

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

**Р. Г. БАТУЛИН, Н. В. БОЛТАКОВА, Е. Н. ДУЛОВ,
Л. Д. ЗАРИПОВА, Д. Р. ИСЛАМОВ, А. Г. КИЯМОВ,
С. В. ПОКРОВСКИЙ, И. А. РУДНЕВ, К. С. УСАЧЕВ**

**ПРОВЕДЕНИЕ СИНХРОТРОННЫХ
И НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Учебное пособие

Казань – 2021

УДК 621.384

ББК 22.3

*Печатается по решению
Учебно-методической комиссии Института физики
Протокол № 3 от 11 ноября 2021 г.*

Рецензент:

доктор физико-математических наук,
начальник отделения НИРОКС ЛНФ ОИЯИ,

А. В. Белушкин

БАТУЛИН Р. Г., БОЛТАКОВА Н. В., ДУЛОВ Е. Н. и др.

Проведение синхротронных и нейтронных исследований:
Учебное пособие / Р. Г. Батулин, Н. В. Болтакова, Е. Н. Дулов,
Л. Д. Зарипова, Д. Р. Исламов, А. Г. Киямов, С. В. Покровский,
И. А. Руднев, К. С. Усачев. – Казань: Казан. ун-т, 2021. – 176 с.

Учебное пособие представляет собой краткий конспект лекций к дополнительной профессиональной программе повышения квалификации «Проведение синхротронных и нейтронных исследований» для специалистов археологического, биомедицинского и естественнонаучного профилей.

Материал пособия может быть также использован в рамках дисциплин, касающихся ядерно-физических методов исследования вещества.

Пособие подготовлено в рамках реализации проекта «Разработка и создание современных экспериментальных станций источников импульсного или постоянного тока» по договору № 400/2008.

© Казанский университет, 2021

© Батулин Р. Г., 2021

© Болтакова Н. В., 2021

© Дулов Е. Н., 2021

© Зарипова Л. Д., 2021

© Исламов Д. Р., 2021

© Киямов А. Г., 2021

© Покровский С. В., 2021

© Руднев И. А., 2021

© Усачев К. С., 2021

С момента открытия радиоактивности, пройдя стадию исследований и усвоив горький опыт проб и ошибок, совершенных на этом пути, человечество открыло широкие возможности для применения уникальных свойств ионизирующих излучений. Современная наука и промышленные технологии получили инструмент, позволяющий решать круг задач, недоступный другим методам.

Знакомство с основами знаний о синхротронном и нейтронном излучениях, технике получения и сферами их применения является целью настоящего курса. Рассматриваются процессы образования изучаемых типов излучений, способы их регистрации, возможности применения для исследования различных видов объектов.

ВВЕДЕНИЕ

Само слово радиация означает излучение. Поэтому этот термин может быть применим к различным видам излучений – световых, тепловых, радио- и других электромагнитных диапазонов. Изначально так и было. Но с открытием явления радиоактивности это понятие прочно закрепилось за ионизирующим излучением (ИИ) и в настоящее время является его неточным синонимом.

Ионизирующим называют излучение, в результате воздействия которого образуются ионы. Состав такого излучения может представлять собой потоки высокоэнергетических фотонов (т. е. квантов энергии, электромагнитных волн) или частиц (элементарных или атомных ядер).

К первому типу относятся рентгеновское и гамма-излучение; ко второму – альфа-излучение (потоки альфа-частиц – ядер атомов гелия), бета-излучение (бета-потоки – электроны и позитроны), потоки нуклонов (протонов и нейтронов), потоки других элементарных частиц, осколков деления, легких ядер.

Источники ИИ могут быть естественными (природными) и искусственными (техногенными).

Естественные источники ИИ это: спонтанный (самопроизвольный) распад ядер (естественная радиоактивность); термоядерные реакции в космосе (в недрах звезд, при вспышках сверхновых, в космических лучах).

Искусственные источники ИИ: распад искусственных радионуклидов, вынужденные распады ядер (в результате бомбардировки потоками частиц); ядерные реакторы; ускорители элементарных частиц (генерируют потоки заряженных частиц, тормозное и синхротронное фотонное излучения); рентгеновские установки.

1. СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Что такое синхротронное излучение

Если заряженная частица движется с ускорением, то такое движение сопровождается испусканием электромагнитного излучения. Обычный видимый нами свет, радиоволны и рентгеновское излучение – это разновидности электромагнитного излучения.

Такое явление предсказал в начале 20 века немецкий физик А. Шотт. В 1944 году советские физики Иваненко и Померанчук создали теорию излучения электрона в магнитном поле. Впервые наблюдать свет от электронов удалось на американском синхротроне «Дженерал Электрик» в 1947 году. Отсюда появилось и название этого магнито-тормозного излучения частицы, движущейся с ускорением – синхротронное излучение (СИ). Поначалу этот эффект считался неприятным побочным продуктом в ускорительном процессе, поскольку это излучение уносит немалую часть энергии, которую необходимо компенсировать. Однако впоследствии, после серьезных исследований характеристик СИ, были обнаружены его уникальные свойства как инструмента для научных исследований.

В конце 60-х годов в Новосибирском академгородке в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера были проведены первые исследования с использованием СИ.

Особенности синхротронного излучения

Синхротронное излучение в рентгеновском диапазоне наиболее востребовано для исследования различных объектов. Излучение в рентгеновской области – это электромагнитное излучение с длиной волны от доли до десятков ангстрем ($1 \text{ ангстрем} = 10^{-10} \text{ м}$). Источниками генерации СИ являются крупные ускорители электронов или позитронов (позитрон – это античастица электрона), которые задают его уникальные характеристики. Прежде всего – это интенсивность.

Интенсивность характеризуется несколькими величинами: количеством фотонов, потоком – числом фотонов в единицу времени, плотностью потока – числом фотонов, пролетающих за единицу времени через единицу площади.

По сравнению с обычными лабораторными источниками рентгеновского излучения интенсивность СИ выше на порядки – в 10^5 – 10^6 раз. Для сравнения: самые первые рентгеновские трубки, которые использовал в своих экспериментах в конце 19-го века немецкий физик Вильгельм Ко-

нрад Рентген, отличаются от современных обычных трубок по интенсивности максимум в 10 раз.

Что дает высокая интенсивность синхротронного излучения? Во-первых, эксперименты можно проводить во много раз быстрее. Это позволяет проводить на станциях синхротрона намного больше экспериментов, чем в лаборатории.

Следующее преимущество – можно исследовать маленькие образцы и обнаруживать более тонкие эффекты. Возьмем стандартную флюорографию, которую рекомендуется проходить каждые полгода-год – это просвечивание тканей рентгеновским пучком. Здесь контраст изображения возникает из-за разной плотности тканей – например, кости плотнее, чем мягкие ткани, поэтому они сильнее поглощают излучение, получаются более темными.

В случае синхротронного излучения возникают новые механизмы формирования контрастов – за счет того, что пучок параллельный, происходит не поглощение, а преломление. Благодаря такому контрасту, который называют фазовым, изображение будет намного более детализированным: будут видны границы не только тканей, а клеток и их составляющих, органелл.

Рентгеновское излучение, вырабатываемое синхротронами, распределяется по частотам непрерывно. У лабораторных трубок – специфический линейчатый спектр. Непрерывный спектр означает, что для каждого эксперимента можно выбирать длину волны, оптимальную для его условий. Это еще одна составляющая универсальности синхротрона.

Следует отметить и временные характеристики СИ. Все мы знаем об обычной телевизионной частоте 24 кадра в секунду (24 Гц), нам также известно, что человеческий глаз может заметить «мерцания» на частоте не выше 48 кадров в секунду (48 Гц). Эффект *slow motion* (замедленная съемка) достигается путем увеличения числа кадров в секунду в несколько раз. Некоторые современные смартфоны могут снимать видео с частотой порядка 1000 кадров в секунду (1 кГц), а профессиональные камеры 200 000 кадров в секунду (200 кГц). На современных источниках СИ возможно наблюдать за процессами на частоте в 1000 раз больше, чем на лучшей профессиональной видеокамере. (360 млн кадров в секунду, или 360 МГц). При таких условиях уже доступны исследования сверхбыстрых процессов, например, взрывной процесс.

Области использования синхротронного излучения

Уникальные свойства СИ – высокая яркость и интенсивность, непрерывный спектр, узко-направленность излучения определили привлекательность источников СИ для различных областей современной науки: химия, биология, генетика, физика твердого тела, кристаллография, геология и экология, материаловедение, нанотехнологии, медицина, технические науки и пр. Центры синхротронного излучения, обеспечивающие проведение различных фундаментальных и прикладных исследований, являются также базой для разработки новых уникальных технологий.

Еще одним показателем востребованности СИ является тот факт, что за последние 20 лет 6 нобелевских премий было вручено работам, результаты которых были получены с использованием синхротронного излучения. Из 50 специализированных источников СИ в мире львиная доля приходится на Европу (16), Японию (15) и США (11). Можно утверждать, что наличие центров синхротронного излучения, наравне с ядерными исследованиями и космосом, является признаком научно-технической развитости.

В нашей стране есть 2 действующих центра СИ, на вооружении которых имеются 4 источника 1-го (ВЭПП-3, ВЭПП-4) и 2-го (Сибирь-2) поколения. Чем выше поколение источника (на данный момент всего 4 поколения), тем выше яркость пучка СИ, меньше сечение пучка, больше мощность излучения. В данном случае может быть уместно сравнение с поколениями реактивных истребителей. На тех и других самолетах можно долететь до требуемого места, выполнить поставленные задачи, но на истребителях ранних поколений невозможно достичь скорости звука и добраться до тех высот, которые стали доступны современным машинам.

Весной 2018 года было принято решение о создании в России сети источников синхротронного излучения 4 поколения. В Новосибирске планируется построить источник СИ в ЦКП «СКИФ» с параметрами на уровне лучших мировых источников СИ.

Благодаря своим свойствам СИ позволяет получить доступ к многочисленным экспериментам, проводимым на «станциях», работающих параллельно с одного накопителя. Перечислим примеры использования синхротронного излучения различных областей спектра.

Методы, использующие рентгеновское излучение:

- флуоресценция (для определения элементного состава);
- абсорбция (например, для изучения химической кинетики);
- дифракция (например, для кристаллографии белков);

- микротомография;
- фотоэмиссионная спектроскопия.

Методы, использующие ультрафиолетовое излучение:

- спектроскопия;
- круговой дихроизм.

Примером метода, использующего излучение инфракрасного диапазона, является микроспектроскопия с Фурье преобразованием.

Эти эксперименты касаются самых разных областей, от фундаментальной химии и физики до анализа археологических материалов или микроскопических организмов. Также, синхротронное излучение находит своё применение и в промышленных целях.

Устройство синхротрона

Основные элементы устройства синхротрона (рис. 1.1):

- линейный ускоритель, инжектор, который разгоняет частицы до околосветовых скоростей, но частицы ещё имеют низкую энергию;
- отклоняющие магниты (диполи), удерживающие частицы на примерно круговой траектории (она может прерываться прямыми участками);
- вакуумная тороидальная камера, представляет из себя трубу с высоким вакуумом, по которой движутся частицы по орбите;
- фокусирующие / дефокусирующие магниты (квадруполь, секступоль, октуполь и т. д.), которые используются для поддержания формы луча. Они играют ту же роль, что и собирающие и рассеивающие линзы.
- полный набор вспомогательного оборудования: источники питания для отклоняющих магнитов, сверхвакуумные системы, датчики орбиты и формы пучка, системы впрыска, системы охлаждения и т. д.

Частицы удерживаются в чрезвычайно высоком вакууме по всему кольцу внутри трубки торической формы.

Особенностью синхротрона является то, что напряженность магнитного поля в кольце поддерживается синхронно адаптированной к энергии пучка частиц, чтобы удерживать их на фиксированной траектории. Также в конструкции может иметь место второе кольцо с частицами, вращающимися в противоположном направлении, для того чтобы добиться столкновения частиц с очень высокой полезной энергией, т. е. коллайдеры.

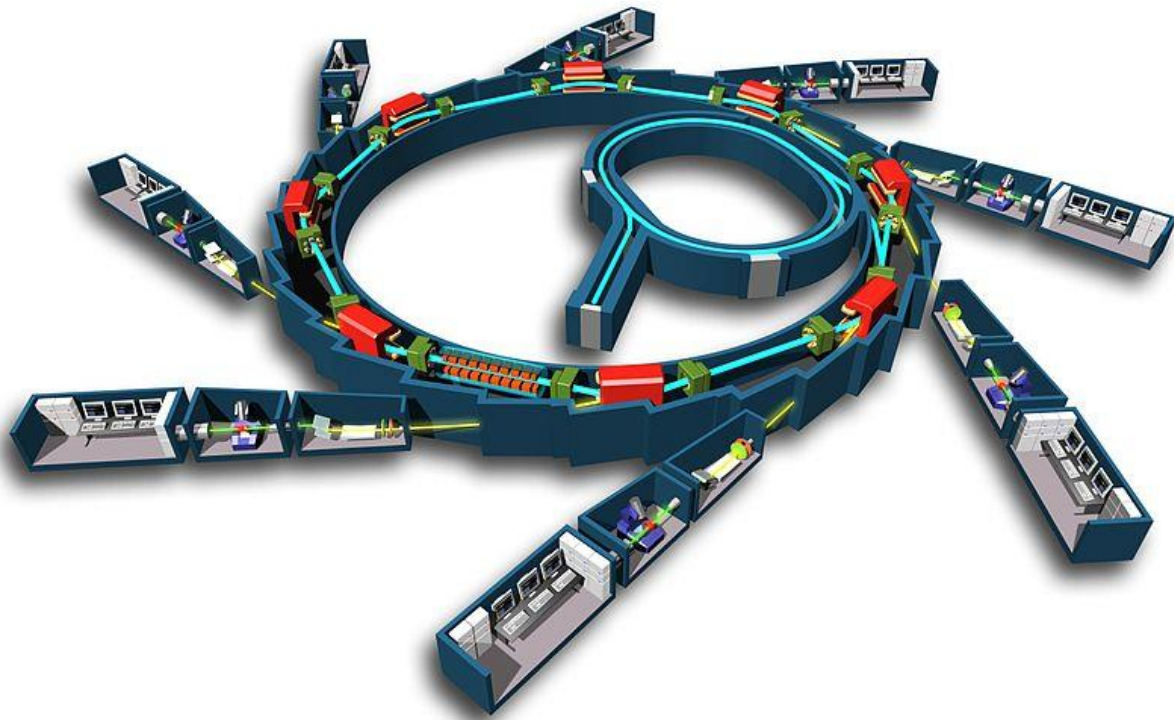


Рис. 1.1. Принципиальная схема синхротрона [1.1]

В физике элементарных частиц используют два типа синхротронов или коллайдеров, которые в основном различаются конструктивными ограничениями:

- протонные (или антипротонные) синхротроны, предназначенные для изучения сильного взаимодействия;
- электронные (или позитронные) синхротроны, используемые для изучения электрослабого взаимодействия.

Благодаря малой массе электронов ускорение, вызванное кривизной их траектории, порождает электромагнитную волну – синхротронное излучение. Это излучение может иметь выход в нескольких местах – там, где установлен либо отклоняющий магнит, либо вигглер или ондулятор. После выхода из тороидальной камеры каждый луч подготавливают с помощью линз, зеркал и/или монохроматоров, служащих для выбора диапазона длин волн и изменения характеристик луча (размер, расходимость), которые необходимы для запланированного эксперимента. «В конце» каждого пучка установлен образец материала, служащий мишенью. Фотоны (или электроны), испускаемые при взаимодействии падающего луча с мишенью, регистрируются точечными, линейными или двумерными детекторами (камера CCD, плоское изображение). В зависимости от размера кольца можно проводить до десятков различных экспериментов одновременно на одном синхротроне.

Орбита, по которой движутся электроны, состоит из трубки сечением в несколько мм², в которой необходим высокий вакуум (10^{-10} торр или 10^{-13} атм). Этот вакуум необходим для предотвращения попадания электронов в молекулы воздуха и соответственно, их выброса из пучка.

Электроны, образующий тонкий пучок, толщиной меньше волоса, сначала ускоряют в линейном ускорителе (Linac) до скорости, очень близкой к скорости света. Затем электронный пучок разгоняют в малом кольце, называемым бустерном синхротроном: цель этого кольца – увеличить энергию электронов, пока она не достигнет примерно 2 ГэВ (на скоростях, близких к скорости света, ускорение очень слабо меняет скорость, но влияет на энергию частицы). Это значение рабочей энергии является приблизительным и зависит от синхротрона. Как только электроны достигают желаемой энергии, они вводятся в накопительное кольцо, которое намного больше, чем бустерный синхротрон, оно может достигать нескольких сотен метров в окружности. В накопительном кольце электроны будут совершать сотни тысяч оборотов каждую секунду.

За один день электроны проходят миллиарды оборотов в накопительном кольце. На каждом обороте электроны немного теряют свою энергию (порядка нескольких МэВ за оборот в зависимости от ускорителей) из-за испускаемого ими синхротронного излучения. Чтобы компенсировать эту потерю, вокруг кольца размещены ускоряющие резонаторы, которые компенсируют потерянную энергию. Кроме того, несмотря на очень высокий вакуум в тороидальной камере, происходят столкновения между электронами и остаточными молекулами воздуха, что играет роль в уменьшении тока пучка.

Кольцо накопителя не идеально круглое. Оно состоит примерно из тридцати прямолинейных отрезков. На стыке двух сегментов находится отклоняющий магнит. Это большой электромагнит, создающий магнитное поле от 1 до 2 тесла, ориентированное перпендикулярно траектории электронов. Это поле отклоняет электроны и выравнивает их по оси следующего сегмента. Таким образом, траектория электронов представляет собой многоугольник.

Электроны испытывают центростремительное ускорение, когда проходят через отклоняющие магниты. Согласно электромагнитной теории, это приводит к излучению. Синхротронное излучение является полихроматическим излучением фотонов (спектр которого относительно широк и может простираться от дальнего инфракрасного до жесткого рентгеновского излучения) и излучается по касательной к траектории электронов.

Луч фотонов, который отделяется от электронного луча, направляется по линии света. Поскольку электроны сгруппированы в накопительном кольце, синхротронное излучение испускается в виде импульсов очень короткой длительности.

Вигглеры и ондуляторы

Для увеличения яркости синхротронного излучения синхротроны третьего поколения содержат так называемые «вставные элементы». Это магниты, расположенные в середине каждого сегмента, в дополнение к обычным поворотным магнитам. «Вставные элементы» бывают двух типов: вигглеры и ондуляторы. Оба состоят из магнитов, создающих переменное магнитное поле. Электроны в переменном магнитном поле претерпевают множество последовательных ускорений в противоположные стороны, что создает синхротронное излучение намного более интенсивное, чем то, которое создается простым отклоняющим магнитом. Очевидно, что на уровне каждого вигглера или ондулятора размещается экспериментальная станция.

Разница между вигглером и ондулятором заключается просто в периоде колебаний переменного поля (этот период нетривиален и связан с интерференцией и шириной спектра излучаемого синхротронного луча).

Синхротронное излучение имеет исключительные характеристики по сравнению с обычными источниками света, доступными в лаборатории: его спектр излучения простирается от инфракрасного до рентгеновского с колоссальной яркостью (малый размер, интенсивность), излучение стабильное, импульсное и с сильной пространственной и временной когерентностью. Таким образом, его можно сравнить с лазером, перестраиваемым в широком диапазоне спектральных частот, от инфракрасного до рентгеновского излучения.

Монохроматизация синхротронного излучения

Испускаемое синхротронное излучение является полихроматическим. Тем не менее, в основном оно используется в качестве монохроматического источника путем размещения между экспериментальным устройством и источником синхротронного излучения монохроматора (к примеру, дифракционный кристалл, решетка + селективная щель). Условия дифракции, задаваемые законом Брэгга, фактически говорят нам, что в зависимости от угла падения полихроматического луча на кристалл мы получаем несколько сдвинутых по фазе монохроматических лучей. Полученную длину волны можно изменять с колоссальной точностью.

Полихроматичный луч также используется непосредственно для экспериментов с дифракцией Лауэ на белом луче, быстрым поглощением рентгеновских лучей с использованием изогнутого кристалла, инфракрасной спектроскопией с Фурье преобразованием с использованием интерферометра Майкельсона.

Рекомендуемые источники информации

1.1. Википедия. Свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org>. – свободный.

1.2. Фетисов, Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ: учебное пособие / Г. В. Фетисов. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с. – ISBN 978-5-9221-0805-8. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/2152> (дата обращения: 09.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

2. ВАКУУМНАЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНИКА В СИНХРОТРОННЫХ И НЕЙТРОННЫХ УСТАНОВКАХ

С появлением потребности в больших количествах жидкого гелия создаются промышленные установки. Впервые ожижитель гелия, который можно считать прототипом современных промышленных образцов, был создан в 1934 г. академиком Петром Леонидовичем Капицей. Схема и конструкция низкотемпературного блока принципиально остаются неизменными с тех пор и до наших дней. Конечно, с дальнейшим ростом производительности ожижителей приходится переходить от поршневых машин к турбомашинам, изменять конструкцию криоблока, но это не изменяет существа дела.

Аналогичная ситуация произошла и с воздуходелительными установками. Длительное время считалось, что установки для получения азота и кислорода из воздуха наиболее выгодно строить на основе процессов высокого давления.

Капица П. Л. убедительно показал технические преимущества процессов низкого давления, и по разработанной им схеме с турбодетандерами была построена первая в мире воздуходелительная установка низкого давления. С тех пор как в России, так и за рубежом крупные воздуходелительные установки строят только по схемам низкого давления с использованием турбодетандеров, принципиально мало отличающихся от машин Петра Леонидовича.

С развитием ракетной техники и прикладного использования явления сверхпроводимости (создание сверхпроводящих магнитов) появилась потребность в создании крупных водородных и гелиевых ожижителей. В их основе лежат процессы низкого и среднего давления с использованием турбодетандеров.

Теплофизические свойства некоторых криоагентов или хладагентов

Причина, по которой так называемые «постоянные газы» (O_2 , NO , N_2 , H_2 , CH_4 , CO), а вместе с ними и воздух довольно продолжительное время не удавалось получить в жидкой фазе, заключалась в необычайно низких значениях их критических температур. Так, для конденсации кислорода его температуру необходимо понизить до температуры ниже, чем 154,58 К. Критические температуры азота, водорода, неона и гелия (приведены в табл. 2.1) еще ниже, чем у кислорода, и, следовательно, для их ожижения требуется еще более глубокое охлаждение.

Таблица 2.1

Теплофизические свойства некоторых криоагентов

Вещество	Атомная или молекулярная масса	Температура кипения жидкости в зависимости от давления насыщенного пара, К	
		При атмосферном давлении ¹	При давлении тройной точки ²
Азот N ₂	28,013	77,36	63,15 (0,01253)
Аргон Ar	39,948	87,29	83,81 (0,06906)
Водород Н ₂ (равновесная смесь при $T_{\text{комн}}$: 75 % ортоводород о-Н ₂ и 25 % параводород р-Н ₂)	2,0159	20,38	13,95 (0,0072)
Воздух	28,96	78,8	-
Гелий-4 ${}^4_2\text{He}$	4,0026	4,215	-
Гелий-3 ${}^3_2\text{He}$	3,0160	3,191	-
Кислород O ₂	31,998	90,188	54,352 (0,00015)
Метан CH ₄	16,04	111,67	90,66 (0,0117)
Неон Ne	20,183	27,102	24,54 (0,0433)
Фтор F ₂	37,997	84,95	53,48 (0,00025)

¹ 1 атм = 0,101325 МПа

² В скобках указано равновесное давление, МПа

Невозможно перевести газ из газообразного состояния в жидкое при сколь угодно высоком давлении, если температура газа выше критической. Вот почему исторически долгое время не могли ожижать постоянные газы даже при высоких по тем временам давлениях, превышающих атмосферное в 2–3 тысячи раз, поскольку сжатие проводилось при температурах выше критических.

Рассмотрим способы получения низких температур, или криотемператур (ниже 120 К). Наибольшее распространение в криогенной технике получили азот, кислород, водород и гелий. Криоагенты применяются в газообразном, жидком и твердом состояниях. Температурные области применения тех или иных веществ определяются в основном их теплофизическими свойствами. Разумеется, в установках для получения криотемператур криоагенты находятся, как правило, одновременно в различных фазовых состояниях. В таблице 2.1 приведены теплофизические свойства некоторых криоагентов.

Для отвода теплоты от охлаждаемого или криостатируемого объекта, т. е. объекта, температура которого поддерживается постоянной, чаще всего предпочитают использовать сжиженные газы, так как в этом случае имеет место наибольшая интенсификация теплообмена. С помощью жидкости легко поддерживать и регулировать температуру термостатирования. С изменением давления насыщенного пара (табл. 2.1) меняется и температура кипения жидкости. Таким образом, достаточно сконденсировать газ, а затем поддерживать неизменным давление насыщенного пара, чтобы получить соответствующую постоянную температуру. Регулировать температуру жидкости таким способом можно в диапазоне от критической до температуры тройной точки. Допустимый интервал изменения температуры жидкости зависит от свойства вещества. Общая закономерность для сжиженных газов такова, что с понижением критической температуры вещества уменьшается и область существования жидкости. Однако кислород и инертные газы выпадают из этой закономерности. Температуру жидкого кислорода можно изменять почти на 36 К. Для инертных (Ar, Ne) газов характерна узкая температурная область существования жидкости – всего около 3,5 К. Понижение температуры жидкости уменьшением давления равновесного пара нашло широкое практическое применение.

При давлении в тройной точке и ниже получают криоагент в твердом состоянии.

Криоагенты удобно хранить и транспортировать в конденсированном или жидком состоянии. Обычно плотность жидкости в 600–1000 раз выше плотности газа при одном и том же давлении. Поэтому системы для хранения и перевозки жидкостей получаются более компактными и легкими, чем для газообразных веществ.

Для отвода большого количества теплоты и особенно в условиях непрерывной работы, установки для получения и использования криотемператур объединяют в общие системы.

Способы охлаждения газов и жидкостей

Охлаждение жидкости за счет испарения. Одним из простых и надежных способов охлаждения жидкости является метод откачки паров (уменьшение давления равновесного пара или вакуумирование парового пространства). Этот метод широко используется и в настоящее время. Вакуумированием или откачкой паров понижают температуру жидкого азота, служащего для предварительного охлаждения потока газа в водородных или гелиевых ожижителях и рефрижераторах; его применяют также для получения твердых криоагентов: азота, водорода и других криоагентов.

Охлаждение газов и жидкостей при дросселировании. Если на пути газа или жидкости, протекающих по трубопроводу, встречается какое-нибудь местное сопротивление, суживающее сечение потока, то давление среды этого устройства всегда оказывается меньшим, чем до него. Такое явление называется *дросселированием*. Оно происходит, например, при прохождении потока через полуоткрытые вентили, задвижки, различные диафрагмы или другие устройства, установленные в трубопроводе, и сопровождается не только понижением давления, но и, как правило, изменением температуры дросселируемой среды, что и позволяет в ряде случаев использовать дросселирование для получения низких температур.

Этот эффект был открыт в 1852 г. Джеймсом Джоулем и Уильямом Томсоном (лордом Кельвином) при изучении свойств реальных газов.

Расширение газов с совершением внешней работы. Направив сжатый газ подобно водяному пару высокого давления в турбину или цилиндр поршневой машины, получим в процессе расширения этого газа работу. При этом газ сильно охлаждается. Изменение температуры в таком процессе существенно больше, чем в случае дросселирования при одинаковом перепаде давления.

Машины, предназначенные для расширения газа с отдачей работы (т. е. совершающие при этом полезную работу), называются *детандерами*. Слово «детандер» происходит от французского *detente* – расширение.

Использование каскадного охлаждения и регенеративного теплообмена в процессах получения низких температур. В данном курсе мы не будем рассматривать другие методы охлаждения, такие как охлаждение газов при истечении из постоянного объема, который нашел широкое применение в криогенных установках, называемых машинами Гиффорда-Мак-Магона, и другие способы получения низких температур

(эффекты Пельте, Померанчука, растворение He^3 в He^4 , адиабатическое размагничивание), а рассмотрим так называемое каскадное охлаждение и регенеративный теплообмен.

Достигнуть желаемой низкой температуры, особенно криогенной, обычно непосредственно не удастся ни одним из рассмотренных выше способов, если ее исходное значение находилось на уровне температуры окружающей среды $T_{\text{о.с.}}$. При такой высокой стартовой температуре охлаждение или в принципе невозможно (например, адиабатическое размагничивание, дросселирование газов, обладающих при $T_{\text{о.с.}}$ отрицательным дроссель эффектом или температурой инверсии выше температуры окружающей среды), или крайне неэффективно по технико-экономическим соображениям. Так, если бы мы захотели использовать дросселирование для охлаждения водорода или гелия при начальной температуре $T_{\text{о.с.}}$, то получили бы обратный эффект, т. е. нагревание этих газов.

Криокулеры на замкнутом цикле

Низкие температуры могут быть достигнуты в современных приложениях с использованием систем с замкнутым циклом без сжижения гелия. Такие системы особенно привлекательны для промышленного применения, поскольку не требуется работа с криогенными жидкостями. Новые криогенные разработки также показали, что системы с замкнутым циклом могут использоваться в качестве ступеней предварительного охлаждения для холодильников разбавления и криостатов размагничивания. Для замкнутого цикла охлаждения используются различные базовые концепции: циклы Стирлинга, расширение Джоуля–Томсона, циклы Гиффорда–Мак-Магона и охладители с пульсирующими трубками. Многоступенчатые холодильники часто основаны на сочетании различных методов. Общим для всех этих методов является то, что тепло отводится от рабочего тела (газа) при совершении газом работы против внешних сил, например при выталкивании поршня. Поскольку мы обсудили принципы цикла Стирлинга и разложения Джоуля–Томсона в предыдущем разделе в связи со сжижением газов, мы ограничим наше обсуждение здесь охладителями Гиффорда–Мак-Магона и охладителями с импульсной трубкой. В настоящее время эти два типа часто используются для замкнутого цикла охлаждения.

Криокулер Гиффорд-Мак-Магона. Холодильный цикл Гиффорда–Мак-Магона был введен впервые в 1960 г. С тех пор было разработано множество различных форм этого цикла, и криокулеры на цикле Гиффорда–Мак-Магона стали очень популярными благодаря своей простоте и до-

вольно высокой надежности. Идеализированный цикл основан на двух изотермических и двух изобарных процессах и может рассматриваться как своего рода тепловой насос, в котором количество передаваемого тепла просто определяется выражением:

$$Q = (V_{\max} - V_{\min})(p_{\text{high}} - p_{\text{low}}).$$

Здесь V_{\max} и V_{\min} обозначают соответственно максимальный и минимальный объем. Величины p_{high} и p_{low} представляют разные давления ($p_{\text{high}} > p_{\text{low}}$). Большим преимуществом криокулера на цикле Мак-Магона является то, что компрессорный агрегат и холодильная головка – или расширительный агрегат – разделены. Принципиальная схема одноступенчатого холодильника на цикле Гиффорда–Мак-Магона представлена на рисунке 2.1. Он состоит из компрессора со степенью предварительного охлаждения на выходе, поворотного клапана, регенератора и расширительного блока со свободно перемещающимся вытеснителем. Замкнутый объем, создаваемый двумя коаксиальными цилиндрами разного размера, разделен на три камеры переменного размера с помощью вытеснителя. Следует отметить, что такая реализация является лишь одной из многих возможностей.

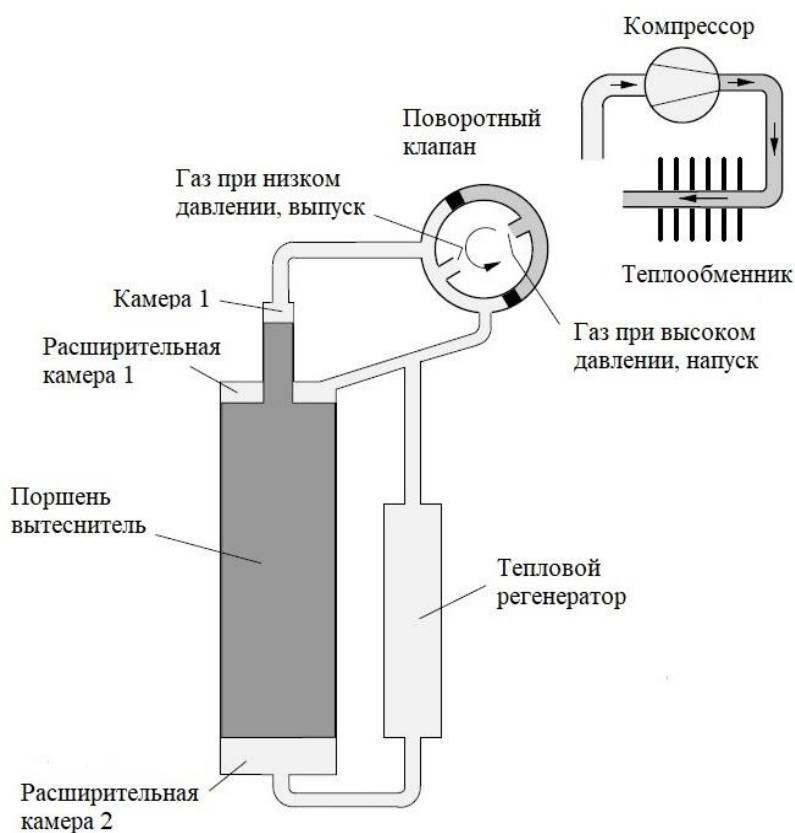


Рис. 2.1. Принципиальная схема одноступенчатого криокулера на цикле Гиффорда–Мак-Магона

Криокулер на основе пульсационной трубы. Основная концепция холодильника на основе пульсационной трубы была впервые описана Гиффордом и Лонгсвортом в 1963 г. Основное отличие этого холодильника от всех других холодильников замкнутого цикла заключается в том, что в низкотемпературной области холодильника не используются движущиеся части. Это снижает влияние вибрации на низкотемпературные эксперименты и увеличивает срок службы охладителя.

Первоначальная версия криокулера с пульсационной трубой, далее именуемая базовой пульсационной трубой, состояла из компрессора с поворотным клапаном (рис. 2.2), который используется для создания колебаний (осцилляций) давления, регенератора и тонкостенной трубки с теплообменниками на обоих концах. Последний блок представляет собой собственно пульсационную трубку, в честь которой назван этот тип криокулера. Поскольку характеристики базовой пульсационной трубы были ограничены как по охлаждающей мощности, так и по температурному диапазону, этой концепции уделялось не так много внимания, пока Микулин, Тарасов и Шкробенюк не представили в 1984 году охладитель на основе пульсационной трубы с отверстием. Это был решающий прорыв в этой технике.

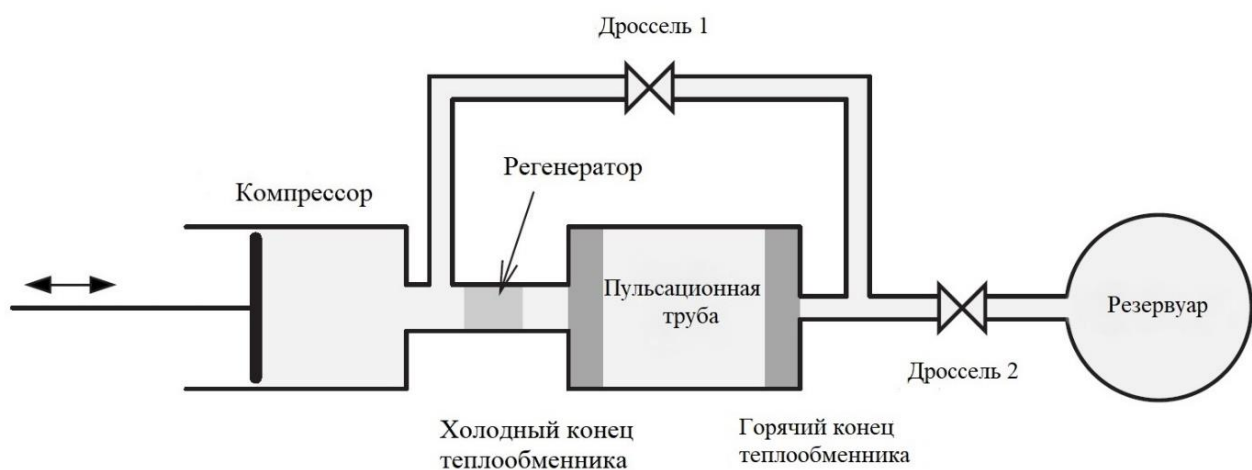


Рис. 2.2. Схематический рисунок криокулера на основе пульсационной трубы с двумя входными дросселями

Определение вакуума и его основные свойства

В технической физике и вакуумной технике принято следующее определение технического вакуума: вакуум – это состояние газа, плотность которого меньше плотности воздуха в стандартных условиях. За-

мкнутый объем, в котором создан вакуум, обладает рядом уникальных свойств, широко используемых в науке и технике.

1. Разница давлений приводит к силовому воздействию на границы этого объема и позволяет создавать насосы и подъемные машины различного типа, проводить вакуумную формовку и другие подобные технологические операции.

2. Теплоизолирующие свойства вакуума основаны на том, что при пониженных концентрациях теплопроводность газа и конвекция становятся пренебрежимо малыми, и теплоотвод осуществляется только за счет излучения. Поскольку мощность теплового излучения по закону Стефана–Больцмана пропорциональна T^4 , вакуум как теплоизолятор особенно хорош при низких температурах. На основании этого свойства, например, еще в 1898 году Дж. Дьюар изобрел специальный сосуд, который до сих пор применяется для хранения сжиженных газов и в бытовых термосах.

3. Еще одно свойство вакуума заключается в том, что попавшие в него частицы, движущиеся с ускорением, могут проходить значительный путь, не испытывая столкновений с молекулами остаточного газа и, следовательно, не теряя свою энергию и не изменяя направление движения. Это очень важно для нормальной работы всех электронно- и ионно-лучевых приборов и устройств, электронных микроскопов, ускорителей заряженных частиц и т. п.

4. Особые электрические свойства разреженных газов связаны с возможностью ионизации атомов и молекул при столкновениях, если за время между столкновениями частицы набирают достаточную энергию. Если к тому же такие столкновения происходят достаточно часто, то возникает газовый разряд, различные типы которого нашли применение в разнообразных газоразрядных приборах и газовых лазерах. С другой стороны, при очень низкой концентрации газа вакуум является хорошим электрическим изолятором, что также используется на практике – прежде всего, в высоковольтной технике.

5. Наконец, одно из наиболее важных свойств с точки зрения современной технологии и физики поверхности заключается в том, что с уменьшением концентрации газа снижается и поток инородных частиц, приходящихся на единицу поверхности помещенного в вакуум объекта. Это обеспечивает длительную работу катодов накала в различных электровакуумных приборах, уменьшает вредные последствия ионной бомбардировки стенок и электродов в вакуумных установках, сводит к минимуму источники загрязнений при проведении самых различных технологических операций, позволяет получать и исследовать атомно чистые поверхности различных материалов.

Понятие о степенях вакуума. Для понимания степени вакуума мы воспользуемся определениями давления и длины свободного пробега, благодаря которым можно ввести количественные характеристики, описывающие вакуум. В физике и технике, как уже отмечалось, вакуумом называют состояние газа, когда его давление ниже атмосферного, и различают четыре основных степени вакуума: низкий, средний, высокий и сверхвысокий. Для количественной оценки вводится число Кнудсена (безразмерная величина)

$$Kn = \lambda/L$$

где L – характерный размер вакуумного объема; λ – средняя длина свободного пробега молекулы.

Область давлений, в которой средняя длина свободного пробега молекул много меньше характеристических размеров вакуумированного объема, например диаметра трубопровода, отвечает низкому вакууму. Низкий вакуум соответствует $Kn \gg 1$. Это отвечает условиям настолько разреженного газа, когда можно не рассматривать столкновения молекул между собой, а учитывать только столкновения с ограничивающими поверхностями. Практически такие методы применимы уже при $Kn \sim 1$. При этом обмен энергией происходит исключительно между ближайшими молекулами при их столкновениях. На макроскопическом уровне такое взаимодействие проявляется в виде вязкости газа, и соответствующие процессы называют вязкостными.

Методы получения вакуума. Вакуумный насос – элемент вакуумной системы, непосредственно осуществляющий удаление газа из откачиваемого объема. Основные характеристики насоса – скорость откачки и ряд характерных значений давлений, определения которых удобно иллюстрировать с использованием зависимости скорости откачки от давления на входе насоса (рис. 2.3).

