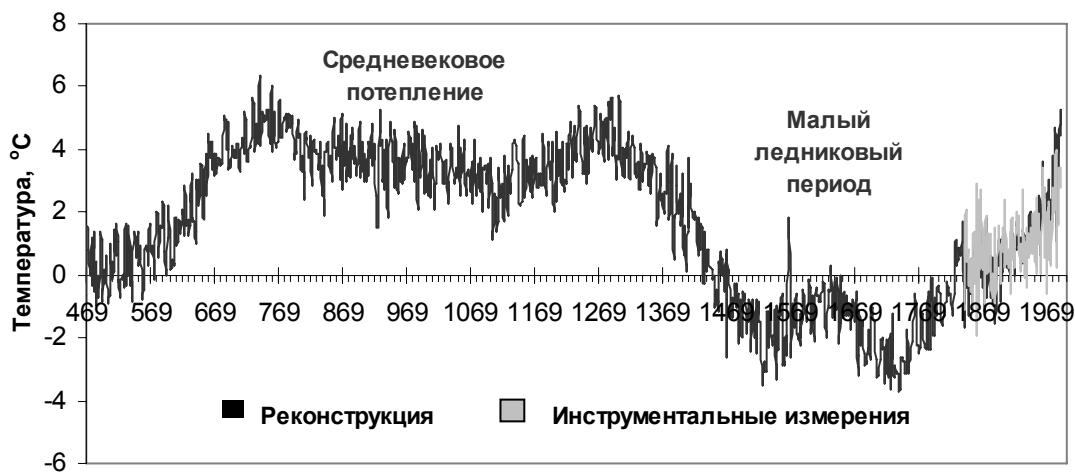


Рис.16. Реконструкции количественных вариации среднегодовой температуры Алтайского региона за последние 1500 лет, по данным геохимического анализа осадков оз. Телецкое.

Кроме того, продолжают работы по исследованию донных осадков озера Хубсугул. Проанализированы 50 метров осадков влажного керна KDP-01 с пространственным разрешением 1 мм. Эти эксперименты впервые позволили детально изучить геохимию хубсугульских отложений плейстоценового возраста (до 1 млн. лет). Наблюдаемые вариации концентраций связаны с изменением биогенной жизни в озере в прошлом, а также с изменениями интенсивности выветривания в водосборе и потока минерализации из озера на дно вследствие изменений условий среды и климата этого региона.

Установлена циклическая природа изменений концентраций элементов и их соотношений на протяженных интервалах в керне, периоды этих изменений по длительности совпадают с орбитальными циклами, управлявшими изменениями среды и климата планеты в плейстоцене. На основе наиболее значительных изменений, происходивших в ритме 100-тысячелетнего цикла эксцентриситета, проведена корреляция разреза хубсугульских отложений со стадиями океанической изотопной стратиграфической шкалы, являющейся общепринятой основой для выделения условно «ледниковых» и «межледниковых» горизонтов.

При совместном анализе хубсугульских летописей и ранее полученных данных по озеру Байкал (станция BDP-96/2) обнаружены следы значительных перестроек в крупных центрально-азиатских озерных системах на рубежах 460–420 и 670 тыс. лет до н. э. В озере Хубсугул проявление этих событий было наиболее экстремальным, что связано с положением озера и с околокритическим режимом функционирования озерной системы, при котором небольшое уменьшение поставки влаги в регион могло приводить к падению уровня озера ниже порога стока.

Продолжаются совместные работы с Институтом археологии и этнографии в области исследования макро- и микроэлементного состава фрагментов растений, органических тканей из погребений Укока. Найденный в предыдущих работах ярко выраженный антагонизм между медью и цинком в волосах мужчин, женщин и ребёнка из могильников Укока объяснялся церемонией вдыхания паров конопли (Скифская баня). Для того, чтобы подтвердить эту гипотезу, были проведены эксперименты по определению элементного состава современной конопли и остатков обугленных семян конопли, взятых из медной посуды, хранящейся в Эрмитаже. Результаты анализов показали, что содержание меди в обугленных образцах отличается более чем на три порядка по сравнению с содержанием меди у семян свежего растения. Это доказывает, что вдыхаемые людьми пары содержали металлоорганические соединения меди, которые образовывались в результате соприкосновения раскаленных камней с внутренней поверхностью посуды, что приводило к отравлению медью.

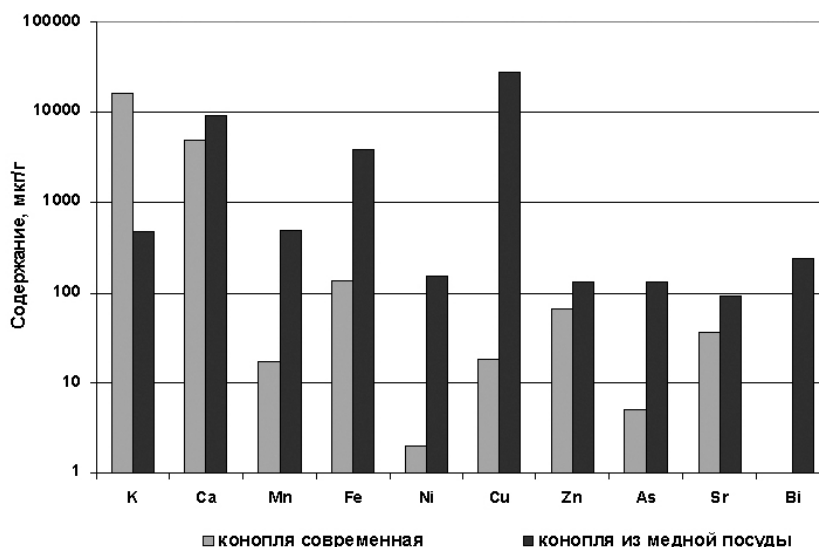


Рис.17. Содержание элементов в конопле из Укока XX в. и из курительницы 5-6 в. до н.э.

Также продолжают работы по исследованию элементного состава в доброкачественных и злокачественных тканях эндометрия. Впервые были проведены совместные эксперименты по исследованию элементного состава тканей миомы и рака эндометрия в сравнении с прилежащими нетрансформированными тканями, экспрессии эстрогеновых рецепторов ER α , ER β и матриксных металлопротеиназ (ММП). Это белки, содержащие ионы Zn в качестве стабилизирующего элемента. Предполагается, что

появление злокачественных новообразований происходит на фоне нарушенного баланса этих белков.

В результате проведенных исследований и анализа клинических данных было получено, что: концентрации Zn, K и Ca в злокачественной опухоли выше, чем в нетрансформированной ткани в 1.4, 2.6 и 2 раза соответственно для большей части пациентов. Существует зависимость изменения концентраций с возрастом пациентов, в особенности в случае заболеваний миомой. Существует корреляции между показателем экспрессии ER α , ER β , MMP пациента и концентрациями K, Ca и Zn как в случае злокачественных заболеваний репродуктивной сферы женщин, так и в случае доброкачественных опухолей. Этот вывод является косвенным доказательством того факта, что опухолевые процессы в репродуктивной сфере женщин сопровождаются повышенным уровнем гормонов.

2.5. Дифрактометрия при высоких давлениях.

Назначение станции - исследование структуры поликристаллических материалов при высоких давлениях до 6.5 кбар (в аппарате "цилиндр-поршень") и до 100 кбар (в алмазных наковальнях), или при высоких (до 1200°C), либо низких (от -190°C) температурах методами рентгенодифракционного анализа.

На станции установлена детектирующая система tag-345 фирмы Marresearch на базе image plate с системой считывания и стирания дифрактограмм на месте. Использование данной системы позволяет резко увеличить количество экспериментов, выполняемых на станции.

Примеры работ 2006 года:

Структурный механизм аномального расширения микропористых алюмосиликатов при высоком давлении H₂O.

Участвующие организации: Институт минералогии и петрографии ОИГГиМ СО РАН.

Сжатие некоторых микропористых алюмосиликатов в водной среде до 1-2 ГПа приводит к необычайно интересному эффекту сверхгидратации – внедрению дополнительных молекул воды в структурные полости. Сверхгидратация сопровождается увеличением объема внутренних пор и радикальным перераспределением связей внутри водно-катионных комплексов, заполняющих полости, что может вести к резкому изменению физико-химических свойств соединения: увеличению диффузионной подвижности молекул воды, ионной проводимости и др.

С использованием синхротронного излучения получена серия из 53 дифрактограмм для синтетического цеолита NaA при сжатии его в водной среде до 2 ГПа в связи с обнаруженной аномалией ионной проводимости в области 0.5-1 ГПа. При 0.5 ГПа начинается разупорядочение структуры, выражающееся в заметном уширении дифракционных пиков и связанное с негидростатичными условиями сжатия в малом количестве воды. При этом идет дополнительная гидратация структурных полостей NaA, о чем свидетельствует малая сжимаемость цеолита в области 0-1 ГПа.

Рентгенодифракционное изучение кислородпроницаемых перовскитов.

Участвующие организации: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Работа выполнялась в рамках комплексного интеграционного проекта СО РАН № 4.8 "Разработка мембранных катализаторов и сенсоров на основе кислородпроницаемых перовскитов для реакций парциального окисления метана и окислительного дегидрирования углеводородов C₃-C₅".

Для создания высокоэффективных твердотельных топливных элементов необходимо, в частности, решить проблему снижения рабочих температур топливного элемента до 400 – 600°C путем использования твердых электролитов с более высокой кислородной или протонной проводимостью. Используемые в настоящее время твердые электролиты на основе стабилизированного оксида циркония обладают низкой проводимостью при температурах ниже 800°C. За отчетный период проведены первые эксперименты с

перовскитами разных составов и имеющих различную нестехиометрию по кислороду. Всего было исследовано 25 образцов, снято 96 дифрактограмм. Проведенные эксперименты показали, что использование синхротронного излучения совместно с двухмерным рентгеновским детектором позволяет получать дифракционные данные с лучшей чувствительностью и угловым разрешением, нежели данные, получаемые на стандартных дифрактометрах. Кроме того, на нескольких образцах было обнаружено парное расположение рефлексов, соответствующих различным фазам. Такая связанность рефлексов может быть, вероятно, объяснена наследованием ориентации зерен одной фазы относительно другой. Начата обработка полученных данных.

Изучение фазообразования при химическом взаимодействии твердых механокомпозитов с жидкими металлами.

Участвующие организации: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Работа выполнялась в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 98 "Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами".

Рентгенодифракционное изучение минерального состава почечных камней.

Участвующие организации:

- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН;
- Новосибирская областная клиническая больница.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ № 06-02-17277-а: "Разработка приборов и методов исследования почечных камней с использованием синхротронного излучения *in vivo*".