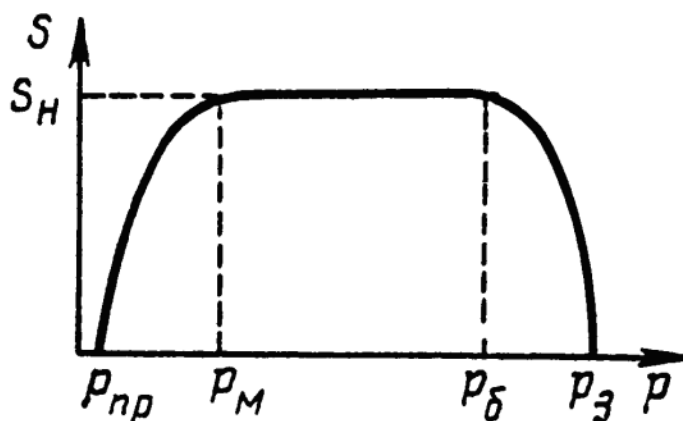


Рис. 2.3. Зависимость скорости откачки от давления на входе насоса

Предельное давление насоса $p_{пр}$ (пересечение с осью абсцисс – левый ноль графика) – минимальное давление, которое может обеспечить насос, работая без подключения к откачиваемому объему («на себя»); быстрота действия насоса при приближении к предельному давлению должна стремиться к нулю.

Наименьшее рабочее давление p_m (левая граница плато) – минимальное давление, при котором насос длительное время обеспечивает номинальное значение скорости откачки. Это давление, как правило, на порядок превышает $p_{пр}$.

Наибольшее рабочее давление p_b (правая граница плато) – максимальное давление, при котором насос длительное время обеспечивает номинальное значение скорости откачки. Рабочие диапазоны давлений вакуумных насосов (от наименьшего до наибольшего), в основном, определяются их принципом действия.

Давление запуска насоса p_z (пересечение с осью абсцисс – правый ноль) – максимальное давление во входном сечении насоса, при котором он может начать работу. Давление запуска может на 2–3 порядка превышать наибольшее рабочее давление.

Работа насоса вне плато зависимости $S(p)$ обычно возможна, но экономически неэффективна.

Если насос не связывает откачиваемый газ внутри себя, а выбрасывает его наружу, то помимо входного, у таких насосов есть и выходное сечение. В этом случае еще одним параметром является предельное выпускное давление (противодавление).

Классификация вакуумных насосов. Как правило, прежде всего классификация насосов исходит из того, на достижение какого вакуума эти насосы рассчитаны: низкого и среднего (насосы предварительного разрежения или форвакуумные насосы) или высокого и сверхвысокого вакуума (высоковакуумные насосы). Вместе с тем любая классификация насосов достаточно условна. Однако названия конкретных типов насосов, как правило, являются устоявшимися и являются общепринятыми.

В частности, по принципу действия вакуумные насосы можно разделить на три большие группы: механические, поверхностного действия и ионные, внутри каждой из которых насосы также могут разделяться на различные конкретные типы (рис. 2.4).

Мы рассмотрим только некоторые механические насосы, которые, в свою очередь, подразделяются на насосы объемные, где откачка происходит за счет изменения величины занимаемого газом объема, и молекуляр-

ные, основанные на передаче импульса молекулам газа движущимися частями насоса.

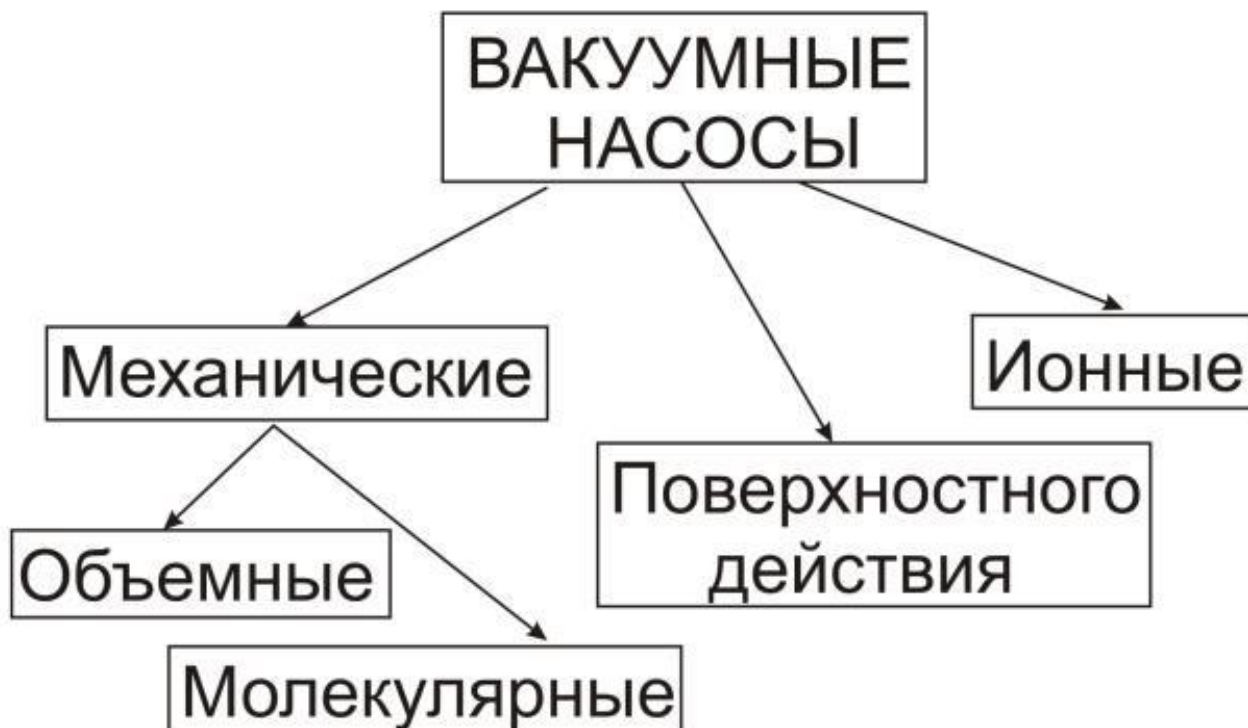


Рис. 2.4. Классификация вакуумных насосов

Объемные насосы действуют по принципу увеличения объема заданного количества газа, вследствие чего, согласно закону Бойля–Мариотта, давление этого газа понижается:

$$p \downarrow = Q/V \uparrow.$$

В случае объемной откачки над газом последовательно выполняются следующие операции:

- 1) впуск газа при расширении рабочей камеры;
- 2) уменьшение объема камеры и сжатие находящегося в ней газа;
- 3) удаление газа из камеры в атмосферу или на вход насоса следующей ступени.

Спиральные насосы. В основу механизма спирального насоса положены две одинаковые металлические спирали, вложенные одна в другую. Одна спираль зафиксирована и остается неподвижной в процессе работы насоса. Другая спираль совершает орбитальное движение – описывает небольшой круг относительно центральной точки, при этом сама спираль не вращается (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Внешний (а) и внутренний (б) вид спирального насоса фирмы VarianSH-110 (скорость откачки $5,4 \text{ м}^3/\text{час}$, предельное давление $5,0 \times 10^{-2} \text{ Торр}$): 1 – неподвижная спираль, 2 – подвижная спираль

Рабочая камера насоса, образованная соприкасающимися спиральями, имеет серповидную форму. В начальной точке орбитального движения подвижной спирали рабочий объем связан с входным потоком газа (рис. 2.6).

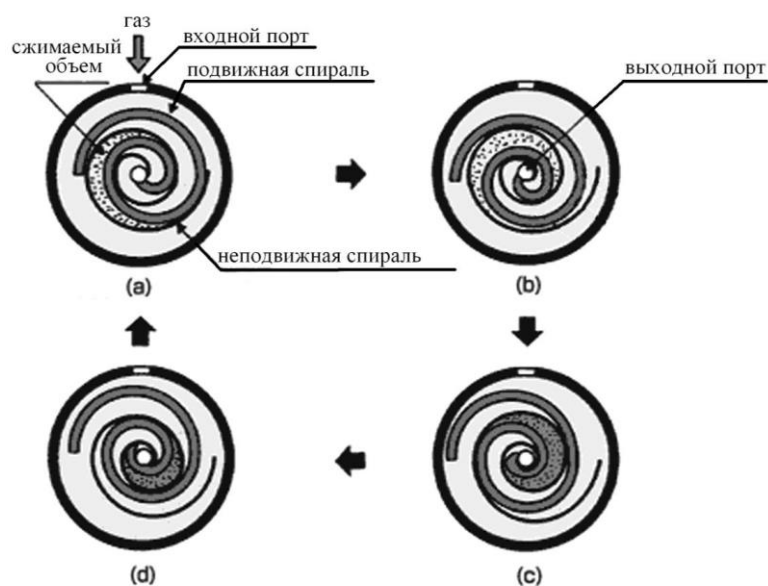


Рис. 2.6. Принцип работы спирального вакуумного насоса (показаны четыре последовательные фазы работы)

По мере орбитального движения подвижной спирали происходит изоляция объема газа от входа насоса и его сжатие в уменьшающемся объеме рабочей камеры. Сжимаемый объем газа перемещается к оси прибора, где он приобретает максимальное давление и выбрасывается из насоса через выходной клапан. В этой орбитальной позиции входной поток газа снова подключен к рабочей камере, имеющей в этот момент максимальный объем.

Такие насосы имеют высокую скорость откачки, до 30–40 м³/час, и низкое остаточное давление 10⁻²–10⁻³ Торр.

Спиральные насосы используются для чистых сухих процессов, а также как насосы предварительного разрежения в системах с турбомолекулярными насосами. Использование таких насосов, как правило, не рекомендуется для откачки агрессивных газов, газов с большим содержанием пыли и паров. Они не должны использоваться за пределами диапазона температур окружающей среды от 5–40 °С.

Молекулярные насосы. Принцип действия молекулярных насосов, как уже отмечалось выше, основан на передаче импульса молекулам газа в направлении откачки либо движущимися частями механического насоса (турбомолекулярные насосы), либо струей пара рабочей жидкости (пароструйные насосы). В данном курсе мы рассмотрим только принципиальное устройство турбомолекулярных насосов и их основные характеристики.

Турбомолекулярный насос с взаимно перпендикулярным движением рабочих поверхностей и потока откачиваемого газа представляет собой высокоскоростную турбину, которая состоит из серии вращающихся и неподвижных дисков с наклонными прорезями (роторов и статоров), причем пазы в роторе и статоре имеют противоположный наклон. Современные насосы имеют 25–30 роторных секций и такое же число статорных.

Работа насоса основана на том, что при столкновении молекулы газа с поверхностью быстро вращающегося диска составляющая скорости движения молекулы, направленная вниз (рис. 2.7), увеличивается, вследствие чего вероятность движения молекулы в направлении А–В значительно возрастает по сравнению с вероятностью движения в направлении В–А. Для передачи молекулам заметного импульса в направлении откачки необходимо, чтобы точки на окружности ротора имели линейные скорости порядка молекулярных (430 м/с). Поэтому вал таких насосов должен вращаться со скоростью 10000–60000 об./мин в зависимости от диаметра насоса.

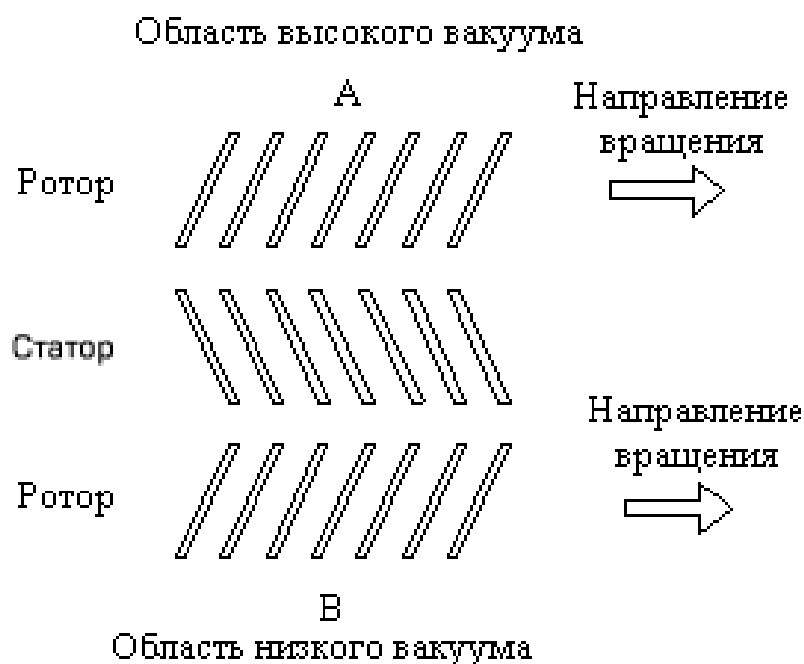


Рис. 2.7. Принцип действия турбомолекулярного насоса

По сравнению со многими другими сверхвысоковакуумными насосами турбомолекулярным насосам присущ ряд преимуществ:

- способность переносить без разрушения резкие скачки давления (вплоть до прорыва в откачиваемый прибор атмосферы);
- широкий диапазон рабочих давлений (10^{-9} – 10^{-3} Торр);
- постоянная готовность к работе;
- высокая и примерно одинаковая скорость откачки по большинству газов;
- чрезвычайно высокая степень сжатия (10^{15}) для газов с молекулярной массой > 44 , что, в частности, обеспечивает давление углеводородов на входе турбомолекулярного насоса не более 10^{-13} Торр, т. е. практически безмаслянный вакуум при давлении на форвакууме 0,01–0,1 Торр, соответствующем остаточному давлению большинства насосов с масляным уплотнением.

Основные недостатки турбомолекулярных насосов:

- обилие движущихся частей, подвергающихся высоким нагрузкам, сложная электротехника в блоке питания, высокоскоростной электродвигатель и, как следствие, высокая цена насосов;
- сложность ремонта;
- наличие масла;
- достаточно длительное время на разгон и торможение ротора;
- потребность в предварительном разрежении;
- не очень низкое предельное давление.

Рекомендуемые источники информации

2.1. Грачев А. Б., Калинин Н. В. Получение и использование низких температур. – М.: Энергоиздат, 1981. – 128 с.

2.2. Enss C., Hunklinger S. Low-Temperature Physics. – New York: Springer, 2005. – 578 p.

2.3. Архипов А. В., Мишин, А. В. Филимонов, А. Н. Андронов. Методы получения вакуума и криогенных температур: учеб. пособие. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 214 с.

2.4. Ярмонов А. Н. Вакуумные технологии: учебное пособие. – Пермь: ПНИПУ, 2015. – 306 с. – ISBN 978-5-398-01449-5. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/160773> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

2.5. Ярмонов А. Н. Основы вакуумной техники, технологии: учебное пособие. – Пермь: ПНИПУ, 2010. – 174 с. – ISBN 978-5-398-00487-8. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/160774> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

2.6. Шешин Е. П. Вакуумные технологии. – Долгопрудный: Интеллект, 2009.– 501 с.

3. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАГНИТНЫЕ СИСТЕМЫ

Всего можно выделить два способа создания магнитного поля. Один из них – использование постоянных магнитов, второй – использование электролитического тока, пропускаемого через проводник. С помощью постоянных магнитов можно получить магнитные поля порядка 1 Тл и менее, что недостаточно для использования в синхротронных источниках. Намотав большое число витков катушки, мы можем создать сильное магнитное поле. С другой стороны, магнитное поле связано с током, и эта связь описывается уравнением Максвелла

$$\operatorname{rot} \mathbf{B} / \mu_r = 4\pi c / \mathbf{J},$$

где \mathbf{B} – индукция магнитного поля, \mathbf{J} – плотность электрического тока, $\mu_r = \mu_{\text{мат}} / \mu_0$, $\mu_{\text{мат}}$ – магнитная проницаемость материала. Таким образом, кроме увеличения числа витков сильное магнитное поле может быть создано за счет большого тока. При этом не надо забывать, что при использовании обычных металлов и сплавов с ростом тока будет увеличиваться и тепловыделение. В такой ситуации более рациональным становится использование сверхпроводящих материалов.

Сверхпроводимость была открыта в 1911 году Х. Камерлинг-Оннесом при исследовании зависимости сопротивления ртути от температуры. Было обнаружено, что при понижении температуры ниже некоторого порогового значения сопротивление падает до нуля (рис. 3.1).

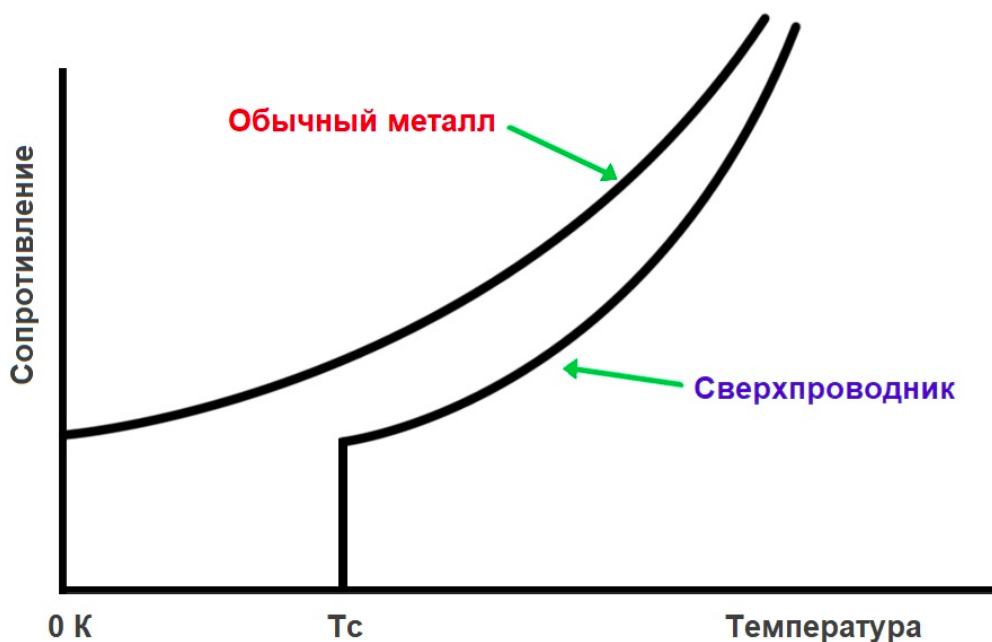


Рис. 3.1. Зависимость сопротивление нормального металла и сверхпроводника от температуры

Температура, при которой происходит переход, называется критической температурой T_c . Возникает фазовый переход из нормального в сверхпроводящее состояние. Отсутствие сопротивления связано с образованием куперовских пар (пар электронов). Схематически образование куперовской пары представлено на рисунке 3.2.

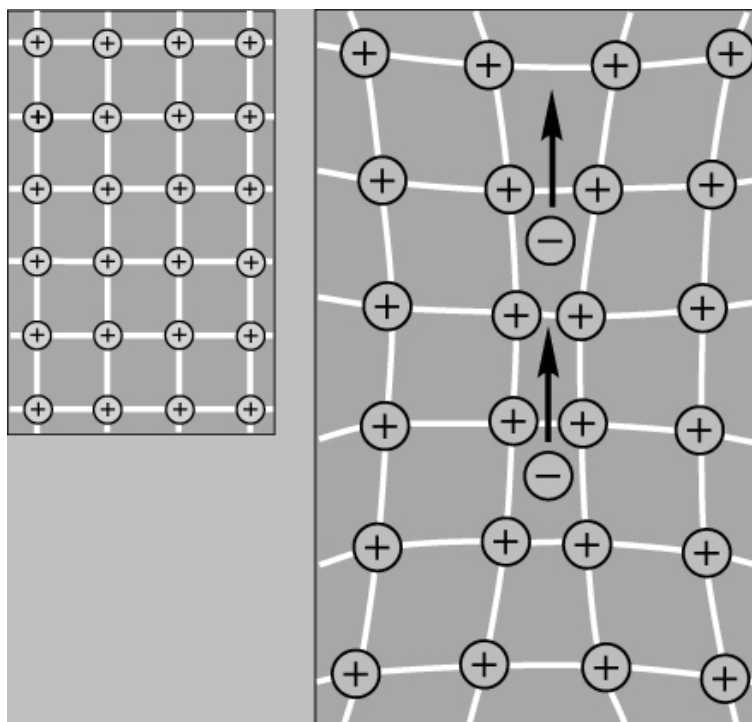


Рис. 3.2. Схема образования куперовской пары

В таком состоянии электроны способны переносить электрический ток без рассеяния на фононах, при этом электрическое сопротивление материала падает до нуля. Таким образом, для использования сверхпроводников требуется охлаждения до криогенных температур.

Всего выделяют несколько критических параметров для сверхпроводника. Первый – критическая температура. На данный момент открыто большое количество сверхпроводников (рис. 3.3). Для большинства из них критическая температура лежит значительно ниже температуры кипения жидкого азота. А наиболее подходящие (на данный момент) материалы для использования в синхротронных источниках NbTi и Nb₃Sn требуют охлаждения жидким гелием.

В ближайшей перспективе возможно использование также и высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), критическая температура которых выше температуры жидкого азота, но для получения большого по величине магнитного поля требуется также охлаждение до гелиевых температур.

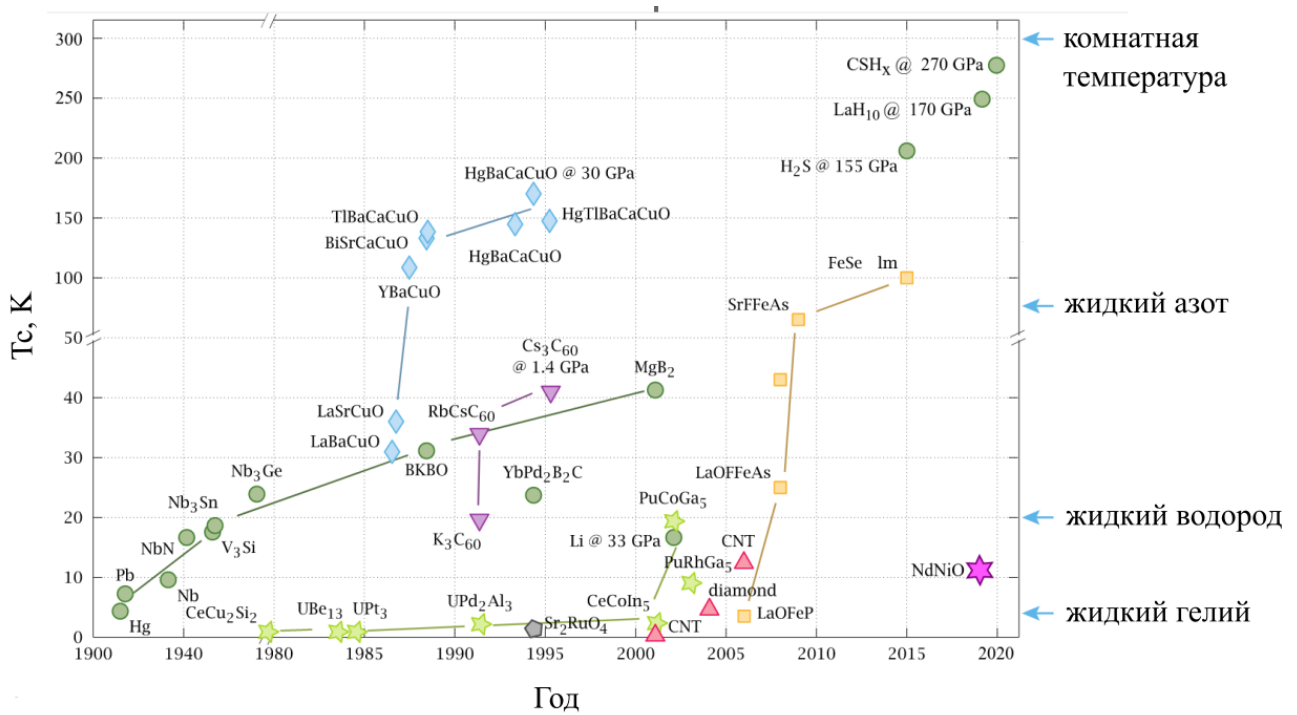


Рис. 3.3. Критическая температура сверхпроводящих материалов

Следующий важный аспект в использовании сверхпроводников является их поведение в магнитном поле. В 1933 году В. Мейснер и Р. Оксенфельд открыли то, что теперь называется эффектом Мейснера. Магнитное поле выталкивается из сверхпроводника при переходе в сверхпроводящее состояние (рис. 3.4).

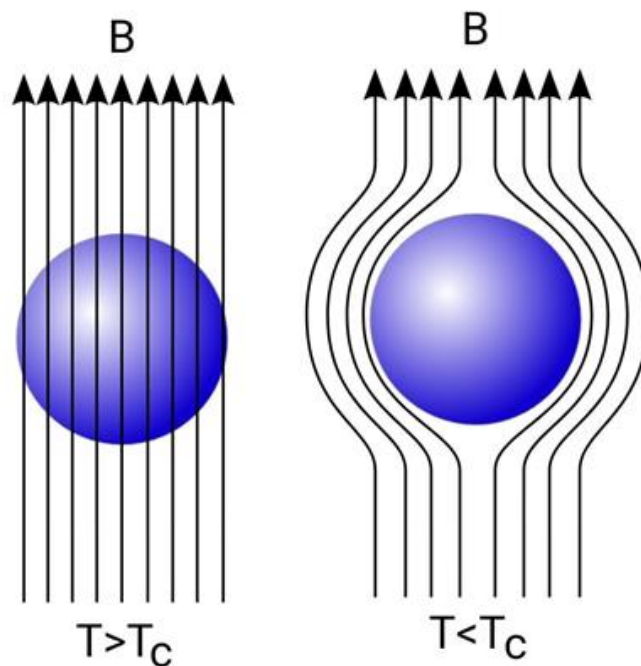


Рис. 3.4. Выталкивание сверхпроводником магнитного поля

По поведению в магнитном поле выделяют два рода сверхпроводников. Сверхпроводники I рода в сильных полях (выше критического поля H_c) переходят в нормальное состояние. Магнитное поле фактически проникает в сверхпроводник на небольшую глубину – лондоновскую глубину проникновения. Общий ток слишком мал для создания сильного магнитного поля. Сверхпроводники I рода не подходят для магнитных катушек.

В сверхпроводники II рода магнитное поле проникает в виде квантов магнитного потока (вихрей Абрикосова) (рис. 3.5). Вихрь формируется из несверхпроводящего кора и сверхпроводящих замкнутых токов вокруг него. В магнитном поле появляются несколько характеристик сверхпроводников второго рода. Первое критическое поле H_{c1} соответствует проникновению первого вихря в сверхпроводник, второе критическое поле H_{c2} – сближению вихрей до соприкосновения коров, объем сверхпроводника становится нормальным материалом, третье критическое поле H_{c3} – полный переход в нормальное состояние, разрушение сверхпроводимости (рис. 3.6).

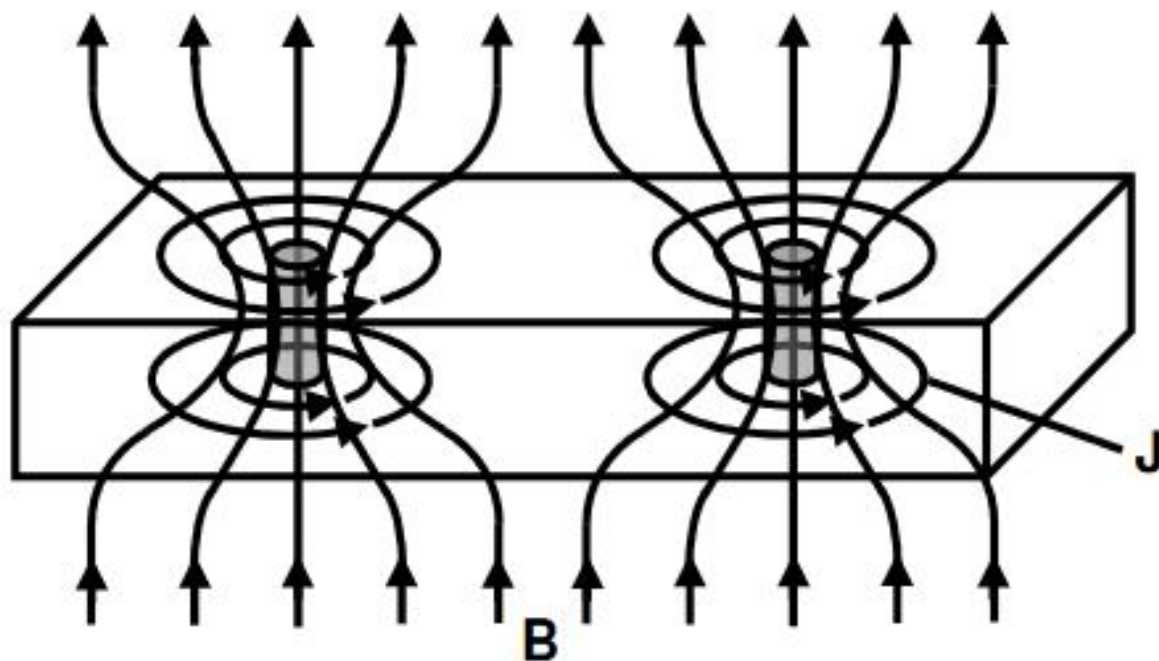


Рис. 3.5. Структура вихря в сверхпроводнике. Середина – кор вихря (нормальная фаза), вокруг вихря – экранирующие сверхпроводящие токи

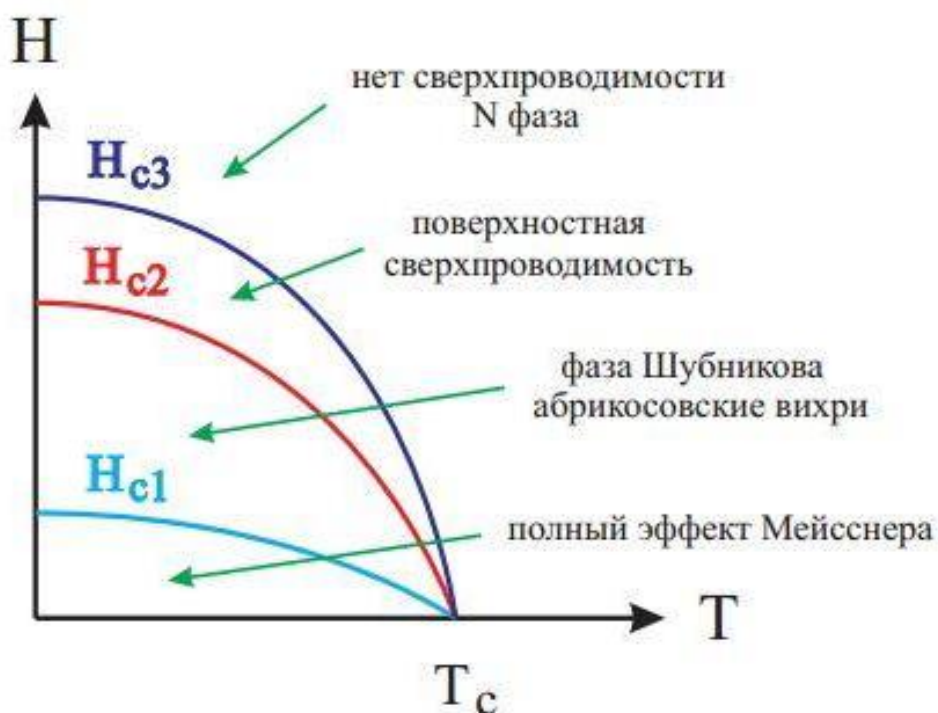


Рис. 3.6. Диаграмма состояния сверхпроводника в магнитном поле

Для прикладных задач более важным оказывается поле необратимости. В сверхпроводниках второго рода намагниченность с охлаждением в нулевом магнитном поле и охлаждением в ненулевом магнитном поле в зависимости от температуры при фиксированном приложенном магнитном поле может быть разделена на две области. Ниже T_{irr} (температура необратимости) намагниченности в нулевом и ненулевом магнитных полях различны и необратимы, выше T_{irr} оба типа намагниченности одинаковы и обратимы. T_{irr} зависит от магнитного поля. $T_{irr}(H)$ или $H_{irr}(T)$ называется линией необратимости. Поле необратимости $H_{irr}(T)$ ниже, чем H_{c2} , но больше, чем H_{c1} , и разделяет смешанное состояние на две области: вихревую жидкость выше поля необратимости $H_{irr}(T)$ и вихревую твердую фазу ниже $H_{irr}(T)$. Линия необратимости может быть также получена путем измерения петли гистерезиса и измерения вольт-амперной характеристики. Поведение системы вихрей зависит от трех энергетических масштабов: потенциала пиннинга E_{pin} , тепловой энергии E_{th} и энергии взаимодействия вихря с вихрем E_{vv} .

В присутствии тока на вихри также действует сила Лоренца, вызывая их перемещение в поперечном направлении, и это движение приводит к появлению электрического поля (а значит и сопротивления) и генерации тепла. Величина тока, при котором амплитуда электрического поля в сверхпроводнике достигает 1 мкВ/см принято называть критическим то-

ком I_c . Смещению вихрей препятствуют области закрепления (центры пиннинга). Ими могут быть, например, дефекты решетки или искусственно введенные примеси. В общем случае возможность использования материала определяется тремя параметрами: магнитное поле, рабочая температура, рабочий ток. В этих координатах для сверхпроводящего материала определяется критическая поверхность и исходя из этого выбирается подходящий материал для создания магнитов. (более подробно см. [3.1]).

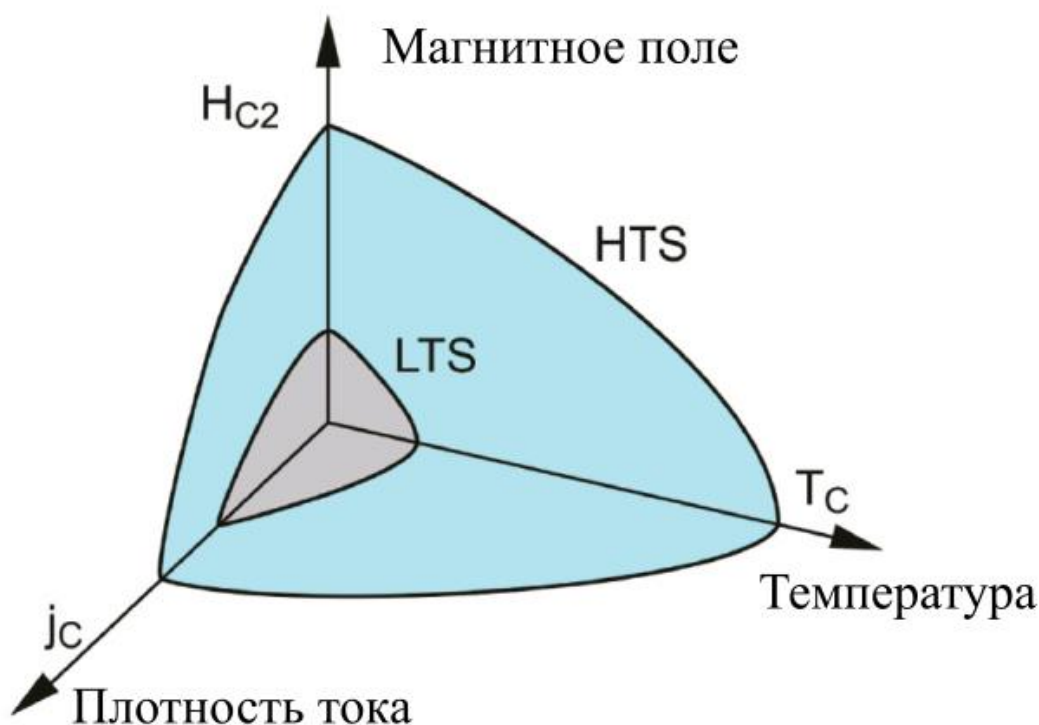


Рис. 3.7. Критическая поверхность сверхпроводника

С помощью сверхпроводников получают огромные по величине магнитные поля, как импульсные (свыше 100 Тл), так и постоянные. На сегодняшний день с помощью ВТСП катушки получено поле 45,5 Тл (мировой рекорд!) (рис. 3.8). Для испытания в сильном поле ВТСП катушка была помещена в криостат с жидким гелием диаметром 37 мм внутри резистивного фонового Биттеровского магнита (50-мм теплая шахта, 18 МВт, 31,1 Тл). Чтобы уменьшить количество захваченных пузырьков гелия, которые позволяют нагревать магнит выше 4,2 К во время ввода тока, трубка малого диаметра над магнитом периодически откачивает пары гелия во время измерения, чтобы ограничить температуру верхней поверхности катушки, которая достигала 7 К в момент получения 45,5 Тл (см. [3.2]).

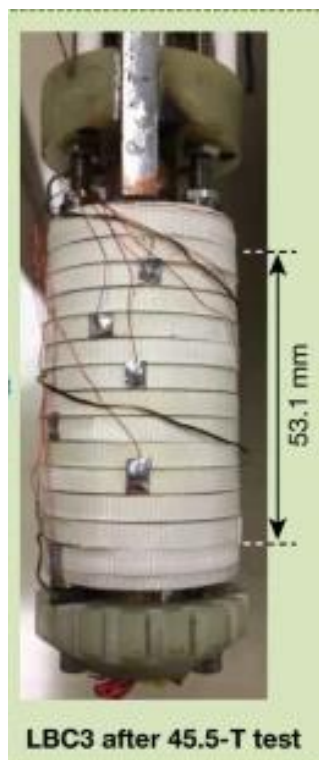


Рис. 3.8. ВТСП катушка с рекордным постоянным полем в 45,5 Тл (Национальная лаборатория сильных магнитных полей (MagLab), США)

Устройство синхротрона

Существующие синхротронные установки ускоряют электроны до чрезвычайно высоких энергий (порядка ГэВ), а затем заставляют их периодически менять направление. Результирующие рентгеновские лучи излучаются в виде десятков тонких лучей (рис. 3.9).

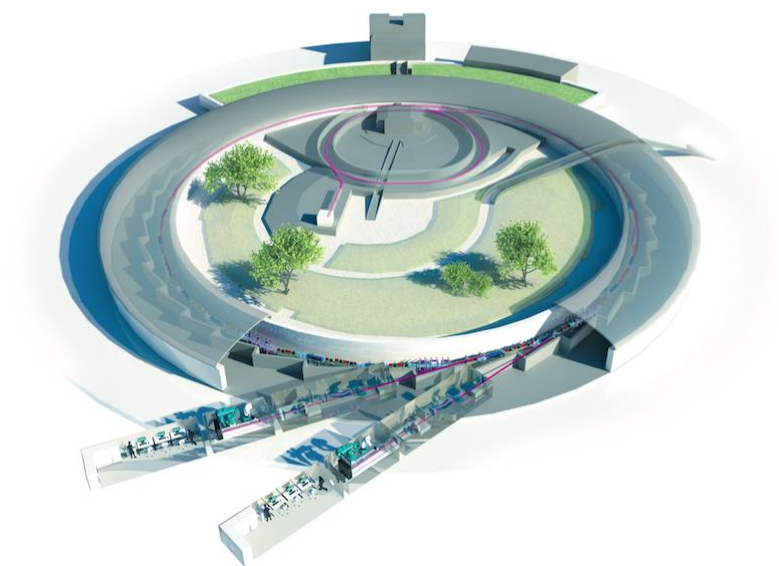


Рис. 3.9. Общий вид синхротронного источника

Основным элементом синхротрона является накопительное кольцо – трубка, в которой электроны часами вращаются со скоростью, близкой к скорости света. В трубке поддерживается очень низкое давление (около 10^{-9} мБар). Когда электроны движутся по кольцу, они проходят через различные типы магнитов и в процессе производят рентгеновские лучи. Блоки, называемые радиочастотными резонаторами, пополняют запас энергии, излучаемой электронами в виде рентгеновских лучей.

Электроны для накопительного кольца производятся в электронной пушке, устройстве, аналогичном электронно-лучевым трубкам, используемым в старых телевизорах или мониторах компьютеров. Эти электроны упаковываются в «сгустки», а затем ускоряются до 200 миллионов электрон-вольт, которых достаточно для инъекции в бустерный синхротрон.

Бустерный синхротрон – это предварительный ускоритель длиной сотни метров, в котором электроны ускоряются до энергии порядка миллиардов электрон-вольт (ГэВ) перед впрыском в накопительное кольцо. Бустерный синхротрон работает только несколько раз в день в течение нескольких минут, когда накопительное кольцо пополняется электронами.

Накопительное кольцо

Накопитель включает прямые и изогнутые секции в чередующемся порядке. В каждой изогнутой секции два больших поворачивающих магнита вынуждают электроны выходить на орбиту в форме гоночного трека. На каждом прямом участке несколько фокусирующих магнитов гарантируют, что электроны остаются близкими к их идеальному орбитальному пути. На прямых участках также размещены ондуляторы, где производятся интенсивные пучки рентгеновских лучей (рис. 3.10).