Рентгенодифракционное изучение структуры фторида скандия в условиях высокого давления.

Участвующие организации: Институт физики СО РАН, г. Красноярск.

Работа выполнялась в рамках комплексного интеграционного проекта СО РАН № 3.7 "Оптические, магнитометрические и калорические эффекты в диэлектриках, магнетиках и релаксорах".

Структура кристалла фторида скандия при нормальных условиях относится к типу ReO_3 – система, в которой кристаллизуются многие трифториды, и которая является модельным объектом при исследовании фазовых переходов в диэлектриках. С другой стороны, в структуре этого кристалла имеются полости, позволяющие внедрять в нее примеси редкоземельных ионов. В сочетании с широкой полосой оптической прозрачности и высокой химической стойкостью это делает данный материал перспективной средой для нелинейной оптики и квантовой электроники.

В ряде других трифторидов при изменении температуры наблюдаются последовательности переходов из кубической в низкосимметричные фазы; во фториде скандия поиск таких переходов результатов не дал. Теоретически было предсказано, что искажение кубической структуры этого кристалла может возникать при высоких гидростатических давлениях, и признаки такого перехода наблюдались методом комбинационного рассеяния. В связи с этим возникла задача – провести проверку существования фаз высокого давления в этом кристалле независимым экспериментальным методом и установить их структуру.

За отчетный период исследовались фазовые переходы в синтетическом ScF_3 при 3 и 5 ГПа в камере высокого давления с алмазными наковальнями. Получены дифрактограммы фаз высокого давления. Подтверждено, что первая фаза высокого давления является тригональной; это согласуется с теоретическим расчетом и не противоречит спектральным данным. Начат расчет параметров структуры этой фазы. Установлено также, что при 5 ГПа в кристалле возникает еще одна фаза высокого давления, и переход становится необратимым.

Рентгенодифракционное изучение структуры оксидных расплавов.

Участвующие организации: Институт минералогии и петрографии ОИГГиМ СО РАН.

Расплавные среды сложного оксидного состава, в подавляющем большинстве – силикатные, являются основой магматогенного минералообразования (петрогенезиса).

Именно они являются средами кристаллизации многих замечательных соединений, чрезвычайно востребованных наукой и практикой сегодняшнего и завтрашнего дня.

Исполнителям проекта, в рамках которого выполняется работа, представляется, что ключевым фактором, недооценённым и, соответственно – должным образом не проработанным в экспериментальных и теоретических исследованиях по проблеме строения поликомпонентных расплавов, является особая роль структурообразующих катионов. Спецификой выполняемых дифракционных и спектроскопических исследований является их *in situ* характер, позволяющий получать прямую информацию об исследуемом объекте (процессе).

С целью проверки новых теоретических представлений об особой роли структурообразующих катионов в процессах кристаллизации силикатных расплавов сложного состава за отчетный период были проведены рентгенодифракционные исследования четырех образцов. Для каждого образца съемки проводились при трех температурах: при перегреве на 10° над температурой плавления, при перегреве на 100° , при переохлаждении на 10° ниже температуры плавления.

Структурные исследования клатратных гидратов высокого давления.

Участвующие организации: Институт неорганической химии СО РАН.

Работа выполнялась в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 43 "Порошковые дифракционные исследования фазовых превращений при высоких давлениях с использованием синхротронного излучения".

Данная тема представляет интерес с точки зрения кристаллографии и физики высоких давлений, а обнаруженные типы структур могут представлять интерес как топологические модели для каркасных структур на основе кремния, германия, SiO_2 и других.

Клатратные гидраты - это соединения включения, в которых каркас хозяина построен из водородносвязанных молекул воды, а полиэдрические полости этого каркаса способны включать широкий ряд молекул гостя от водорода и гелия до больших органических молекул. В случае, если в качестве гостя выступают газообразные при нормальных условиях вещества, соединения часто называют газовыми гидратами.

В последние годы выполнены многочисленные структурные и физико-химические исследования гидратов, образующихся в системах вода-метан и некоторых других. Летом прошлого года на Кукуйском каньоне со дна оз. Байкала подняли несколько кернов с гидратом, в котором сильно различался состав газа из слоев керна (газ метан+этан, различается по количеству этана), отстоящих всего на 20-30 см (под дном озера около метра). Были высказаны предположения, что газовые гидраты, входящие в эти слои, могут иметь разные структуры. Первые рентгенодифракционные исследования, выполненные на станции в прошлом году, показали наличие кубической структуры I в образце, где мало этана - такая структура и ожидалась. Второй образец оказался полностью разложенным. Сразу после этого японские исследователи обнаружили кубическую структуру II в другом куске (большую часть керна они увезли себе), но методом ЯМР.

За отчетный период были проведены съемки вновь полученного образца. Было выполнено исследование в 9 точках образца, и в нескольких местах была уверенно обнаружена кубическая структура II. Это первый пример обнаружения гидратов двух разных структур в одном керне.

Примеры работ 2007 года:

Изучение фазообразования при взаимодействии оксидов меди и железа с алюминием в процессе механохимической активации (ИХТТМ СО РАН).

Работа проведена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 98.

Композиционные материалы с металлической матрицей по эксплуатационным характеристикам существенно превосходят обычные литые сплавы. Наиболее распространенным методом получения литых композиционных материалов является механическое замешивание дисперсных частиц в расплав. Основной проблемой этого метода

является низкая смачиваемость упрочняющих фаз расплавленным металлом, особенно это касается оксидных фаз. Один из методов решения этой проблемы – плакирование оксидной фазы металлом. В работе изучалась возможность механохимического получения нанокompозитов Cu/оксид, которые могут быть использованы для дисперсионного упрочнения литых медных сплавов. Для создания такого типа нанокompозитов проводились химические реакции восстановления оксида меди различными металлами – восстановителями в условиях механической активации, в частности алюминием.

Проведенные исследования показали, что при механической активации оксида меди с твердым раствором алюминия, в меди формируется композит Cu/Al₂O₃. Этот композиционный материал полностью замешивается в расплав меди. Электронная микроскопия подтверждает, что кристаллиты оксидной фазы распределяются по границам зерен меди (Рис. 18).

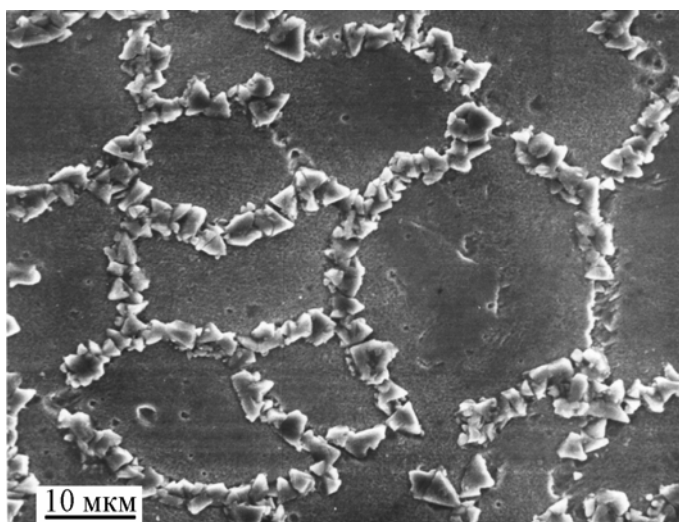


Рис. 18. Распределение Al₂O₃ в литой меди.

Структурные исследования клатратных гидратов высокого давления (ИНХ СО РАН).

Работа выполнялась в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 43 "Порошковые дифракционные исследования фазовых превращений при высоких давлениях с использованием синхротронного излучения".

В 2007 году проведено 2 серии экспериментов. Первая связана с изучением порошковых дифрактограмм соединения Vi₂Te₃ при давлениях до 60 кбар. Зависимость объема элементарной ячейки от давления для Vi₂Te₃ показана на Рис. 19. Отличие экспериментов, выполненных в этом году от прошлогодних, состояло в негидростатических условиях сжатия образцов, т.е. в этот раз сжимался чистый сухой порошок Vi₂Te₃. Необходимость в этом эксперименте была связана с тем, что при обработке данных 2006 года возникло подозрение, что создающий гидростатическое давление растворитель может входить в кристаллическую решетку Vi₂Te₃, образуя, при давлениях выше 40 кбар, «раздутую» фазу с тем же типом элементарной ячейки, но с большим ее объемом (см. рисунок). В отсутствие растворителя данная фаза выявилась даже более четко, что подтверждает ее существование. Установление природы данной фазы будет предметом дальнейшей работы. Помимо этого, была отснята серия дифрактограмм двойного клатратного гидрата тетрагидрофурана и ксенона при различных давлениях. Исследования такого рода выполнены для клатратных гидратов впервые, основная задача работы - определить возможные пределы сжатия гидратного каркаса, а также установить барические границы устойчивости двойных клатратных гидратов.

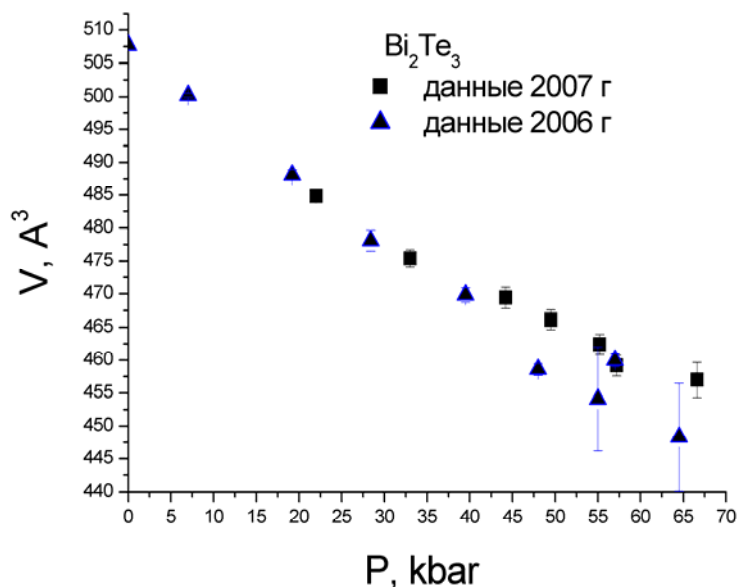


Рис. 19. Зависимость объема (куб. ангстрем) элементарной ячейки от давления для Bi_2Te_3 .

2.6. Рентгеновская микроскопия и томография.

Станция находится в стадии создания и развития методик.