Поворотные магниты. Основная функция поворотных магнитов – поворачивать электроны на орбиту накопителя. Однако поскольку электроны отклоняются от своего прямого пути при прохождении через эти магниты, они испускают пучок рентгеновских лучей по касательной к плоскости электронного луча (рис. 3. 11). Синхротронное излучения от поворотного магнита охватывает широкий и непрерывный спектр, от микроволн до жесткого рентгеновского излучения, и он гораздо менее сфокусирован или ярк, чем тонкий пучок рентгеновских лучей от вводящего устройства.

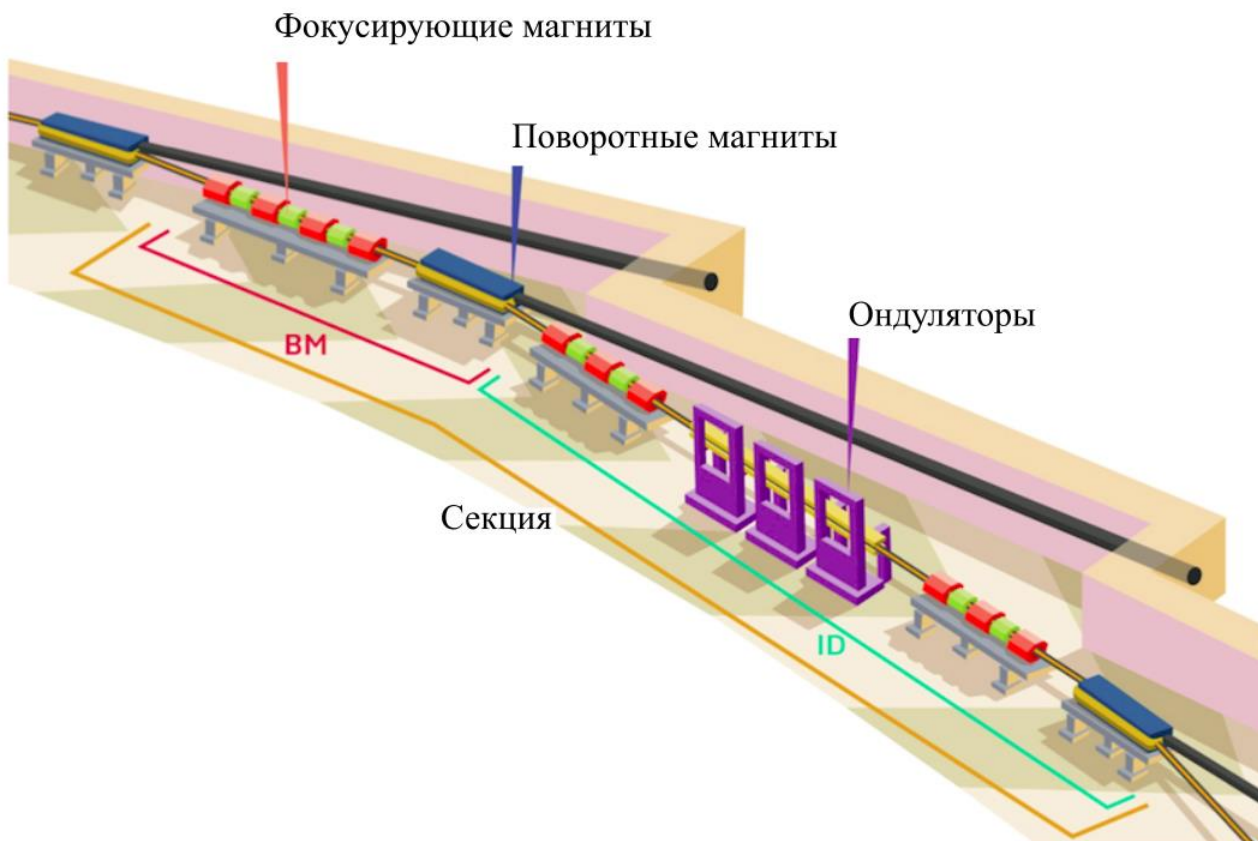


Рис. 3.10. Схема секции синхротрона

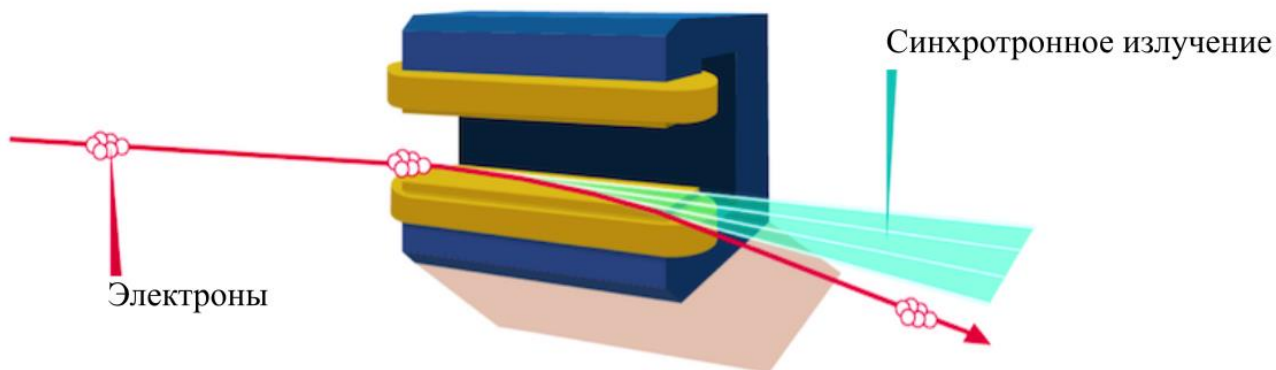


Рис. 3.11. Схема поворотных магнитов

Высокоинтенсивное, высокоэнергетическое рентгеновское излучение может быть получено с помощью компактного источника света с электронным накопителем на 1,2–1,5 ГэВ со сверхпроводящими поворотными магнитами от 6 до 8 тесла. Поскольку поворотные магниты должны быть сверхпроводящими, энергия накопительного кольца может быть более чем в два раза ниже, чем у обычного накопительного кольца, которое создает такую же энергию излучения. Накопительное кольцо включает в

себя не только поворотные магниты. Между поворотными магнитами должны быть расположены обычные квадрупольные и корректирующие элементы (рис. 3.12).

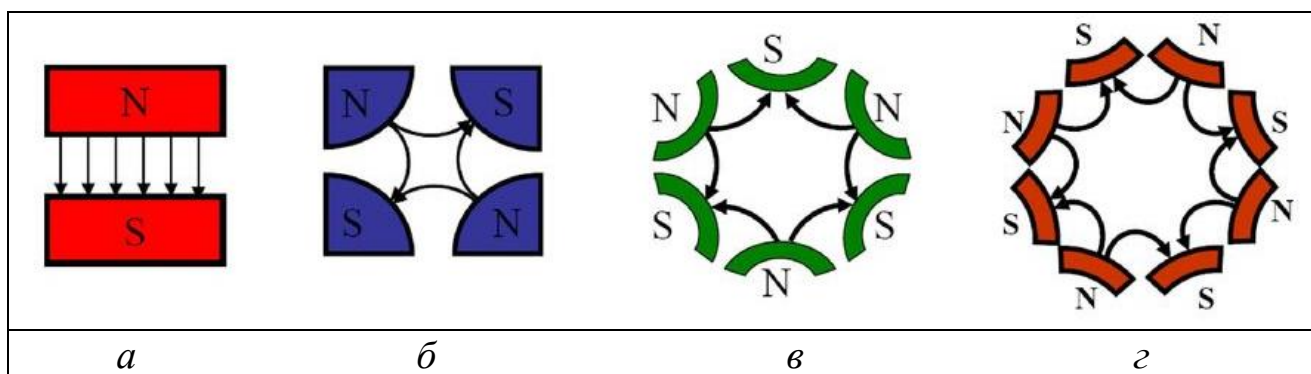
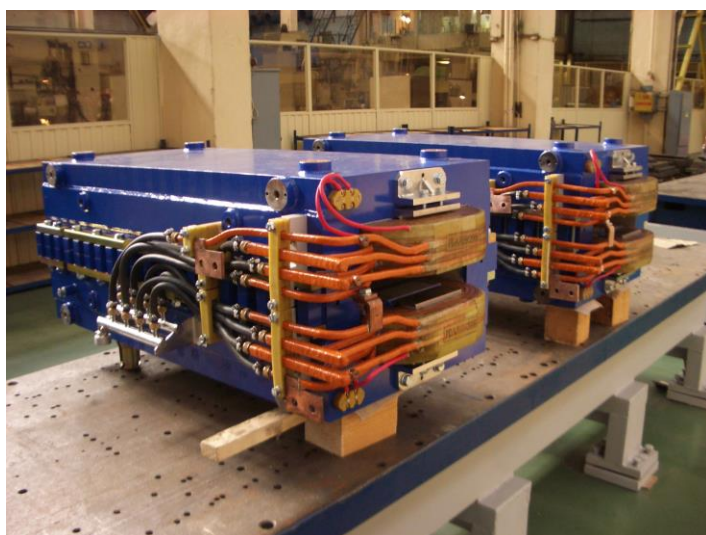
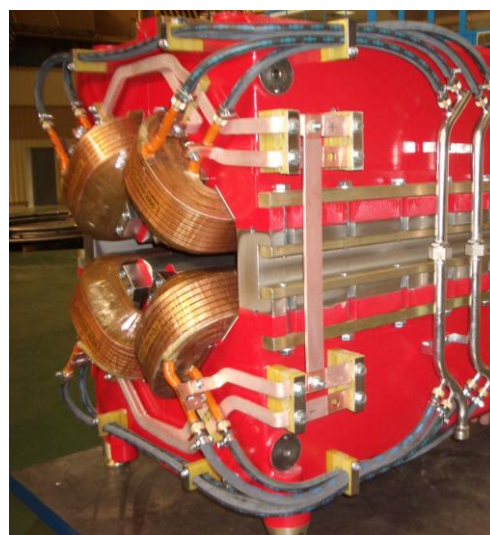


Рис. 3.12. Схема дипольного (а), квадрупольного (б), секступольного (в) и октупольного (г) магнитов

Дипольные магниты используются для поворота электронного пучка, квадрупольные и более высоких порядков – для фокусировки, коррекции и компенсации расходимости. Поскольку синхротронное излучение генерируется при повороте, сверхпроводящие поворотные магниты должны иметь термовакуумную камеру для электронного луча (рис. 3.13–3.14).



Дипольные магниты



Квадрупольный магнит

Рис. 3.13. Поворотные магниты PETRA III производства DESY (Германия)

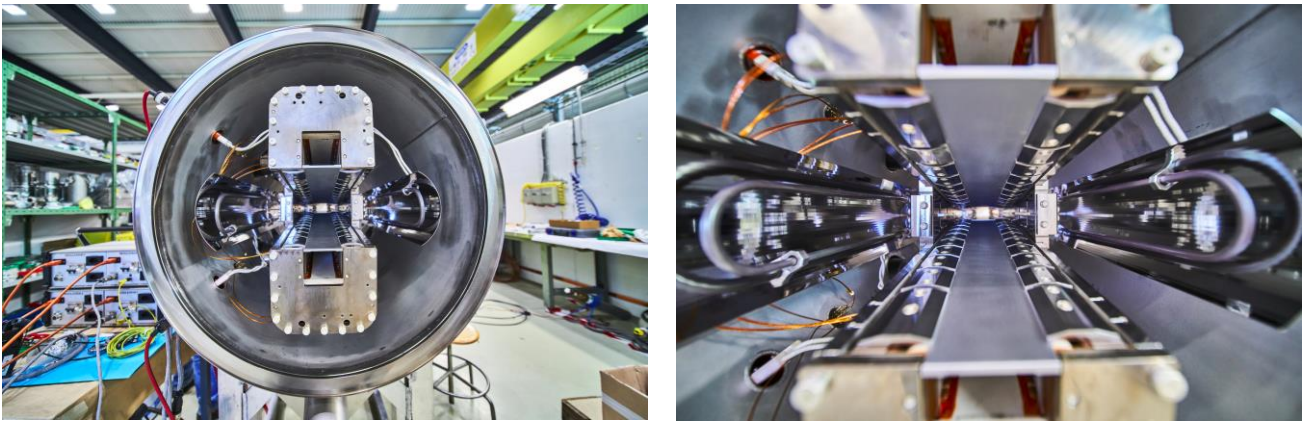


Рис. 3.14. Магниты 2 (слева) и 4 (справа) внутри вакуумного резервуара с небольшим пространством между ними для прохождения луча для третьего кольца протонного синхротронного ускорителя (ЦЕРН <https://home.cern>)

Ондулятор и вигглеры

Эти магнитные структуры, состоящие из сложной системы небольших магнитов, заставляют электроны следовать волнообразно или по волнистой траектории. Излучение, испускаемое на каждом последующем изгибе, перекрывается и смешивается с излучением из остальных изгибов. Это создает гораздо более сфокусированный или яркий луч излучения, чем тот, который генерируется одним магнитом (рис. 3.15). Кроме того, излучаемые фотоны сконцентрированы при определенных энергиях (называемых основной гармоникой или гармониками). Зазор между рядами магнитов можно изменить, чтобы точно настроить длину волны рентгеновского излучения.

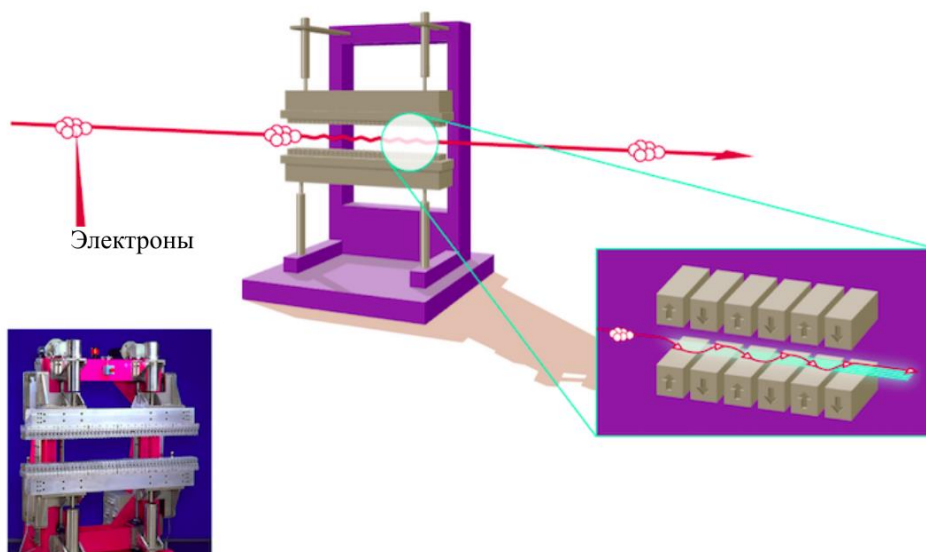


Рис. 3.15. Схема ондулятора

В настоящее время сверхпроводящие вводные устройства широко используются для улучшения характеристик источников синхротронного излучения. Эти устройства представляют собой сверхпроводящие (СП) магниты с поперечным по отношению к движению электронов переменным магнитным полем для генерации мощного излучения. Их называют сверхпроводящими вигглерами (СПВ) или сверхпроводящими ондуляторами (СПО).

Сверхпроводящие магнитные системы более 40 лет используются в качестве генераторов СИ. Институт ядерной физики им. Будкера – один из производителей сверхпроводящих магнитов для генерации излучения. Изготовлены сверхпроводящие шифтеры с полем 7–10 Тесла, мультипольные вигглеры с периодами от 30 до 200 мм и магнитным полем от 2 до 7,5 Тл, установлены на различных источниках СИ и успешно введены в эксплуатацию.

Самый первый СПВ был разработан и построен в Институте ядерной физики им. Будкера (ИЯФ, Новосибирск, Россия) в 1979 г. Этот вигглер был успешно использован на накопителе на 2 ГэВ ВЭПП-3 для генерации рентгеновского излучения с интенсивным потоком 15–20 кэВ. После этого было построено множество подобных и более совершенных вигглеров, которые были установлены на многих источниках СИ по всему миру. Он стал незаменимым инструментом, особенно для источников синхротронного излучения средней энергии.

Многополюсные вигглеры – это устройства, подобные переключателям, но они имеют значительное количество полюсов с чередующимся направлением достаточно сильных и равных по амплитуде магнитных полей. Широко используемые вигглеры имеют симметрию верх-низ относительно плоскости XU – плоскость медианы, где X – поперечная горизонтальная координата, U – продольная координата, и симметрию (или асимметрию) относительно плоскости XZ , проходящей через центр магнита. Когда электронный луч проходит через многополюсный вигглер, он движется по извилистой траектории, и синхротронное излучение суммируется со всех полюсов, а излучение остается в пределах горизонтального угла, равного углу изгиба орбиты луча в одном полюсе с полной напряженностью поля. Основными параметрами вигглера являются период, амплитуда поля и длина вигглера. Концевые магниты, расположенные на обоих концах, играют важную роль в компенсации влияния магнитного поля основной части вигглера на орбиту электронов в накопителе. Наиболее часто используемая магнитная структура концевых магнитов, подходящая

как для четного, так и для нечетного числа основных полюсов, представляет собой структуру с последовательностью полюсов. Знаки полей концевых магнитов должны чередоваться в той же последовательности, что и поля основных магнитов. Пример распределения магнитного поля с нечетным числом полюсов первичной обмотки показан на рис. 3.16.

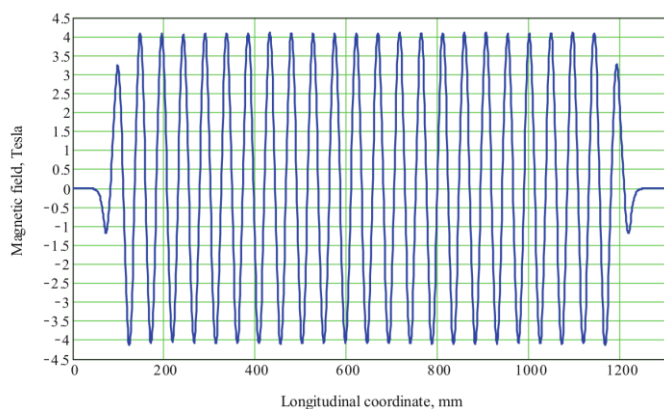


Рис. 3.16. Распределение магнитного поля в сверхпроводящем вигглере 4 Тл с нечетным числом основных полюсов (слева). Половина магнита вигглера с периодом 48 мм (справа)

Самый первый сверхпроводящий ондулятор был спроектирован и построен в Стэнфордском университете в 1979 году. Это был спиральный СПО, который использовался в пионерских экспериментах в области лазеров на свободных электронах. Вскоре после этого первый ондулятор был установлен на накопительном кольце, где он использовался для изучения свойств ондуляторного излучения. Сверхпроводящий ондулятор в качестве инструмента для экспериментов СИ был впервые использован на накопительном кольце АНКА в Карлсруэ, Германия. За последнее десятилетие было разработано, построено и использовано несколько СПО в накопительном кольце Advanced Photon Source (APS) в Аргоннской национальной лаборатории (США).

Подобно сверхпроводящему вигглеру, сверхпроводящий ондулятор состоит из специального сверхпроводящего электромагнита и криостата, в котором находится этот магнит. Криостат объединяет в себе вакуумный сосуд с тепловыми экранами, холодильное оборудование, резервуар с жидким гелием и систему охлаждения, герметичные токопроводы для питания магнита и механические опоры для электромагнита и самого криостата. Возможна и «сухая» система охлаждения.

Типичная планарная магнитная структура сверхпроводящего ондулятора во многом имитирует один из гибридных ондуляторов с постоянными магнитами. Эта структура имеет два магнита, разделенных зазором. Схема и изображение магнита представлены на рисунке 3.17.

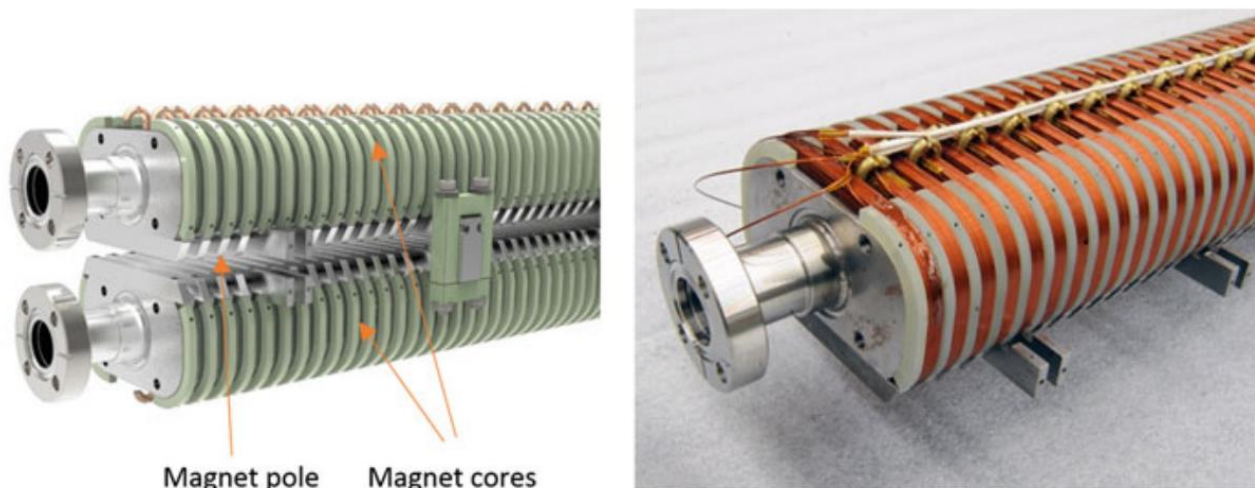


Рис. 3.17. Изображение магнитного сердечника APS СПО

Каждый магнит состоит из множества СП-катушек, намотанных вокруг железного сердечника с полюсами между катушками. Обмотка любых двух катушек, примыкающих к одному полюсу, проходит в противоположных направлениях, как и электрические токи. Эта конфигурация приводит к аналогу массива магнитов с чередующейся полярностью, которые создают поле через полюса в зазор ондулятора. Это полный эквивалент магнитной структуры гибридного ондулятора с постоянным магнитом. Существуют и другие возможные конструкции магнитных структур СПО, но представленная здесь, используемая для планарных СИ, является наиболее эффективной для ондуляторов с малым периодом. Регулярная периодическая часть включает в себя идентичные катушки, сделанные из одиночного сверхпроводящего провода, намотанного в наборе одинаково удаленных пазов/канавок, изготовленных в сердечнике магнита из мягкого железа. Конструкция неперiodической части, то есть концов СПО, реализуется с постепенным уменьшением магнитного поля, т. е. количества витков в нескольких катушках, ближе к концу устройства. В идеале такая конструкция должна обеспечивать полностью однородную периодическую магнитную структуру. Но есть несколько факторов, препятствующих построению идеального сверхпроводящего ондулятора. Наиболее важным фактором являются практически достижимые допуски при изготовлении магнитопроводов СПО.

На рисунке 3.18 показан пример распределения магнитного поля в трехполюсном шифтере, спроектированном и изготовленном в ИЯФ для источника света Spring-8 в Японии.

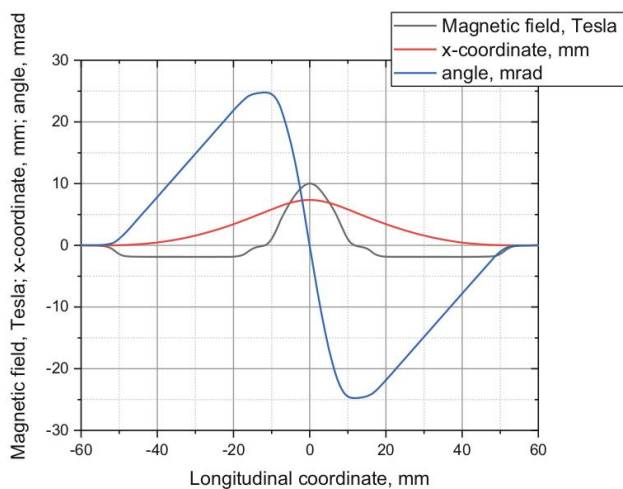


Рис. 3.18. Пример распределения магнитного поля в трехполюсном переключателе с полем в центральном полюсе 10 Тл. Показано поведение угла и координат внутри ондулятора для пучка с энергией 8 ГэВ (Spring-8) (слева). Две половинки 3-х полюсного переключателя перед окончательной сборкой (справа)

Пиковое поле на центральном полюсе этого переключателя составляет 10 Тл. Центральный полюс с максимальным полем используется в качестве источника излучения. Эффективная длина источника синхротронного излучения зависит только от величины магнитного поля в точке излучения и для релятивистских частиц составляет $\Delta l [\text{мм}] \sim 3,4/B[\text{Тл}]$, где B – магнитное поле. Для наблюдателя один электронный пучок будет иметь эффективный размер $\Delta x [\text{мкм}] \sim 2/(B[\text{Тл}] \cdot E[\text{ГэВ}])$, где E – энергия электронов. В современных источниках СИ с эмиттансом ≤ 1 нм можно создать условия для получения размера пучка < 10 мкм в месте установки ондулятора. Сверхпроводящий ондулятор с сильным полем будет фактически точечным источником высокой яркости в широком диапазоне энергий. Дисперсионная функция, которая становится отличной от нуля в трехполюсном ондуляторе, может быть минимизирована в точке излучения с помощью пятиполюсного ондулятора (рис. 3.19). Установка двух дополнительных корректоров с обеих сторон позволяет создать магнитное распределение в ондуляторе, при котором точка излучения находится на оси прямолинейного участка и не зависит от величины магнитного поля. В

этом случае излучение от центрального, наиболее сильного полюса проходит под нулевым углом к прямому участку.

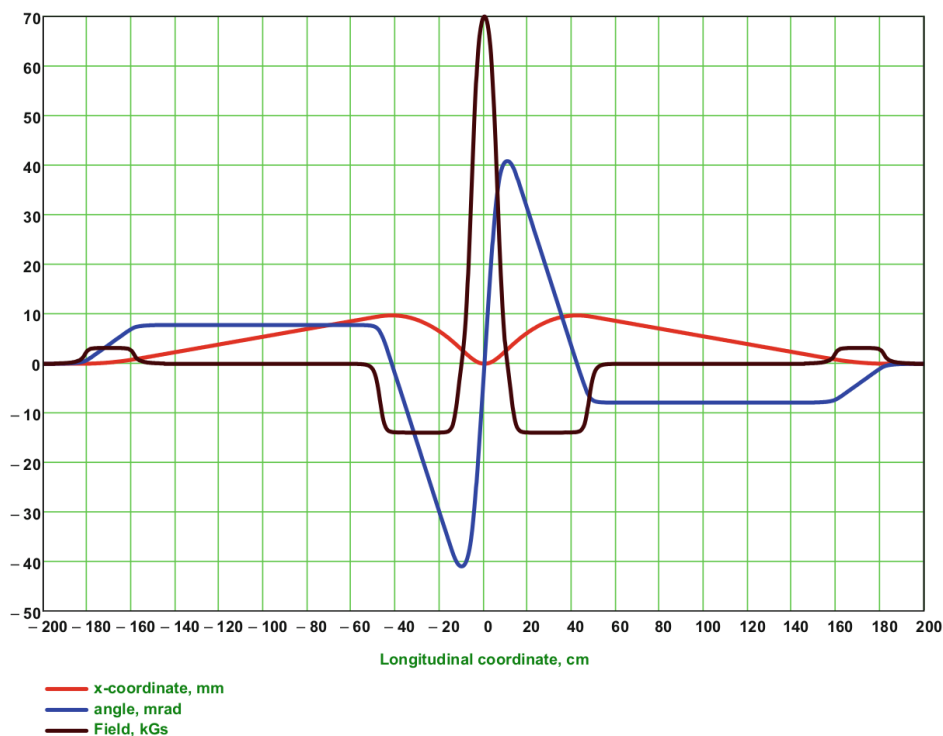


Рис. 3.19. Распределение магнитного поля в 5-полюсном ондуляторе с полем 7 Тл. Показано поведение угла и координат пучка с энергией 1,9 ГэВ внутри шифтера (BESSY-2)

Все СПВ и СПО до сих пор используют низкотемпературный сверхпроводящий провод NbTi. В большинстве случаев эти устройства превосходят хорошо разработанные и широко используемые вигглеры и ондуляторы на постоянных магнитах. Для сверхпроводящих устройств с периодом более 15 мм преимущество неоспоримо, и есть хороший шанс расширить это преимущество до еще меньших периодов за счет разработки использования проводов Nb₃Sn в ближайшем будущем (подробнее см. [3.3]).

Одним из важных аспектов использования сверхпроводящих устройств является их интеграция в накопительные кольца или ондуляторные линии. Сверхпроводящий вигглер с его сильным магнитным полем в несколько тесла может вносить значительные возмущения в электронный пучок. Дизайн и реализация интеграции СПВ должны учитывать такие возмущения и сводить их к нулю. Для бесшовной интеграции СПО, который имеет относительно низкое магнитное поле около 1 Тл, более сложно контролировать несколько источников тепла, передающих свою энергию в вакуумную камеру пучка. Но успешная эксплуатация в течение

многих лет многих сверхпроводящих вигглеров и ондуляторов на различных объектах СИ по всему миру является лучшим доказательством жизнеспособности устройств.

Рекомендуемые источники информации

3.1. Charles P., Poole Jr., Horacio A. et al. Superconductivity. Book Third Edition. – Springer, 2014.

3.2. Hahn S., Kim K., Kim K. et al. 45.5-tesla direct-current magnetic field generated with a high-temperature superconducting magnet // Nature. – 2019. – V. 570. – P. 496–499.

3.3. Gluskin E., Mezentsev N. Superconducting Wigglers and Undulators. Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers. – Springer, Cham., 2020.

3.4. Шмидт В. В. Введение в физику сверхпроводников: Изд. 2-е, испр. и доп. В. В. Рязановым, М. В. Фейгельманом. – М.: МЦНМО, 2000.

3.5. Батулин Р. Г., Романова И. В., Семакин А. С., Киямов А. Г. Высокотемпературная сверхпроводимость. Элементы теории, руководство и задания к лабораторным работам: учебно-методическое пособие для студентов Института физики / Казань: К(П)ФУ, 2020. – 33 с. – URL: https://kpfu.ru/portal/docs/F475544732/Methodichka_VTSP_2020.pdf (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: свободный

4. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Кристаллографические методы на основе рентгеноструктурного анализа (РСА) позволяют определять трехмерную структуру молекул с атомарным разрешением. В принципе, макромолекулы любого типа и размера могут быть исследованы методом РСА, если рентгеновское излучение дифрагирует на кристаллах. В определении структуры молекулы с помощью рентгеновской кристаллографии можно выделить несколько основных этапов: получение кристаллов (кристаллизация); анализ дифракции рентгеновских лучей; расчет параметров элементарной ячейки кристалла и оценка разрешения карт электронной плотности; анализ изоморфно-замещенных кристаллов, включающий в себя получение кристаллов и анализ интенсивности рефлексов; получение полной информации, содержащейся в рефлексах: нахождение структурных факторов; расчет распределения электронной плотности в элементарных ячейках; определение координат атомов.

Кристаллизация

Для проведения экспериментов по дифракции рентгеновских лучей необходимо получить отдельные кристаллы макромолекул. Получению отдельных кристаллов препятствует срастание нескольких кристаллов вместе, что приводит к перекрыванию решеток и двойникованию, что зачастую не позволяет использовать их для определения структуры методом РСА.

Прогресс технических методов регистрации дифракционных данных и увеличение вычислительных мощностей позволили существенно снизить трудоемкость таких операций как сбор дифракционных данных, их обработку и уточнение структурной модели, однако поиск условий кристаллизации макромолекул все еще остается основанным на методе проб и ошибок. Процесс перехода макромолекул в кристаллическое состояние осуществляется за счет создания таких условий, в которых раствор становится перенасыщенным. В этом случае возникают процессы нуклеации и кристаллизации. В зависимости от условий, достигнутых путем добавления так называемого осадителя (вещества, уменьшающего растворимость), один из этих двух процессов может доминировать и приводить к образованию монокристаллов различных форм, размеров и количества. Во время самого процесса кристаллизации макромолекулы переходят из пересыщенного раствора в твердое состояние. Обычно это достигается до-

бавлением осадителя, вытесняющего макромолекулы из раствора. Таким образом, концентрация осадителя должна постепенно увеличиваться либо путем диффузии воды из раствора, либо путем диффузии осадителя в раствор. В качестве осадителя наиболее часто используются соли (такие как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, K_3PO_4), органические соединения (полиэтиленгликоль 100-20000) или спирты (метилпентандиол, этанол, изопропанол).

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической структуре

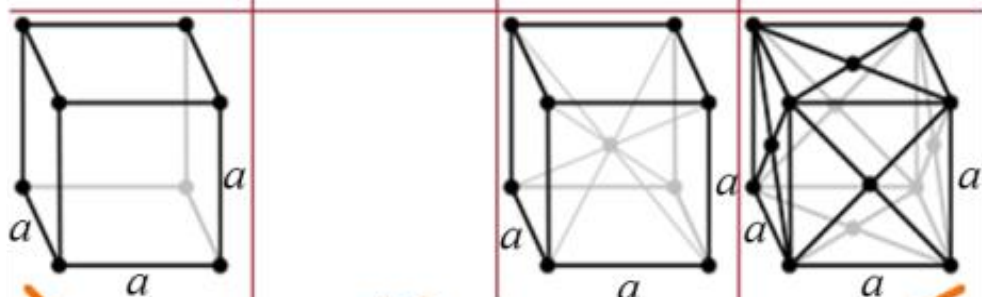
Все типы кристаллов можно описать с помощью 14 типов кристаллических решеток (решеток Браве), которые представляют собой математическую модель: геометрическое место точек, получающихся из исходной \mathbf{r}_0 последовательным применением операций трансляции $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где n, m, p – целые числа. Генерируемые этими трансляциями точки называются узлами кристаллической решетки. В свою очередь решетки Браве можно сгруппировать в семь сингоний – систем, различающихся по виду элементарной ячейки – пространственного параллелепипеда, периодическое повторение которого образует данную кристаллическую структуру. Существует моноклинная, триклинная, тригональная, ромбическая, тетрагональная, гексагональная и кубическая сингонии. Понятие решетки Браве связано с основными трансляционными векторами, которые задают минимальный в данном направлении вектор перехода из данной точки в ближайшую эквивалентную: $\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, где n_1, n_2, n_3 – произвольные целые числа. Виды возможных элементарных ячеек представлены на рисунке 4.1.

После этапа кристаллизации кристалл извлекают из раствора с помощью петли или капилляра и помещают в сфокусированный рентгеновский луч. На основе метода РСА определяется предел разрешения карт электронной плотности, пространственная группа симметрии кристалла и размеры элементарной ячейки.

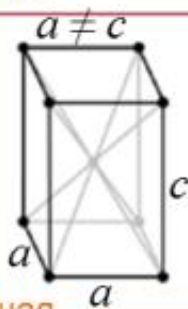
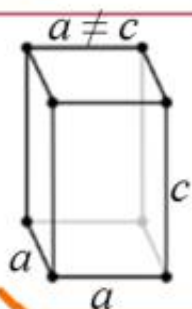
Экспериментальная установка регистрации дифракции рентгеновских лучей требует источника рентгеновского излучения, вспомогательной системы для фокусировки луча и системы детектирования дифрагированных рентгеновских лучей. В лабораторных установках рентгеновский луч обычно создается генератором, содержащим вращающийся анод или отпаянную трубку (рис. 4.2). Длина волны рентгеновских лучей зависит от металла анода, например, длина волны медного источника составляет $1,5418 \text{ \AA}$ (Cu- K_α).

Тип решетки

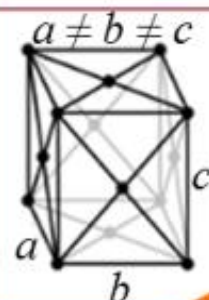
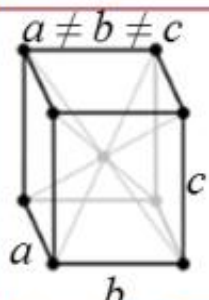
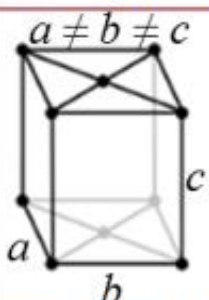
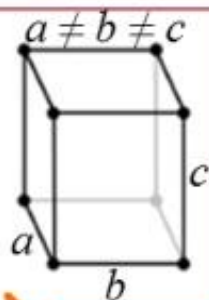
Примитивный Базоцентриро- Объемноцен- Гранецентри-
 ванный трированный рованный



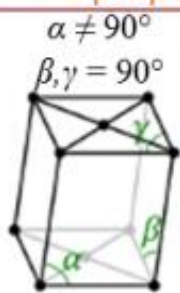
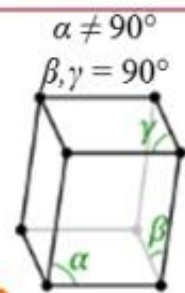
Кубическая



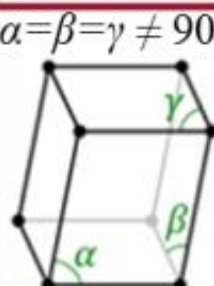
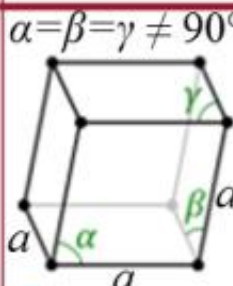
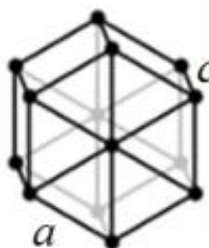
Тетрагональная



Орторомбическая



Моноклинная



Гексагональная Тригональная Триклинная

СИНГОНИИ

Рис. 4.1. Решетки Браве

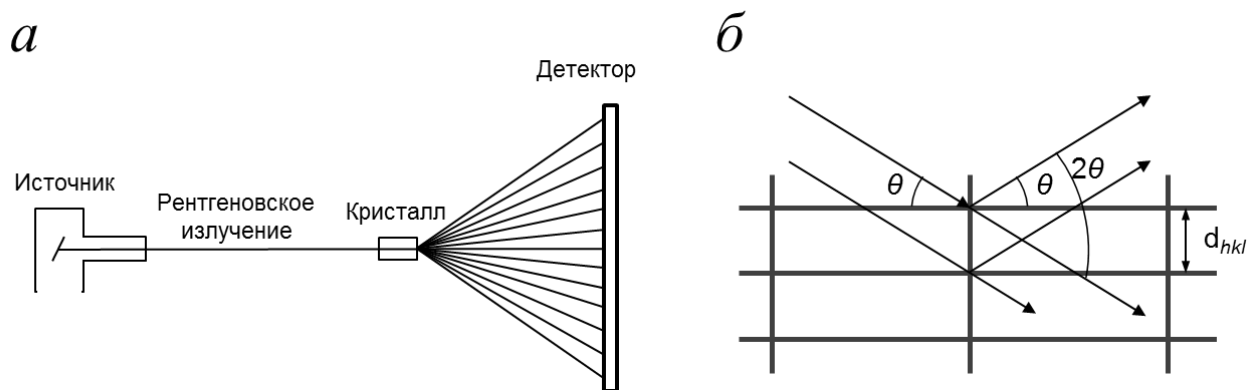


Рис. 4.2. Схема устройства дифрактометра (а) и представление дифракции рассеянных рентгеновских лучей как отражение лучей от параллельных плоскостей (б)

Самыми мощными устройствами, создающими рентгеновское излучение, являются синхротроны, представляющие собой установку с кольцевой вакуумной камерой, в которой заряженные частицы движутся по замкнутой круговой траектории. Заряженные частицы, двигаясь по круговой орбите под действием постоянного магнитного поля, испускают электромагнитное излучение, которое также называют синхротронным излучением. Спектр данного излучения простирается от радиоволн до рентгеновского диапазона.

Преимущество синхротронного излучения заключается в высокой интенсивности пучка, что позволяет использовать для определения структуры более мелкие кристаллы. В отличие от генераторов излучения лабораторных дифрактометров, на синхротроне можно регулировать длину волны в диапазоне от 0,8 до 4,0 Å, что позволяет измерять наборы данных на нескольких длинах волн, например для экспериментов с аномальной дисперсией.

Выделяют два основных механизма взаимодействия рентгеновского излучения с веществом: упругое (когерентное) и неупругое (некогерентное или комптоновское) рассеяние. При упругом рассеянии электроны возбуждаются под действием рентгеновских лучей, и испускается вторичное излучение, которое имеет ту же частоту, что и падающее излучение, но отличается по фазе. В случае неупругого рассеяния энергия рентгеновского излучения частично поглощается веществом, что приводит к уменьшению частоты рассеянного излучения. В результате может наблюдаться интерференция волн, рассеянных когерентно, а для некогерентно рассеянных волн интерференция не наблюдается, поскольку в последнем случае их частоты отличаются от частот первичных и рассеянных коге-

рентно. В основе метода РСА лежит анализ интерференционной картины когерентно рассеянного излучения. Поскольку длина волны рентгеновского излучения сопоставима с периодом кристаллической решетки, то при прохождении через кристалл будет наблюдаться дифракция рентгеновского излучения. Дифракция рентгеновских лучей на кристалле описывается как отражение на множестве параллельных плоскостей по закону Брэгга:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda,$$

где λ – длина волны падающего излучения; n – порядок отражения; θ_{hkl} – угол между падающим пучком рентгеновских лучей и отражающей плоскостью. Таким образом, условие возникновения и направление дифракционного луча определяется длиной волны падающего излучения и межплоскостным расстоянием.

Поскольку расположение макромолекул в кристалле не является идеальным, что обуславливает неидеальность кристаллической решетки, то рентгеновские лучи дифрагируют только до определенного максимального угла $\theta_{\text{макс}}$. Согласно закону Брэгга, угол $\theta_{\text{макс}}$ связан с наименьшим детектируемым расстоянием между двумя плоскостями, которое определяется как разрешение кристаллической структуры:

$$d_{\text{иср}} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{\text{иср}})}.$$

Таким образом, каждое отдельное пятно на детекторе, называемое рефлексом, соответствует рентгеновской дифракции на определенной серии плоскостей. Положение и ориентация серии плоскостей в решетке описываются миллеровскими индексами отражающей плоскости h , k и l . Из-за сложности работы с отражениями разных порядков от одной и той же серии плоскостей hkl были введены дифракционные индексы отражений $h'k'l'$, которые можно выразить через миллеровские индексы как: $h' = nh$, $k' = nk$, $l' = nl$.

Определение симметрии кристаллического вещества из дифракционной картины

Из формулы Вульфа-Брэгга следует, что если длина волны падающего излучения постоянна, то синус угла дифракции будет обратно пропорционален расстоянию между плоскостями, тогда плоскостям с малым межплоскостным расстоянием будут соответствовать большие углы θ . Для описания данной закономерности между синусом угла отражения и межплоскостным расстоянием вводится понятие обратной решетки, узлами которой ($h'k'l'$) являются концы векторов длиной $1/d_{hkl}$, $2/d_{hkl}$, ..., n/d_{hkl} (где

n – порядок отражения), отложенных от начала координат перпендикулярно плоскостям h, k и l , где $h' = nh, k' = nk, l' = nl$. Параметры элементарной ячейки обратной решетки обозначаются как: $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$. Можно выразить вектора прямой решетки ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) через вектора обратной решетки ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$) как векторные произведения: $\mathbf{a}^* = [\mathbf{b} \times \mathbf{c}], \mathbf{b}^* = [\mathbf{a} \times \mathbf{c}], \mathbf{c}^* = [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$.

На основе формулы Вульфа-Брэгга можно записать условия возникновения дифракции, используя представление об обратной решетке. Пусть начало координат O располагается в одном из узлов обратной решетки. Тогда из точки A можно провести окружность радиусом $1/\lambda$ таким образом, чтобы начало координат находилось на этой окружности (рис. 4.3) [4.1].

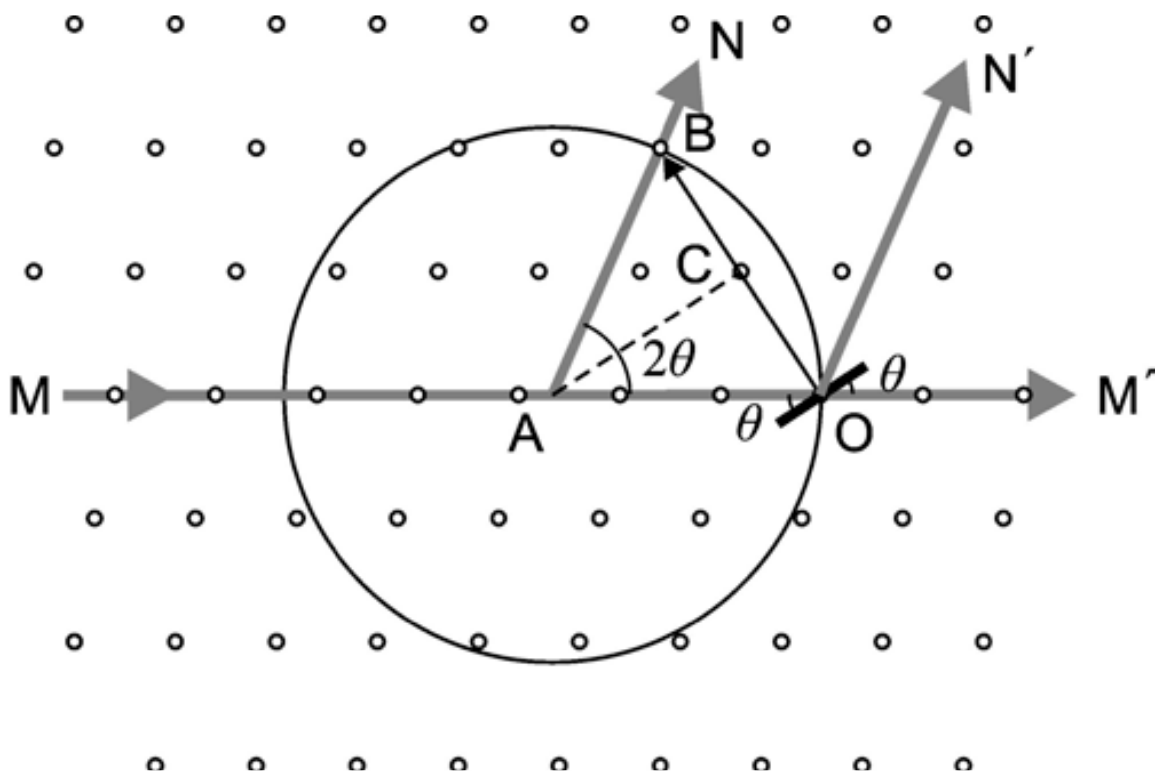


Рис. 4.3. К выводу уравнения Вульфа-Брэгга для обратной решетки [4.1]

Поместим в начало координат кристалл, тогда через точки A и O можно провести луч рентгеновского излучения MM' , а отраженный луч пройдет в направлениях AN и ON' под углом 2θ . Если на рассматриваемой окружности окажется узел обратной решетки B , тогда перпендикулярно направлению OB будет расположена кристаллографическая плоскость, которая в обратной решетке представлена точкой B .

Согласно определению обратной решетки расстояние OB будет равно n/d_{hkl} , а угол OAB равен 2θ . Тогда для треугольника OAC справедливо:

$$\sin(\theta) = \frac{\left[\frac{OB}{2} \right]}{OA} = \frac{\left[\frac{n}{2d_{hkl}} \right]}{\left[\frac{1}{\lambda} \right]}.$$

Упростив данное выражение, получим формулу Вульфа-Брэгга: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$. Таким образом, справедливо утверждение, что если на окружность радиусом $1/\lambda$, на которой находится начало координат O , попадает узел обратной решетки, то из центра окружности A в этот узел будет идти дифрагированный луч AN . Данное рассуждение справедливо и для трехмерной кристаллической решетки. В этом случае дифракция будет наблюдаться, если на сферу радиуса $1/\lambda$ будет попадать узел обратной решетки, эту сферу называют сферой Эвальда. При вращении обратной решетки относительно этой сферы в отражающее положение будет попадать большее количество узлов обратной решетки (рис. 4.4). Таким образом, для получения полной дифракционной картины в эксперименте необходимо осуществлять вращение кристалла

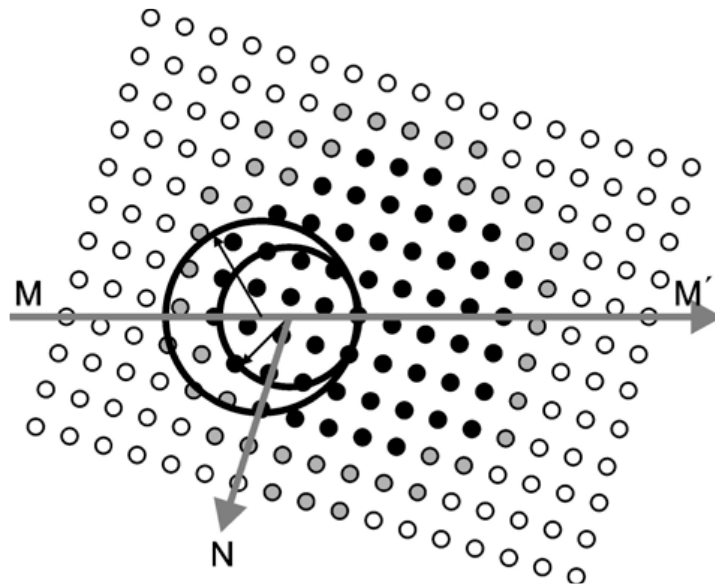


Рис. 4.4. Узлы обратной решетки, попадающие в отражающее положение [4.1]

По симметрии дифракционной картины возможно определение сингонии решетки, поскольку сингонии элементарной ячейки кристалла и обратной решетки совпадают. Наблюдаемая дифракционная картина всегда centrosymmetric, поскольку лучи hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ являются отражениями от

одной и той же серии плоскостей, и интенсивности отражений I_{hkl} и $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ совпадают по закону Фриделя. Это означает, что группу симметрии можно установить только с точностью до центра инверсии, и наблюдаемая дифракционная картина будет принадлежать к одной из одиннадцати центросимметричных кристаллографических точечных групп.

Для того чтобы определить группу симметрии кристалла, применяют правила погасания, которые можно сформулировать следующим образом: если имеется центрированные решетки и (или) открытые элементы симметрии, тогда часть отражений с определенными индексами будет отсутствовать в дифракционной картине. В центрированных решетках будут наблюдаться отражения с произвольными индексами hkl :

A-решетка: при $k + l = 2n$,

B-решетка: при $h + l = 2n$,

C-решетка: при $h + k = 2n$,

I-решетка: при $h + k + l = 2n$,

F-решетка: при $h + k = 2n, k + l = 2n, h + l = 2n$,

R-решетка: при $-h + k + l = 3n$.

В результате с помощью этих правил можно определять наличие открытых элементов симметрии и центрировки решетки. Тем не менее, остается неопределенность в определении пространственной группы симметрии, поскольку остается неясным вопрос, есть ли в пространственной группе симметрии зеркальные плоскости и поворотные оси симметрии [4.1].

Рассеяние рентгеновских лучей. Структурная амплитуда и проблема фаз

Сферическую модель атома, когда любой его элементарный объем рассеивает рентгеновские лучи независимо, можно использовать для описания рассеяния рентгеновского излучения. Согласно этой модели в результате рассеяния амплитуду с учетом разности фаз можно вычислить интегрированием волн, рассеянных от разных точек внутри атома. Зависимость, которая характеризует во сколько раз амплитуда рассеянной атомом волны больше амплитуды волны, рассеянной в том же направлении одним электроном, называется функцией атомного рассеяния. Рассеяние от атома определяется количеством электронов и строением электронных оболочек (чем больше у атома электронов, тем интенсивнее будет его рассеяние). В случае флуоресценции при определенных длинах волн будет происходить поглощение излучения и последующее испуска-

ние атомом излучения с большей или с той же длиной волны, но с разницей в фазе. Также при отставании по фазе может наблюдаться интерференция с упруго рассеянным излучением, тогда необходимо учитывать возникающую разность фаз. Аномальным рассеянием называют изменение вида функции атомного рассеивания вблизи области поглощения атома.

Волна, рассеянная от элементарной ячейки кристалла, будет представлять собой результат сложения волн рентгеновского излучения, рассеянных от каждого атома внутри элементарной ячейки. Наличие в составе элементарной ячейки различных атомов приводит к возникновению разницы фаз рассеянными ими волн. Тогда при расчете суммарной амплитуды рентгеновского луча, рассеянного элементарной ячейкой, необходимо учитывать разные рассеивающие способности атомов и различие в фазах. Амплитуда рассеянных волн будет определяться функциями атомного рассеяния с заданными значениями $\sin \theta/\lambda$. Расположение атома в элементарной ячейке и направления, вдоль которого происходит суммирование волн, будут определять значения начальных фаз, рассеянных атомами. Также от рассеивающей способности атома и его положения в элементарной ячейке будет зависеть вклад в результирующую амплитуду волны, рассеянной элементарной ячейкой. Для того чтобы описать рассеяние от элементарной ячейки в направлении плоскости hkl , применяют понятие структурной амплитуды (F_{hkl}), которая в случае приближения точечных атомов, распределенных с координатами x, y, z , выглядит как

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

где h, k, l – дифракционные индексы плоскости; f_j – функция атомного рассеяния j -го атома для заданного угла дифракции, соответствующего отражению hkl . Или в комплексном виде:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl}),$$

где $|F_{hkl}|$ – модуль структурной амплитуды, а φ_{hkl} – фаза. Если от амплитуды волны нужно перейти к интенсивности, производят умножение амплитуды на комплексно-сопряженную величину, что дает так называемый структурный фактор $|F_{hkl}|^2$. Этот фактор показывает, во сколько раз интенсивность рассеяния от элементарной ячейки в направлении плоскости (hkl) больше рассеяния от одного электрона. При переходе к непрерывному распределению электронной плотности используется интегральный вид:

$$F_{hkl} = \int_{V_0} \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV,$$

где ρ – электронная плотность, V_0 – объем ячейки [4.1].

Применяя обратное преобразование Фурье, можно представить электронную плотность в любой точке элементарной ячейки с помощью определенных в эксперименте структурных амплитуд и по расположению максимумов электронной плотности вычислить координаты атомов элементарной ячейки:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cdot \exp(i\varphi_{hkl}) \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)].$$

Однако из экспериментальных данных возможно только измерение интенсивностей ($I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$), что приводит к получению информации только о модулях структурных амплитуд, но не о разности фаз. Без значенй фаз φ_{hkl} расчет электронной плотности и определение положений атомов в элементарной ячейке невозможно. Это так называемая фазовая проблема. Были разработаны различные методы для решения фазовой проблемы, которые позволяют либо оценить значения фаз, либо даже рассчитать структуру без них.

Методы решения фазовой проблемы

Метод проб и ошибок. В приближении точечных атомов, если известна структура элементарной ячейки, для любого отражения можно рассчитать структурную амплитуду F_{hkl} , таким образом, предсказать положение пиков на дифракционной картине, так как в структурной амплитуде присутствует информация о вкладе в отражение hkl (в том числе и фазы) от каждого атома элементарной ячейки. На основе экспериментально установленных значений интенсивностей пиков дифракционной картины I_{hkl} можно получить информацию о модулях структурных амплитуд F_{hkl} . То есть с помощью данного метода можно проводить сравнение экспериментальных данных ($|F_{hkl}|_{\text{эксп}}$) с рассчитанным для пробной модели ($|F_{hkl}|_{\text{выч}}$).

Для построения пробной модели применяются данные известных кристаллографических и физико-химических параметров вещества, что позволяет в результате определять предполагаемое расположение атомов внутри ячейки. Затем экспериментальные данные сопоставляют с рассчитанной моделью и используют так называемый фактор расходимости R для анализа качества предложенной модели:

$$R = \frac{\sum | |F_{hkl}|_{\text{эксп}} - |F_{hkl}|_{\text{выч}} |}{\sum |F_{hkl}|_{\text{эксп}}}.$$

При $R \leq 0,05$ структуру считают надежно установленной.

Предложенный подход применим для определения структуры веществ с элементарными ячейками, в состав которых входит небольшое количество атомов.

Метод изоморфного замещения. Благодаря методу изоморфного замещения достигнут настоящий прорыв в решении фазовой проблемы в РСА, и он до сих пор остается важным методом определения структур *denovo*. В данном методе кристаллы вымачивают в солевых растворах или других соединениях, содержащих атом или молекулу с высокой электронной плотностью. Эти ионы или молекулы, содержащие тяжелый атом, диффундируют в кристаллическую решетку, взаимодействуют с поверхностью и, в зависимости от химических свойств, образуют ковалентные связи. Для того чтобы данный метод можно было применять для решения фазовой проблемы необходимо, чтобы тяжелый атом не влиял на структуру исследуемого соединения и упаковку молекул в кристалле, что означает, что модифицированные тяжелым атомом кристаллические производные должны быть изоморфны нативному кристаллу без тяжелого атома. Таким образом, в дифракционных изображениях будет наблюдаться лишь отличия в относительных интенсивностях для нативного кристалла и его изоморфной производной.

Метод молекулярного замещения. В данном методе для анализа карт электронной плотности используются результаты ранее определенных молекул, гомологичных по структуре. В этом случае для получения в начальном приближении значений неизвестных фаз исследуемого объекта используются фазы структурных факторов, рассчитанные по известной атомной модели гомологичной молекулы. Комбинируя эти данные с экспериментальными модулями структурных факторов для исследуемого объекта, можно получить хорошее приближение к искомому распределению электронной плотности. Для анализа качества полученных карт электронных плотностей сравниваются рассчитанные по модели модули структурных факторов с величинами, полученными в эксперименте.

Прямые методы. Термин «прямые методы» подразумевает, что для получения информации о структуре исследуемого соединения используется только набор интенсивностей рефлексов, полученный в рентгеновском эксперименте. В основе данных подходов лежит статистический метод, который предполагает, что функциями координат атомов в элементарной ячейке являются все структурные амплитуды и их значения не являются произвольными. Считая, что величина электронной плотности в кристалле не может принимать отрицательных значений, для части силь-

ных отражений получают величины структурных амплитуд. Далее выбирают набор значений фаз, соответствующий предполагаемому строению элементарной ячейки, для построения карт электронной плотности $\rho(x, y, z)$.

Использование эффекта аномального рассеяния. Данный метод получил интенсивное развитие благодаря использованию синхротронного излучения в РСА и возможности проведения эксперимента на определенных длинах волн. Метод основан на анализе результатов экспериментов на двух длинах волн, одна из которых соответствует краю полосы поглощения определенного типа атомов в исследуемой структуре. Положение атомов в ячейке определяют на основе анализа картины аномального рассеяния отдельных атомов. Введение тяжелых атомов позволяет определить фазы отражений непосредственно из эксперимента.

Интерпретация карт распределения электронной плотности. На основе разработанных методов решения проблемы фаз возможно определение координат некоторых атомов или начальных фаз некоторых отражений. Как правило, это удается сделать для наиболее тяжелых атомов, поскольку их вклад в значения структурных амплитуд наибольший. В этом случае можно оценить значения структурных амплитуд как:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\varphi_{hkl}) \approx \sum f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)].$$

Полученная таким образом карта электронной плотности будет приближенной, то есть в ней будут максимумы, соответствующие атомам, принятым за основу расчета, но также будут присутствовать и другие максимумы, соответствующие оставшимся атомам. Далее в расчете структурных амплитуд используют координаты появившихся максимумов, что позволяет уточнить значения начальных фаз и построить более точное распределение электронной плотности. Затем эту операцию повторяют до тех пор, пока в распределении электронной плотности не будет определено расположение всех атомов. В качестве оценки верности интерпретации электронной плотности применяют характер распределения $\rho(x, y, z)$, в котором выявляется разумное размещение атомов и исчезают ложные максимумы. На каждом этапе вычисляется значение R -фактора, которое должно уменьшаться по мере выявления атомов.

Рекомендуемые источники информации

4.1. Богдан Т. В. Основы рентгеновской дифрактометрии: учебно-методическое пособие к общему курсу «Кристаллохимия». – Москва: МГУ. 2012. – 64 с. – URL: http://www.chem.msu.ru/rus/lab/phys/crychem/lectures/man_bogdan.pdf (дата обращения 10.11.21). – Режим доступа: свободный.

4.2. Бокий Г. Б. Кристаллохимия: Изд. 3-е, перер. и доп. – Москва: Наука, 1971. – 400 с.

5. ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Процессы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в классической физике описываются системой уравнений Максвелла с определенными граничными условиями. Если в этих процессах необходимо учитывать внутреннюю структуру атома, то требуется привлекать квантово-механические методы, базирующиеся на уравнении Шредингера. Однако оба подхода в важных практически задачах приводят к математическим сложностям. Как следствие, при анализе взаимодействия рентгеновского излучения с веществом используются приближенные физические модели, которые адекватно описывают частные случаи и различные аспекты исследуемого процесса. Достоинства моделей оцениваются по согласию их выводов с результатами экспериментов.

Упругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах

Физические эффекты, порождаемые рентгеновскими лучами, в первую очередь, обусловлены взаимодействием электромагнитных волн с электронами атомных оболочек. Энергия рентгеновских фотонов много больше энергии связи внешних электронов атомов. По этой причине целесообразно рассмотреть свободный неподвижный электрон, на который падает монохроматическая линейно поляризованная волна с частотой ω . При этом на электрон действует периодическая сила

$$F = eE_0 \cos(\omega t),$$

где E_0 – амплитуда электрического поля падающей волны, e – элементарный электрический заряд [5.1].

Уравнение движения электрона имеет вид:

$$m_e a = eE_0 \cos(\omega t),$$

где m_e – масса электрона. Уравнение имеет периодическое решение, следовательно, электрон приводится в колебательное движение с частотой ω , равной частоте первичной волны. В классической электродинамике установлено, что осциллирующая заряженная частица является источником вторичных (рассеянных) волн. В дипольном приближении амплитуда рассеянной волны равна:

$$A_e = (r_e/R) |E| \sin \varphi,$$

где R – расстояние от электрона до точки наблюдения, φ – угол между направлением распространения вторичной волны и вектором электрического поля падающей волны E . Параметр

$$r_e = e^2/m_e c^2 \approx 2,818 \cdot 10^{-6} \text{ нм}$$

имеет размерность длины и исторически называется *классическим радиусом электрона* [5.1].

Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения выражается функцией

$$dI = (cE^2/4\pi) r_e^2 \sin^2\varphi d\Omega,$$

которая представляет собой поток электромагнитной энергии, распространяющейся в элемент телесного угла $d\Omega$. Этот поток пропорционален квадрату электрического поля E падающей волны, т.е. пропорционален интенсивности первичного рентгеновских лучей [5.1].

Нейтральный атом содержит Z электронов, где Z – порядковый номер химического элемента. Первичная рентгеновская волна рассеивается на всех электронах атома. Рассеянием на атомном ядре можно пренебречь, поскольку интенсивность рассеянного излучения обратно пропорциональна массе заряженной частицы, на которую воздействует первичная электромагнитная волна. Следовательно, атомное ядро дает вклад в поток рассеянного излучения, составляющий долю от потока излучения, рассеянного электронами, равную $(m_e/Zm_p)^2$, где m_p – масса покоя протона. Величина $(m_e/Zm_p)^2$ имеет порядок 10^{-7} для атома водорода и 10^{-11} для атома урана, т. е. является пренебрежимо малой [5.1].

При воздействии первичного рентгеновского излучения каждый электрон атома становится источником вторичных рентгеновских волн. Так как длина волны рентгеновского излучения по порядку величины сравнима с размером атома, то амплитуда суммарной рассеянной волны (сформированной всеми электронами атома) существенно зависит от разности фаз отдельных вторичных волн. При этом волны, рассеянные отдельными электронами атома, можно полагать когерентными с первичной волной. Квантово-механический характер движения электронов в атоме обуславливает сложность задачи расчета интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных атомом [5.1].

В физике рентгеновских лучей оказалось целесообразным использовать величину, названную *атомной амплитудой* (или функцией атомного рассеяния, или атомным фактором рассеяния) f . Эта величина равна отношению амплитуды волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны, рассеянной свободным электроном. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования позволили установить характер зависимости атомной амплитуды от длины волны λ рентгеновского излучения и угла рассеяния 2θ . Оказалось удобно в качестве аргумента атомной амплитуды использовать величину $\sin(\theta)/\lambda$, где θ – половина угла рассеяния 2θ . Для

атомов всех химических элементов зависимость $f(\sin(\theta)/\lambda)$ имеет монотонно убывающий вид, причем $f(0) = Z$ [5.1].

Математические трудности аналитического представления функции $f(\sin(\theta)/\lambda)$ привели к тому, что эти зависимости для практических нужд выражаются аппроксимантами. Например, широкое распространение получило представление функции атомной амплитуды следующей суммой [5.1]:

$$f = \sum_{k=1}^4 a_k \exp \left[-b_k \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2 \right] + c.$$

Численные значения коэффициентов a_k , b_k , ($k = 1, \dots, 4$), c для различных химических элементов приведены в специальной литературе [5.1].

Так как значения угла рассеяния 2θ строго лежат в интервале $[0, 2\pi]$, то всегда выполняются неравенства $0 \leq \sin(\theta) \leq 1$. Следовательно, диапазон возможных значений аргумента атомной амплитуды существенно определяется длиной волны λ рассеивающихся рентгеновских лучей. Расчеты показывают, а эксперименты подтверждают, что с ростом аргумента атомная амплитуда f монотонно убывает. Если аргумент $\sin(\theta)/\lambda$ превышает 1,5, то величина f становится много меньше атомного номера Z . А так как интенсивность рассеянного излучения пропорциональна атомному фактору f^2 , то при $\sin(\theta)/\lambda > 1,5$ интенсивность упругого рассеянного излучения можно полагать пренебрежимо малой. При фиксированном угле рассеяния 2θ с ростом длины волны λ аргумент $\sin(\theta)/\lambda$ убывает, а величина атомной амплитуды f растет. Таким образом, интенсивность упругого рассеянных на атоме рентгеновских лучей резко убывает с увеличением угла рассеяния и уменьшением их длины волны λ [5.1].

Неупругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах

При взаимодействии рентгеновских лучей с атомом, помимо выше-рассмотренного упругого рассеяния, происходят неупругие процессы, которые целесообразно рассматривать с квантовой точки зрения. Согласно квантовой электродинамике, любое рассеяние электромагнитной волны на электрически заряженной частице рассматривается как поглощение фотона с последующим переизлучением. В предыдущем разделе рассматривался случай, когда переизлучается фотон с частотой, равной частоте первичного фотона. При этом энергии первичного и переизлученного фотонов совпадают, поэтому данный тип рассеяния называется упругим [5.1].

Кроме этого, возможен процесс, когда электрон после поглощения первичного фотона с частотой ω испускает фотон с меньшей частотой $\omega' < \omega$, и следовательно, с меньшей энергией. При этом разность энергий первичного и рассеянного фотона $\hbar\omega - \hbar\omega'$ передается электрону. Таким образом, этот процесс является неупругим. Этот процесс называется *комптоновским рассеянием* по имени первооткрывателя [5.1].

Записав законы сохранения энергии и импульса системы «фотон-электрон» в релятивистской форме и решив эту систему уравнений, получим *формулу Комптона*, дающую связь длин волны первичного λ и рассеянного λ' фотонов:

$$\lambda' = \lambda + \Lambda_c [1 + \cos(2\theta)],$$

где 2θ – угол рассеяния, а $\Lambda_c = (2\pi\hbar/m_e c) \approx 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ нм}$ называется *комптоновской длиной электрона* [5.1].

Спектр поглощения рентгеновского излучения

Не связанные с рассеянием различные другие процессы взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества приводят к тому, что поток рентгеновских лучей, проходя через любую материальную среду, постепенно ослабляется. При прохождении через вещество интенсивность рентгеновского излучения уменьшается по закону, характерному для электромагнитного излучения любого вида:

$$I = I_0 \exp(-\mu d),$$

где I и I_0 – конечная и начальная интенсивности излучения, соответственно, μ – линейный коэффициент поглощения, d – толщина слоя вещества.

Коэффициент поглощения μ зависит от длины волны излучения и плотности поглощающего материала. Чтобы μ не зависел от физического состояния вещества, вводят массовый коэффициент поглощения $\mu_p = \mu/\rho$, где ρ – плотность вещества. На рисунке 5.1 приведен спектр поглощения рентгеновского излучения. На этой кривой наблюдается несколько «скачков». Их природу можно понять, рассматривая изменение μ_p . По мере уменьшения длины волны сначала наблюдается уменьшение коэффициента поглощения, но при достижении определенной длины волны, например $\lambda_{\text{Лш}}$, возникает резкий скачок μ_p . Одновременно с появлением скачка поглощения усиливается эмиссия фотоэлектронов, и в спектре рассеянных лучей появляются линии вторичного характеристического излучения.

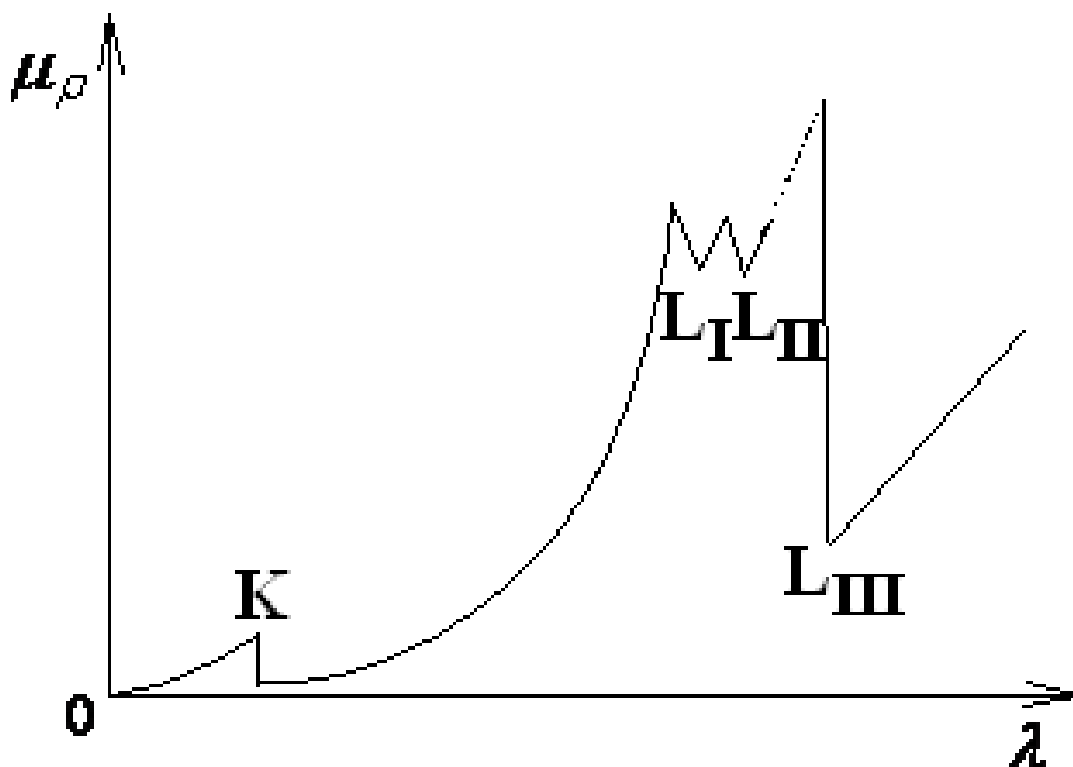


Рис. 5.1. Зависимость коэффициента поглощения μ_ρ от длины волны λ

Появление скачков объясняется тем, что энергия квантов рентгеновского излучения становится достаточной для ионизации электронов с определенного энергетического уровня атомов поглощающего вещества. Появление линий вторичного характеристического излучения связано с излучением квантов при переходах электронов атома на освободившиеся внутренние уровни. При дальнейшем уменьшении длины волны наблюдается еще несколько скачков μ_ρ : при λ_{LII} , λ_{LI} и λ_K . Каждый из этих скачков связан с ионизацией определенного энергетического уровня. Между двумя соседними скачками коэффициент пропорционален кубу длины волны $\mu_\rho \sim \lambda^3$.

Поскольку рентгеновские лучи поглощаются тем сильнее, чем больше их длина волны, рентгеновское излучение L-, M-, N- серий поглощаются стенками рентгеновской трубки и в воздухе. Поэтому в практике рентгеноструктурного анализа наиболее часто используется K-серия линий характеристического излучения, которая состоит четырех линий: α_1 , α_2 , β_1 , β_2 . Длины волн этих линий располагаются в последовательности $\lambda_{\alpha_2} > \lambda_{\alpha_1} > \lambda_{\beta_1} > \lambda_{\beta_2}$. Отношение интенсивностей этих линий для всех элементов примерно одинаково и приблизительно равно $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} : I_{\beta_2} = 100 : 50 : 20 : 4$. Поэтому чаще всего рабочим инструмен-

том рентгеноструктурного анализа является K_{α} -линии, и $K_{\beta 1}$ -линию стараются отфильтровать.

K_{α} -линия связана с переходом с L- на K- уровень, а K_{β} -линия с переходом с M- на K- уровень; K-край поглощения связан с переходом электрона с K-уровня в свободное состояние. Энергия ионизации больше энергий перехода с L-, M- уровней на K-уровень. Поэтому для любого элемента $\lambda_{K_{\alpha}}$ и $\lambda_{K_{\beta}}$ несколько больше, чем длина волны края поглощения $\lambda_{кр}$.

При прохождении рентгеновского излучения (K_{α} - и K_{β} - линии) через вещество из того же элемента, что и материал анода, эти линии будут справа от края поглощения (рис. 5.2) и μ_p для них будет мало.

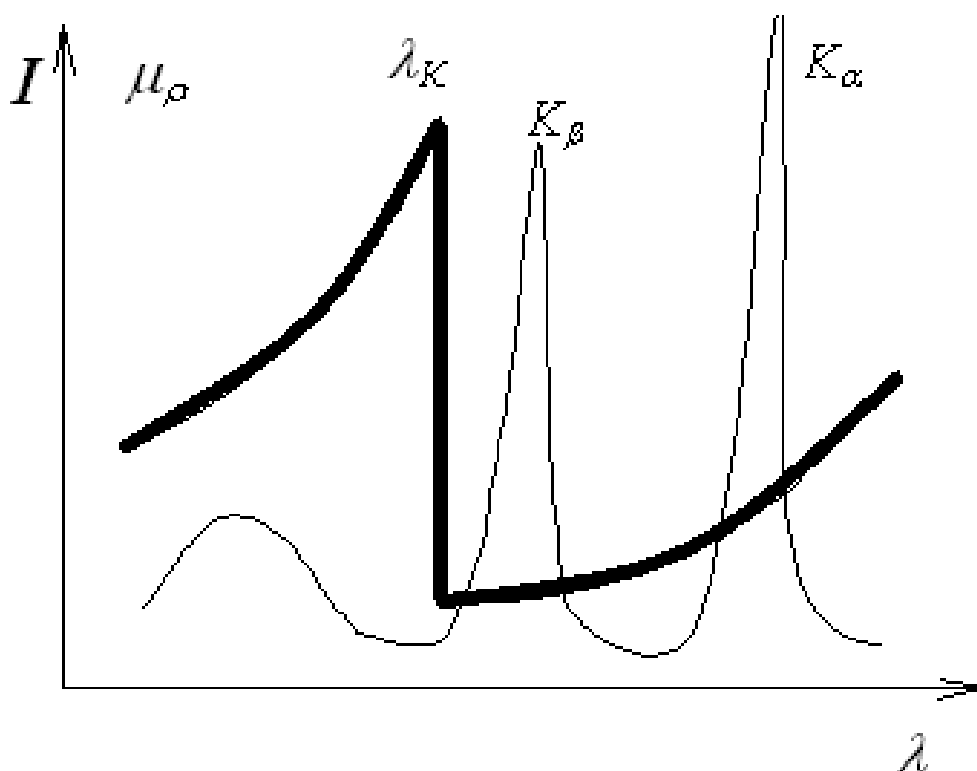


Рис. 5.2. Спектр излучения (I , тонкая кривая) и поглощения (μ_p , толстая кривая) рентгеновских лучей для одного и того же атома

Если атомный номер облучаемого вещества несколько меньше, чем атомный номер анода, то K-край поглощения сдвигается вправо и K_{β} -линия, а потом и K_{α} -линия сильно поглощаются (рис. 5.3). Условие сильного поглощения K_{β} -линии – атомный номер поглощающего вещества должен быть на одну-две единицы меньше атомного номера анода ($\lambda_{K_{\beta}} < \lambda_{кр} < \lambda_{K_{\alpha}}$). Этот эффект селективного поглощения используется для отделения K_{α} - от K_{β} - линии. Если на пути лучей поставить тонкий слой вещества с атомами, край поглощения которых лежит между K_{α} - и K_{β} -

линиями излучателя, то K_{β} -линия окажется ослабленной во много раз больше, чем K_{α} -линия (рис. 5.3).

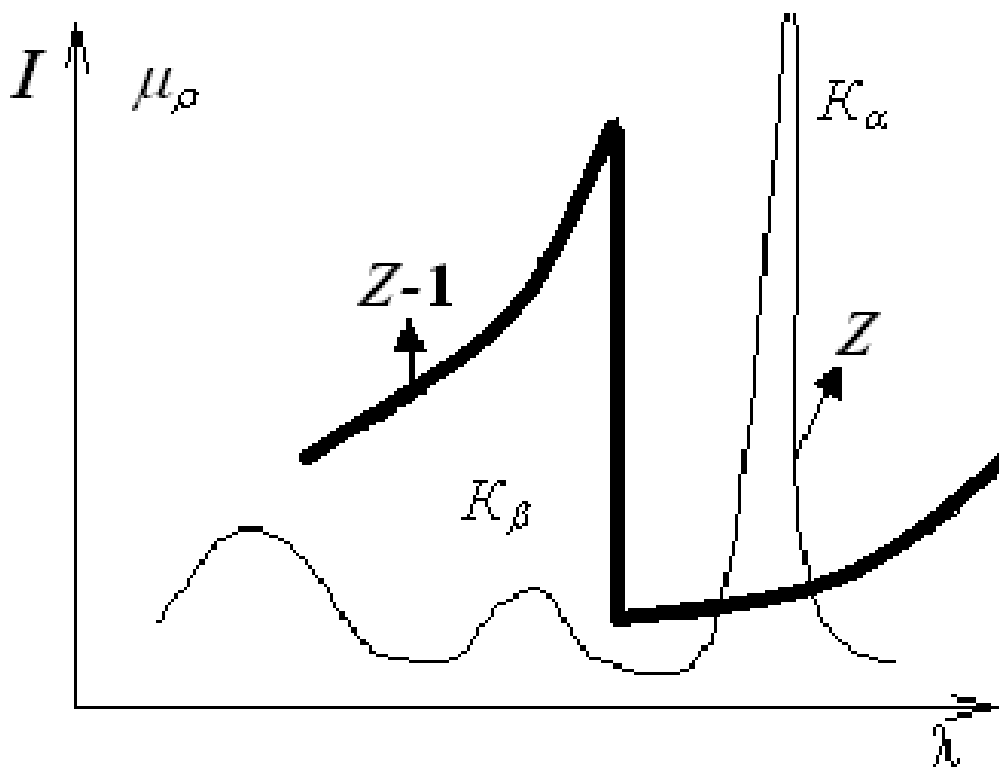


Рис. 5.3. Спектр излучения (I , тонкая кривая) для атома с номером Z и спектр поглощения (μ_p , толстая кривая) для атома с номером $Z - 1$

Отметим, что когда длина волн λ становится меньше 10^{-4} нм (т. е. энергии фотонов превышают 10 МэВ), функция $\mu(\lambda)$ начинает возрастать из-за вклада в коэффициент ослабления релятивистских эффектов (в первую очередь, из-за образования электрон-позитронных пар). Однако этот диапазон традиционно относится к гамма-лучам и в практике рентгеноструктурного анализа практически не используется.

Дифракция рентгеновского излучения на кристаллической структуре. Закон Брэгга

По современным представлениям, кристаллическое состояние отличается от аморфного наличием дальнего порядка в строении и периодичности. При когерентном рассеянии рентгеновского излучения амплитуда рассеянного излучения пропорциональна фурье-компоненте рассеивающего фактора – электронной плотности:

$$A' \sim A \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp [2\pi i(\mathbf{r}[\mathbf{r} - \mathbf{r}'])] d\mathbf{r}.$$

При рассеянии на аperiodических системах (например, на единичном атоме) пространственное распределение амплитуды рассеянного излучения будет сравнительно гладким.

Рассеяние на периодических системах изменяет характер пространственного распределения амплитуды рассеянного излучения – в распределении появляются отдельные максимумы и минимумы. Это легко объяснить, если вспомнить, что для периодической функции фурье-образ является набором дельта-функций. Фактически, при дифракции на идеальном (бесконечном) монокристалле амплитуда рассеянного излучения будет регистрироваться лишь в конечном числе направлений рассеяния.