Метод рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) позволяет получать трехмерные данные о внутренней структуре образца без его разрушения. Суть метода заключается в просвечивании образца рентгеновскими лучами, которые по-разному поглощаются в его различных областях. Ослабление рентгеновского излучения вдоль луча, является интегральной характеристикой плотности исследуемого объекта. Ослабление рентгеновского излучения описывается по известному закону

$$I = I_0 \exp\left(-\int_L \mu(s) ds\right),$$

где I_0 - интенсивность рентгеновского источника, I - интенсивность рентгеновского пучка, прошедшего в объекте путь L , и μ - линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения. Таким образом, степень различия компонент внутри образца зависит от их линейных коэффициентов поглощения. Набор проекций поглощения, полученный в процессе вращения образца, с помощью преобразования Радона позволяет восстановить распределение его рентгеновской плотности как функцию от трех координат.

Такие исследования представляют большой интерес в работах, проводимых с уникальными археологическими находками. В области материаловедения представляют интерес неразрушающие исследования внутренних микроповреждений материала на стадии предразрушения. Изучение внутренней структуры алмазоносных минералов позволяет выяснить соотношений между силикатными, карбонатными, сульфидными компонентами (как самими распространенными первичными включениями и спутниками алмаза) и самим алмазом, имеет ключевое значение в раскрытии физико-химических условий генезиса алмаза и алмазоносных пород.

Источник синхротронного излучения (СИ) обладает наибольшей яркостью в рентгеновском диапазоне и дает поток жестких рентгеновских фотонов, который по интенсивности на 4 и больше порядков превышает поток от традиционного рентгеновского аппарата. Это позволяет получать качественные изображения проекций внутренней структуры объекта с более высоким пространственным разрешением и за меньшее время.

В 2007 году отрабатывались методики рентгеновской компьютерной микротомографии и рентгеновской топографии на пропускание.

Изучение микродефектов в природных алмазах методом рентгеновской микротомографии и топографии (ИЯФ СО РАН, ИГГМ СО РАН).

Работа выполнялась в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 7 «Природа микрорегетерогенности литосферной мантии».

Были проведены исследования внутренней структуры природных алмазов методами рентгеновской компьютерной микротомографии (РКМ) и рентгеновской топографии на пропускание (РТП) с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 на станции «Рентгеновская микроскопия и томография».

Обычно пространственное разрешение РКМ определяется разрешением используемого детектора и составляет десятки микрометров. Для повышения пространственного разрешения использовались кристаллы кремния с асимметричным срезом и рабочей плоскостью (111). Брэгговская дифракция от асимметрично срезанного кристалла позволяет получать увеличенное изображение в одном направлении. Использование двух кристаллов (Рис. 20), с перпендикулярно расположенными дифракционными плоскостями, позволило увеличить изображение образца в 10-20 раз, что дало возможность достичь пространственного разрешения 1-2 микрометра в восстановленном изображении.

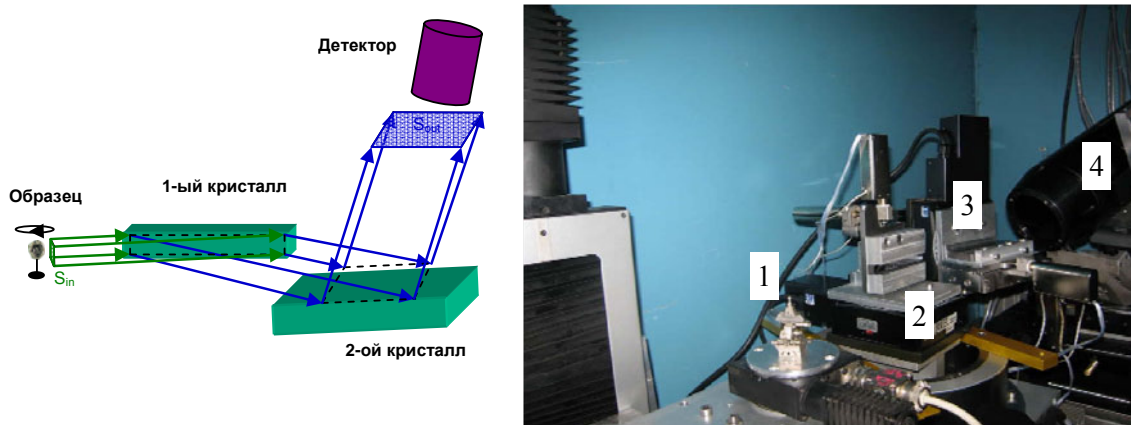


Рис. 20. Схема эксперимента и вид сканирующей установки на станции синхротронного излучения «Рентгеновская микроскопия и томография» ВЭПП-3

1 - исследуемый образец, 2 - первый кристалл, 3 - второй кристалл, 4 – детектор (CCD матрица 4007×2760 pixels).

С помощью метода РКМ были исследованы 14 образцов природных алмазов из кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции (Рис. 21).

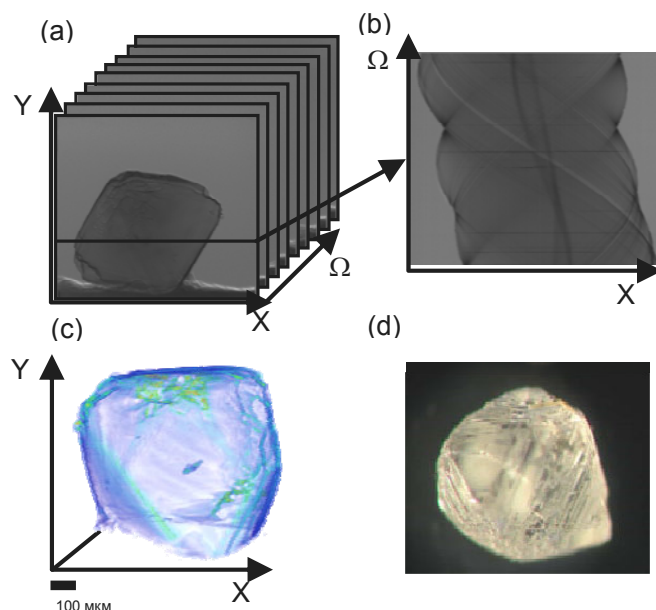


Рис. 21. а) набор проекций, полученных в результате сканирования; б) синограмма одного из срезов образца; в) восстановленное 3-D изображение; д) фотография исследуемого алмаза.

Результаты эксперимента позволили получить данные по распределению микродефектов (микровключения, микротрещины и др.) и, таким образом, восстановить трехмерное изображение внутреннего строения изученных кристаллов.

С помощью метода РТП, в параллель с томографическими исследованиями, проводилось изучение дефектов, связанных с нарушениями строения кристаллической решетки в природных алмазах (Рис. 22).

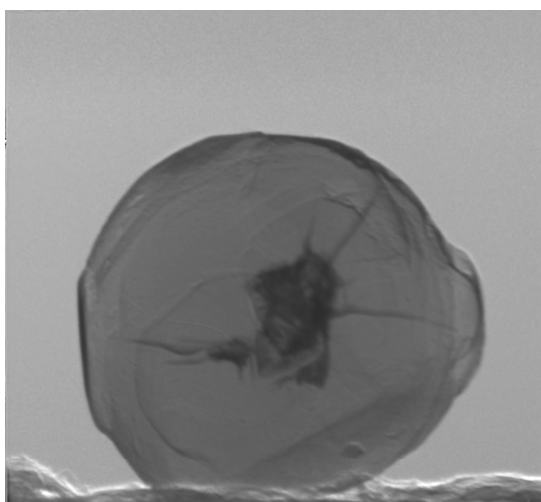


Рис. 22. Дефект кристаллической решетки алмаза, визуализированный методом РТП.

Полученные в результате РТП исследования особенности зонального и зонально-секториального строения алмазов имеют важное значение для определения генетического взаимоотношения и последовательности кристаллизации алмазов. Проведенные предварительные исследования показали, что методы РКМ и РТП являются весьма эффективными для определения внутреннего строения кристаллов природных алмазов.

2.6. «Дифракционное кино».

Назначение станции – исследование фазовых превращений в процессе химических реакций с участием твердых тел. Получение как качественных (стадийность фазообразования), так и количественных (кинетика) параметров этих реакций. На установке можно проводить исследования как в области больших (WAXS), так и в области малых углов (SAXS).

Примеры работ 2007 года:

Тема работы: Исследование динамики фазообразования алюминидов титана при высокотемпературном синтезе в режиме теплового взрыва.

Участвующие организации:

- Алтайский гостехуниверситет, г. Барнаул;
- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск.

Для реализации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с целью получения продукта требуемого состава и физико-химических свойств, необходимо понимание всей сложной совокупности процессов структурообразования, протекающих в реагирующей смеси компонентов и образующихся новых соединений. Для отслеживания и контроля динамики фазообразования применен метод «дифракционного кино».

Была разработана экспериментальная установка, позволяющая проводить реакции СВС в режиме теплового взрыва в определенном ограниченном объеме «РЕАКТОРе» с учетом характерных особенностей применения СИ. Созданная установка позволяет осуществлять СВС в условиях форвакуума, порядка 0.1 атм, производить предварительный нагрев компонентов шихты до температур, необходимых для инициирования объемного теплового взрыва - порядка 800-900° С, осуществлять контроль температуры внутри объема шихты и температуру стенки РЕАКТОРА. Исследовалась перспективная и технологически значимая система Ti-Al. Размер частиц порошка тугоплавкого компонента составлял 80-100 мкм. Для избавления от окислов, возникающих на поверхности титана, была произведена предварительная механическая активация компонента в планетарно-шаровой мельнице типа АГО-2 в течение 30 секунд. Эта предварительная обработка тугоплавкого компонента шихты позволяет понизить температуру нагрева шихты в РЕАКТОРе, необходимую для проведения реакции СВС, увеличить реакционную способность компонентов шихты, облегчить режимы нагрева и работы технологического реактора.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в процессе синтеза появляются виртуальные, короткоживущие фазы веществ, существование которых наблюдается только во время протекания химической реакции. Продолжается работа по идентификации промежуточных фаз.

Тема работы: Исследование процесса плавления наночастиц висмута.

Исследование процесса плавления наночастиц висмута.

Участвующие организации:

- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск.

Работа проводилась в рамках:

- грант РФФИ № 06-03-32797-а;
- программа СО РАН 16.2. Направление «Разработка методов активного физического воздействия на химические превращения», Проект «Исследование методами синхротронного излучения физико-химических процессов в экстремальных условиях высоких температур и давлений: быстропотекающие деструкция и синтез».

В последнее время большой интерес вызывают исследования металлических наночастиц размером в несколько нанометров, которые состоят из ограниченного числа атомов и благодаря этому обладают уникальными свойствами. В рамках работы по изучению

детонационного синтеза наночастиц из карбоксилатов металлов были получены продукты детонации, содержащие наночастицы висмута. Была поставлена задача по изучению свойств данных наночастиц. В первую очередь был исследован процесс плавления полученных наночастиц, так как известно, что плавление подобного рода веществ может существенным образом отличаться от плавления в макроскопических системах.

Была проведена серия экспериментов по нагреву наночастиц. Нагрев проводился в атмосфере гелия для предотвращения образования оксидов. Кроме нагрева наночастиц производился нагрев реперного образца – макрочастиц висмута, размером порядка нескольких десятков микрон.

Обнаружено отличие температуры плавления наночастиц от температуры плавления макрочастиц. А именно, температура плавления наночастиц оказалась равной $\sim 216^\circ\text{C}$, в то время как для массивного образца была близка к табличной - около 271°C . Таким образом, разница составляет 55°C (Рис. 23).

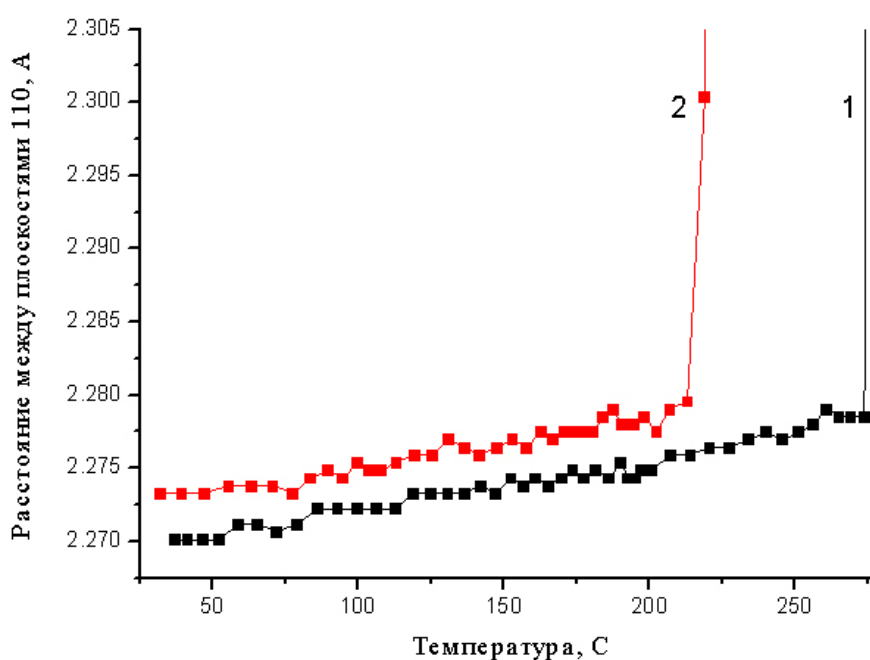


Рис. 23. Изменение расстояния между плоскостями (110) с увеличением температуры для макро- и наночастиц висмута (1-макрочастицы, 2-наночастицы).

Тема работы: Исследование фазовых переходов в карбоксилатах свинца, цинка, висмута и церия.

Участвующие организации:

– Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск.

Работа проводилась в рамках программы РАН «Современные проблемы химии материалов, включая наноматериалы».

Еще в 30-х годах XX-го века был разработан способ получения наноструктурированных материалов - т.н. пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Свойства этих пленок интенсивно изучались различными, в том числе, рентгеновскими методами. Однако, в литературе отсутствуют данные о том, как свойства пленок ЛБ соотносятся со свойствами традиционных, мелкокристаллических порошков.

Для восполнения пробела в этих данных были проведены эксперименты по исследованию фазовых переходов при нагреве порошков карбоксилатов свинца, цинка,

висмута и церия. Стеараты свинца (PbSt) и цинка (ZnSt) являются классическими объектами для получения пленок ЛБ. Стеарат свинца при нагреве претерпевает один фазовый переход, затем аморфизуется, превращаясь в жидкокристаллическую или жидкую фазу, дающую дифракционный пик в районе 3-х угловых градусов.

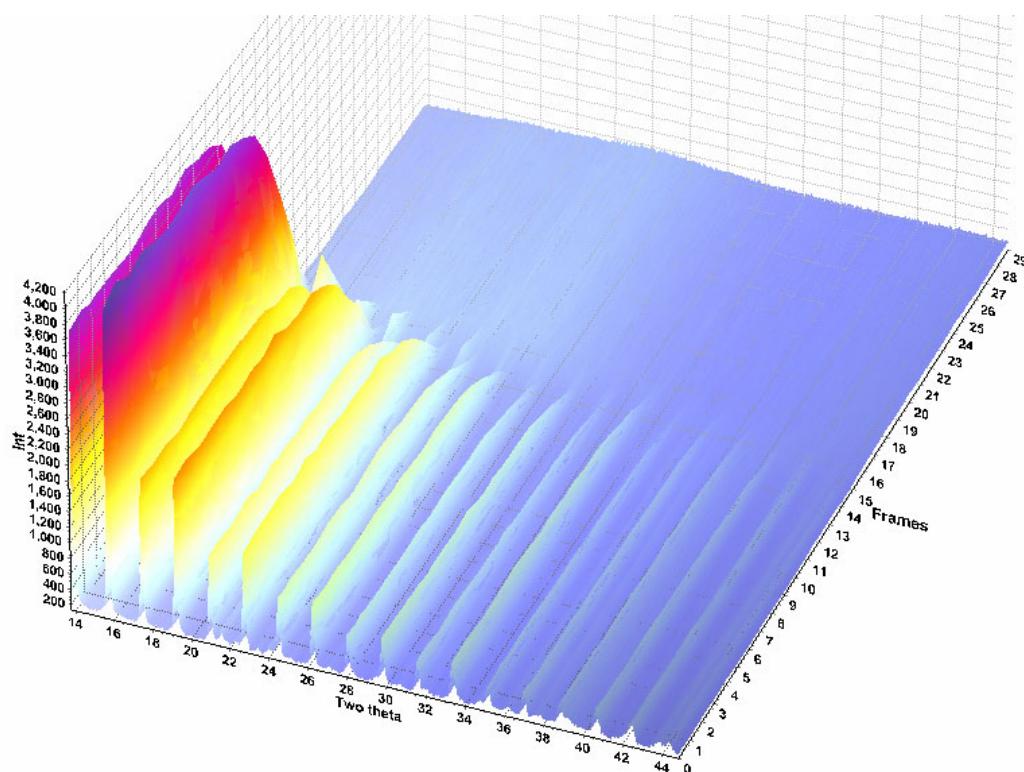


Рис. 24. Дифракционная картина PbSt в больших углах при нагреве. Наблюдается появление пиков второй фазы перед аморфизацией.

Дальнейшее повышение температуры приводит к исчезновению всех пиков, что мы связываем с разложением образца. При нагреве же стеарата цинка не обнаружено образования каких либо дополнительных фаз. При температуре около 125 °С происходит плавление. Наиболее интересная картина обнаружена для стеарата церия (CeSt) и оксилаурата висмута (BiOL).

При повышении температуры наблюдается смещение пиков исходной фазы в область больших углов - меньших межплоскостных расстояний, что связано с разупорядочением карбоксильных "хвостов". Вслед за первым фазовым переходом, аналогично PbSt, происходит исчезновение пиков кристаллической структуры и появляется широкий пик в районе 3-х угловых градусов. Как и в случае PbSt, мы предполагаем, что он принадлежит жидкокристаллической фазе. При дальнейшем повышении температуры появляются пики новой кристаллической фазы. Они исчезают при температуре свыше 400 С - вещество претерпевает полное разложение. Мы считаем, что в данной системе имеют место фазовые переходы, характерные для жидкокристаллических систем, когда с повышением температуры образуются различные по упорядочению смектические фазы, в том числе, и с переходом из низкой в более высокую симметрию.

При повышении температуры наблюдается смещение пиков исходной фазы в область больших, что связано с разупорядочением карбоксильных "хвостов". Затем, происходит исчезновение пиков кристаллической структуры и появляется широкий пик в районе 3-х угловых градусов. При дальнейшем повышении температуры появляются пики новой кристаллической фазы. Они исчезают при температуре свыше 400° .

Например, фазу, формирующуюся после жидкокристаллического состояния можно описать как гексагональную с одним из параметров порядка 39 \AA . Кроме того, хотелось бы отметить довольно высокую термическую устойчивость CeSt - полное разложение происходит при температуре порядка 450°C . Оксилаурат висмута ведет себя подобным же образом, но в своем температурном диапазоне.

2.7. EXAFS-спектроскопия.

Исследуемые объекты – рентгеноаморфные образцы в жидкофазном и твердом состояниях, т.е. образцы, для которых неприемлемы рентгенографические структурные методы. Преимущественная специализация на исследовании высокодисперсных объектов – катализаторов, наноматериалов. Исследуется структура локального окружения атомов избранного химического элемента (координационное число, межатомные расстояния). В зависимости от применяемой методики анализируются: объём, поверхность либо приповерхностные слои. Реализованы методики: «на пропускание», рентгеновской флуоресценции, полного фототока, рентгеностимулированной оптической люминесценции. Разработаны методики подготовки образцов для съёмки реакционно-активных соединений и катализаторов в инертных условиях. Возможно исследование образцов при температурах от 77 до 900 К в условиях заданной атмосферы.

Решаемые задачи, получаемая информация – исследуется структура локального окружения атомов избранного химического элемента (координационное число, межатомные расстояния). В зависимости от применяемой методики анализируются: объём, поверхность либо приповерхностные слои.

Технические характеристики станции:

Исследуемые химические элементы	начиная с Ti
Концентрации изучаемого элемента	0.1-100 масс. %
Область измеряемых межатомных расстояний	$1.5-8 \text{ \AA} (\pm 2\%)$
Погрешность определения координационных чисел	$\pm 10-20 \%$
Погрешность определения фактора Дебая	$\pm 40 \%$

Ряд примеров работ:

Исследование локальной атомной и электронной структуры кобальтитов методом рентгеновской спектроскопии поглощения.

Участвующие организации:

- Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна;
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт физики твердого тела Латвийского университета, г. Рига, Латвия;
- Институт Хана и Майтнер, г. Берлин, Германия;
- Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия;
- Институт физики твердого тела и полупроводников, г. Минск, Белорусия.

Работа выполнялась в рамках проблемно-тематического плана научно-исследовательских работ и международного сотрудничества ОИЯИ на 2006 год.

Интерес к кобальтитам в последнее время резко возрос в связи с обнаружением в этих соединениях эффекта гигантского магнитосопротивления и синтезом новых соединений, показывающих необычные магнитные и электрические свойства. В 2006 году выполнен цикл измерений рентгеновских спектров поглощения кобальтитов (EXAFS и XANES) на К-крае поглощения Co ($E_k = 7710 \text{ эВ}$). Измерения EXAFS- и XANES-спектров дополнялись также исследованиями образцов методами рентгеновской дифракции высокого разрешения на станции "Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние".