Обратное пространство – и обратную решетку – можно рассматривать как фурье-пространство кристалла. Распределению рассеивающего фактора в прямом пространстве соответствует распределение амплитуды рассеянного излучения в обратном пространстве, а периодичность в прямом пространстве соответствует наличию обратной решетки в обратном пространстве. Еще раз отметим, что каждый из узлов обратной решетки соответствует фурье-компоненте электронной плотности. Стоит отметить, что базисные вектора обратной решетки – a^* , b^* и c^* – всегда могут быть рассчитаны из векторов элементарной ячейки (базисных векторов) прямого пространства:

$$a^* = \frac{[b \times c]}{a \cdot [b \times c]}; \quad b^* = \frac{[c \times a]}{b \cdot [c \times a]}; \quad c^* = \frac{[a \times b]}{c \cdot [a \times b]}.$$

Полученные результаты позволяют сформулировать закон Брэгга: для формирования дифракционного максимума разность между волновыми векторами первичного и вторичного пучков должна быть равна вектору обратной решетки кристалла:

$$k - k' = q_i.$$

Закон Брэгга в вышеприведенной форме можно назвать «векторным» законом Брэгга. В порошковой дифракции зачастую используют и закон Брэгга в более привычной, скалярной форме. Рассмотрим набор кристаллографических плоскостей – параллельных плоскостей, пересекающих все узлы кристаллической решетки. Построение подобных наборов плоскостей – лишь отражение симметрии кристалла, реальных плоскостей в кристалле не существует.

Индексы семейства кристаллографических плоскостей (h, k, l) – число долей, на которые делит ближайшая к началу элементарной ячейки плоскость оси a, b, c , соответственно. Расстояние d_{hkl} между параллельными

ми плоскостями семейства плоскостей с индексами (h, k, l) можно рассчитать следующим образом:

$$d_{hkl} = |\mathbf{q}_{hkl}|^{-1} = |\mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*|^{-1}$$

Тогда, рассматривая процесс дифракции как интерференцию отраженных от двух соседних плоскостей волн (рис. 5.4) и приняв за условие позитивной интерференции кратность разности хода целому числу длин волн, можно определить следующее соотношение:

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

Это уравнение называют законом Брэгга.

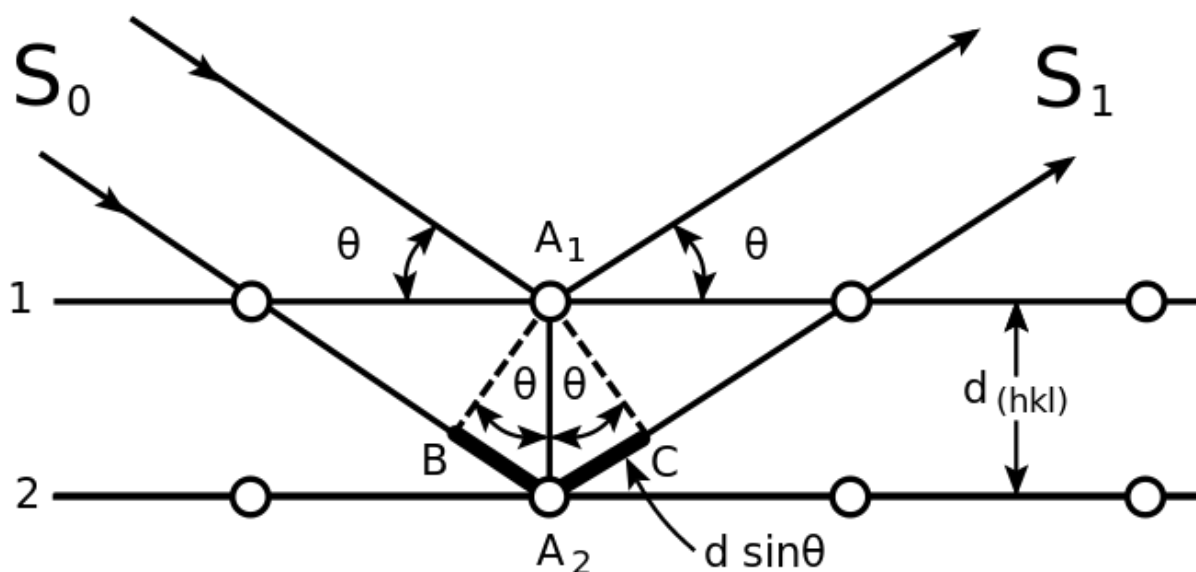


Рис. 5.4. К выводу закона Брэгга в «скалярной» форме

Переход к скалярной форме закона Брэгга можно осуществить и преобразуя векторную форму закона и учитывая обратно пропорциональную связь между межплоскостным расстоянием и модулем вектора обратной решетки, а также тот факт, что $|\mathbf{q}|/2 = \sin(\theta)/\lambda$ (рис. 5.5).

Закон Брэгга в скалярной форме зачастую удобнее использовать при анализе порошковых дифракционных данных, в векторной форме – при работе с монокристаллами.

Зная параметры элементарной ячейки кристалла, мы можем определить базисные вектора обратной решетки и определить все вектора обратной решетки, с помощью которых можно определить пространственное расположение (направления) дифракционных максимумов – рефлексов.

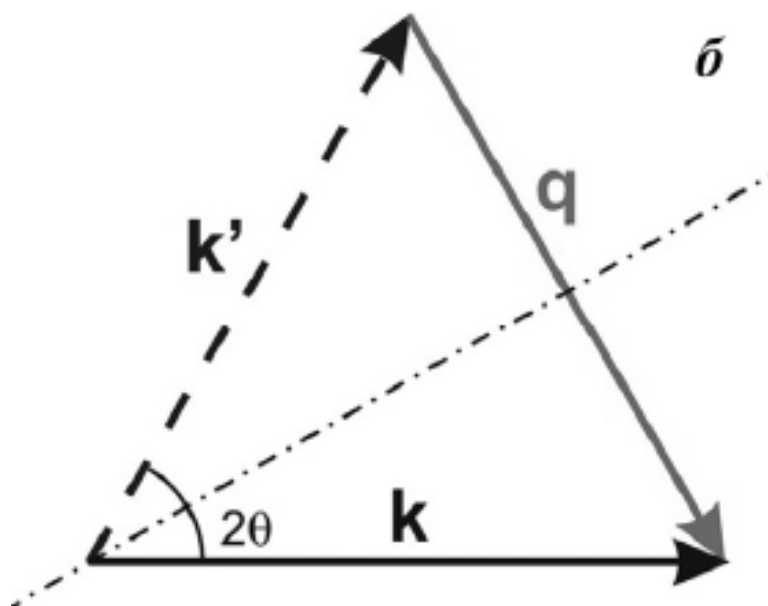


Рис. 5.5. Взаимосвязь дифракционного угла и вектора q

Вышеприведенные рассуждения, как уже подчеркивалось, были проведены для случая идеального монокристалла. Рассмотрим рассеяние рентгеновского излучения на поликристалле, состоящем из большого количества кристаллитов.

Будем считать, что каждый индивидуальный кристаллит рассеивает рентгеновское излучения независимо от других кристаллитов и ведет себя при этом как идеальный монокристалл. Будем считать, что поликристалл состоит из большого числа кристаллитов и все они ориентированы случайно.

Сопоставив закон Брэгга с первым важнейшим условием наблюдения дифракционных максимумов – упругим рассеянием рентгеновского излучения – можно построить удобный геометрический образ для описания процесса дифракции – т. н. сферу Эвальда. Пусть сфера с радиусом $|k|$ (k – волновой вектор первичного пучка) касается начала координат обратной решетки, причем конец вектора k совпадает с началом координат (рис. 5.6). Тогда условие возникновения максимума на дифрактограмме – попадание узла обратной решетки на сферу Эвальда. Действительно, сфера является геометрическим местом концов всех возможных волновых векторов упруго рассеянного излучения, а при попадании узла обратной решетки на сферу Эвальда будет выполнен закон Брэгга.

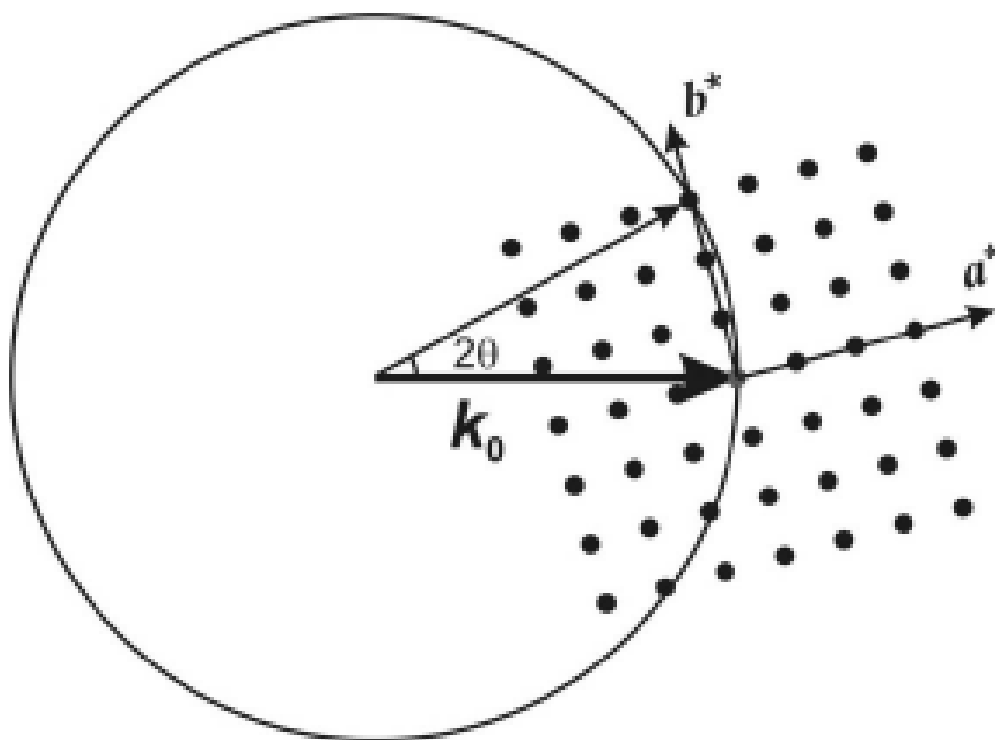


Рис. 5.6. Построение Эвальда

В случае поликристалла мы можем применить построение Эвальда, поместив в точку касания сферой конца вектора k множество обратных решеток (соответствующее множеству кристаллитов), причем ориентированы они случайным образом. Тогда каждый индивидуальный узел обратной решетки сформирует в обратном пространстве сферу (рис. 5.7).

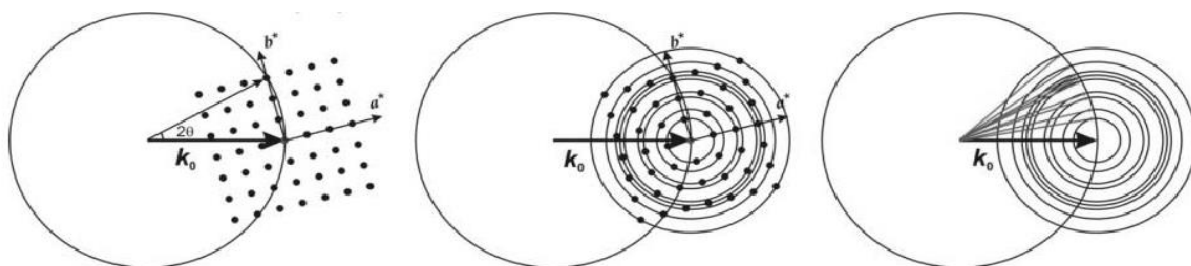


Рис. 5.7. Построение Эвальда

Такая сфера пересекается со сферой Эвальда по кольцу, являющемуся геометрическим местом волновых векторов рассеянного излучения. Такие вектора, очевидно, образуют конус с вершиной в центре Эвальда – т. н. дифракционный конус. При случайной ориентации кристаллитов (и обратных решеток) система становится осесимметричной (ось симметрии совпадает с волновым вектор первичного излучения), и достаточно исследовать только зависимость $I(2\theta)$ (полосы равного наклона). С экспериментальной точки зрения это означает, что, после прохождения пучка рентге-

новского излучения через поликристалл, за ним рентгеновское излучение будет распространяться вдоль дифракционных конусов, сечения которых будут образовывать систему колец, которую можно зарегистрировать, например, фотопластинкой достаточного размера или двумерным полупроводниковым детектором рентгеновского излучения (рис. 5.8, 5.9).

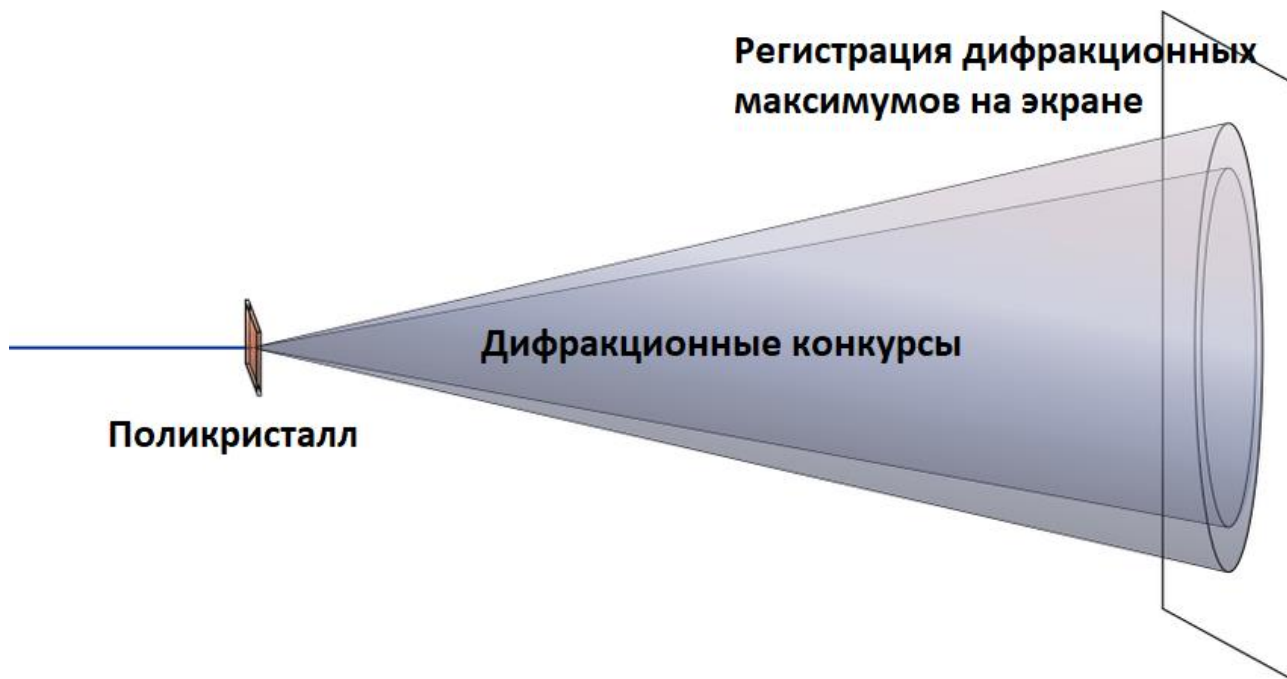


Рис. 5.8. Дифракция рентгеновского излучения на поликристалле

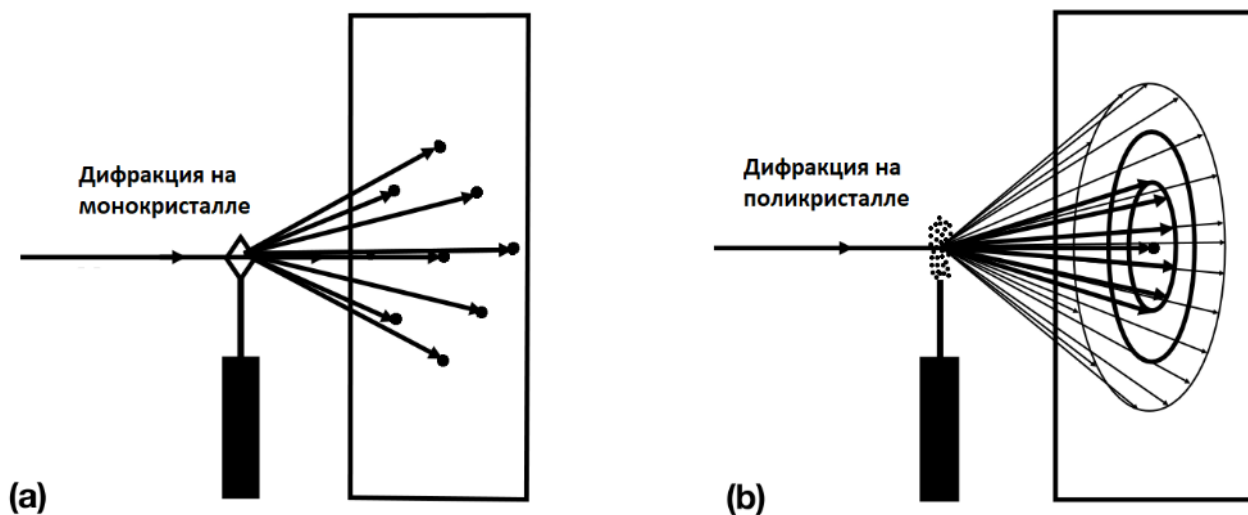


Рис. 5.9. Формирование порошковой дифрактограммы

Вопросы техники регистрации дифракционных картин, возникающих при дифракции рентгеновского излучения на поликристаллах, будут рассмотрены ниже.

Рекомендуемые источники информации

5.1. Трушин, В. Н. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов: электронное учебно-методическое пособие / В. Н. Трушин, П. В. Андреев, М. А. Фаддеев. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 89 с. – URL: <http://window.edu.ru/resource/210/79210> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: свободный.

5.2. Блохин М. А. и др. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – 376 с.

5.3. Бокий Г. Б. и др. Рентгеноструктурный анализ: учебное пособие: Издание 2-е / Под ред. Белов Н. В. – Москва: Изд-во Московского университета, 1964. – 488 с.

5.4. Вольдсет Р. Прикладная спектроскопия рентгеновского излучения: Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1977. – 192 с.

5.5. Иванов А. С. Рентгенография металлов: учебное пособие. – Пермь: ПНИПУ, 2014. – 77 с. – ISBN 978-5-398-01188-3. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/160408> (дата обращения: 23.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

5.6. Липсон Г. и др. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М., 1972. – 320 с.

5.7. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. – Москва: Недра, 1975. – 327 с.

5.8. Рентгенофлуоресцентный анализ: Применение в заводских лабораториях: Сб. научн. тр.: Пер. с нем. /Под ред. Эрхард Х., Мурашко Г. М. – М.: Металлургия, 1985. – 254 с.

5.9. Русаков А. А. Рентгенография металлов. Ч.1: [Учеб. пос. в 2-х ч.] Рентгенография металлов. Ч.1. – Москва, 1965. – 290 с.

5.10. Курмаев, Э. З. Рентгеновские спектры твердых тел /Под ред. Вонсовский С. В. – М.: Наука, 1988. – 174 с.

5.11. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм: справочное руководство. – Москва: Наука, 1981. – 496 с.

5.12. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство. Получение и изменение рентгенограмм. – Москва: Наука, 1976. – 326 с.

5.13. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии: Пер. с польск. / Под ред. Франк-Каменецкий В. А. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.

5.14. Скрипов Ф. И. Курс лекций по радиоспектроскопии. – Ленинград: Изд-во Ленинградского ун-та, 1964. – 212 с.

6. МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ МАСШТАБОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследование процессов в наномире с временным разрешением

Современные источники СИ позволяют изучать процессы, происходящие в наномире, с временным разрешением.

Принцип измерений накачка-зондирование (рис. 6.1–6.3) заключается в следующем. Как известно, накопительное кольцо синхротрона заполнено конечным числом электронных сгустков, которые перемещаются по кольцу со скоростью, близкой к световой. По касательной к орбите генерируются короткие рентгеновские импульсы, которые можно использовать для исследования молекулярной структуры. Импульс рентгеновского излучения, используемый в качестве зонда, отделен по времени от других импульсов на 1,58 микросекунды с каждой стороны. Это время зависит от конкретного синхротрона. Лазерные импульсы синхронизированы с рентгеновским импульсом с некоторым интервалом по времени относительно рентгеновского импульса, а именно, опережают рентгеновский импульс. Лазерный импульс представляет собой накачку, приводящую к возбуждению системы, которая затем релаксирует назад в основное состояние. Собственное временное разрешение, обеспечиваемое импульсами рентгеновского излучения от синхротронного источника, составляет около 100 пс.

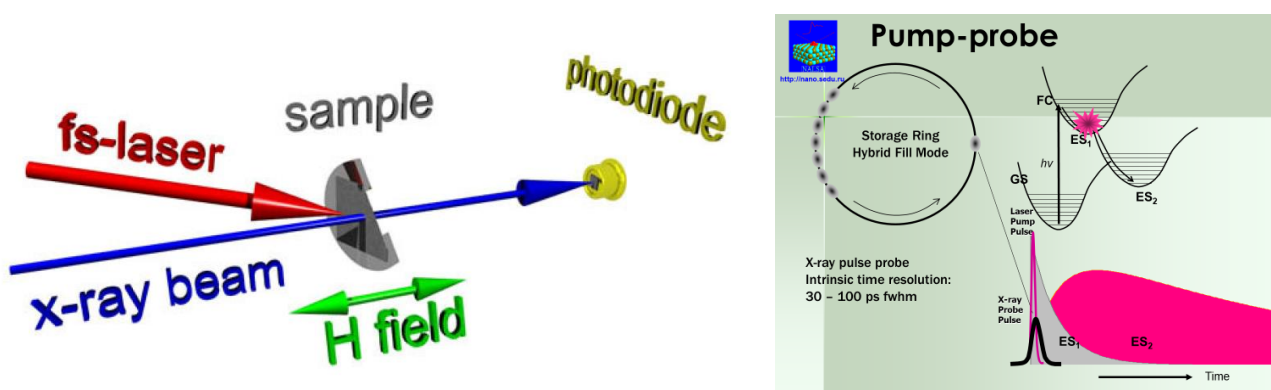


Рис. 6.1. Иллюстрации экспериментов накачка-зондирование с фемтосекундным разрешением

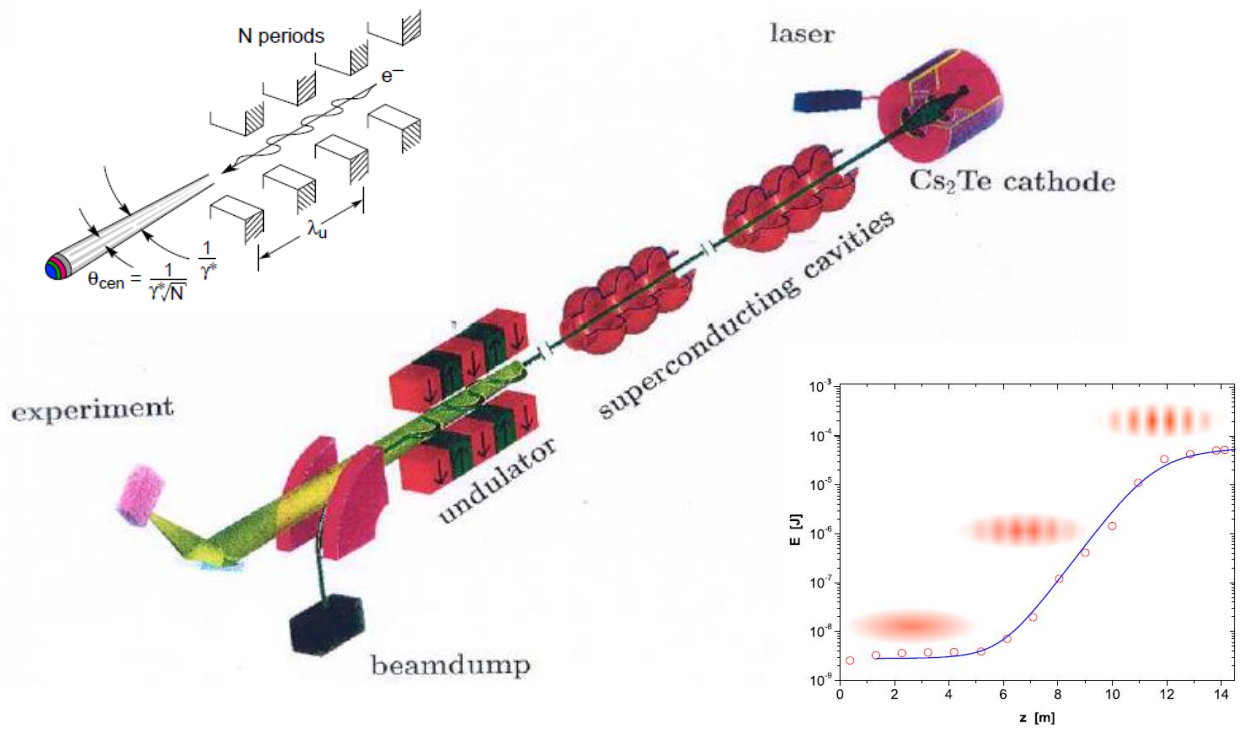


Рис. 6.2. Схема эксперимента на лазере на свободных электронах

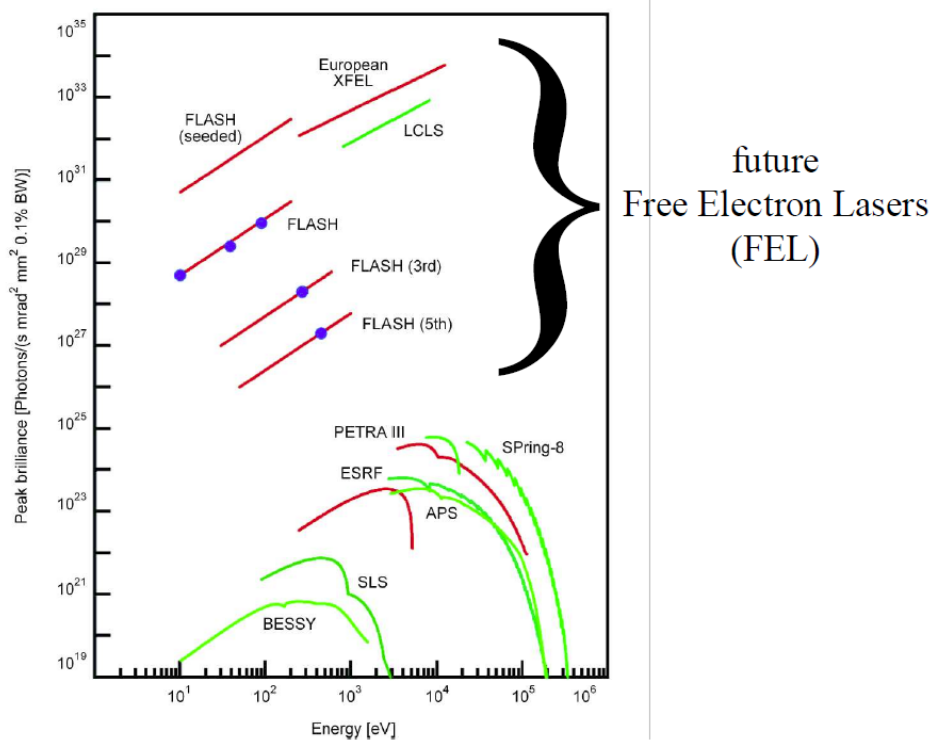
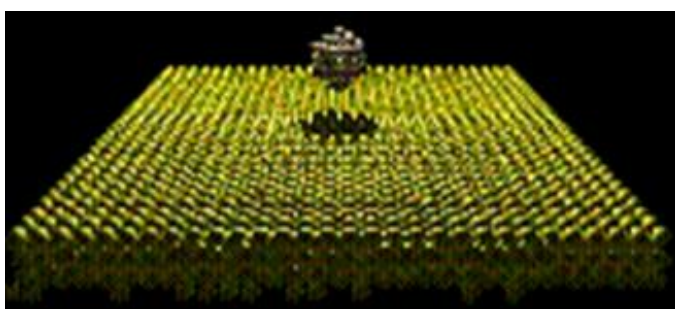


Рис. 6.3. Пиковая яркость источников рентгеновского излучения

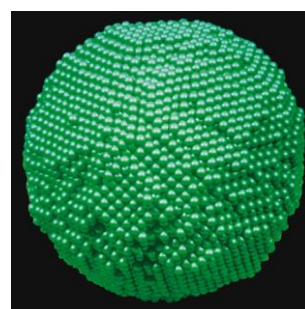
Исследование процессов с временным разрешением востребовано в таких областях, как:

- исследование нанокластеров (рис. 6.4);

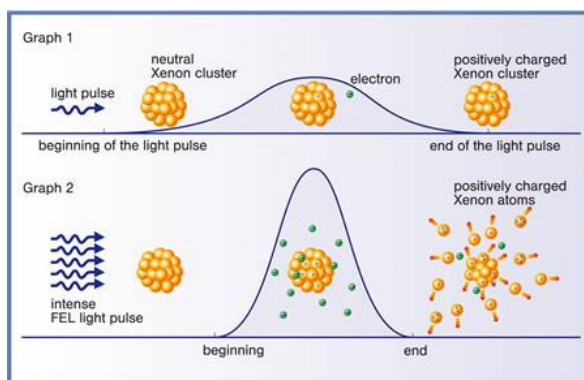
- сверхбыстрая передача углового момента между спинами и решеткой в ферромагнитных (рис. 6.5);
- фемто-химия: исследование динамики и формирования химической связи с помощью электронной спектроскопии с временным разрешением на поверхностях, в молекулах, кластерах (рис. 6.5, 6.6);
- спиновая динамика: молекулярные магниты и тонкопленочные солнечные ячейки (рис. 6.5);
- создание новых материалов (рис. 6.7);
- физика плазмы (рис. 6.8);
- биология (рис. 6.9).



a



б



с

Рис. 6.4. Исследование нанокластеров: взаимодействие нанокластера атомов с поверхностью кристалла (*a*); модельный расчет частицы меди (кластера) из 17000 атомов, который играет роль в каталитических процессах (*б*); после облучении вещества очень интенсивным светом происходят необычные процессы, которые не происходят после облучения менее интенсивным светом (*в*)

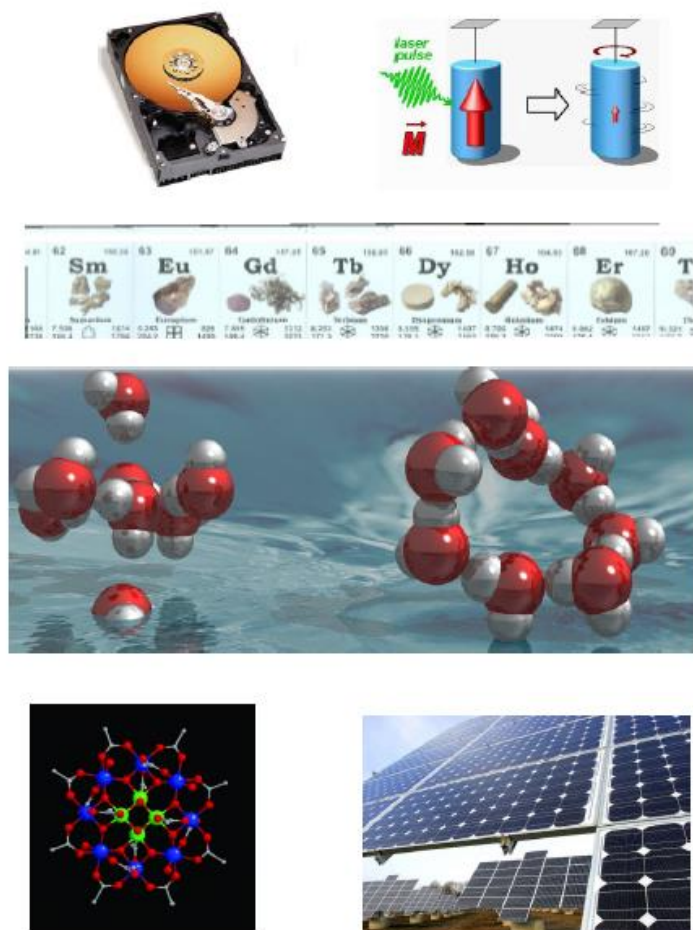
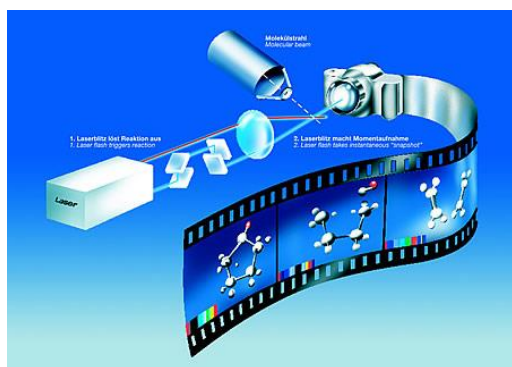
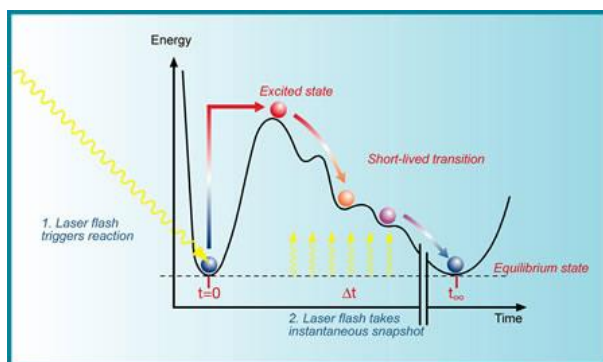


Рис. 6.5. Некоторые направления применения исследований



«Покадровая съемка»
химических реакций
с помощью сверхбыстрых
лазеров



Химическая реакция запускается
лазерной вспышкой. Затем с разными
интервалами после первого посылаются
второй лазерный импульс, чтобы
сделать мгновенные снимки

Рис. 6.6. Химические реакции с фемтосекундным разрешением

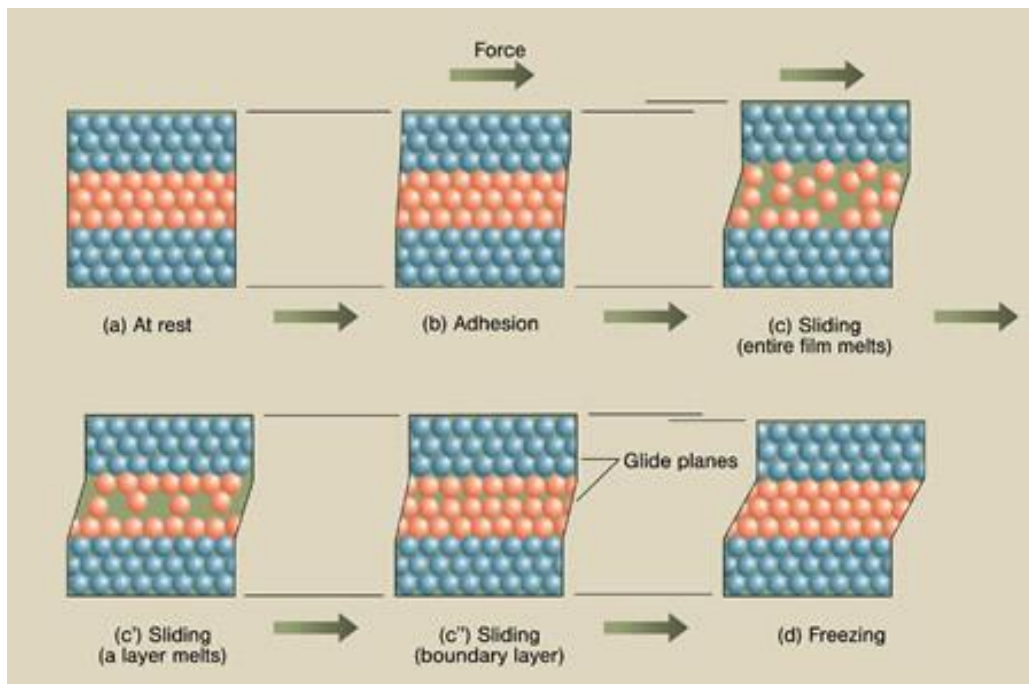


Рис. 6.7. Различные модели, объясняющие трение прерывистого скольжения. Это явление возникает, когда скользящая пленка попеременно плавится (из-за силы сдвига) и замерзает. Лучшее понимание фазы скольжения (*c*) и способов предотвращения замерзания (*d*) может помочь снизить потери на трение. Используя интенсивное рентгеновское излучение, физики исследуют трение на атомном уровне

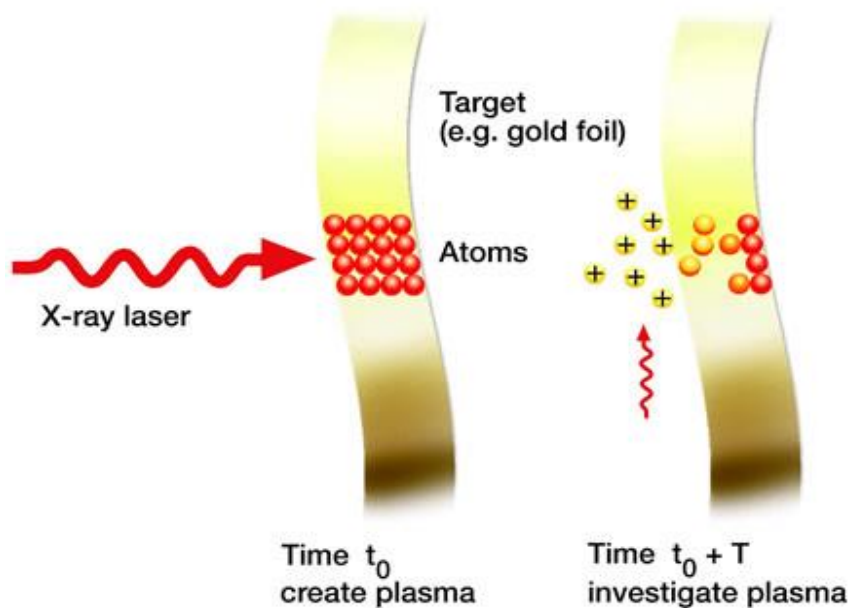


Рис. 6.8. С помощью рентгеновского лазера можно создавать горячую плазму. В то же время можно будет исследовать плазму, создаваемую рентгеновским лазером, другой частью лазерного луча и, таким образом, проводить исследования состояния плазмы

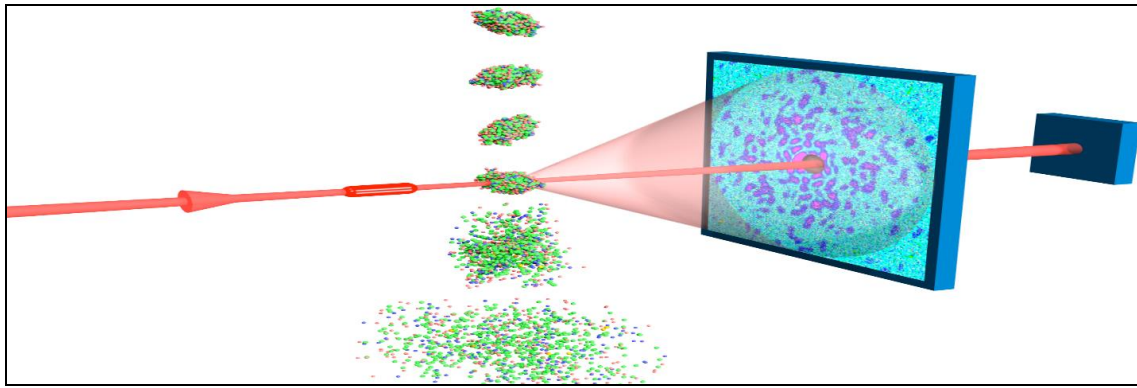


Рис. 6.9. Визуализация биомолекул, полученная с помощью когерентной дифракции: 10^5 – 10^7 измерений, объединенных в трехмерное изображение, позволяющее провести реконструкцию структуры бимолекулы

Лазеры на свободных электронах

Излучение СИ является некогерентным, т. е. фазы волн, излучаемых электронами, нескоррелированы. В этом случае интенсивность излучения пропорциональна числу испускаемых квантов N . Для когерентного излучения характерно то, что складываются фазы волн, и интенсивность пропорциональна N^2 . Однако было показано, что когерентность может проявляться в длинноволновой части спектра, когда длина волны излучения становится порядка длины электронного сгустка. Тогда в спектре распределения мощности СИ наблюдается второй максимум, обусловленный тем, что увеличение мощности больше, чем спад кривой. Возможность получения когерентного излучения в более коротковолновой области связана с построением лазера на свободных электронах. Обычно в лазерах используются переходы между связанными уровнями, которые существуют в твердых телах и молекулярных системах. В электронном сгустке уровни квазинепрерывны, т. е. расстояние между ними мало. Когерентное усиление электромагнитного излучения можно получить в системах с инверсной населенностью. Для этого необходимо создать когерентные сгустки электронов, сгруппированные на расстояниях меньше, чем длина излучаемой волны.

Пучок электронов формируется инжектором. Вылетев оттуда, электронный пучок попадает в основной тоннель, где сверхпроводящие разгонные блоки доводят его скорость до околосветовой. Разогнанный поток электронов попадает в ондулятор (от фр. *onduler* – волноваться, колебаться) (рис. 6.10). Это последовательность достаточно мощных электромагнитов, поле которых отклоняет пролетающие частицы то в одну, то в другую сторону, образуя что-то вроде синусоиды. При повороте в противополо-

ложную сторону электрон движется с ускорением, а значит, теряет часть своей энергии, испуская квант. Движущиеся рядом электроны взаимодействуют с излучением соседей и «подключаются» к нему [6.1].

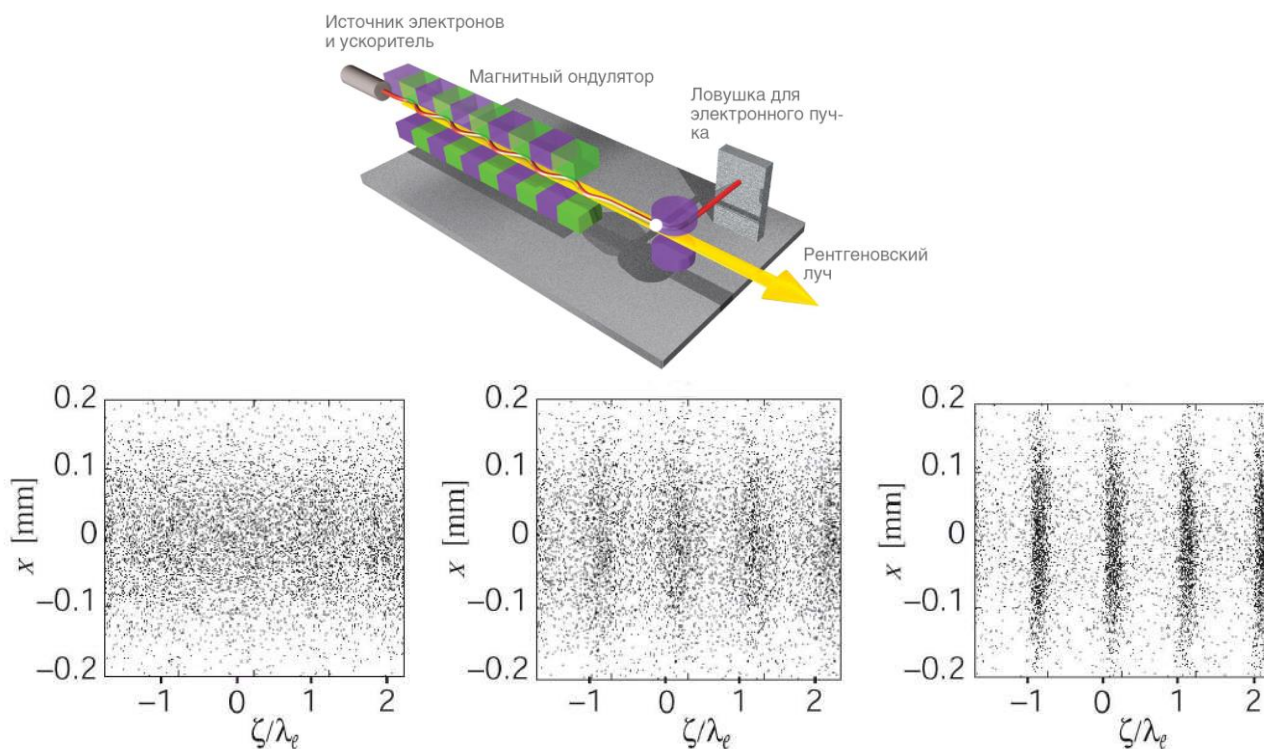


Рис. 6.10. Основы процессов в лазере на свободных электронах [6.1]

Таким образом, происходит самопроизвольное усиление спонтанного излучения. Очень важно, что при некотором подборе параметров ондулятора это излучение когерентно, то есть электроны испускают синхронизированные по фазе фотоны, как и положено делать лазеру. Именно поэтому установка так и называется. Длина получающейся волны зависит в общем случае от угла испускания квантов по отношению к направлению движения электронов, от периода ондулятора и скорости пучка. Первый параметр в лазере равен нулю, два других подбираются так, чтобы у получалось рентгеновское излучение с заданными параметрами. На этом жизнь электронного пучка заканчивается. Его отводят в сторону и «топят» в специальной ловушке. А лазерный луч летит дальше [6.1].

Описанный процесс – самопроизвольное усиление спонтанного излучения, – называется эффектом SASE (self-amplified spontaneous emission) (рис. 6.11, 6.12). Испускаемые фотоны движутся немного быстрее электронов и взаимодействуют с ними каждый период ондулятора. В зависимости от фазы по отношению друг к другу, электроны набирают или теряют энергию (скорость), т. е. более быстрые электроны догоняют

более медленные. Таким образом, плотность электронного сгустка периодически модулируется излучением. Структурированный электронный пучок усиливает только определенные энергии фотонов за счет кинетической энергии, пока система не перейдет в режим насыщения. Энергетические спектры SASE показывают шумоподобное распределение интенсивных всплесков поверх фона с меньшей амплитудой [1.1].

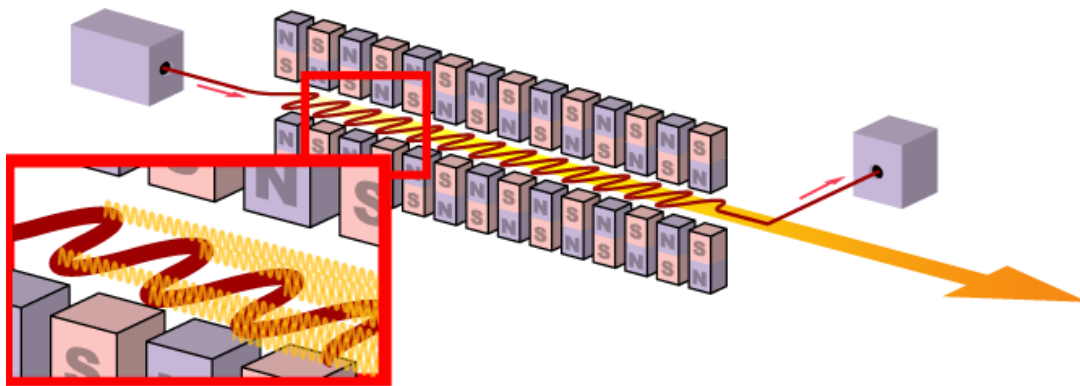


Рис. 6.11. Иллюстрация возникновения когерентного излучения в ондуляторе лазера на свободных электронах [1.1]

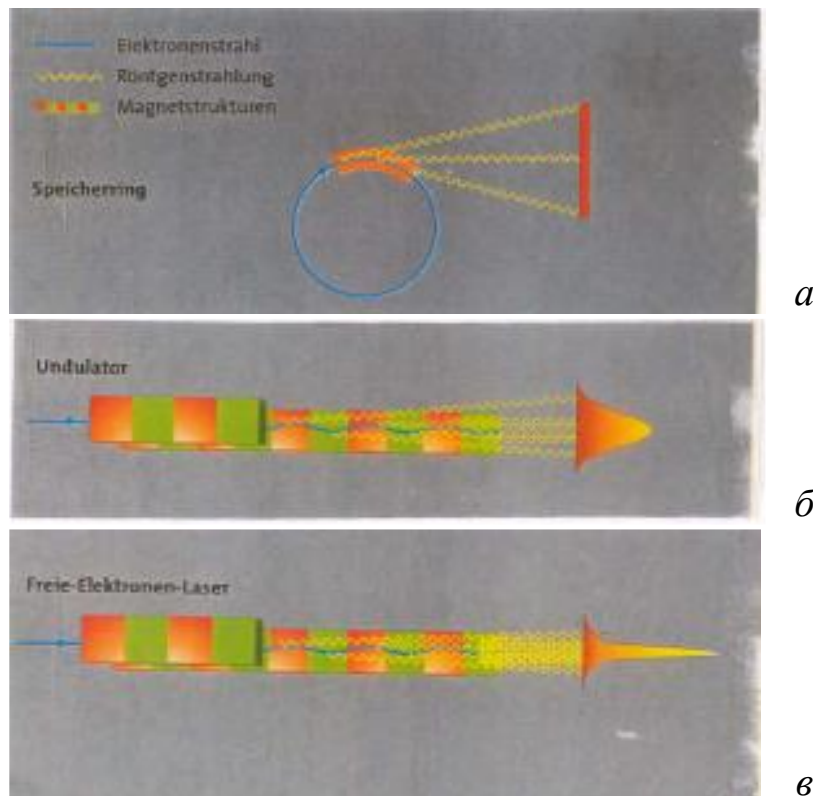


Рис. 6.12. Эффект возникновения когерентности в излучении лазера на свободных электронах (эффект SASE): излучение из поворотного магнита некогерентно (а), излучение из ондулятора частично когерентно (б), излучение из лазера на свободных электронах когерентно

Фотоэлектронная спектроскопия

Терминология

UPS – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия ($20 \text{ эВ} < h\nu < 1000 \text{ эВ}$).

XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ($h\nu > 1000 \text{ эВ}$).

ИЭЭ (IEE) – «индуцированная электронная эмиссия» (ввела фирма «Вариан» в связи с созданным ею электронным спектрометром).

ОЭС (AES) – Оже-электронная спектроскопия.

ФЭС (PES) – фотоэлектронная спектроскопия.

ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа (первоначально этот термин был введен Зигбаном для обозначения всех областей электронной спектроскопии, но впоследствии многие специалисты стали применять его лишь к электронной спектроскопии с длинноволновым рентгеновским излучением).

Деление по используемому источнику возбуждения (рис. 6.13):

РЭС (XPS) – спектроскопия рентгеновских фотоэлектронов;

УЭС (UPS) – спектроскопия ультрафиолетовых фотоэлектронов.



Рис. 6.13. Области применения РФЭС

Деление с феноменологической точки зрения:

ФЭС ВО – ФЭС внешней оболочки (получение информации об энергиях связи и характере молекулярных орбиталей внешней оболочки);

ФЭС ОО – ФЭС основной оболочки (основной интерес представляют энергетические смещения внутреннего (основного) электрона в зависимости от химического окружения).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS). Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (XPS) имеет также другое название, введенное его основоположником Каем Зигбаном (Kai Siegbahn) из Университета Упсалы, – ЭСХА (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) (рис. 6.14).

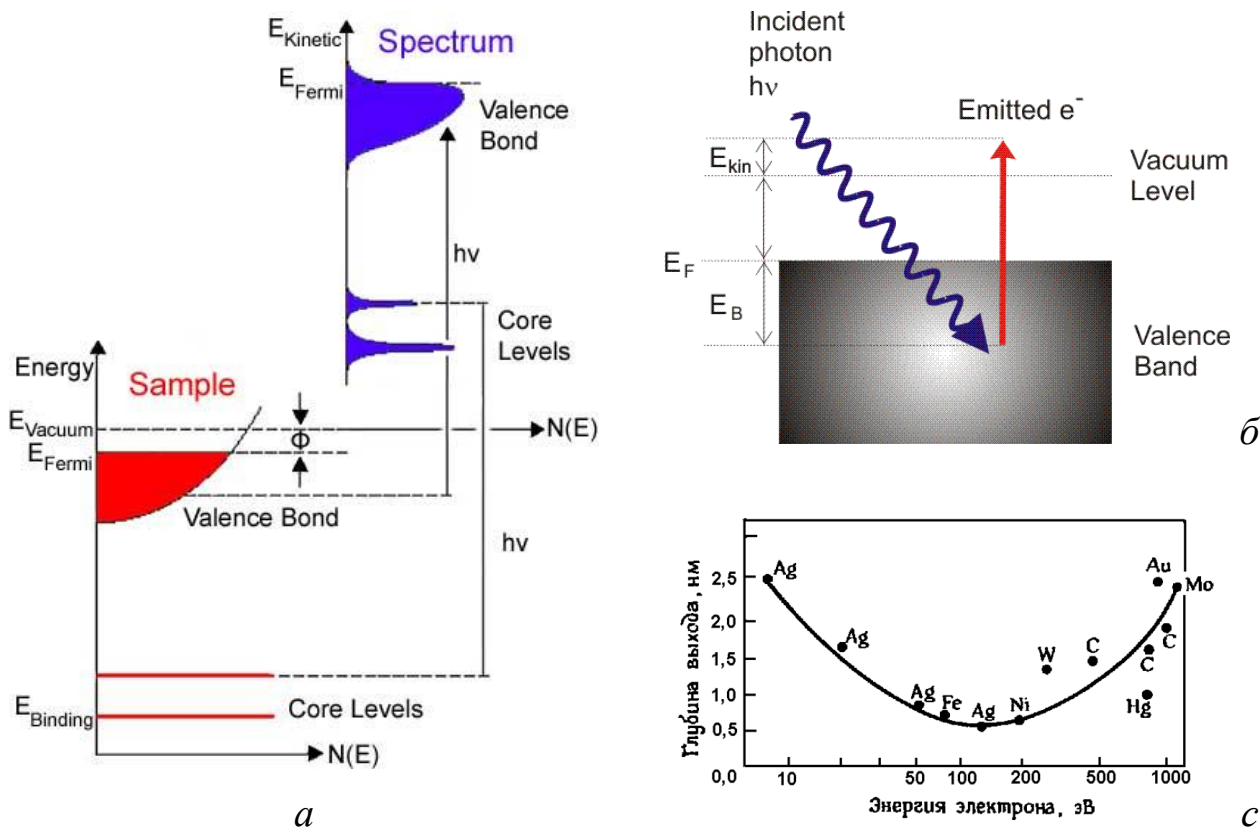


Рис. 6.14. Физические принципы РФЭС: (а) Электроны с энергией связи E_B возбуждаются на уровень E_{vak} . Для этого необходимо, чтобы энергия фотона была $h\nu > E_B + \Phi_0$, где Φ_0 – работа выхода. Можно определить распределение фотоэлектронов по энергиям и плотность занятых электронных состояний в образце. (б) Процесс фотоэмиссии. Энергия связи электрона: $E_{св.} = h\nu - E_{кин} - \Phi_0$. (с) Зависимость длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия зародилась при исследовании фотоэффекта (открыт Герцем в 1887 г.), в ходе которого в качестве источника возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение. Затем последовали исследования Резерфорда, сделавшего в 1914 году первый шаг к выводу основного уравнения РФЭС. После первой мировой войны исследования проводились Робинсоном и Морисом де Бройлем. К 1920-м годам были получены спектры многих элемен-

тов. В 1925 Пьером Оже (Pierre Auger) был открыт эффект электронных переходов, названный его именем. С 1940-х в Университете г. Упсала (Швеция) группа Зигбана исследовала спектроскопию бета-излучения. Был сделан вывод о возможности реализации электронной спектроскопии с возбуждением при помощи рентгеновского излучения вместо использования радиоактивных источников. В 1954 г. был получен первый РФЭС спектр NaCl с отдельными пиками и введен термин ЭСХА, более точно отражающий назначение метода (т. к. в РФЭС есть не только фото-, но и оже-электроны). В 1958 появилась работа по различению методом РФЭС металлической меди и ее оксида CuO. Начало 1970-х ознаменовалось появлением первых стандартных фотоэлектронных спектрометров (рис. 6.15).

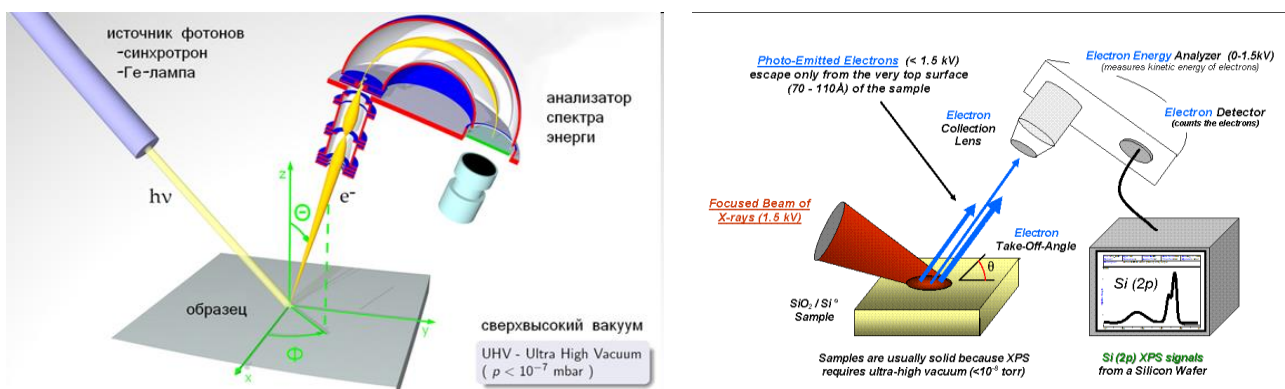


Рис. 6.15. Принципиальная схема фотоэлектронного спектрометра

Отличительные особенности метода

Исследование приповерхностных слоёв. Толщина анализируемого слоя определяется средней длиной свободного пробега λ фотоэлектронов относительно неупругих столкновений, которая составляет $\lambda = 5\text{--}25 \text{ \AA}$ для металлов и оксидов и $\lambda = 40\text{--}100 \text{ \AA}$ для органических материалов и полимеров.

Неразрушающий метод контроля поверхности: рентгеновское излучение не создаёт повреждений образца, имеющих место при ионной и электронной спектроскопии.

Чувствительность к химическому составу, благодаря чему можно проводить не только элементный анализ, но и различать химические соединения.

Анализ распределения концентраций по глубине. Для изучения распределения концентрации элементов по глубине образца необходимо проводить ионное травление, для чего применяют, напр., потоки ионов Ar^+

и Kr^+ . За минуту с образца удаляется слой толщиной до нескольких десятков нанометров. Через определенные промежутки времени проводят рентгеноэлектронный анализ поверхности и получают зависимость интенсивностей I_i от времени травления или от глубины, если известна скорость ионного травления. Таким образом можно проводить послойный анализ на глубину до нескольких мкм. Используя зависимость интенсивности I от угла θ , можно определить изменение состава образца по глубине до 10 нм без его разрушения.

Определение толщины тонких пленок и наличие в них пор. Фотоэлектронная микроскопия – единственный метод, позволяющий определить толщину d сверхтонких пленок (от 0,5 до 3,0 нм), а также сплошность покрытия (т. е. отсутствие пор). Метод основан на зависимости

$$I_{A(d)} = I_{A(0)} \exp(-d/l \sin \theta),$$

где $I_{A(d)}$ и $I_{A(0)}$ – интенсивности линий элемента А соответственно с пленкой и без пленки; l – длина свободного пробега фотоэлектронов в пленке. Для расчета d достаточно измерить $I_{A(d)}$ при двух различных значениях угла θ .

Рекомендуемые источники информации

6.1. XFEL: гибрид микроскопа с ускорителем. – URL: <https://naked-science.ru/article/nakedscience/xfel-gibrid-mikroskopa-s?mode=full>.

7. РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИ РАБОТЕ С ИСТОЧНИКАМИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Закон радиоактивного распада. Активность радиоактивного вещества

Как известно, информация о строении атомов и их ядер представлена в *периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева*. В этой таблице в обозначениях атомов присутствует три основных признака: символ самого элемента X , порядковый номер элемента Z и атомная масса M , выраженная в так называемых атомных единицах массы (а. е. м.), как это показано на рис. 7.1 на примере рубидия.



Рис. 7.1. Расшифровка обозначений для элемента таблицы Д. И. Менделеева

Порядковый номер Z – это не что иное, как количество протонов в ядре атома, который определяет заряд самого ядра и количество электронов на орбите атома. О количестве нейтронов N в ядре можно судить по величине атомной массы M , которая примерно соответствует количеству протонов и нейтронов в ядре, а если быть точнее, то она чуть меньше суммы атомных масс всех протонов и нейтронов в ядре:

$$M = Z \cdot M_p + N \cdot M_n - \Delta M,$$

где M_p и M_n – атомные массы протона (1,007276466 а. е. м.) и нейтрона (1,008664915 а. е. м.) соответственно, ΔM – так называемый дефект масс, который представляет собой разницу между массой ядра атома и массой

всех протонов и нейтронов его образующих. Эта разница образуется из-за того, что часть массы преобразуется в энергию связи ядра:

$$E_{\text{св}} = \Delta M \cdot c^2 ,$$

где c – скорость света в вакууме (299 792 458 м/с).

У многих элементов кроме основной комбинации Z и N возможны также варианты ядер с другим количеством нейтронов N . Такие измененные атомы элемента (одинаковые Z и разные N) называются *изотопами данного элемента*.

Изотопы элемента могут обозначаться как (A, Z) или ${}_Z\text{X}^A$, где A – массовое число, равное количеству нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре. Например, так обозначаются изотопы свинца: ${}_{82}\text{Pb}^{207}$, ${}_{82}\text{Pb}^{208}$, ${}_{82}\text{Pb}^{210}$. Всего известно более 2000 различных изотопов, из которых только около 300 имеют природное происхождение, остальные были искусственно созданы.

Радиоактивные или нестабильные изотопы – это изотопы, в которых происходит самопроизвольный распад ядер. Такой распад объясняется наличием двух конкурирующих видов взаимодействий: сильное короткодействующее (радиус действия ок. 10^{-15} м) взаимодействие связывает и удерживает нуклоны в ядре, в то время как дальнедействующее электромагнитное взаимодействие вызывает отталкивание одноименно (положительно) заряженных протонов. С увеличением количества протонов Z и нейтронов N в ядре его размер увеличивается, и вклад электромагнитного взаимодействия, как более дальнедействующего, начинает играть все более существенную роль, и в какой-то момент это может привести к распаду ядра. Как правило, чем больше количество нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре, тем больше радиоактивных изотопов у данного элемента, а начиная с элемента полония ($Z = 84$) все элементы в таблице Д. И. Менделеева имеют только радиоактивные изотопы.

В зависимости от того, какая частица вылетает из ядра при распаде, различают *альфа-распад* (вылет альфа-частицы), *бета-распад* (вылет бета-частицы) и *нейтронный распад* (вылет нейтрона). Для некоторых изотопов бета-распад или альфа-распад сопровождается также последующим *гамма-распадом* (вылет гамма-кванта).

Радиоактивные излучения – это ионизирующие излучения, которые возникают в результате ядерных реакций, чаще всего в виде распада ядер нестабильных изотопов, которые называют также *радионуклидами*.

Хотя распад каждого отдельного ядра – это случайный процесс, существует определенная закономерность такого распада для системы из

множества ядер данного изотопа. Количество еще не распавшихся ядер $N(t)$ через время t уменьшается со временем и связано с исходным количеством таких ядер N_0 в момент времени $t = 0$ следующим соотношением:

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda t) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{1/2}} \ln 2\right),$$

где λ – постоянная распада, а $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$ – период полураспада.

Период полураспада – очень важная характеристика изотопа, которая показывает время, через которое распадается ровно половина от исходного количества ядер данного изотопа, что видно из последнего выражения, если подставить $t = T_{1/2}$.

Активность – другая важная характеристика изотопа, которая представляет собой количество распадов в единицу времени ядер данного изотопа. Активность A измеряется в единицах беккерель (Бк), при этом $1 \text{ Бк} = 1$ распад в секунду. Иногда используется также внесистемная единица кюри (Ки), при этом $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10}$ Бк. Поскольку активность зависит от количества еще не распавшихся ядер, то она меняется со временем таким же образом, как и само количество этих ядер:

$$A(t) = A_0 \cdot \exp(-\lambda t) = \lambda N(t),$$

где A_0 – активность в момент времени $t = 0$.

В паспортах радионуклидных источников обязательно указывается активность на момент его изготовления, часто указывается также и период полураспада.

Дозиметрические характеристики поля излучения

Для количественной оценки различного рода последствий воздействия ионизирующего излучения на среду используют различные дозовые характеристики поля ИИ. На рисунке 7.2 показана взаимосвязь основных дозовых характеристик.

Конкретные величины различных доз зависят от *вида, энергии и интенсивности* ИИ. Рассмотрим последовательно показанные на рисунке 7.2 дозовые характеристики.

Экспозиционная доза X – это количественная характеристика фотонного излучения, которая основана на его ионизирующем действии в сухом атмосферном воздухе и представляет собой отношение суммарного заряда dQ всех ионов одного знака, созданных в воздухе, к массе воздуха в указанном объеме массой dm :

$$X = dQ/dm.$$

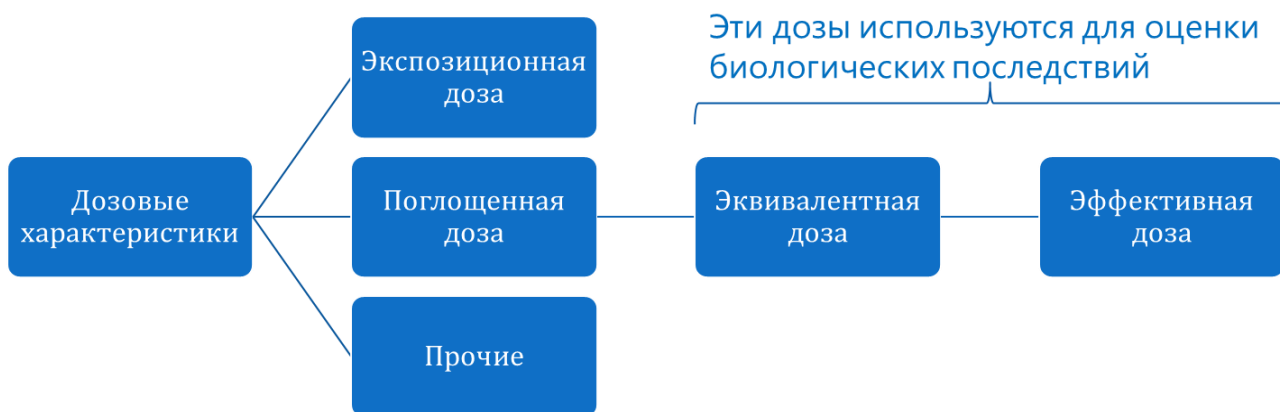


Рис. 7.2. Основные дозовые характеристики

Единица экспозиционной дозы в международной системе единиц СИ – *кулон на килограмм* (Кл/кг). Внесистемная единица экспозиционной дозы – *рентген* (Р), при этом $1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$.

Поглощенная доза излучения D определяется как отношение средней энергии dw , переданной ионизирующим излучением веществу в элементарном объеме, к массе dm вещества в этом объеме:

$$D = dw/dm.$$

За единицу поглощенной дозы излучения в международной системе СИ принимается *грей* (Гр). Грей равен поглощенной дозе ионизирующего излучения, при которой веществу массой 1 кг передается энергия ионизирующего излучения 1 Дж ($1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$). Внесистемная единица поглощенной дозы излучения – *рад*, при этом $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад}$.

Эквивалентная доза ионизирующего излучения H используется для оценки биологических последствий воздействия ИИ на организм. Величина этих последствий зависит от вида ИИ. Для каждого вида ИИ определен свой *коэффициент качества излучения* W_R , умножая на который поглощенную дозу D , рассмотренную ранее, получаем эквивалентную дозу:

$$H = W_R \cdot D.$$

Единица эквивалентной дозы в системе единиц СИ – *зиверт* (Зв). Зиверт равен эквивалентной дозе, при которой произведение поглощенной дозы в биологической ткани стандартного состава на средний коэффициент качества равно 1 Дж/кг. Для гамма (рентгеновского) и бета излучения $W_R = 1$, поэтому $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Гр}$. Коэффициенты качества излучения для различных видов ИИ приведены в таблице 7.1.

Любая дозовая характеристика ИИ (доза) D представляет собой результат воздействия этого ИИ в течение определенного промежутка времени t . С помощью *дозиметров* измеряется чаще всего *мощность дозы* \dot{D} , которая показывает, какая доза будет получена в данной точке про-

странства за единицу времени или, другими словами, какова скорость накопления дозы в этой точке. Зная мощность дозы \dot{D} , можно определить, какая доза будет получена в данной точке пространства за любое время t :

$$D = \dot{D}t.$$

Таблица 7.1

Коэффициент качества для различных типов излучения

Вид излучения	W_R
Гамма-кванты любых энергий	1
Электроны и мюоны любых энергий	1
Нейтроны: с энергией менее 10 кэВ	5
от 10 кэВ до 100 кэВ	10
от 100 кэВ до 2 МэВ	20
от 2 МэВ до 20 МэВ	10
более 20 МэВ	5
Протоны с энергией более 2 МэВ	5
Альфа-частицы, осколки деления, тяжелые ядра	20

Для оценки опасности ИИ для человека в данной точке пространства с помощью современных дозиметров измеряют обычно так называемую *мощность амбиентного эквивалента дозы (МАЭД) H^** , т. е. дозы, создаваемой ИИ на глубине 10 см специального тканеэквивалентного фантома.

Величина, характеризующая меру воздействия ионизирующего излучения на организм человека в целом с учетом радиочувствительности его органов и тканей, называется *эффективной дозой E* . В общем случае эффективная доза может быть получена суммированием эквивалента дозы H_T для всех органов и тканей, подвергшихся воздействию ИИ, с учетом взвешивающих коэффициентов W_T для этих органов и тканей:

$$E = \sum W_T \cdot H_T.$$

Эффективная доза E так же, как и эквивалентная доза H , измеряется в *зивертах (Зв)*. Значения взвешивающих коэффициентов W_T для некоторых органов и тканей приведены в таблице 7.2. Как видно из таблицы, наиболее негативное воздействие излучение оказывает на гонады. Это происходит по той причине, что в этих органах клетки делятся чаще.

Взвешивающий коэффициент для некоторых органов и тканей

Ткань или орган	W_T
Гонады	0,2
Костный мозг (красный)	0,12
Легкие	0,12
Желудок	0,12
Щитовидная железа	0,05
Кожа	0,01

Требования к ограничению техногенного облучения в контролируемых условиях

Полномочия государства по регулированию и надзору деятельности с использованием источников ионизирующих излучений определены в Федеральном законе от 30.03.1999 № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения». Основные требования и условия осуществления такой деятельности определены также в Федеральном законе от 09.01.1996 № 3-ФЗ «О радиационной безопасности населения».

В Положении о Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (*Роспотребнадзор*), утвержденное постановлением Правительства РФ от 30.06.2004 № 322, сформулированы принципы организации деятельности и полномочия этой службы.

Основными документами Роспотребнадзора, регулирующими деятельность с использованием источников ионизирующих излучений, являются СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)» и СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009». В ОСПОРБ-99/2010, как видно из названия, установлены общие правила и порядок работы с ИИ. Более частные вопросы для конкретных направлений регламентируются в соответствующих специализированных санитарных правилах (СанПиН), либо методических указаниях. В НРБ-99/2009 установлены допустимые предельные нормативы по воздействию ИИ на организм чело-

века. В частности, в них установлены пределы годовой дозы для различных категорий (групп) граждан, указанные в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Основные пределы доз

Нормируемые величины	Пределы доз	
	персонал (группа А)*	Население
Эффективная доза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв в год	1 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв в год
Эквивалентная доза за год:		
- в хрусталике глаза	150 мЗв	15 мЗв
- в коже	500 мЗв	50 мЗв
- в кистях и стопах	500 мЗв	50 мЗв

* Основные пределы доз, как и все остальные допустимые уровни воздействия персонала группы Б, равны 1/4 значений для персонала группы А.

Основным контролируемым параметром при этом является эффективная доза, т. е. результат воздействия на весь организм в целом. При специфических работах с направленным излучением дополнительно может учитываться эквивалентная доза, полученная на глаза, кожу, кисти и стопы.

Персонал группы А – это сотрудники, непосредственно работающие с ионизирующими излучениями. Они должны проходить ежегодный медосмотр, необходимые инструктажи и каждые пять лет обучение по радиационной безопасности.

Персонал группы Б – это сотрудники, непосредственно с ИИ не работающие, но по роду своей профессиональной деятельности находящиеся в поле ИИ. Дозовая нагрузка на персонал группы Б значительно меньше. В соответствии с п. 3.1.9 НРБ-99/2009, для студентов и учащихся старше 16 лет, проходящих профессиональное обучение с использованием источников излучения, годовые дозы не должны превышать значений, установленных для персонала группы Б.

Для учета доз, полученных персоналом, проводится *индивидуальный дозиметрический контроль*, при котором каждому сотруднику выдается индивидуальный дозиметр для учета дозы, полученной им в процессе работы. Индивидуальный дозиметрический контроль с ежеквартальным снятием показаний дозиметров обязателен для персонала группы А. Для персонала группы Б он может проводиться по решению администрации учреждения или по рекомендации Роспотребнадзора при наличии риска достижения установленного годового предела дозы (5 мЗв/год).

Основные пределы доз облучения персонала не включают в себя дозы от природного и медицинского облучения, а также дозы вследствие радиационных аварий. На эти виды облучения устанавливаются специальные ограничения. По этой причине для учета вклада природного облучения при проведении индивидуального дозиметрического контроля выдается так называемый «фоновый» дозиметр.

В соответствии с Положением о Федеральной службе по экологическому, технологическому и атомному надзору (*Ростехнадзор*), утвержденному постановлением Правительства РФ от 30.07.2004 № 401, Ростехнадзор является уполномоченным органом государственного регулирования безопасности при использовании атомной энергии и органом федерального государственного надзора в области использования атомной энергии (ОИАЭ). К ОИАЭ относятся все виды деятельности с радионуклидными источниками, активность которых больше минимально значимой активности, которая для различных радионуклидов установлена в Приложении 4 НРБ-99/2009. Ростехнадзор осуществляет надзор за такой деятельностью на соответствие ее нормативным правовым актам РФ в ОИАЭ, многие из которых изданы самой этой службой.

Радиационный контроль при работе с источниками ионизирующих излучений. Методы и приборы радиационного контроля

Администрация организации, в которой используются источники ионизирующего излучения, разрабатывает и утверждает *программу радиационного контроля* (РК), устанавливающую периодичность, объем и виды РК в зависимости от типа и количества используемых в организации источников ИИ.

Радиационный контроль проводится лицом, ответственным за радиационный контроль, службой радиационной безопасности организации или аккредитованной в соответствующих областях измерений лабораторией радиационного контроля привлекаемой специализированной организации.

В зависимости от используемых источников ИИ (радионуклид, вид излучения) РК включает измерение следующих параметров:

- индивидуальные дозы внешнего облучения персонала группы А;
- МАЭД гамма-излучения;
- МАЭД тормозного излучения (при использовании бета-излучения);
- МАЭД нейтронного излучения (при использовании нейтронного излучения);
- снимаемое поверхностное радиоактивное загрязнение радионуклидных источников и оборудования альфа- или бета-излучающими радионуклидами;
- удельную активность радионуклидов в жидких и сыпучих пробах.

Радиационный контроль проводится с использованием средств измерений (СИ), предназначенных для измерения контролируемых величин, входящих в реестр СИ, допущенных к использованию на территории РФ и имеющих действующее свидетельство о поверке.

Все виды СИ осуществляют измерение характеристик поля ионизирующего излучения по схеме, показанной на рис. 7.3. *Детектор*, регистрируя поток частиц ИИ, вырабатывает последовательность электрических импульсов. *Аналитический блок* преобразует последовательность импульсов с детектора в измеряемую характеристику поля ИИ. *Устройство вывода* показывает или выводит на печать результат измерения.

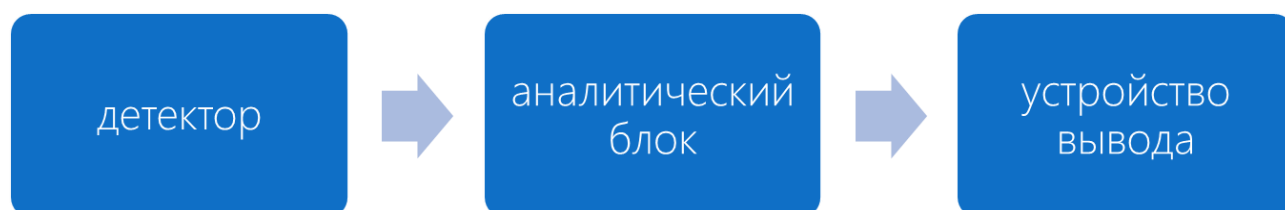


Рис. 7.3. Схема регистрации ИИ

Для измерения различных характеристик поля ИИ используются СИ различного функционального назначения: радиометры, дозиметры, спектрометры, селективные радиометры.

Радиометр измеряет характеристики поля ИИ, связанные с интенсивностью (интенсивность, плотность потока).

При измерении интенсивности осуществляется подсчет импульсов на выходе детектора. При этом чаще всего используются единицы $[\text{мин}^{-1}]$ или $[\text{с}^{-1}]$, что означает количество импульсов, зарегистрированных за минуту или секунду соответственно.

При измерении плотности потока используются единицы [$\text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$] или производные от них, которые показывают – сколько ионизирующих частиц пересекает данную площадь (см^2) за данную единицу времени (мин).

Дозиметр измеряет дозовые характеристики поля ИИ. Обычно дозиметры измеряют мощность дозы, но некоторые дозиметры имеют также режим измерения дозы.

Используемые в дозиметре единицы соответствуют дозовой характеристике, которую они измеряют (см. раздел о дозовых характеристиках). Например, для измерения мощности поглощенной дозы могут использоваться [мГр/ч], для измерения мощности амбиентного эквивалента дозы [мкЗв/ч]. Некоторые дозиметры имеют несколько режимов работы для измерения нескольких дозовых характеристик.

Дозиметры – наиболее часто применяемые СИ при осуществлении радиационного контроля, поскольку все основные нормативы на предельно допустимые значения установлены для дозовых характеристик.

Индивидуальные дозиметры – это специальные дозиметры, предназначенные для регистрации индивидуальной дозы, получаемой специалистами, работающими в поле ИИ. Наиболее оптимальными для этих целей по совокупности показателей считаются термолюминисцентные дозиметры.

Спектрометр определяет изотопный состав пробы и активность обнаруженных изотопов. Для обеспечения максимальной чувствительности спектрометра его детектор необходимо помещать в специальную защиту для уменьшения влияния внешнего фонового излучения.

В результате работы спектрометра формируется аппаратурная производная энергетического спектра излучения пробы. Полученные спектры обрабатываются на компьютере с помощью специальной программы, в результате чего получают информацию о присутствующих в пробе радиоактивных изотопах и их *удельной активности*.

Удельная активность сыпучих проб измеряется в [Бк/кг], жидких проб – в [Бк/л]. Полученные значения удельной активности по каждому изотопу сопоставляются с установленным для данного изотопа предельным значением для данного типа пробы.

Селективный радиометр измеряет активность конкретного изотопа. Конструктивно он подобен спектрометру, но настроен на определенный диапазон энергий, соответствующий излучению данного изотопа.

Любые виды измерений связаны с необходимым *метрологическим обеспечением*. Вопросы метрологии в нашей стране регулируются Федеральным законом от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений». Основная цель закона – обеспечение сходимости результатов измерений какой-либо физической величины, проведенных двумя различными испытательными лабораториями (лабораториями радиационного контроля (ЛРК) в случае измерений ИИ). Это означает, что полученные ими результаты не должны отличаться больше, чем на величину *неопределенности* (погрешности) измерений, как это показано на рис. 7.4.

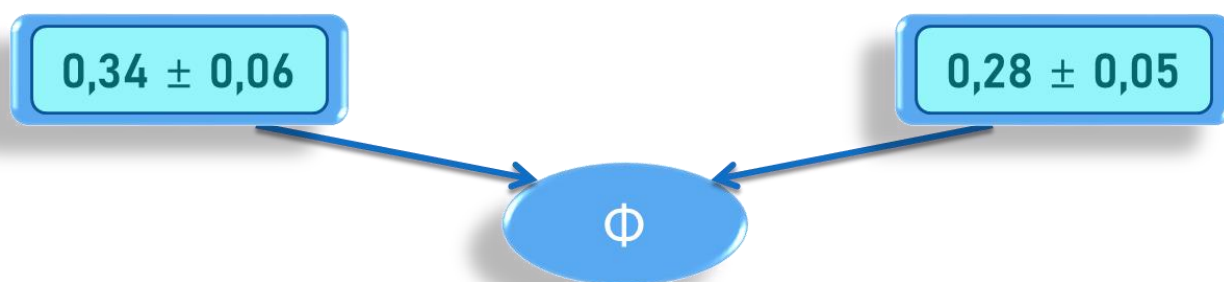


Рис. 7.4. Условие сходимости результатов измерений

Способы защиты от ионизирующих излучений. Расчет защиты от ионизирующего излучения

Существует три основных способа защиты от ионизирующих излучений.