Разработка методов синтеза и исследование структурных свойств наночастиц 3d-, 4d-металлов заданной морфологии. Нанесенные системы, стабилизированные на оксидных матрицах.

Участвующие организации:

- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт нефтехимического синтеза РАН, г. Москва;
- Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва;
- Институт химической физики РАН, г. Москва;
- Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, (Spain);
- Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, (Spain).

Работа выполнялась в рамках Программы Президиума РАН, Фундаментальные исследования РАН: «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Целью работы являлась разработка методов синтеза металлических наночастиц Pd и Co с нерегулярной кристаллической структурой, стабилизированной на оксидной матрице (TiO_2), и исследование ее локальной структуры методом EXAFS. В качестве исходных комплексов в синтезе нанокластеров были использованы полиядерные пивалатные комплексы данных металлов. Было исследовано влияние методов приготовления и влияния восстанавливающего агента на локальную структуру частиц, определена морфология получаемых веществ в зависимости от их состава, способа стабилизации на оксидной матрице и компактирования.

Изучение локальной структуры нанокompозитной системы на основе CeO_2 и LaMnO_3 методами EXAFS и XANES спектроскопии.

Участвующие организации:

- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск;
- Institute of High Temperature Processes & Chemical Engineering, Patras, Greece;
- Institute of Chemistry, Humboldt University, Berlin, Germany;
- Ohlденбург University, Ohlденбург, Germany.

В последнее время большое внимание уделяется разработке мембран, позволяющих производить конверсию метана в синтез-газ, причем транспорт кислорода (с внешней стороны мембраны) происходит благодаря смешанной O^{2-} /электронной проводимости. Разработка таких мембран в настоящее время является важнейшей задачей материаловедения. Материалы, обладающие смешанной ион/электронной проводимостью, вызывают также огромный интерес как пригодные в качестве анодов или катодов в твердооксидных топливных элементах.

Для изучения свойств таких мембран были сняты EXAFS и XANES спектры Mn-K, Pr-L₃, Gd-L₃, La-L₃, Ce-L₃ краев поглощения приготовленных образцов нанокompозитов. Всего было исследовано 12 образцов, снято 60 спектров. Из анализа полученных XAFS данных было установлено, что метод Пекини (Pechini) обеспечивает гомогенное смешивание компонентов для всех приготовленных образцов. Показано, что локальное окружение атомов Ce во всех случаях близко к таковому для реперного образца CeO_2 (кубическая структура типа флюорита). Анализ XAFS спектров La L₃-края поглощения также не выявил существенных отличий в локальном окружении лантана для образцов LaMnO_3 и нанокompозитов, что свидетельствует о минимальном внедрении La в структуру оксида церия. С другой стороны, анализ данных, полученных из EXAFS-спектров Mn-K края поглощения нанокompозитов, прокаленных при высокой температуре (1300°C), выявил некоторые отличия с таковыми для низкотемпературных образцов - при этом наблюдалось падение амплитуды первого пика Mn-O, а также сдвиг и расщепление и дальних пиков Mn-Me. По всей видимости, это связано с искажениями псевдокубической структуры

наноразмерных доменов LaMnO_3 в нанокompозитах, при этом степень их допирования катионами Gd или Pr остается неопределенной.

Исследование микроструктуры и окружения атомов переходных металлов - Co, Ni в углеродных нанотрубках.

Участвующие организации: Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск. Работа выполнялась в рамках программы научных исследований ИНХ СО РАН по изучению химических, физических свойств и структуры новых углеродсодержащих наноматериалов.

Поисковая работа по выяснению возможности применения EXAFS-метода для исследования микроструктуры и окружения атомов переходных металлов - Co, Ni в углеродных нанотрубках. Сняты и проанализированы EXAFS-спектры ряда специально приготовленных образцов на K-крае поглощения Co и Ni.

2.8. Станция метрологии на ВЭПП-4М

В 2007 году после долгого перерыва (с 1985 года) были возобновлены работы на пучках СИ из накопителя ВЭПП-4. За 2007 год была завершена работа по созданию и запуску в работу специальной метрологической станции СИ на базе накопителя ВЭПП-4М (станция "Космос"). Станция предназначена для абсолютных и относительных калибровок различной аппаратуры в широком спектральном диапазоне фотонов от 10 эВ до 10 кэВ.



Рис. 25. Общий вид станции "Космос" в бункере СИ ВЭПП-4М.

Для перекрытия всего спектрального диапазона от 10 эВ до 2000 эВ станция оборудована двумя монохроматорами: зеркальным, на основе многослойных зеркал на спектральный диапазон 100-2000 эВ, и решеточным на диапазон 10-100 эВ. Оба монохроматора обеспечивают постоянное положение выходного пучка в процессе сканирования по энергии. В 2007 году при энергии 1.8 ГэВ на ВЭПП-4М проведено испытание монохроматоров станции "Космос" на пучке СИ, измерены потоки фотонов после монохроматоров. Получены предварительные результаты по аттестации аппаратуры Космического солнечного патруля (комплект детекторов излучения, предназначенный для установки на Международной космической станции).

Планы на 2008 год: подготовить измерительную аппаратуру и начать эксперименты на станции "Космос".

3. Работа с пучками терагерцового излучения.

3.1. О терагерцовом излучении.

В последнее десятилетие наблюдается 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.

Интерес к терагерцовому излучению обусловлен следующими его свойствами:

- это неионизирующее излучение (энергия фотонов 0.04 – 0.004 эВ);
- это излучение хорошо проходит через мутные среды и мелкодисперсные материалы из-за резкого подавления рэлеевского рассеяния ($1/\lambda^4$);
- это область вращательных спектров молекул, колебаний биологически важных коллективных мод ДНК и белков, колебаний твёрдотельной плазмы;
- это область водородных связей и вандерваальсовских сил межмолекулярного взаимодействия;
- энергия фотонов терагерцового излучения лежит в области энергетической щели сверхпроводников.

До недавнего времени микромощные источники терагерцового излучения в небольших количествах были в физических лабораториях и почти полностью отсутствовали в химических, биологических и медицинских лабораториях. Создание лазеров на свободных электронах, как мощных источников терагерцового излучения, позволило создать на их базе центры коллективного пользования в США, Голландии и Японии, которые используются учёными разных специальностей. Созданы национальные программы использования терагерцового излучения в США, Японии и Европе.

Можно выделить два перспективных типа генераторов излучения, использующих излучение релятивистских электронов. Прежде всего, это – синхротроны, излучение которых используется в прикладных целях в течение уже нескольких десятилетий. За прошедшее время применение синхротронного излучения позволило получить уникальные результаты в самых различных областях науки, что, в частности, подтверждает многолетний опыт функционирования Центра синхротронного излучения в Институте ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН. Источники синхротронного излучения генерируют широкополосное излучение при движении в магнитном поле. Однако интенсивность их излучения в терагерцовом диапазоне длин волн до недавних пор была относительно невелика (см. рис. 26). По этой причине исследований в терагерцовом диапазоне с их помощью не проводилось.

В последние несколько лет ситуация существенно изменилась после предложения использовать для генерации излучения сверхкороткие электронные сгустки высокой плотности. Если длина сгустка значительно короче длины волны излучения, то последнее является полностью когерентным. На этом принципе основан источник излучения, недавно запущенный в Джефферсоновской лаборатории (JLab THz), который генерирует широкополосное терагерцовое излучение (спектр см. на рис. 26) со средней мощностью около 100 Вт. Имеются планы создания мощного источника такого типа в Брукхевенской национальной лаборатории (США) и на источнике четвёртого поколения в Дарсбери (Великобритания).

Наиболее мощными источниками, способными генерировать излучение терагерцового диапазона, являются лазеры на свободных электронах (ЛСЭ). Их излучение можно плавно перестраивать по частоте в достаточно широком спектральном диапазоне. Из терагерцовых лазеров, работающих в течение достаточно длительного времени, следует выделить лазеры в Стэнфордском университете, Калифорнийском университете в Санта Барбара, FELIX, и INEA (Фраскати). Эти устройства реально являются пользовательскими

машинами, на которых специалисты из многих научных лабораторий выполнили множество работ в самых разных областях – от материаловедения до биологии и медицины. Эффективность генерации лазеров на свободных электронах не очень велика, поэтому следующее поколение ЛСЭ, рассчитанное на генерацию излучения с высокой средней мощностью, с необходимостью должно использовать электронные ускорители с рекуперацией энергии электронов. Самым мощным из существующих ЛСЭ сегодня является лазер Джефферсоновской лаборатории со средней мощностью генерации до 10 кВт. Его спектральная мощность по сравнению с тепловыми источниками является самым мощным источником в своем

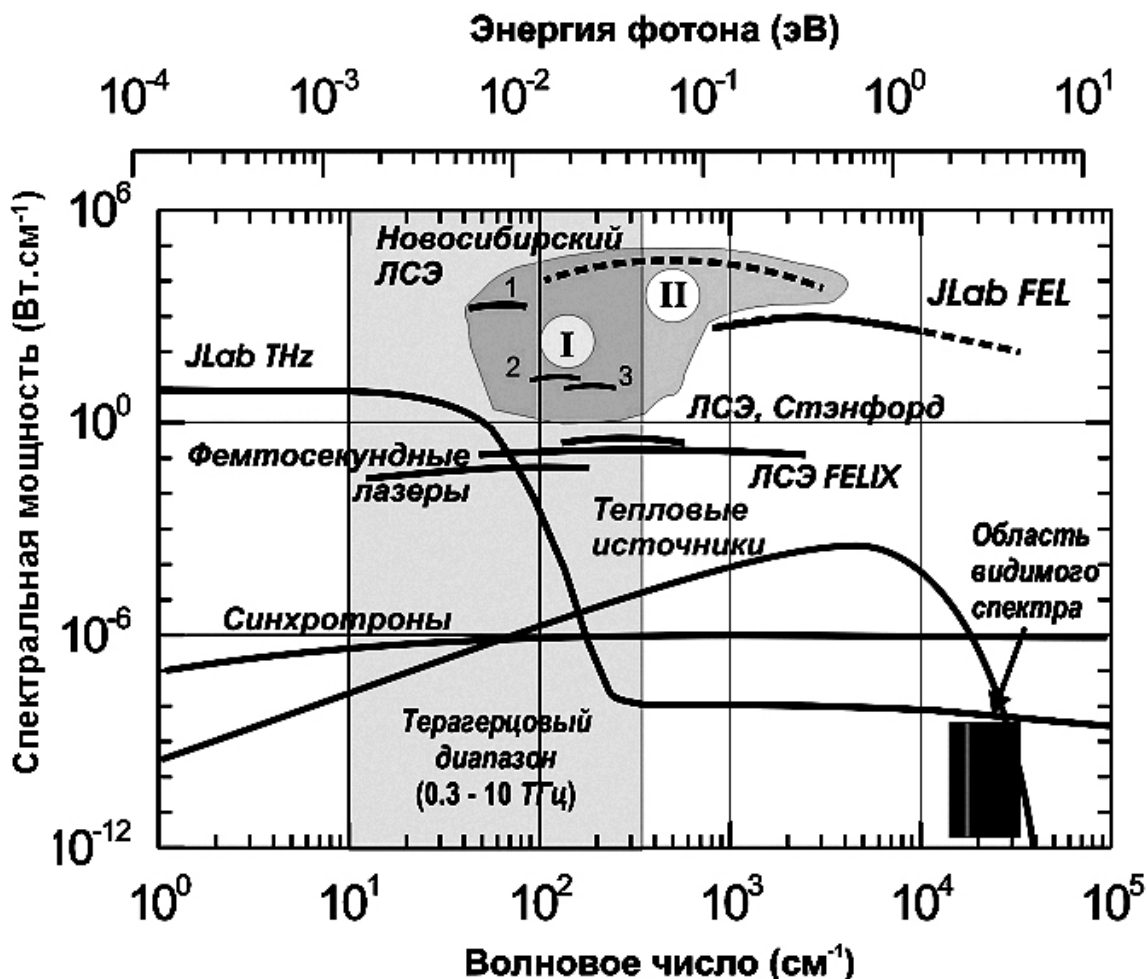


Рис. 26. Сравнение усредненной по времени спектральной мощности различных источников излучения.

Новосибирский ЛСЭ – Новосибирский лазер на свободных электронах, Россия (I – действующий терагерцовый, где 1,2,3 – номер гармоники, и II – создаваемый инфракрасный,); JLab THz – источник когерентного синхротронного излучения из поворотных магнитов и JLab FEL – лазер на свободных электронах Джефферсоновской лаборатории, США; FELIX – инфракрасный лазер на свободных электронах Института физики плазмы, Нидерланды.

3.2. Новосибирский терагерцовый лазер на свободных электронах.

Новосибирский лазер на свободных электронах (NovoFEL) по-прежнему остается самым мощным в мире источником терагерцового излучения. Максимальная величина средней мощности излучения, достигнутая при частоте повторения импульсов 11,2 МГц, составляет 400 Вт. В течение последнего, 2007 года, лазер работал на пользователей при

стандартной частоте повторения 5,6 МГц (длительность импульсов – 100 пс, скважность – 180 нс). Средняя мощность на рабочих станциях зависела от длины волны излучения и настройки ускорительной системы и составляла в стандартных режимах 50 – 150 Вт. Лазер излучает монохроматическое, полностью линейно поляризованное излучение, перестраиваемое в интервале 120 – 240 мкм.

В 2007 году в работах на лазере участвовали сотрудники Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Института химической кинетики и горения СО РАН, Института цитологии и генетики СО РАН, Института физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Института теоретической и прикладной механики СО РАН, Конструкторско-технологического института научного приборостроения, Института оптики атмосферы СО РАН (Томск), Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН (Москва), а также преподаватели, студенты и аспиранты Новосибирского государственного университета и Новосибирского государственного технического университета.

На базе лазера на свободных электронах создан Научно-образовательный инновационный комплекс «Терагерцовое излучение и его применение», в состав которого вошли НГУ и девять институтов СО РАН. Для студентов ведется ежегодный экспериментальный факультатив. Более двадцати пяти студентов выполнили курсовые и дипломные работы и магистерские диссертации.

Одной из двух основных задач 2007 года была организация регулярных работ на четырех существующих рабочих станциях пользователей, а также продолжение строительства и подготовки экспериментального оборудования для следующих двух станций. Второй задачей была сборка основных элементов магнитовакуумной системы второй очереди NovoFEL.

3.3. Экспериментальные станции на пучках ТГц излучения.

Работы на станциях пользователей можно разбить на два направления. Во-первых, вследствие отсутствия стандартного оборудования для регистрации и визуализации терагерцового излучения велась разработка средств измерения и диагностики, а также средств управления излучением. Во-вторых, велись фундаментальные и прикладные исследования с использованием терагерцового излучения для решения задач биологии, химии, механики, оптики, физики полупроводников.

1. Станция физико-химических и биологических исследований (ИХКиГ СО РАН, ИЦиГ СО РАН).

Назначение: Исследование абляции нуклеиновых кислот, белков и ферментов, полимеров и минеральных кластеров. Исследование структуры биочипов.

Участвующие организации:

- Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск;
- Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск.

Затраченное пучковое время: 200 часов.

Работа проводилась в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»: научно-исследовательские работы по лоту «№ 5» «Работы по проведению проблемно-ориентированных поисковых исследований и созданию научно-технического задела в области живых систем по критической технологии «Технологии биоинженерии» (мероприятие 1.2 Программы)» шифр «2007-2-1.2-09-01-083» по теме: ««Диагностика ДНК-

биочипов при помощи терагерцового излучения», государственный контракт № 02.512.11.2068.

Основными целями выполняемых работ являются:

- изучение абляции биологических и минеральных материалов и исследования влияния излучения лазера на свободных электронах (ЛСЭ) на биологические объекты;
- изучение с помощью абляции идентичности биочипов разного производства, созданных по сходным технологиям;
- получение спектров поглощения биологических макромолекул в субмиллиметровом диапазоне.

За отчетный период проведены исследования абляции нуклеиновых кислот и белков. Показано, что абляция может быть неразрушающей, установлена зависимость между длиной волны излучения и сохранностью молекулы фермента пероксидазы хрена при абляции. Получены свидетельства конформационных изменений структуры ДНК под действием электромагнитного излучения в диапазоне 120-235 мкм. Изучена зависимость абляции биологических макромолекул от их размера и спектра поглощения. Созданы модельные биочипы и проведены подготовительные эксперименты для исследования структуры биочипов.

Изучена абляция пероксидазы хрена при разных длинах волн излучения ЛСЭ. Установлено, что абляция происходит при всех изученных длинах волн, однако, биологическая активность сохраняется только при использовании излучения с длиной волны 127 – 142 мкм. В более длинноволновой области активность фермента не сохраняется. С помощью диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) установлено, что при излучении с длиной волны 154 мкм происходит денатурация и деструкция макромолекулы с образованием мелких аэрозольных частиц размером от 3 до 6 нм, в то время как при абляции под воздействием излучения с длиной волны 128 мкм молекула остается целой.

Аэрозольные частицы с течением времени имеют тенденцию агрегировать, т.е. размер частиц увеличивается. Эта теория нашла свое подтверждение в случае всех исследованных минеральных аэрозолей, однако, в случае биологических макромолекул наблюдается совершенно другая картина: как молекулы ДНК, так и белки, все с течением времени уменьшаются в размерах. В данной ситуации имеется не просто аэрозоль из молекул, а аэрозоль из молекул, облученных мощным терагерцовым излучением, поскольку за время нахождения молекулы в камере она успевает получить несколько квантов энергии. Пока в литературе не описано конформационных изменений структуры ДНК или белков под действием электромагнитного излучения в диапазоне 120-235 мкм. Однако, можно ожидать серьезных эффектов исходя из того, что энергия водородных связей сопоставима с энергией кванта излучения ЛСЭ.

В качестве живого объекта для изучения воздействия ЛСЭ была выбрана линия E.coli, несущая генетическую конструкцию – высокочувствительный метаболический биосенсор для тестирования экологической чистоты воды, воздуха и пищевых продуктов в отсутствие знаний о природе токсического вещества. Под действием излучения ЛСЭ с длиной волны 134 мкм в течение 10 мин и средней мощностью 50 Вт/см² получена активация стрессочувствительного биосенсора.

В последние годы нарастает интерес к использованию ТГц области электромагнитного спектра для распознавания химических веществ. За отчетный период нами были получены Фурье-спектры пероксидазы хрена, протеина А, хондроэтина, перфторана, а так же синтетических олигонуклеотидов.

Полученные предварительные результаты по “мягкой” лазерной абляции биомacroмолекул без их деструкции позволили сформулировать предложение о создании на ее основе сканера для анализа биочипов без применения дорогостоящих флуоресцентных меток. Первым шагом для реализации этой методики стали эксперименты по абляции фрагментов ДНК известного размера с твердых поверхностей. Для этого

электрофоретическими методами были препаративно выделены отдельные фрагменты ДНК фага лямбда, гидролизованного рестриктазой HindIII. Была проведена мягкая лазерная абляция фрагментов ДНК размером 3 000 нуклеотидных пар (нп), 9 000 нп и 23 000 нп. Диффузионные размеры частиц, получаемых при воздействии излучения ЛСЭ, достаточно хорошо соответствуют линейным размерам полимерных цепей ДНК, взятых в эксперимент.

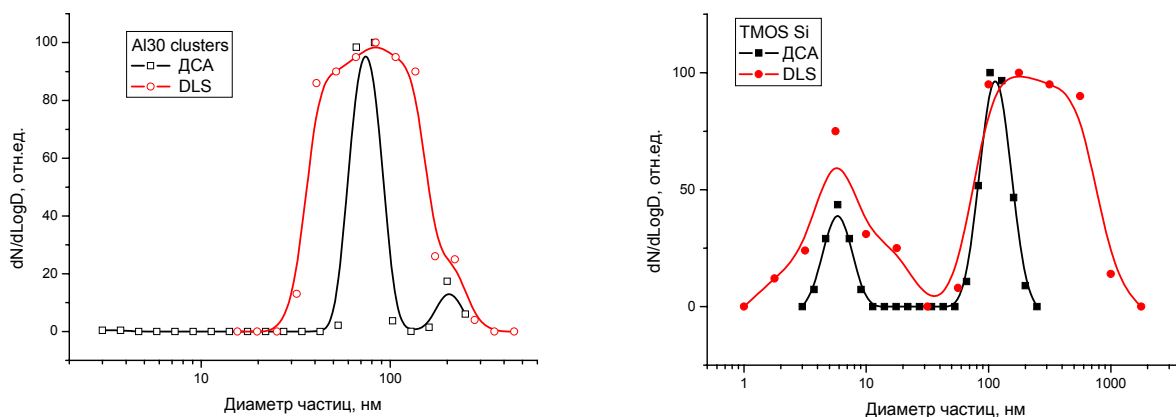


Рис.27. Сопоставление распределений коллоидных частиц окиси алюминия по размерам, полученных методом мягкой абляции (DSA) и динамического светорассеяния (*DLS).

Рис.28. Сопоставление распределений коллоидных частиц окиси кремния по размерам, полученных методом мягкой абляции (DSA) и динамического светорассеяния (*DLS).