Защита временем – чем меньше времени воздействует ИИ, тем меньше доза (пропорциональная зависимость).

Защита расстоянием – чем больше расстояние до источника ИИ, тем значительно меньше мощность дозы (обратно-пропорционально квадрату расстояния – более эффективная защита, чем защита временем).

Биологическая защита – содержащие тяжелые элементы таблицы Менделеева специальные устройства (экраны, ширмы, корпуса приборов, индивидуальные средства защиты), размещаемые на пути ИИ для снижения его интенсивности. Чем тяжелее элементы, тем эффективнее поглощение ИИ. В качестве такого элемента чаще всего используется свинец, как наиболее дешевый и распространенный из тяжелых стабильных (не радиоактивных) элементов. В случае нейтронного излучения, однако, необходима более сложная схема защиты.

Для эффективного поглощения быстрых нейтронов необходимо сначала довести их до состояния медленных или тепловых нейтронов. Для

этой цели используют так называемые замедлители нейтронов, состоящие из легких атомов, при взаимодействии с ядрами которых нейтроны теряют свою энергию значительно быстрее. В качестве таких замедлителей могут использоваться углерод-содержащие вещества (графит, полиэтилен, парафин и т. д.), бериллий и даже вода.

Для поглощения медленных и тепловых нейтронов используют специально подобранные поглотители, такие как кадмий, бор и т. д. Для защиты от возникающего при этом вторичного гамма-излучения чаще всего используют свинец, как это было сказано ранее.

Рассмотрим расчет защиты от гамма-излучения в приближении точечного источника.

Вначале необходимо определить дозу D за время t на расстоянии r от источника, содержащего радионуклид с гамма-постоянной Γ (берется из таблицы в справочнике) и имеющего активность A :

$$D = A \cdot \Gamma \cdot t / r^2$$

Затем необходимо найти требуемую кратность ослабления гамма-излучения K , используя известную предельно допустимую дозу $D_{\text{пдд}}$ за время t :

$$K = D / D_{\text{пдд}}$$

Используя полученное значение K и известную максимальную энергию для данного радионуклида, по соответствующей таблице в справочнике определяют толщину защиты из свинца либо другого защитного материала.

Рекомендуемые источники информации

7.1. Дулов Е. Н., Воронина Е. В., Иванова А. Г., Бикчантаев М. М. Основы дозиметрии. Радиационная безопасность. Учебное пособие к общему физическому практикуму, раздел ядерной физики, для обучающихся по направлениям естественнонаучного профиля. – Казань, 2017. – 24 с.

7.2. Зарипова Л. Д. Физические основы дозиметрии. Радиационная безопасность: Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. – Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та. 2008. – 42 с.

7.3. Сапожников Ю. А., Алиев Р. А., Калмыков С. Н. Радиоактивность окружающей среды: теория и практика: учебное пособие / художник С. Инфантэ. – 3-е изд. – Москва: Лаборатория знаний, 2020. – 289 с.

8. EXAFS И XANES СПЕКТРОСКОПИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЕ

Аббревиатура XAFS образованна от английского X-ray Absorption Fine Structure – тонкая структура рентгеновских спектров поглощения.

Методы XAFS-спектроскопии подразделяются на:

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – протяженная структура рентгеновских спектров поглощения;

XANES (X-ray Near Edge Structure) – около-пороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения.

Методы EXAFS- спектроскопии в свою очередь также имеют свои разновидности:

- «на прохождение»;
- флуоресцентный FEXAFS (Fluorescence EXAFS);
- поверхностный SEXAFS (Surface EXAFS): по измерению оже-электронов, полного выхода фототока, выхода фотостимулированной десорбции ионов, полного внешнего отражения;
- метод EXAFS-спектроскопии оптической люминесценции – XEOL (X-ray Excited Optical Luminescence);
- метод рентгеновского магнитного кругового (циркулярного) дихроизма – XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism);
- метод измерения аномалий интенсивности брэгговских пиков – DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure);

Уникальность методов XAFS- спектроскопии состоит в следующих возможностях:

- селективная избирательность к определенному типу элементов в сложных соединениях;
- высокая чувствительность к ближнему порядку;
- чувствительность к парциальным плотностям свободных состояний над уровнем Ферми;
- определение мгновенных (10^{-15} с) валентных состояний ионов в соединениях с промежуточной валентностью;
- исследование материалов в кристаллическом, квазикристаллическом и аморфном состояниях;
- исследование примесных состояний;
- получение информации об объемных свойствах материалов.

Существует несколько экспериментальных методов, предоставляющих информацию о локальной структуре вещества. Среди них EXAFS и

методы порошковой дифракции дают наиболее непосредственное свидетельство локальных искажений решетки. Прямая визуализация решетки с помощью электронной дифракции является другим локальным методом, однако усреднение по толщине образца (обычно около 200 Å или более) во многом скрывает локальные вариации.

Наиболее прямым методом исследования локальной структуры является EXAFS – элементно-селективный метод, предоставляющий информацию о локальном распределении атомов вокруг конкретного химического элемента в сложных соединениях. Это хорошо зарекомендовавший себя инструмент, широко применяемый во многих областях физики, химии и биологии. Метод основан на анализе процессов рассеяния возбужденных рентгеновским излучением фотоэлектронов на ближайшем окружении поглощающих атомов.

Спектроскопия EXAFS стала мощным инструментом благодаря появлению источников поляризованного рентгеновского излучения высокой яркости – синхротронов. В сочетании с новейшими техническими достижениями EXAFS является уникальным методом изучения локальных структурных искажений и позволяет определять количественно локальные смещения атомов, а также их динамику, являясь быстрым (время возбуждения фотоэлектрона рентгеновским квантом составляет $\sim 10^{-15}$ с) и локальным ($\sim 2\text{--}6$ Å) методом.

Метод EXAFS основан на эффектах рассеяния и интерференции фотоэлектронов, возбуждаемых в образце рентгеновским излучением. Поскольку электроны сильно рассеиваются атомами, EXAFS является очень чувствительным методом зондирования локальной структуры. К сожалению, именно потому, что электроны сильно рассеиваются, фазовый сдвиг оказывается значительным, а интенсивность многократного рассеяния велика. Это усложняет анализ данных и делает его неоднозначным. При этом аккуратный анализ EXAFS-спектров дает ценную информацию о локальной структуре.

В последнее время метод EXAFS используется для изучения различных локально разупорядоченных кристаллических твердых тел, включая ВТСП, для изучения которых применение обычных кристаллографических методов оказывается недостаточным. Долгое время точность EXAFS ограничивалась малой длиной набираемого спектра (диапазоном волнового числа k). Однако появление современных источников синхротронного излучения значительно увеличило качество измерений.

Общие аспекты поглощения рентгеновского излучения

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом определяется тремя явлениями:

- фотоэлектрический эффект;
- рассеяние на свободных электронах (томпсоновское и комптоновское);
- образование электрон-позитронных пар.

Вероятность события определяется поперечным сечением взаимодействия для каждого из процессов (рис. 8.1) [8.1].

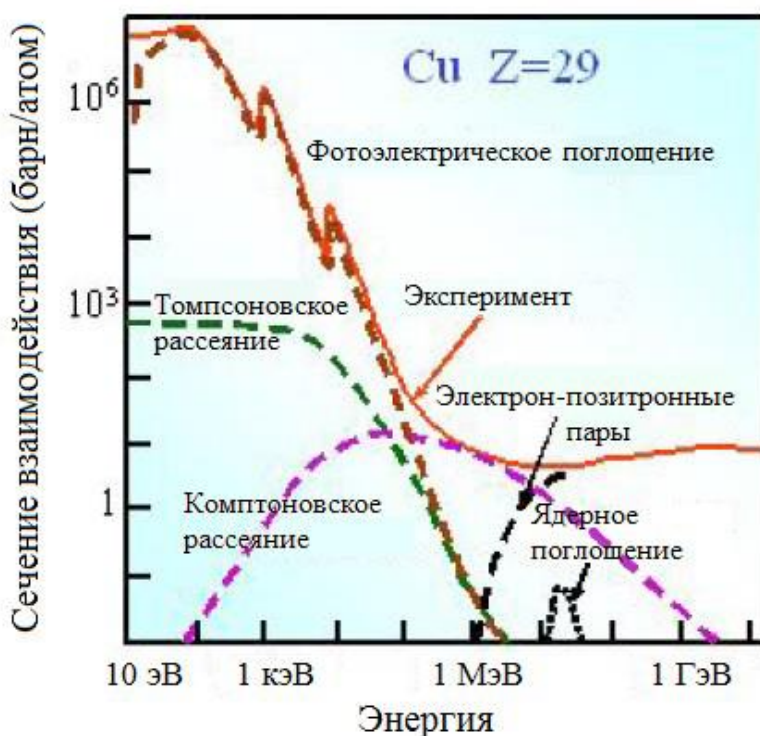


Рис. 8.1. Сечения взаимодействия электромагнитного излучения разных энергий с веществом (на примере меди Cu) [8.1]

Когда падающий рентгеновский луч имеет энергию, равную энергии связи электрона основного уровня, наблюдается резкий рост поглощения – край поглощения, соответствующий забросу электрона этого уровня в континуум. При исследовании тонкой структуры рентгеновского поглощения XAFS мы имеем дело с коэффициентом поглощения μ , определяемым законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-\mu d},$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность прошедшего через образец излучения, d – толщина образца [8.1].

XAFS-спектры представляют собой зависимости коэффициентов поглощения μ от энергии излучения около и выше отдельных краев поглощения выбранных элементов. Поскольку для каждого элемента энергии связи основных электронов жестко определены, то можно настроиться на отдельный элемент, подобрав энергию рентгеновского излучения, соответствующую его краю поглощения. Энергии краев поглощения хорошо известны (обычно до десятых долей процента) и табулированы. Они меняются с атомным номером приблизительно как Z^2 . K и L уровни могут быть зондированы жестким рентгеновским излучением, а M уровни тяжелых элементов – мягким рентгеновским излучением. Это позволяет применять XAFS для большинства элементов, используя рентгеновское излучение в диапазоне энергий 5–35 кэВ. Таким образом, XAFS является элементно-селективным локально-чувствительным методом исследования вещества.

После поглощения рентгеновского кванта атом переходит в возбужденное состояние, при этом выбивается фотоэлектрон, а один из основных электронных уровней становится пустым (образуется так называемая основная дырка). Возбужденное состояние в конечном итоге релаксирует, как правило, в течение нескольких фемтосекунд.

Существует два основных механизма релаксации возбужденного состояния атома (рис. 8.2). Первым является рентгеновская флюоресценция, при которой электрон с более высокого основного уровня заполняет образовавшуюся дырку с испусканием излучения определенной энергии. Энергия флюоресцентного излучения является отличительной характеристикой химических элементов и может быть использована для их идентификации в сложной системе и количественной оценки их концентрации. Например, электрон L -оболочки, падающий на K -уровень, дает K -линию флюоресценции. Вторым процессом релаксации основной дырки – Оже-эффект, при котором электрон с более высокого уровня занимает свободное состояние, передавая избыточную энергию другому электрону, который выбивается в континуум (и, возможно, даже из образца). В режиме жесткого рентгеновского излучения (> 2 кэВ) с большей вероятностью происходит флюоресценция, чем Оже-эмиссия, но при поглощении рентгеновского излучения с более низкой энергией доминируют Оже-процессы. Любой из этих процессов может быть использован для измерения коэффициента поглощения μ , хотя использование флюоресценции более распространено [8.1].

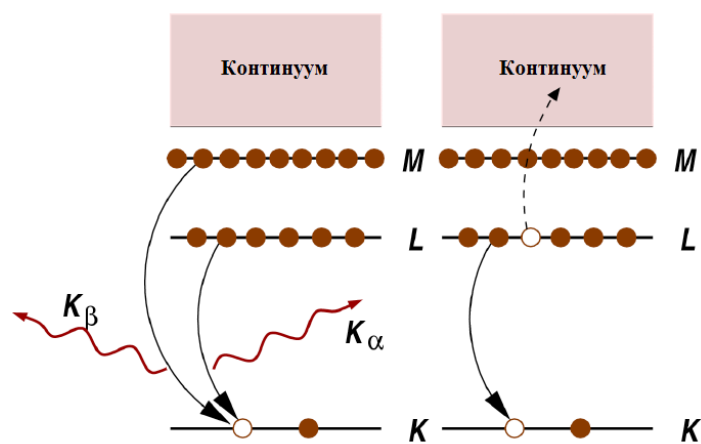


Рис. 8.2. Релаксация возбужденного состояния путем флуоресценции (слева) и Оже-эффекта (справа) [8.1]

Зависимость коэффициента μ от энергии излучения проявляет тонкую структуру рентгеновского поглощения (XAFS). Для изолированных атомов (благородных газов, паров металлов) XAFS ограничивается несколькими эВ около края поглощения и учитывает переходы остовных электронов на ридберговский уровень. В молекулярных газах и конденсированных системах XAFS, сильно зависящий от наличия атомов, окружающих атом-поглотитель, может простирается до одной тысячи эВ над краем (рис. 8.3). Рентгеновское поглощение можно рассматривать как низкоэнергетичную электронную дифракцию, при которой атом-поглотитель играет как роль источника, так и детектора испускаемых фотоэлектронов [8.1].

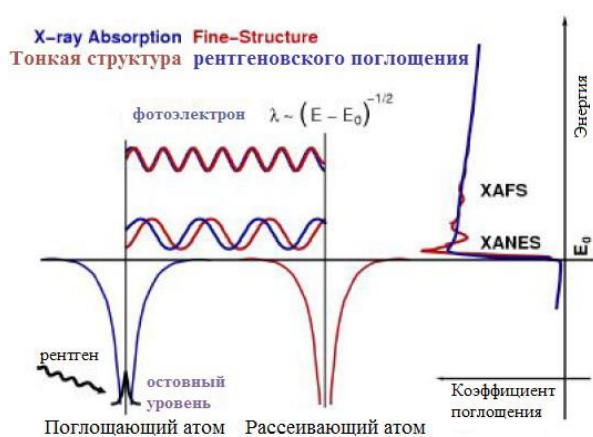


Рис. 8.3. XAFS обусловлен тем, что фотоэлектрон может рассеиваться на соседних атомах. Рассеянный фотоэлектрон может вернуться к атому-поглотителю, модулируя амплитуду волновой функции фотоэлектрона на атоме-поглотителе. Это, в свою очередь, модулирует коэффициент поглощения $\mu(E)$, создавая EXAFS [8.1]

XAFS обычно подразделяется на две области:

- структура в пределах 30–50 эВ выше края поглощения называется около-краевой структурой рентгеновского поглощения XANES. Из XANES может быть получена информация как о локальной электронной, так и кристаллической структуре. Иногда структура в пределах нескольких эВ около края поглощения рассматривается как структура самого края;

- тонкая структура, простирающаяся от области XANES обычно на одну тысячу эВ, называется протяженной тонкой структурой рентгеновского поглощения EXAFS. EXAFS содержит информацию о локальной кристаллической структуре, окружающей атомы данного элемента. Интерпретация EXAFS в настоящее время довольно хорошо развита и оказывается проще интерпретации XANES.

Кинетическая энергия фотоэлектрона E_{kin} связана с его длиной волны λ следующим соотношением:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_{\text{bin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2m\lambda^2}$$

где $\hbar\omega$ – энергия падающего фотона, E_{bin} – энергия связи электрона с массой m . Разницу между XANES и EXAFS можно очень просто объяснить сравнением длины свободного пробега фотоэлектрона и межатомного расстояния пары атомов фотопоглотитель-рассеиватель (рис. 8.4) [8.1].

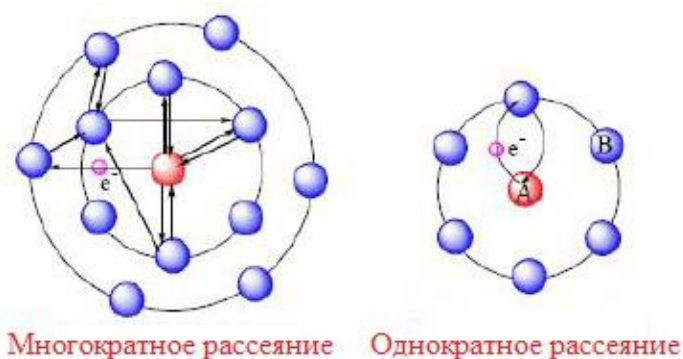


Рис. 8.4. Путь фотоэлектрона в случае многократного рассеяния (XANES) и однократного рассеяния (EXAFS) [8.1]

Посредством EXAFS-анализа извлекается количественная информация о локальной структуре образца [8.1].

Соотношение фаз исходящей и рассеянной волн зависит от длины волны фотоэлектрона и межатомного расстояния R . Изменение соотношения фаз приводит к возникновению интерференции, что влияет на элек-

тронные состояния и модулирует поглощение. Частота EXAFS-осцилляций зависит от расстояния между атомом-поглотителем и рассеивающими атомами. Их амплитуда пропорциональна числу рассеивающих атомов.

Для EXAFS характерны две особенности:

- селективность к отдельным химическим элементам, которая достигается путем настройки энергии рентгеновского излучения на соответствующий край поглощения;

- нечувствительность к дальнему порядку, обусловленная короткой длиной свободного пробега фотоэлектрона, обычно ограниченной примерно 10 \AA .

Эти особенности делают EXAFS очень продвинутым инструментом зондирования локальной структуры. Во многих атомных некристаллических системах, таких как полупроводниковые аморфные сплавы или оксидные стекла, элементная селективность позволяет отдельно изучать окружение каждого из атомов-компонентов. EXAFS – бесценный инструмент для систем, в которых функциональные свойства обусловлены отдельными атомами или небольшими кластерами, встроенными в матрицу других химических элементов. Примерами таких систем являются гетерогенные катализаторы, активные части биомолекул, примеси в полупроводниках, люминесцирующие редкоземельные атомы в кристаллах и стеклах. Наиболее эффективное применение EXAFS касается кристаллических твердых тел, для которых свойства локальной структуры отличаются от свойств усредненной структуры, определяемой по данным дифракции [8.1].

Простое физическое описание процесса XAFS основывается на следующем рассмотрении. Как описано выше, имеет место фотоэлектрический эффект, при котором рентгеновское излучение поглощается электроном основного уровня с некой энергией связи, в результате чего возбуждается фотоэлектрон с волновым числом k . Важным моментом для обсуждения здесь является то, что поглощение, обусловленное заданным основным уровнем, основывается на наличии свободного конечного состояния для возбуждаемого фотоэлектрона: квантового состояния с определенной энергией и моментом импульса. Если требуемого свободного состояния нет, то никакого поглощения на заданном основном уровне не будет. Когда в рассмотрение включается соседний атом, фотоэлектрон может рассеиваться на этом соседнем атоме, а рассеянный фотоэлектрон может вернуться к поглощающему атому. Поскольку коэффициент поглощения за-

висит от наличия свободного электронного состояния, фотоэлектрон, обратно рассеянный соседним атомом, изменит коэффициент поглощения: это причина XAFS.

Принципиальная схема эксперимента EXAFS представлена на рис. 8.5. Синхротрон создает рентгеновское излучение с широким энергетическим спектром, которое монохроматизируется и затем коллимируется при помощи щелей. Детекторы измеряют интенсивности падающего I_0 и прошедшего через образец I рентгеновского излучения (или интенсивности вторичной эмиссии – флюоресценции I_f Оже-электронов, возникающих в результате поглощения рентгеновского излучения).

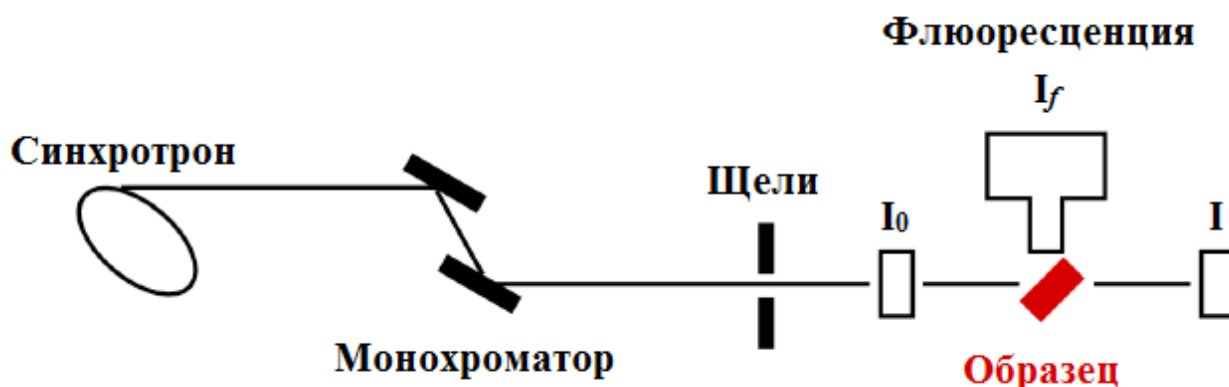


Рис. 8.5. Принципиальная схема эксперимента EXAFS [8.1]

Рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD)

Суть метода XMCD понятна из его названия. Круговой дихроизм является свойством некоторых материалов по-разному поглощать право- и лево-циркулярно поляризованное излучение. Этот эффект может быть обусловлен внутренними свойствами системы (естественный дихроизм), например, хиральностью (в природе белки закручены влево, а молекулы ДНК – вправо) или вызван сильным магнитным полем (магнитный дихроизм), параллельным направлению распространения излучения, которое ориентирует магнитные моменты внутри образца. Это явление количественно характеризуется спектром XMCD $\Delta\mu$, который определяется как разность спектров XAS, измеренных при правой (μ_R) и левой (μ_L) круговой поляризации излучения:

$$\Delta\mu = \mu_R(B) - \mu_L(B).$$

Магнитное поле B ориентировано параллельно направлению распространения излучения, поскольку это обеспечивает максимальный сигнал [8.1].

На рис. 8.6 представлена геометрия эксперимента XMCD с указанием направлений магнитного поля, намагниченности, волнового вектора и круговой поляризации излучения [8.1].

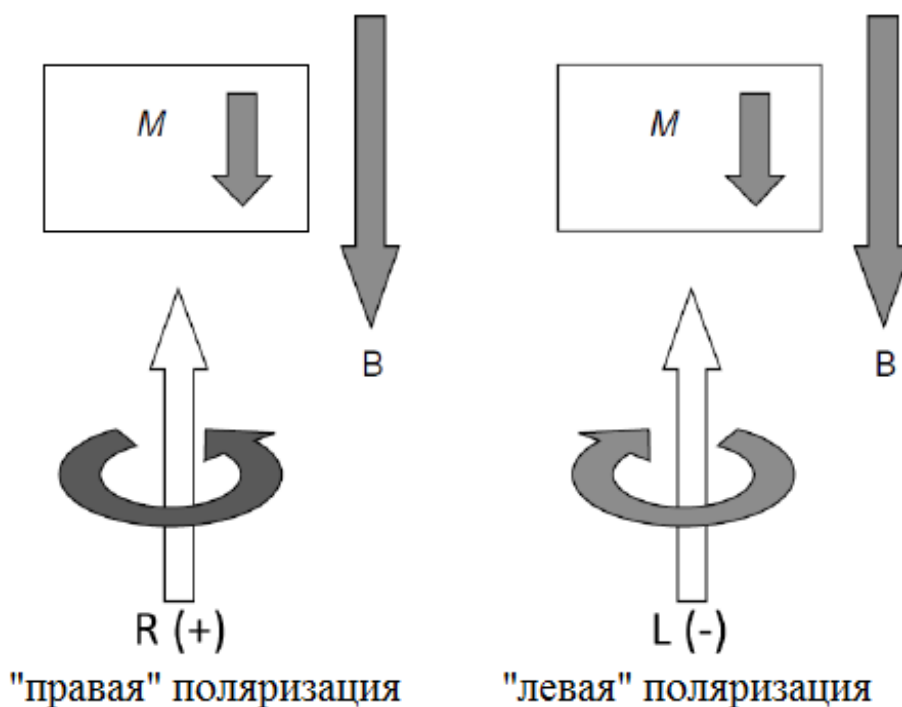


Рис. 8.6. Геометрия эксперимента XMCD. Магнитное поле прилагается параллельно направлению распространения излучения, что делает сигнал дихроизма максимальным [8.1]

Иногда круговая поляризация обозначается как «+» и «-» вместо «R» и «L». Если направление магнитного поля обращено назад, то знак дихроизма также инвертируется, потому что для получения дихроичного эффекта важна относительная ориентация круговой поляризации и магнитного поля. Следовательно, спектр XMCD можно также измерять при одной круговой поляризации излучения, инвертируя направление магнитного поля:

$$\Delta\mu = \mu_R(V) - \mu_R(-V).$$

Эффект XMCD происходит от отличия правил отбора для излучения разной поляризации [8.1]. Поглощенный фотон передает свой момент импульса возбужденному фотоэлектрону, и согласно дипольным правилам отбора

$$\Delta m_l = \begin{cases} 1 & \text{справедливо для излучения левой круговой поляризации,} \\ 0 & \text{для линейной поляризации,} \\ -1 & \text{для правой круговой поляризации.} \end{cases}$$

Одной из основных сильных сторон XMCD является его химическая и орбитальная селективность, позволяющая изучать магнитные свойства образца с точки зрения вклада конкретного химического элемента. Однако XMCD является еще более мощным инструментом исследования, поскольку он может также давать количественную информацию о спиновом и орбитальном моментах основного состояния атома посредством «правила сумм». Они применяются к $L_{3,2}$ -краям поглощения $3d$ переходных металлов и позволяют оценить значения орбитального и спинового моментов.

Для измерения сигналов XANES и XMCD используются три основные режима детектирования: *прохождения излучения*, *полного выхода электронов* и *флюоресценции*.

В режиме *прохождения излучения* непосредственно измеряется коэффициент поглощения материала, поскольку детектируется интенсивность излучения до и после образца. Основным недостатком этого метода является то, что он требует очень тонких образцов (с эффективной толщиной порядка нескольких микрон) с высокой степенью однородности, в противном случае могут возникать нелинейные эффекты толщины, изменяющие спектральную форму.

В режиме *полного выхода электронов* (Total Electron Yield, TEY) напрямую измеряется не коэффициент поглощения, а ток всех электронов, испущенных образцом при поглощении излучения. Их можно разделить на фотоэлектроны и оже-электроны, которые, в свою очередь, генерируют каскад вторичных электронов. Так как электроны взаимодействуют с веществом гораздо сильнее, чем рентгеновское излучение, их глубина выхода составляет порядка нескольких нанометров, поэтому TEY чувствителен лишь к поверхности образца. Измерение может быть проведено, например, путем заземления образца и измерения испускаемого тока пикоамперметром. Данный режим имеет проблему накопления заряда на поверхности образца, если испускаемые электроны не могут быть отведены [8.1].

Последний режим – выход *флюоресценции* (Fluorescence Yield, FY) – основан на детектировании фотонов, испускаемых в ходе релаксации электронов на образующиеся пустые остовные уровни атомов. В отличие от TEY, выход флюоресценции объемно-чувствителен, но хорошо работает только для образцов со слабой концентрацией зондируемых химических элементов. Слишком плотные образцы подвержены процессу самопоглощения, который уменьшает измеряемую величину коэффициента поглощения. Кроме того, сигнал FY по величине обычно меньше сигнала

ТЕУ ещё и потому, что он набирается через фотодиод, который видит только малую часть телесного угла излучения, и, следовательно, он более чувствителен к шуму [8.1].

Рекомендуемые источники информации

8.1. Иванов В. Г. Спектроскопия рентгеновского поглощения высокотемпературных сверхпроводников на основе меди и железа: специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ». – М., 2019. – 157 с. – Библиогр.: с. 139–157. – Текст: непосредственный.

8.2. Щелев М. Я. Высокоскоростная фотоэлектронная регистрация изображений: энциклопедия: в 3 книгах / под редакцией М. Я. Щелева. – Москва: ФИЗ-МАТЛИТ, [б. г.]. – Книга 3: Сверхскоростная электронно-оптическая диагностика в физике ускорителей элементарных частиц – 2017. – 196 с. – ISBN 978-5-9221-1740-1. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/105017> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

9. НЕЙТРОНЫ, СВОЙСТВА. ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ. НЕЙТРОННЫЕ ПУЧКИ

Нейтроны и их свойства

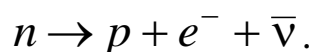
Нейтрон является электрически нейтральной частицей с массой примерно в 2000 раз большей массы электрона. Открыт Джеймсом Чедвиком в 1932 году. Протон и нейтрон объединены общим термином «нуклон», эти две частицы являются составными частями ядра и исчерпывающе объясняют многообразие ядер, как стабильных, так и нестабильных. Относительная разница масс нейтрона и протона составляет около 0,14 %, при этом нейтрон немного тяжелее. Значения масс нуклонов и электрона в энергетической шкале масс:

$$m_n = 939,565 \text{ МэВ},$$

$$m_p = 938,272 \text{ МэВ},$$

$$m_e = 0,511 \text{ МэВ}.$$

Свободный нейтрон нестабилен, его среднее время жизни составляет около 15 минут ($880,0 \pm 0,9$ с). Распадается свободный нейтрон по схеме бета-минус распада:



Спин нейтрона, так же как протона и электрона, равен $1/2$, т. е. нейтрон является фермионом, частицей, подчиняющейся статистике Ферми-Дирака.

Нейтрон имеет магнитный момент того же порядка величины, что и протон:

$$\mu_n = -1,913\mu_N,$$

где μ_N – ядерный магнетон, а отрицательный знак означает ориентированность вектора магнитного момента противоположно вектору спина. Величина магнитных моментов протона и нейтрона примерно в 1000 раз по модулю меньше, чем величина магнитного момента электрона. Таким образом, связанные с ядерным магнетизмом эффекты часто слабо выражены на фоне электронного магнетизма.

Для нейтрона и для протона g -фактор (гиромагнитное отношение) существенно отличается от теоретического значения 2, предсказываемого уравнением Дирака для точечных частиц:

$$g_n = -3,826,$$

$$g_p = +5,586.$$

Это отличие свидетельствует о наличии у нуклонов, подобно атомам и ядрам, внутренней структуры. На современном уровне знаний нуклоны имеют линейные размеры порядка 1 Фм (10^{-15} м) и состоят из кварков. Кварковая структура нейтрона и протона – udd и uud , соответственно. Кварки связаны в составе нуклона посредством фундаментального сильного взаимодействия, а межнуклонное взаимодействие, которое называли ядерными силами в первой половине XX века, рассматривается как вторичное проявление межкваркового, подобно тому, как силы Ван-дер-Ваальса вторичны по отношению к электромагнитному взаимодействию.

Внутренняя структура нуклонов наблюдается в экспериментах, продолжающих опыты Хофштадтера по упругому рассеянию ультрарелятивистских электронов (рис. 9.1.). Распределение заряда в нейтроне соответствует знаку его магнитного момента, отрицательный заряд локализован на периферии.

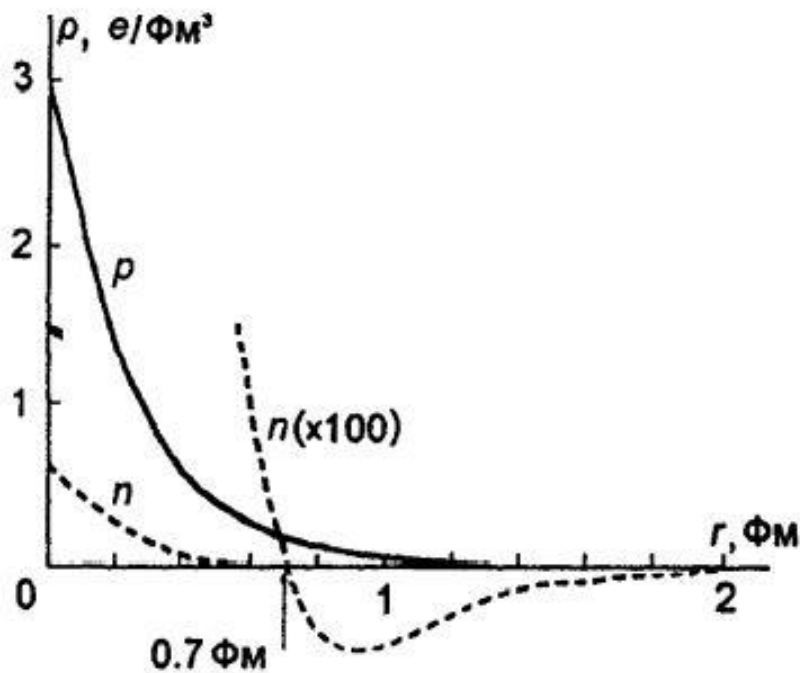


Рис. 9.1. Распределение заряда в протоне и нейтроне

В отношении ядерных сил нуклоны проявляют особый вид симметрии – зарядовую инвариантность. Это свойство, изначально проявлявшееся в сходстве схем возбуждения зеркальных ядер, привело к формулировке в 1930-х Гейзенбергом идеи изотопического спина и соответствующего закона сохранения. Следует отметить, что наблюдаемые небольшие отличия в расположении уровней зеркальных ядер успешно объясняются ку-

лоновским расталкиванием протонов, т.е. если представить, что мы можем «выключить» электромагнитное взаимодействие, то положения уровней совпадут в пределах точности эксперимента. Позже обнаружилось, что в некоторых случаях копии ядерных состояний можно обнаружить не только у зеркальных ядер, но также у других ядер-изобар.

Гейзенберг предложил использовать уже известный на момент предлагаемой идеи математический аппарат, разработанный в квантовой механике для описания момента количества движения. Так, протон и нейтрон описываются одинаковым квантовым числом модуля изотопического спина I , но различаются третьей проекцией I_3 . Состояние частицы при этом записывается как $|I, I_3\rangle$. Для рассмотрения изотопической симметрии вводится трёхмерное пространство, не имеющее отношение к обычному пространству, а существование изотопических мультиплетов среди частиц и ядер объясняется инвариантностью к поворотам в этом пространстве. Так, протон и нейтрон в отношении ядерных сил представляют собой изотопический дублет, пары pn , pp , nn взаимодействуют посредством ядерных сил одинаково. Различаются p и n третьей проекцией изотопического спина, равной $1/2$ и $-1/2$, соответственно. Для определения изотопического спина системы частиц, ядер, используются известные из квантовой механики правила сложения моментов количества движения. Так, изотопический спин I дейтона может быть равен 0 или 1. Набор существующих экспериментальных данных, в первую очередь наличие долины стабильности на NZ -диаграмме, привёл к формулировке простого правила, согласно которому в основном состоянии ядра реализуется минимальное среди всех возможных значение изотопического спина. Согласно этому правилу, изотопический спин основного состояния дейтона $|0, 0\rangle$.

Позже идея Гейзенберга найдёт продолжение в квантовой хромодинамике, где появляется аналогичная инвариантность к поворотам в цветовом пространстве.

Нейтроны классифицируются по их кинетической энергии, при этом границы оказываются довольно условными. Так, медленными нейтронами называют нейтроны с энергиями до 1–100 эВ, быстрыми – более 0,1–1 МэВ. В области энергий между областями быстрых и медленных нейтронов нейтроны называют промежуточными, при этом часто к ним относят также резонансные нейтроны с энергиями 1 эВ – 10 кэВ.

Медленные нейтроны принято подразделять на тепловые и холодные. Характерной энергией теплового нейтрона обычно полагается $kT = 0,025$ эВ, что соответствует температуре $T = 300$ К и тепловому рав-

новесию нейтрона с окружающей средой. При такой кинетической энергии нейтрон имеет скорость около 2,2 км/с, т. е. термин «медленный» не означает медленного движения нейтрона в привычном человеку смысле. Холодными называют нейтроны, имеющие энергию меньше тепловой при 300 К.

Такая классификация нейтронов по энергии обусловлена, главным образом, взаимодействием нейтронов с веществом, характер которого существенно зависит от энергии. Так, в области тепловых и холодных нейтронов сечение взаимодействия монотонно зависит от энергии и подчиняется правилу обратных скоростей Ферми $\sigma \sim 1/v$. В области резонансных нейтронов наблюдаются большие сечения взаимодействий и выраженный резонансный характер взаимодействия с частым расположением резонансов на шкале энергий. В области промежуточных нейтронов резонансы сливаются, сечение снова начинает в среднем монотонно падать с ростом энергии.

Нейтроны с энергиями более 100 МэВ называют релятивистскими, т. к. их кинетическая энергия становится сравнима с энергией покоя, и возникает необходимость использования соотношения энергия-импульс в рамках специальной теории относительности.

Помимо холодных нейтронов выделяют также ультрахолодные нейтроны, энергия которых имеет порядок величины 1–10 нэВ, а скорость порядка 1 м/с. Скорости 1 м/с соответствует 5,23 нэВ.

В таблице 9.1 сведены данные классификации нейтронов по энергиям.

Таблица 9.1

Классификация нейтронов

Нейтроны	E , эВ	v , м/с	Средняя λ , м	Средняя T , К
Релятивистские	$> 10^8$	$> 10^8$	$< 3 \cdot 10^{-15}$	10^{13}
Быстрые	$> 10^5$	$> 4,4 \cdot 10^6$	$< 10^{-13}$	10^{10}
Медленные				
Промежуточные	$10^4 - 10^5$	$1,4 \cdot 10^6 - 4,4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-13}$	10^8
Резонансные	$0,5 - 10^4$	$10^4 - 1,4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-12}$	10^6
Тепловые	$5 \cdot 10^{-3} - 0,5$	$10^3 - 10^4$	$2 \cdot 10^{-10}$	300
Холодные	$10^{-7} - 5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 - 10^3$	$9 \cdot 10^{-10}$	10
Ультрахолодные	$< 10^{-7}$	$< 4,4$	$9 \cdot 10^{-8}$	10^{-3}

Нейтроны, как и все частицы, проявляют волновые свойства. Пространственная периодичность волновой функции свободного нейтрона – плоской волны – описывается соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}.$$

Для тепловых нейтронов $\lambda \approx 1,8 \cdot 10^{-10}$ м, для ультрахолодных ($v = 1$ м/с) – 395 нм, что соответствует длине волны ультрафиолетового излучения. Быстрым нейтронам с энергией 100 МэВ соответствует $\lambda \approx 2,9 \cdot 10^{-15}$ м = 2,9 Фм.

Волновые свойства нейтрона позволяют исследовать структуру вещества в диапазоне 10^{-5} – 10^5 Å. На этом факте основаны различные физические методы исследования вещества, в основе которых лежит рассеяние нейтронов.

Перечислим основные свойства нейтронов, используемые в нейтронном рассеянии.

1. Энергия замедленных нейтронов сравнима с энергией атомных и молекулярных движений и находится в диапазоне от мэВ до эВ.

2. Нейтроны являются нейтральными частицами, они обычно (см. следующий пункт) взаимодействуют с ядрами атомов, а не с диффузными электронными оболочками. Сечение рассеяния нейтронов на близких по массе ядрах может существенно отличаться, это дает возможность «видеть» легкие ядра на фоне тяжелых, эффективно применять метод изотопного замещения, легко различать соседние элементы. Эта особенность является большим преимуществом перед методом рентгеновского рассеяния, в котором излучение рассеивается на электронной оболочке атомов.

3. Наличие магнитного момента у нейтронов позволяет изучать микроскопическую магнитную структуру и магнитные флуктуации, которые определяют макроскопические параметры вещества.

4. Нейтронное излучение является глубоко проникающим вглубь вещества, что позволяет проводить исследования микроскопических свойств, микротрещин, промышленных объектов. Подобные исследования невозможно выполнить с помощью оптических методов, рентгеновского рассеяния или электронной микроскопии.

Взаимодействие нейтронов с веществом в области медленных и промежуточных нейтронов происходит по механизму образования составного ядра.

Составное ядро, образующееся в результате захвата нейтронов ядрами, может распадаться по следующим основным каналам.

1. Радиационный захват. Самый распространённый канал. После перехода составного ядра в основное состояние оно может оказаться β -радиоактивным, так как получает избыточный нейтрон. Идёт на всех ядрах. Сечение: для тепловых нейтронов варьируется в широком интервале от 0,1 до 10^3 и изредка достигает 10^4 барн; для быстрых нейтронов – от 0,1 до нескольких барн.

2. Испускание альфа-частицы. Реакции на ядрах бора-10 и лития-7 используются для регистрации нейтронов, сечения этих реакций порядка тысячи барн.

3. Испускание протона. Эта реакция может быть использована для регистрации нейтронов. Реакция с тритием имеет сечение около 5000 барн.

4. Испускание двух и более нуклонов. Пороговая реакция, порог около 10 МэВ. Сечение – доли барн.