В ходе работ также проверялась возможность применения метода мягкой абляции в исследовании полимеризации и процессов формирования коллоидных частиц. В качестве образцов использовались осушенные на алюминиевой фольге коллоидные растворы оксидов алюминия и кремния. Распределения по размерам аэрозольных частиц, полученные в процессе абляции, хорошо согласуются с распределениями по размерам частиц исходных водных коллоидных растворов, полученными методами динамического светорассеяния (см. Рис. 27, 28).

* Определение размеров коллоидных частиц методом динамического светорассеяния проводилось В. Асеевым в Университете г. Хельсинки (Финляндия) в рамках проекта ИНТАС №06-1000013-8569

Всего за отчетный период зарегистрировано 180 спектров аэрозоля, полученных в результате абляции, исследовано 80 облученных образцов и подготовлен 1 биочип.

2. Метрологическая станция (ИЯФ СО РАН).

Назначение:

Станция для диагностики, контроля и оптимизации параметров излучения из лазеров на свободных электронах и проведения физических экспериментов с этим излучением.

Оснащение станции:

- спектральный комплекс на основе модернизированного монохроматора МДР-23 для измерения длины волны излучения, формы линии излучения, on-line настройки выбранной гармоники излучения, реальной фильтрации выбранного участка спектра или гармоники, проведения различных оптических измерений в диапазоне от оптического до субмиллиметрового;
- вакуумный фурье-спектрометр фирмы Bruker для метрологических измерений длины волны излучения, детального измерения спектра излучения и его автокорреляционной функции (когерентности), настройки излучения в окна прозрачности атмосферы,

диагностики системы осушки азота в оптическом канале, спектрального исследования материалов, фильтров и других физических объектов;

- измерительный комплекс на основе сверхбыстрых терагерцовых детекторов собственной разработки с различными диодами Шоттки и осциллографами фирмы Tektronix для измерений основных феноменологических параметров ЛСЭ (коэффициент усиления, интенсивность насыщения, потери в оптическом резонаторе) и структуры световых импульсов с временным разрешением 10-20 пикосекунд;
- система визуализации терагерцового излучения на основе термолюминесцентного экрана фирмы Masken Instruments размером 152×152 мм и оптической видеокамеры для детального измерения распределения интенсивности достаточно мощного излучения;
- система визуализации терагерцового излучения на основе сканирующей линейки из 30 пироэлектрических детекторов с шаговым приводом для измерения усредненного распределения слабого излучения;
- набор различных детекторов, позволяющий проводить оперативный контроль излучения, разнообразные измерения в разных спектральных диапазонах, в том числе с очень высокой чувствительностью и временным разрешением;
- два специально разработанных калориметра терагерцового излучения: эталонный сапфировый калориметр и модернизированный гигагерцовый калориметр МК 3-71;
- набор различных фильтров и поляризаторов для фильтрации гармоник (в том числе пространственных) и регулировки мощности терагерцового излучения;

Перечень работ, проведенных на метрологической станции в 2007 году:

- Обнаружен и исследован акустооптический эффект, возникающий в результате сильного поглощения терагерцового излучения парами воды. Сильный звук возникает при модуляции мощности терагерцового излучения; более слабый звук, по-видимому, является результатом автоколебаний. В настоящее время эффект используется для простейшей диагностики (без приборов) дрейфа частоты излучения ЛСЭ из окон прозрачности атмосферы и технических неполадок в системах ЛСЭ, приводящих к модуляции его мощности.
- Измерены потери в оптическом резонаторе терагерцового ЛСЭ в расширенном спектральном диапазоне. Показано, что измеренные потери хорошо соответствуют простой аналитической теории, на основе которой и был спроектирован оптический резонатор.
- На основе комплексных спектрально-временных измерений, включающих уникальные измерения структуры импульсов ЛСЭ, обнаружены три режима работы ЛСЭ: одномодовый режим с узкой линией генерации и высокой временной когерентностью, многомодовый режим с набором узких линий и высокой временной когерентностью и квазиедномодовый режим с очень широкой линией генерации и низкой временной когерентностью. Показано, что причиной двух последних “неклассических” режимов является модуляционная неустойчивость. Показано, что эта неустойчивость может быть подавлена отстройкой частоты повторения электронных сгустков от резонансной частоты. Продемонстрирован плавный переход между вышеупомянутыми режимами при плавной отстройке частоты повторения электронных сгустков.
- Методом Фурье-спектроскопии измерено поглощение терагерцового излучения остатками паров воды в оптическом канале, заполненном циркулирующим через специальную осушительную систему азотом. Показано что эффективность осушки со свежим обезгаженным цеолитом составляет 500 раз (точка росы около -40°C) и в процессе 2 месяцев эксплуатации снижается до 300 раз. Хотя эти параметры являются достаточно хорошими для подобных систем, но этого еще недостаточно, чтобы поглощением парами воды можно было пренебречь во всем рабочем диапазоне ЛСЭ. Желательно понизить точку росы до -60°C. В настоящее время ведутся работы в этом направлении.

- Проведены измерения распределения интенсивности излучения на потребительских станциях при помощи системы визуализации на основе термофлюоресцентного экрана с рабочим полем 152 x 152 мм. Наблюдаемая периодическая модуляция интенсивности в направлении перпендикулярном вектору электрического поля (полосы равного наклона), есть результат интерференции очень слабого “гало” излучения с основным пучком. Произведена эффективная фильтрация этой модуляции с помощью диафрагмы между двумя параболическими зеркалами.
- Три взаимно дополняющими методами проведено комплексное измерение оптических параметров CVD-алмаза в терагерцовом диапазоне, включая уникальный по точности измерений калориметрический метод измерения поглощения с использованием мощного терагерцового излучения ЛСЭ. Исследуемый материал незаменим для мощного терагерцового излучения и при его использовании в более сложной системе вывода излучения позволит увеличить мощность ЛСЭ более чем в два раза.
- Обнаружен и исследован эффект очень яркого порогового оптического свечения кальцийсодержащих веществ (бумага, мел, мрамор и др.) в сфокусированных пучках терагерцового излучения. Экспериментально доказано, что наблюдается тепловой, так называемый “друммондов свет”, окиси кальция, которая является конечным термоустойчивым продуктом вышеперечисленных веществ, а пороговый эффект и необычно сильная яркость излучения является следствием перехода окиси кальция из состояния идеально “белого” тела в идеально “черное” при температуре около 2000 °К. Аналогичный эффект проявляется также на других термоустойчивых белых окислах металлов и связан с уменьшением запрещенной зоны в этих кристаллах при сильном колебательном возбуждении их кристаллической решетки.
- В рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №107 «Исследование взаимодействия фононной подсистемы $Pb_{1-x}Sn_xTe<In>$ в условиях сегнетоэлектрической неустойчивости с терагерцовым излучением и разработка приемников для его визуализации» проведено исследование вышеуказанного перспективного для производства больших матриц материала на возникновение фотопроводимости в терагерцовом диапазоне. Во всем диапазоне излучения терагерцового ЛСЭ были зарегистрированы сигналы фотопроводимости. В настоящий момент ведется обработка результатов измерений и составляются планы дальнейших исследований.

3. Станция молекулярной спектроскопии (ИХКиГ СО РАН, ИОА СО РАН).

Назначение:

Станция предназначена для исследования спектров поглощения газов в терагерцовом диапазоне, а также исследования пламен.

В 2007 году на станции велись также работы по спектроскопии и интроскопии конденсированных сред и биологических объектов. В исследованиях использовались: оптико-акустическая ячейка для измерения слабого поглощения в газах со схемой синхронного детектирования (минимальное измеряемое поглощение 10^{-5} см^{-1} ; фурье-спектрометр фирмы Bruker для спектров молекулярных газов в терагерцовой области.

Совместно с Институтом оптики атмосферы СО РАН изучалось прохождение терагерцового излучения в атмосфере, содержащей водяные капельки диаметром 5 мкм. Измерены общие коэффициенты ослабления (вследствие рассеяния и поглощения водяными каплями) для ряда длин волн попадающих в микроокна прозрачности атмосферы. Получена спектральная зависимость коэффициента ослабления излучения в диапазоне 119 – 160 мкм.

Исследовалось прохождение терагерцового излучения через водород-воздушное пламя на длинах волн 119.3 мкм и 163.4 мкм, соответствующих вращательным линиям поглощения ОН радикала. Результат – коэффициент поглощения не превышает 10^{-3} на длине 1 см. Это же пламя исследовалось методом лазерно-индуцированной флуоресценции.

Получены спектры ОН радикала, измерены профили температуры и концентрации радикалов.

4. Химическая станция (ИНХ СО РАН).

Назначение:

станция предназначена для масс-спектрометрического изучения процессов распада металло-органики при поглощении молекулами под действием излучения ЛСЭ в молекулярном пучке и на поверхности.

Оснащение станции:

- время-пролётный масс-спектрометр МСХ-6;
- система формирования молекулярного пучка на основе ячейки Кнудсена;
- быстрый АЦП с памятью 32 Мб типа NI 5112.

На химической станции Новосибирского ЛСЭ продолжались исследования превращений, происходящих в сложных многоатомных молекулах при термической активации и под воздействием мощного электромагнитного излучения, генерируемого лазером на свободных электронах с использованием времяпролётной масс-спектрометрии. В качестве новых объектов исследования предложены кетоиминатные комплексы меди, которые также являются летучими, но по данным термического анализа, менее термически устойчивыми. Уменьшение термической устойчивости связано с уменьшением средней энергии связи металл-лиганд, что в свою очередь может привести к более легкой активации связи под воздействием ИК-излучения.

С использованием высокотемпературной масс-спектрометрии изучены механизмы термического распада. Установлено, что разложение комплекса происходит по двум направлениям с образованием как молекулярных, так и радикальных органических продуктов, состав которых позволяет предполагать образование металлической меди в качестве единственного твердого продукта.

На основании анализа результатов значительного числа экспериментов показано, что при облучении молекулярных пучков ряда исследованных летучих комплексов металлов с органическими лигандами терагерцовым излучением (длина волны 150 мкм, максимальная мощность 100 Вт) изменения в масс-спектрах, наблюдаемые в виде вариаций соотношений интенсивностей пиков и появления пиков новых частиц, связаны, в основном, с неконтролируемым перегревом части источника, а также с процессами взаимодействия излучения с десорбируемыми с поверхности вакуумного объема соединениями.

Для увеличения области и времени взаимодействия молекулярного пучка с излучением разработана документация на модернизацию оптической системы ввода излучения лазера в рабочий объем станции. Основные элементы – сферическое короткофокусное зеркало (медь), кремниевая мембрана, установленная под углом Брюстера, и многоходовая цилиндрическая кювета, изготовленная из меди (рис.8).

Предполагается также перейти к использованию импульсного молекулярного источника паров, что позволит существенно уменьшить влияние вторичных процессов. В настоящее время начато изготовление отдельных элементов данной системы.

5. Станция «Спектроскопия и интроскопия».

Назначение:

станция предназначена для исследования неорганических, органических и биологических материалов и объектов методами спектроскопии и спектрально-селективной интроскопии, а также для разработки средств и методов визуализации в терагерцовом диапазоне.

Завершен ремонт помещения и подводка силовых сетей для станций «Спектроскопия и интроскопия» и «Аэродинамические исследования». Завершено изготовление транспортного канала, подводящего терагерцовое излучение к этим станциям. Произведены закупки оптического стола, оптических элементов и системы осушки воздуха для этой станции. Подготовлены системы регистрации излучения. На станции «Молекулярная спектроскопия» выполнены стартовые эксперименты по программам, которые будут выполняться в 2008 году на станции «Спектроскопия и интроскопия».

Спроектированы, изготовлены и испытаны отражающие и преломляющие дифракционные оптические элементы (ДОЭ) для мощного терагерцового излучения. На их основе созданы квазиоптические системы для терагерцовой радиоскопии конденсированных сред, в том числе, теневые и голографические системы. Проведены эксперименты по дифракционной габоровской томографии. Разработаны и прокалиброваны системы визуализации терагерцового излучения на основе термочувствительного люминесцентного экрана и термочувствительного интерферометра. Адаптирован для регистрации терагерцового излучения преобразователь на основе матрицы микроболометров с числом элементов 160x120. Впервые в терагерцовом диапазоне получены изображения объектов в реальном времени в режимах радиоскопии и освещения объектов направленным и диффузным лазерным излучением.

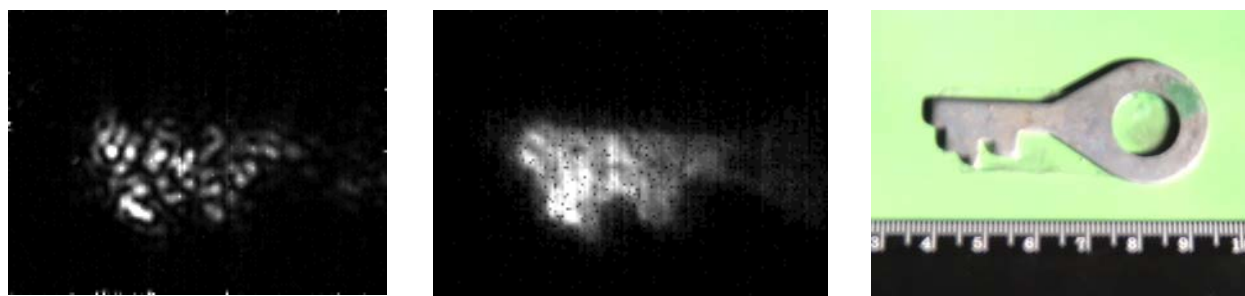


Рис. 29. Изображения бородки металлического ключа (фото справа), снятые с помощью матрицы микроболометров при освещении объекта диффузно рассеянным излучением терагерцового лазера: слева – при неподвижном рассеивателе, в центре – при очень быстром вращении рассеивателя.

Достигнута рекордная скорость записи терагерцовых изображений, равная 90 кадрам в секунду. Исследована спекл-картина, возникающая при диффузном освещении объектов когерентным излучением. Рис. 29 демонстрирует два кадра, зарегистрированные при освещении модельного объекта излучением ЛСЭ, отраженным от неподвижной и быстро вращающейся шероховатой металлической поверхности. Видно, что «усреднение» спекл-картины за счет ее быстрого вращения обеспечивает приемлемое качество изображения.

Создан спектрометр нарушенного полного внутреннего отражения для терагерцового диапазона. Проведены исследования спектров аминокислот, ДНК и костных тканей нормальных и преждевременно стареющих крыс. Зарегистрированы различия в спектрах поглощения для крыс разного возраста и разных генетических линий. Спроектирована система типа «накачка-зондирование» с использованием терагерцового излучения; изготовлены основные элементы для этой системы.

В исследованиях на станции принимали участие 17 студентов и магистрантов.

6. Станция «Аэродинамические исследования».

Завершен монтаж газодинамической системы (рис. 30). Изготовлена оптическая система для ввода излучения на станцию, подготовлены оптические системы для регистрации взаимодействия терагерцового излучения со сверхзвуковыми газовыми

потоками и исследования влияния энергосвода в поток на процессы обтекания тел. Запущена скоростная камера Princeton Instruments с микроканальным усилителем яркости для съемок в видимом диапазоне с временным разрешением до 2 нс.



Рис. 30. Этапы строительства установки для исследования влияния терагерцового излучения на газовые потоки путем оптического зондирования в видимом диапазоне.

3.4. Развитие Центра фотохимических исследований на базе ускорителя-рекуператора (УР) и ЛСЭ второй очереди на область 3 – 10 ТГц.

Для повышения заряда в сгустке и среднего тока УР в 2006 г. была проведена замена катодно-сеточного узла электронной пушки на катодно-сеточный узел с большей площадью. При этом потребовалась и замена модулятора, формирующего наносекундные импульсы, подаваемые на зазор катод – сетка, а также усовершенствование синхронизации. Эта модернизация электронной пушки позволила в 2007 году повысить средний ток электронного пучка до 30 мА. Последняя цифра является мировым рекордом для ускорителей-рекуператоров.

В течение 2007 года работы велись в трех направлениях – (1) улучшение параметров и повышение надежности работы УР с лазерной системой, (2) выполнение экспериментов с использованием терагерцового излучения и (3) изготовление и сборка второй очереди УР. Достигнутые параметры УР и ЛСЭ 1-й очереди приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Параметры лазера на свободных электронах.

Энергия электронного пучка, МэВ	12
Частота ВЧ-системы, МГц	180,4
Частота следования сгустков f , МГц	11,75
Средний ток, мА	30
Максимальная средняя выводимая мощность лазерного излучения, Вт	400
Диапазон перестройки длин волн, мкм	120-240
Ширина спектра излучения $\Delta\lambda/\lambda$, (минимальная)	$3 \cdot 10^{-3}$
Эффективность рекуперации, %	>95



Рис. 31. Алюминиевые вакуумные камеры прямолинейных промежутков ускорителя-рекуператора 2^й очереди с блоками откачки и диагностики.



Рис. 32. Поворотные магниты и верхние половины квадрупольных линз перед установкой вакуумных камер.

Для повышения надежности и увеличения мощности высокочастотной системы УР запланирована замена тетродов генератора на лампы фирмы Thales. Разработан технический проект соответствующей модернизации генератора. Изготовление соответствующих узлов запланировано на следующий год. Полномасштабный УР (т. н. вторая очередь) использует ту же ускоряющую ВЧ-структуру, что и УР первой очереди, но расположен, в отличие от последнего, в горизонтальной плоскости. В 2007 году закончено изготовление элементов магнитовакуумной системы второй очереди УР. Проведены магнитные измерения всех поворотных магнитов и квадрупольных линз. Заканчивается монтаж магнитовакуумной системы второй очереди в зале УР (см. Рис. 31, 32). Схема второй очереди ЛСЭ приведена на рис. 33.

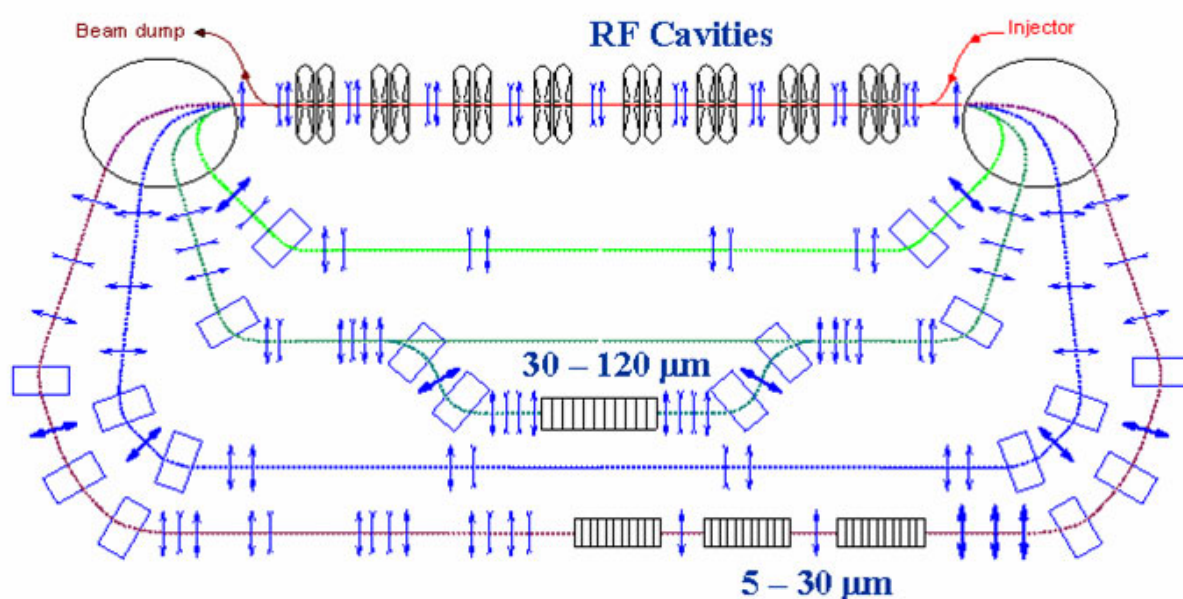


Рис. 33. Схема второй очереди Новосибирского лазера на свободных электронах.

Изготовлены все источники тока для питания магнитной системы двух первых дорожек. Ведутся электромонтажные работы. Подготовлены электроника и программное обеспечение для управления второй очередью УР.

3.5. Основные результаты работ в 2007 году и планы на 2008 год.

1. В 2007 году велась регулярная работа пользователей (биологов, химиков и физиков) на терагерцовом излучении. Для выполнения исследований на пучках терагерцового излучения из Новосибирского лазера на свободных электронах было выделено 780 часов рабочего времени.
2. Закончено проектирование каналов вывода излучения и 4 дорожки второй очереди ЛСЭ;
3. Изготовлена и находится в стадии монтажа магнитовакуумная система второй очереди (без 4-й дорожки);
4. Проведены расчет и оптимизация ЛСЭ четвертой дорожки.
5. Завершен монтаж станции для аэродинамических исследований.

Планы на 2008 год:

1. Закончить монтаж и запустить ускоритель-рекуператор с двумя дорожками.
2. Повысить мощность выведенного излучения действующего терагерцового ЛСЭ.