5. Деление ядра. Энергия, привнесённая в ядро нейтроном, даже самым медленным, в некоторых случаях превышает пороговую энергию деления, и реакция происходит мгновенно. Так обстоит дело, например, с ядрами урана-235. Для большинства же ядер этот канал пороговый, так, для урана-238 энергия нейтрона должна составлять более 1,8 МэВ. Сечение очень мало, за исключением некоторых делящихся ядер.

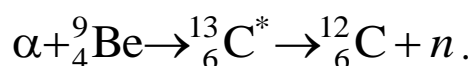
6. Упругое рассеяние.

7. Неупругое рассеяние. Используется для замедления нейтронов.

Источники нейтронов, нейтронные пучки

Существуют три основных способа получения нейтронов.

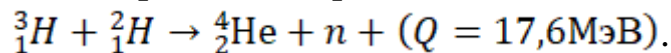
Первый заключается в ядерных реакциях под воздействием альфа-частиц. При взаимодействии альфа-частиц с ядрами могут образовываться промежуточные ядра, которые затем распадаются с испусканием нейтрона. Поскольку взаимодействию альфа-частиц с ядрами препятствует кулоновский барьер, в качестве ядер-мишеней выбираются лёгкие ядра. Одна из возможных реакций:



Альфа-частицы в этой реакции могут быть получены, например, в результате распада радия-226 или плутония-239. Недостатком такого типа источников будет немонохроматичность получаемых нейтронов, поскольку альфа-частицы случайным образом теряют энергию до реакции с яд-

ром. Главное преимущество способа – простота. К таким «ампульным» источникам нейтронов близки по характеристикам также менее распространённые радиоизотопные источники на основе изотопов, имеющих высокую вероятность спонтанного деления, таких как ^{244}Cm , ^{252}Cf .

Второй способ заключается в реализации ядерных реакций на ускорителях. Так, слияние ядер дейтерия и трития приводит к образованию моноэнергетических нейтронов с энергией от 14 МэВ и выше:



Энергетическая зависимость сечения этой реакции показана на рис. 9.2.

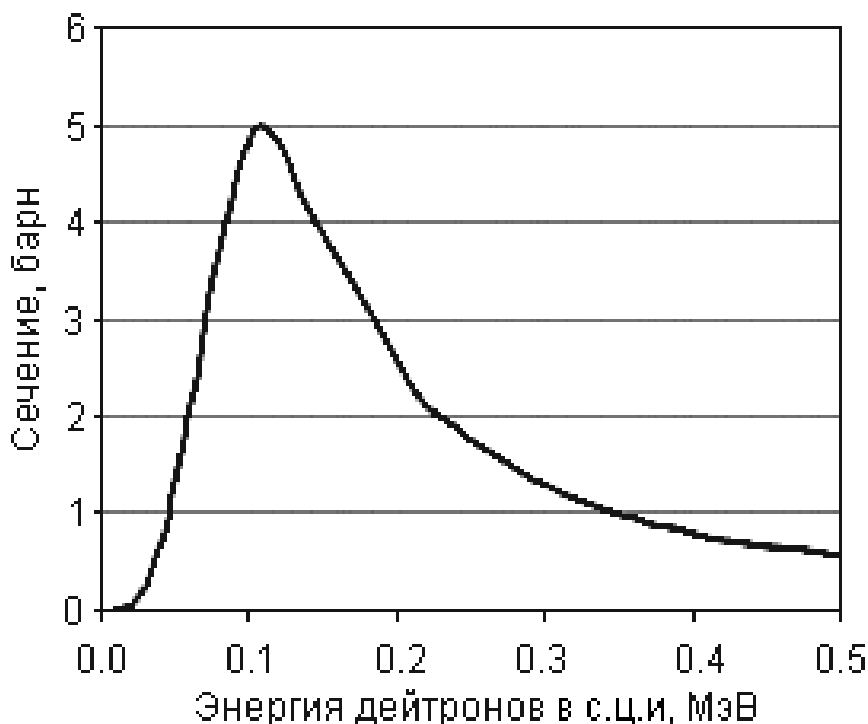
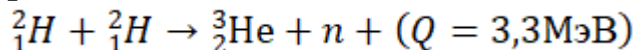


Рис. 9.2. Энергетическая зависимость сечения реакции $t(d, n)^4\text{He}$

Аналогичная реакция



имеет существенно меньшее сечение и требует больших энергий ускоряемых в системе центра инерции частиц.

Преимуществом такого способа является возможность управлять испусканием нейтронов, что может дать дополнительные экспериментальные возможности. Например, в импульсном варианте нейтронного каротажа скважин с регистрацией неупруго рассеянных нейтронов появляется возможность различать водосодержащие и нефтеносные пласты, что невозможно с нейтронным источником непрерывного действия. При этом

энергия, необходимая для реакции слияния легких ядер с достаточным для практики сечением, может быть сравнительно невелика – 100–300 кэВ, что позволяет конструировать весьма компактные источники нейтронов.

К ускорительным источникам нейтронов также относятся стационарные лабораторные источники, основанные на реакциях срыва с дейтонами (d, n), скалывания (p, n), фотоядерных реакциях (γ, n) в электронных ускорителях, возникающих под действием тормозного излучения от электронов в мишени.

Третий способ – побочный продукт работы ядерных реакторов деления. Недостатком этого способа также будет немонохроматичность нейтронов, но большие потоки нейтронов от реакторов позволяют использовать монохроматоры на основе эффекта дифракции на кристаллах, времяпролётные и т. д. Этот способ может быть реализован на исследовательских ядерных реакторах непрерывного действия, рассчитанных на небольшую рабочую тепловую мощность (десятки кВт).

В периодических импульсных реакторах, спроектированных для нейтронных исследований, цепная реакция и нейтронные импульсы инициируются и гасятся за счёт периодического движения части активной зоны либо замедлителя. В реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна) модуляция реактивности происходит за счёт подвижного отражателя нейтронов. Импульсы тепловых нейтронов длительностью ~ 300 мкс испускаются с периодом 200 мс, нейтронный поток в импульсе на границе активной зоны составляет $10^{15} \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. Полученные нейтроны разделяются на пучки и используются различными лабораториями. Такой источник нейтронов является одним из самых эффективных в мире источников для исследования на выведенных пучках медленных нейтронов.

В бустерном источнике нейтронов мишень-конвертер из тяжелого металла помещена в подкритическую сборку. Импульс мощности инициируется импульсом нейтронов от внешнего источника. В качестве внешних источников используются сильноточные ускорители электронов (30–200 МэВ). Электроны из ускорителя рождают в мишени тормозные гамма-кванты, которые в свою очередь вызывают фотоядерные реакции (γ, xn). Фотоядерные нейтроны инициируют цепную реакцию в сборке, что приводит к увеличению потока нейтронов в 10–30 раз. После выключения внешнего источника размножение нейтронов прекращается. В бустере ИРЕН (Источник РЕзонансных Нейтронов) (ОИЯИ) линейный электронный ускоритель ЛУЭ-200 имеет длительность импульсов 250 нс, значение тока электронов в импульсе $\approx 1,5$ А, частоту следования импульсов

150 Гц, энергию электронов ~ 200 МэВ. Мишень-конвертер – ванадий. Конвертер окружает оболочка из ^{239}Pu в состоянии глубокой подкритичности. Длительность нейтронного импульса 400 нс, интегральный выход нейтронов $\approx 9 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Высокоинтенсивные пучки нейтронов (ожидается до 10^{17} с^{-1}) можно получить в реакции срыва или развала дейтонов с энергиями 20–50 МэВ на лёгких ядрах. Получающиеся в результате развала нейтроны имеют малый разброс по углам вылета и большой разброс по энергиям (\sim МэВ). Основные проблемы, возникающие при повышении выхода нейтронов – получение сильноточных пучков и отвод тепла от мишени-конвертера. Пока интенсивность потока нейтронов у таких источников не превышает 10^{14} с^{-1} .

Рекомендуемые источники информации

9.1. Казанский Ю. А., Слекеничс Я. В. Кинетика ядерных реакторов. Коэффициенты реактивности. Введение в динамику: учебное пособие. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2012. – 300 с. – ISBN 978-5-7262-1696-6. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/75770> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

9.2. Пятаев А. В., Дулов Е. Н., Бикчантаев М. М., Хрипунов Д. М. Искусственная радиоактивность и определение периодов полураспада нуклидов: Учебно-методическое пособие для студентов Института физики. – Казань: Издательство Казанского федерального университета, 2013. – 22 с.: 8 илл. – URL: <https://kpfu.ru/docs/F1050080452/nejtronnaya.aktivaciya.pdf> (дата обращения 10.11.21). – Режим доступа: свободный.

9.3. Чистяков В. А., Садыков Э. К., Ивойлов Н. Г. и др. Практикум по ядерной физике. Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. – Казань, 2004. – 154 с. – URL: <https://kpfu.ru/portal/docs/F360793019/Nuclear.lab.2004.pdf> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: свободный.

9.4. Кадилин В. В., Рябева Е. В., Самосадный В. Т. Прикладная нейтронная физика: учебное пособие. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2011. – 124 с.

9.5. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела: перевод с английского / Под ред. Гусев А. А. – Москва: Наука, 1978. – 792 с.

9.6. Чернышев А. П. Введение в физику твердого тела и нанофизику. Специальный курс физики. Конспект лекций: учебное пособие. – Новосибирск: НГТУ, 2019. – 88 с.

10. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕЙТРОНОВ С ВЕЩЕСТВОМ. НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

Источники нейтронов, нейтронные пучки

Взаимодействие нейтронов низких энергий с веществом происходит по механизму образования составного ядра. Это взаимодействие можно представить как процесс, протекающий в две стадии. На первой стадии нейтрон, попадая в область действия ядерных сил, захватывается ядром и образуется составное ядро в возбуждённом состоянии. Поскольку масштаб энергии присоединения нейтрона к ядру определяется величиной энергии связи, энергия возбуждения может принимать значения в диапазоне 1–10 МэВ. Составное ядро существует 10^{-14} – 10^{-15} с, большое время в масштабах характерного ядерного времени 10^{-21} с. Характерное ядерное время может быть оценено как время пролёта ускоренного полем ядерных сил нейтрона через объем ядра. На второй стадии такое возбуждённое ядро распадается одним из возможных способов, которые называют каналами реакции.

Модель механизма образования составного ядра впервые был предложен Бором (1936) для объяснения некоторых закономерностей протекания ядерных реакций под действием нейтронов. В дальнейшем образование составного ядра многократно наблюдалось в других ядерных реакциях.

На ранних этапах изучения ядерных реакций обнаружилось, что реакции под действием нейтронов имеют несколько «странностей». Во-первых, они имеют выраженный резонансный характер для нейтронов с энергиями 1–1000 эВ (рис. 10.1). Нейтроны из этой области энергий были названы резонансными. Во-вторых, сечение реакции может на несколько порядков превышать геометрическое сечение ядра, достигая значений в 10^4 барн. В-третьих, пространственное распределение продуктов реакции, в числе которых могут быть альфа- и бета-частицы, гамма-кванты, протоны, осколки ядер, всегда изотропно, т. е. ядро словно бы забывает направление, откуда пришел нейтрон.

Основываясь на капельной модели ядра, Бор предложил модель, в которой нейтрон, попадая в ядро, ускоряется в поле ядерных сил до энергий 1–10 МэВ, затем сталкивается с другими нуклонами и теряет свою энергию. Таким образом, кинетическая энергия нейтрона становится недостаточной для того, чтобы он покинул ядро, нейтрон «запутывается» в других нуклонах.

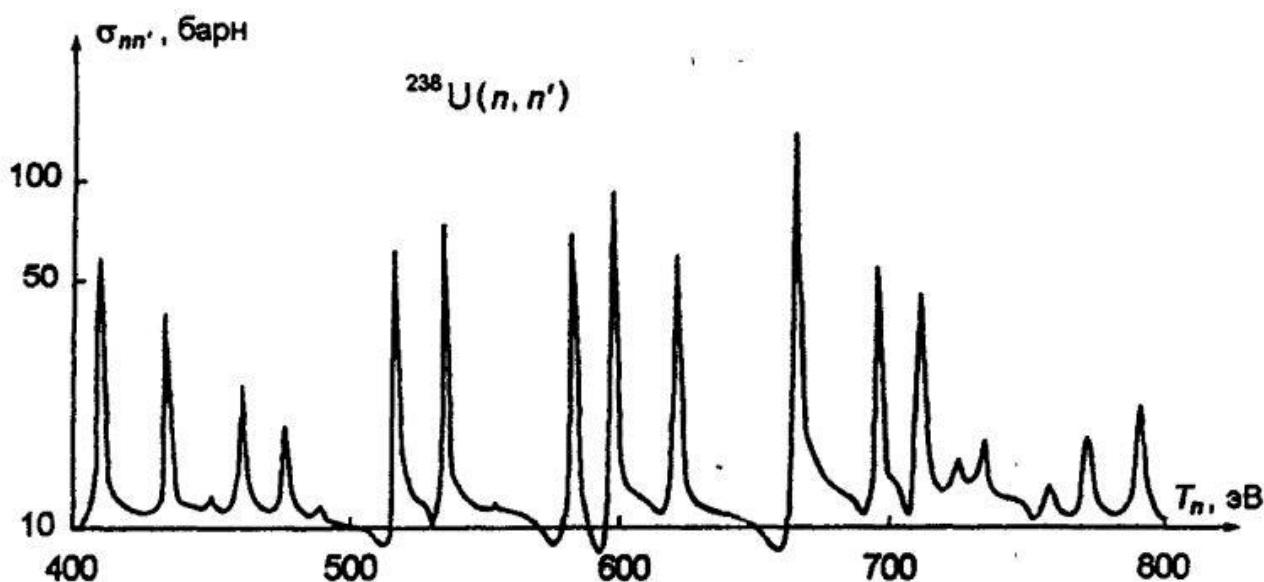


Рис. 10.1. Зависимость сечения реакции неупругого рассеяния нейтронов на ядрах ^{238}U от энергии

Энергия, привнесённая нейтроном в ядро, перераспределяется случайным образом между всеми нуклонами, а поскольку этот процесс происходит постоянно и ядро содержит небольшое число частиц, рано или поздно на одном из нуклонов или группе нуклонов концентрируется достаточная для выхода из ядра энергия. Такая модель объясняет изотропность продуктов реакции и вводит представление о промежуточном, составном ядре. Но не объясняет резонансов, больших значений сечений и большого времени жизни составного ядра. Также модель Бора не даёт верной картины относительных вероятностей протекания реакции по различным каналам.

Для объяснения всех закономерностей реакций с образованием составного ядра необходимо рассмотреть прохождение квантовой частицей потенциальной ступеньки (рис. 10.2). Аналогичная классическая частица пройдет ступеньку в 100 % случаев, если имеет достаточную кинетическую энергию. Квантовая частица в этом случае будет иметь конечную ($\neq 100$ %) вероятность прохождения. Этот эффект в чём-то аналогичен туннельному эффекту, кроме того, можно увидеть аналогию отражения частицы, обладающей волновыми свойствами, от потенциальной ступеньки с отражением света от границы двух сред с различным показателями преломления.

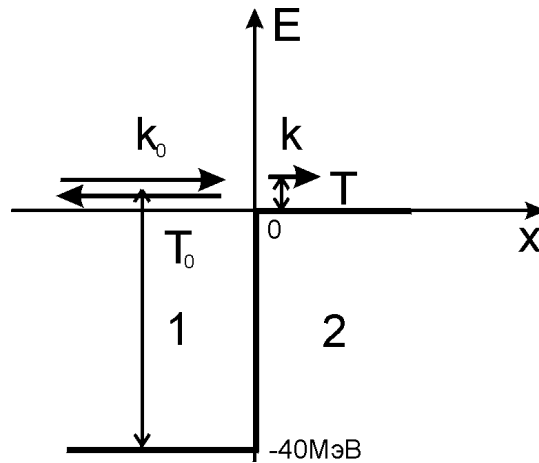


Рис. 10.2. Прохождение потенциальной ступеньки квантовой частицей

Учитывать эффект отражения от потенциальной ступеньки, роль которой играет граница ядра, требуется по следующей причине. Существование резонансных энергий нейтронов свидетельствует о наличии дискретных уровней энергии составного ядра, причём для энергий возбуждения, превышающих энергию отделения нейтрона (на величину его кинетической энергии). Наличие дискретных уровней, в свою очередь, означает финитное движение нейтрона внутри составного ядра в течение времени его жизни.

Рассмотрим прохождение частицы в одномерном случае. В области 1 и 2 волновая функция будет иметь вид плоской волны. Обозначим k_0 и k – волновые числа частицы в области 1 и 2, соответственно. В применении к ядру величины k_0 и k определяются глубиной ядерной потенциальной ямы ~ 40 МэВ (область 1), т. е. кинетической энергией нейтрона внутри ядра T_0 , и кинетической энергией свободного нейтрона $T \sim 1\text{--}1000$ эВ (область 2). Будем искать решение задачи в виде:

$$\begin{cases} \psi_1 = e^{ik_0x} + \alpha e^{-ik_0x}, \\ \psi_2 = \gamma e^{ikx}. \end{cases}$$

Таким образом, в области 1 существует падающая и отражённая волны, а в области 2 только прошедшая, отражённой нет. Для простоты амплитуда падающей волны взята единичной, можно было ввести для неё своё обозначение, но на решении задачи о вероятности прохождения эта амплитуда не скажется.

Из условий сшивки волновой функции и её первой производной:

$$\begin{cases} 1 + \alpha = \gamma, \\ k_0(1 - \alpha) = k\gamma. \end{cases}$$

Откуда

$$\alpha = \frac{k_0 - k}{k_0 + k}.$$

Вероятность прохождения ступеньки:

$$D_B = 1 - |\alpha|^2 = \frac{4k_0k}{(k_0 + k)^2} \approx 4 \frac{k}{k_0} = 4 \frac{v}{v_0} = 4 \sqrt{\frac{T}{T_0}}.$$

Подставляя $T \approx 1$ эВ, $T_0 \approx 40$ МэВ получаем $D_B \approx 10^{-3} \ll 1$.

Трёхмерная задача о нейтроне и ядре сводится к одномерной в случае сферически симметричного ядра. Следует отметить, что, рассматривая движение частицы в обратную сторону, мы получим ту же вероятность преодоления потенциальной ступеньки.

Эффект отражения от потенциальной ступеньки сам по себе объясняет появление дискретных уровней энергии составного ядра выше энергии отделения нуклона, но не объясняет его время жизни. Если нуклон $T \approx 1$ эВ выходит из ядра с вероятностью $\sim 0,001$, это значит, что в среднем он проходит от одной границы ядра до другой ~ 1000 раз, а время жизни составного ядра должно быть в тысячу раз больше характерного ядерного времени, т. е. 10^{-18} с, что много меньше 10^{-15} – 10^{-14} с.

Для объяснения времени жизни составного ядра требуется учесть ещё один эффект, напоминающий об идее Бора о перераспределении энергии между нуклонами. Это эффект цикличности волновой функции квантовой системы с эквидистантным набором энергетических состояний.

Пронумеруем состояния квантовой системы с эквидистантным набором энергетических состояний так, что наименьшему соответствует номер 0, далее 1, 2, Обозначив W_0 – энергию нулевого состояния, а Δ – расстояние между уровнями, можно записать:

$$W_n = W_0 + n\Delta.$$

Тогда, полагая запись временного множителя волновых функций аналогичной стационарным состояниям (хотя в действительности они будут квазистационарными, т. е. это приближение), можно записать:

$$\varphi_n = \varphi_n^0 \exp\left(-\frac{iW_n t}{\hbar}\right).$$

Здесь φ_n – волновая функция n -го состояния, а φ_n^0 – её координатная часть.

В общем случае волновую функцию квантовой системы можно записать как суперпозицию состояний:

$$\begin{aligned}\psi &= \sum_{n=0}^N c_n \varphi_n = \sum_{n=0}^N c_n \varphi_n^0 \exp\left(-\frac{i(W_0 + n\Delta)t}{\hbar}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{iW_0 t}{\hbar}\right) \sum_{n=0}^N c_n \varphi_n^0 \exp\left(-\frac{in\Delta}{\hbar} t\right).\end{aligned}$$

Можно видеть, что ψ периодична во времени, подставив

$$\Delta t/\hbar = 2\pi m, \quad m \in Z.$$

В моменты времени, кратные

$$\frac{2\pi\hbar}{\Delta} = \frac{h}{\Delta}$$

волновая функция ψ повторяет сама себя, т. е. при применении решения задачи к составному ядру можно утверждать, что конфигурация нуклонов оказывается периодически повторяющейся. Полагая, что в течение периода энергия, привнесённая в ядро нейтроном, распределена между другими нуклонами и концентрируется на одном нуклоне только один раз за период, с учётом этого получим время жизни τ_n составного ядра по отношению к каналу реакции с испусканием нейтрона:

$$\tau_n = \frac{h}{\Delta} \frac{1}{D_\beta}.$$

Здесь нужно учесть, что составное ядро может испустить другую частицу, например гамма-квант, перейдя в основное состояние. Из эксперимента известно, что вероятность испускания гамма-кванта ядром в области резонансных энергий нейтронов выше примерно в 100 раз, чем испускание нейтрона.

Экспериментальное значение Δ находится в интервале 1–10 эВ, поэтому

$$\tau_n \approx \frac{6 \times 10^{-34}}{1 \div 10 \times 1,6 \times 10^{-19}} \frac{1}{10^{-3}} = 10^{-12} \text{ с.}$$

Учитывая распад ядра по каналу с испусканием фотона, получаем оценку для времени жизни составного ядра

$$\tau \approx 10^{-14} \text{ с.}$$

При этом ширина ядерных уровней Γ_n , найденных из зависимости $\sigma(T)$, определяется вероятностью захвата нейтрона ядром, т. е. связана с τ_n через соотношение неопределённостей Гейзенберга

$$\Gamma_n \tau_n \approx \hbar.$$

Вдали от резонансов, например, в области малых энергий нейтронов, сечение образования составного ядра σ , или сечение захвата нейтрона, может быть найдено как

$$\sigma \propto \pi \hat{\lambda}^2 \cdot D_B = \pi \hat{\lambda}^2 \frac{4kk_0}{(k+k_0)^2} \approx \pi \hat{\lambda}^2 \frac{4k}{k_0} = \pi \left(\frac{h}{p} \right)^2 4 \frac{p}{\hbar} \frac{1}{k_0} = 16\pi^3 \frac{\hbar}{p} \frac{1}{k_0} \propto \frac{1}{v}$$

Здесь $\hat{\lambda}$ – длина волны де-Бройля, линейный размер волнового пакета нейтрона, v – скорость нейтрона.

Выражение $\sigma \propto 1/v$ составляет правило обратных скоростей или закон Ферми. Вероятность захвата ядром нейтрона возрастает при уменьшении его энергии и может достигать огромных значений. По этой причине замедление нейтронов используется для управления их реакционной способностью.

Для нахождения зависимости $\sigma(T)$ вблизи резонанса сначала найдем форму спектральной линии.

Рассмотрим двухуровневую квантовую систему, которая в начальный момент времени находится в возбуждённом состоянии. Её волновая функция в воображаемом случае бесконечного времени жизни возбуждённого состояния описывается волновой функцией стационарного состояния:

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right).$$

Однако в нашем случае возбуждённое состояние распадается. В силу однородности времени можно предположить, что этот распад имеет вероятностный характер аналогично распаду радиоактивных ядер, т. е. можно ввести некоторую постоянную распада λ . Продолжая аналогию, $1/\lambda$ – это среднее время жизни возбуждённого состояния. Учитывая, что вероятность обнаружить систему в одном из состояний определяется квадратом

модуля волновой функции, для квазистационарного состояния можно записать:

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \exp\left(-\frac{\lambda}{2} t\right).$$

Обозначив $\omega_0 = E/\hbar$, выпишем отдельно зависящую от времени часть:

$$f(t) = \exp\left(-\left(i\omega + \frac{\lambda}{2}\right)t\right). \quad (10.1)$$

Раскладываем в ряд Фурье:

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\left(i(\omega - \omega_0) + \frac{\lambda}{2}\right)t\right) dt = \frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \lambda/2}.$$

Соответствующее обратное преобразование Фурье:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} F(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega.$$

То есть мы представили затухающую экспоненту (10.1) как взвешенную сумму бесконечного числа незатухающих. Иначе говоря, мы получили разложение квазистационарного состояния по стационарным.

Вероятность найти систему в состоянии с циклической частотой ω , или вес состояния

$$\rho(\omega) \propto |F(\omega)|^2 = FF^* = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\lambda/2)^2}.$$

Накладываем условие нормировки (сумма вероятностей найти систему в одном из состояний равна единице):

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{(\lambda/2)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\lambda/2)^2}.$$

Это спектральный контур Лоренца или функция Коши. Его ширина на половине высоты равна λ . Отметим, что полученное разложение квазистационарного состояния по стационарным – это один из возможных способов вывода соотношения неопределённостей Гейзенберга. Действительно, неопределённость циклической частоты квазистационарного состояния равна λ , или

$$\frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{1}{\Delta t}.$$

Огибающую спектрального контура можно рассматривать как функцию плотности уровней энергии.

Установим теперь связь между модельной задачей и задачей об образовании составного ядра вблизи резонанса. Экспериментальные значения ширин нейтронных резонансов Γ могут быть представлены состоящими из множества вкладов (парциальных ширин):

$$\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_\gamma + \Gamma_p + \Gamma_\alpha + \dots \quad (10.2)$$

Такую связь позволяет получить соотношение неопределённостей. Вероятность распада составного ядра в единицу времени P определяется его средним временем жизни τ , которое связано с неопределённостью энергии состояния:

$$P = \frac{1}{\tau} = \frac{\Gamma}{\hbar},$$

то есть вероятность распада и ширина резонанса линейно связаны друг с другом. Но вероятность распада составного ядра – это сумма вероятностей распада по каждому из каналов, т. е.

$$P = P_n + P_\gamma + P_p + P_\alpha + \dots,$$

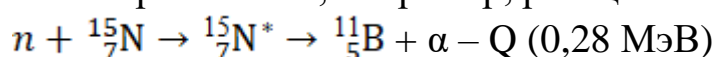
откуда и получается (10.2).

Вероятность образования составного ядра пропорциональна вероятности проникновения нейтрона в ядро или его выхода из ядра. Эта вероятность определяется шириной нейтронного канала Γ_n , которая пропорциональна D_γ . Тогда вероятность образования составного ядра вблизи резонанса, или сечение реакции:

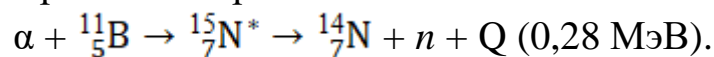
$$\begin{aligned} \sigma &\propto \pi \hat{\lambda}^2 D_\gamma \rho(\omega) = \pi \hat{\lambda}^2 \Gamma_n \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma / 2\hbar}{(E / \hbar - E_0 / \hbar)^2 + (\Gamma / 2\hbar)^2} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \hat{\lambda}^2 \frac{\Gamma_n \Gamma}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \end{aligned}$$

Это формула Брейта-Вигнера, описывающая сечения реакций с нейтронами с учётом резонансов.

Реакции с образованием составного ядра могут происходить не только под действием нейтронов. Так, например, реакция



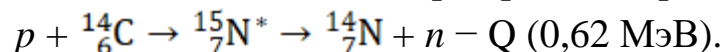
может протекать в обратном направлении:



При этом резонансы для налетающих частиц n , α наблюдаются для разных значений их энергии, поскольку массы этих частиц сравнимы с

массой ядер-мишеней, и часть энергии тратится на отдачу. Найденные с поправкой на эффект отдачи и с учётом энергии присоединения частицы положения уровней энергии составного ядра ${}^{15}_7\text{N}^*$ в этих двух реакциях совпадают с точностью не хуже 0,5 %.

С образованием того же составного ядра протекает реакция



Полученные с поправкой на энергию отдачи положения уровней энергии ${}^{15}_7\text{N}^*$ также совпадают с описанными выше, точность совпадения не хуже 0,5 %.

Нейтронная дифрактометрия и спектроскопия

В основе нейтронной дифрактометрии и спектроскопии лежит регистрация нейтронов, упруго или неупруго рассеянных исследуемым образцом. Конкретная схема эксперимента зависит от ряда факторов, включая тип источника нейтронов. Положим для простоты, что источник нейтронов непрерывный. В схеме эксперимента по рассеянию, показанной на рис. 10.3, пучок нейтронов попадает на монохроматор M , выделяющий нейтроны с энергией E_i из пучка. Эти монохроматические нейтроны после рассеяния образцом S регистрируются детектором D . Анализа энергий рассеянных нейтронов при этом не выполняется. Схема на рис. 10.3 позволяет наблюдать дифракцию нейтронов на кристаллической структуре образца, а также, например, на периодических структурах из магнитных моментов атомов.

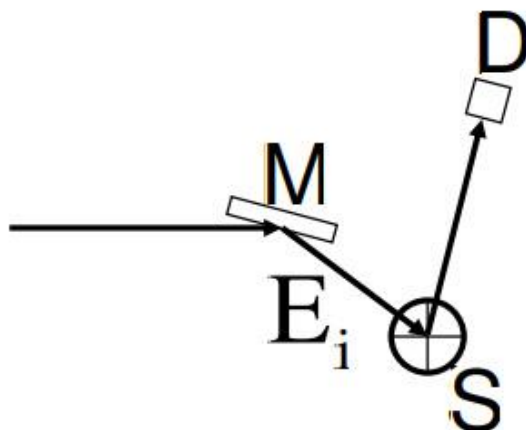


Рис. 10.3. Схема эксперимента по наблюдению рассеяния нейтронов

Рисунок 10.4 показывает усовершенствованную схему регистрации рассеянных нейтронов, в которой появляется анализатор A , выделяющий из спектра рассеянных нейтронов их часть с энергией E_f . В зависимости от задачи монохроматор и анализатор могут быть основаны как на конструкции времяпролётного типа, так и на дифракции Вульфа-Брегга на монокристаллах.

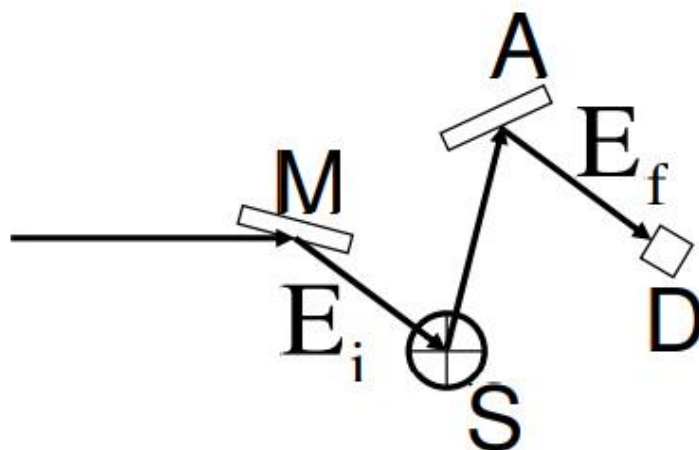


Рис. 10.4. Схема эксперимента по наблюдению дифракции и спектроскопии рассеянных нейтронов

Эксперимент по рассеянию рис. 10.3 может быть описан на языке дифференциального сечения взаимодействия. В случае атомов только одного сорта:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_i, 2\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} S(Q),$$

где σ – сечение взаимодействия нейтронов с энергией E_i с отдельным атомом. $S(Q)$ представляет собой структурный фактор, или фактор рассеяния, и определяется свойствами изучаемого образца. Величина Q – это вектор рассеяния, идентичный вектору рассеяния в экспериментах по рассеянию других частиц и определяемый через разницу импульсов \bar{p}_i и \bar{p}_f частицы до и после рассеяния, соответственно:

$$\bar{Q} = \bar{k}_f - \bar{k}_i = \frac{\bar{p}_f - \bar{p}_i}{\hbar}.$$

Для описания эксперимента рис. 10.4 нужно учесть зависимость картины рассеяния от энергии:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(E_i, 2\theta, E_f) = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} S(Q, \omega),$$

где ω определяется из соотношения $\hbar\omega = E_i - E_f$. Структурный фактор $S(Q, \omega)$ здесь называется динамическим.

Неупругое рассеяние объясняется локальными возбуждениями, например, фононов. Квазиупругое рассеяние – это разновидность неупругого рассеяния, которое связывается с диффузией рассеивающих центров (рис. 10.5).

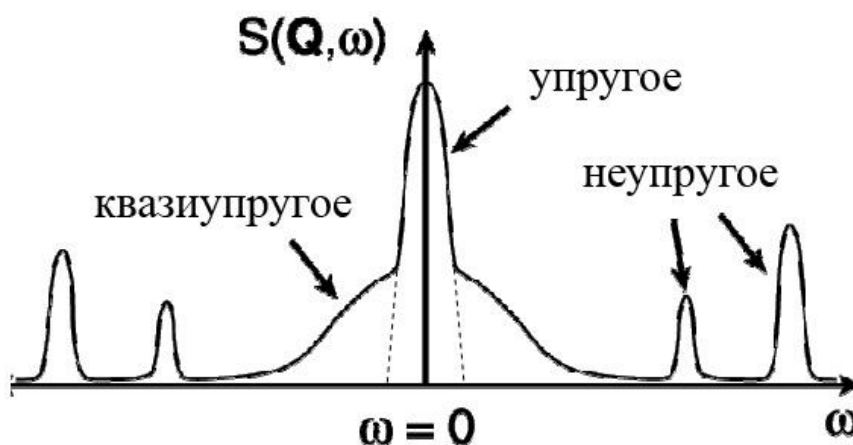


Рис. 10.5. Передача энергии нейтрона образцу и динамический структурный фактор

Динамический структурный фактор $S(Q, \omega)$ определяется исключительно свойствами изучаемого образца. В отличие от атомного фактора рассеяния, известного в рентгеновской дифрактометрии и зависящего от распределения электронной плотности в элементарной ячейке, структурный фактор определяется взаимодействием нейтронов с ядрами. С другой стороны, существует формфактор в случае рассеяния нейтронов на магнитных моментах атомов.

Большинство спектрометров измеряют $S(Q, \omega)$.

На основе $S(Q, \omega)$ преобразованием Фурье может быть получена промежуточная функция рассеяния $I(Q, t)$, описывающая модуляцию во времени рассеянного пучка нейтронов:

$$I(\bar{Q}, t) = \hbar \int S(\bar{Q}, \omega) \exp(i\omega t) d\omega.$$

Промежуточная функция рассеяния $I(Q, t)$ может быть измерена в эксперименте с использованием эффекта спинового эха для нейтронов. Но, как правило, она рассчитывается из экспериментальной $S(Q, \omega)$ для сравнения с результатами численного моделирования, полученными методом молекулярной динамики.

Зависящая от времени парная корреляционная функция

$$G(\bar{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\bar{Q}, t) \exp(i\bar{Q}\bar{r}) d\bar{Q}$$

содержит детальную информацию о коллективных (парных) процессах в изучаемом образце.

Рекомендуемые источники информации

10.1. Алексеев П. А., Менушенков А. П. Нейтронные методы в физике конденсированного состояния: учебное пособие. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2012. – 164 с. – ISBN 978-5-7262-1666-9. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/75924> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

10.2. Черняев А. П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом: учебное пособие. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 152 с. – ISBN 5-9221-0432-2. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/59340> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

10.3. Мухин, К. Н. Экспериментальная ядерная физика: учебник: в 3 томах. – 7-е изд, стер. – Санкт-Петербург: Лань, [б. г.]. – Том 1: Физика атомного ядра – 2009. – 384 с. – ISBN 978-5-8114-0739-2. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/277> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

11. ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО И НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРАКТИЧЕСКОЙ МЕДИЦИНЕ

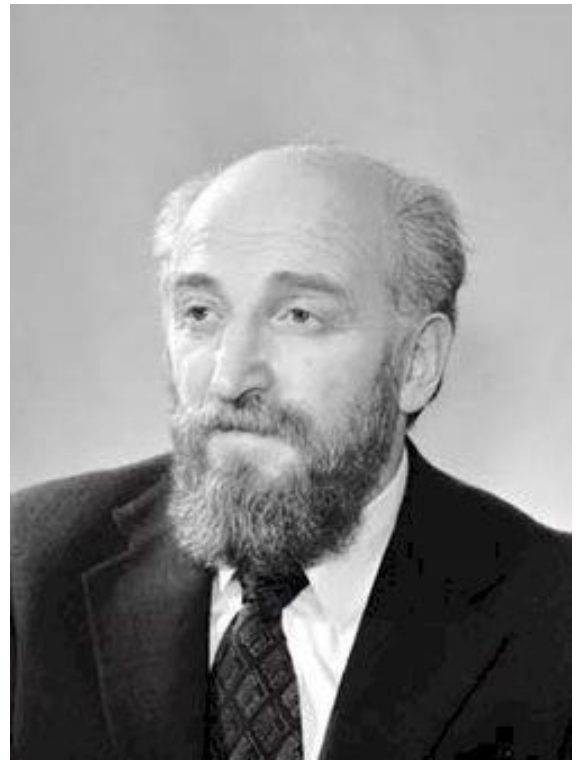
Название «синхротронное излучение» (СИ) связано с его источником – кольцевым ускорителем электронов (синхротроном), в котором электроны движутся по окружности в магнитном поле. Круговое движение приводит к тому, что электрон испытывает центростремительное ускорение, за счет чего и возникает СИ, которое можно получать в инфракрасном и видимом диапазонах, а можно в рентгеновском. Это зависит от энергии электронов и величины магнитного поля.

Синхротронное излучение

История развития и общие особенности применения синхротронного излучения в практической медицине. Первый в Европе синхротрон был создан в Физическом институте АН СССР под руководством академика В. И. Векслера в 1946 г. (рис. 11.1). Следующий важный шаг был сделан в 1960-х годах (и тоже в России) академиком Г. И. Будкером (рис. 11.1) с сотрудниками, создавшими электронный накопитель, способный работать без инжекции пучка в течение длительного времени. Сначала синхротронное излучение рассматривалось как вредный эффект, мешающий ускорению частиц высоких энергий (потери на синхротронное излучение – около одного процента от полной мощности пучка электронов в накопителе). Однако в скором времени (примерно в 70-х годах) на базе электронных накопителей высоких энергий появились специализированные источники СИ, и, как это часто бывало, фундаментальные разработки дали мощный импульс различным прикладным применениям, в частности в медицине. Электронные накопители привлекательны также своей относительной экологической безопасностью. Здесь дело в том, что основную опасность в плане радиации несут частицы высокой энергии (электроны), которые излучают СИ. А в накопителе электроны остаются внутри замкнутого вакуумного объема и не выходят наружу, поэтому их радиационная опасность минимальна. Само по себе СИ в рентгеновском, а тем более в видимом диапазонах опасно не более чем излучение от рентгеновской трубки, с которой врачи уже давно научились работать. Несмотря на повсеместное развитие рентгеновских методов диагностики, следует признать, что они не лишены недостатков.



Векслер Владимир Иосифович



Будкер Герш Ицкович

Рис. 11.1. Отечественные основоположники ускорительной техники [1.1]

Во-первых, качество рентгеновских снимков (их контраст) не всегда удовлетворяет врача. Контраст определяется различием плотности и атомного веса исследуемых объектов, которое для биологических тканей сравнительно невелико. Поэтому, например, распознать опухоль в организме человека на ранней стадии ее образования совсем непросто.

Во-вторых, доза облучения при тщательном обследовании может оказаться довольно значительной. В итоге большая часть фотонов не приносит пользы, а только увеличивает дозу облучения. Попытки монохроматизировать спектр с помощью фильтров или монохроматоров приводят к уменьшению интенсивности пучка фотонов и, соответственно, к увеличению времени экспозиции. При этом рентгеновские трубки становятся очень громоздкими и трудными в эксплуатации. Большинство перечисленных проблем можно решить, если воспользоваться источниками СИ в рентгеновском диапазоне. Достоинство СИ заключается не только в высокой интенсивности, но и в том, что оно имеет малую угловую расходимость. Поэтому, кроме обычного метода поглощения, для получения изображений можно использовать рефракцию (преломление) или рассеяние фотонов на границах раздела сред. При этом оказывается, что рефракция более чувствительна к изменению плотности среды, чем поглощение. Благодаря этим уникальным параметрам использование СИ весьма эффек-

тивно в различных диагностических процедурах, например, в ангиографии, маммографии, денситометрии, – то есть там, где требуется высокое качество снимков (рис. 11.2.). В результате становится возможной диагностика онкологических заболеваний на ранней стадии их развития. Помимо диагностики, в медицине важное значение имеют терапевтические методы использования излучений, особенно при лечении онкологических заболеваний. Но не секрет, что обычные электронные или рентгеновские пушки поражают не только больные, но и здоровые ткани. Использование СИ, как будет показано, может существенно помочь решению этой проблемы.

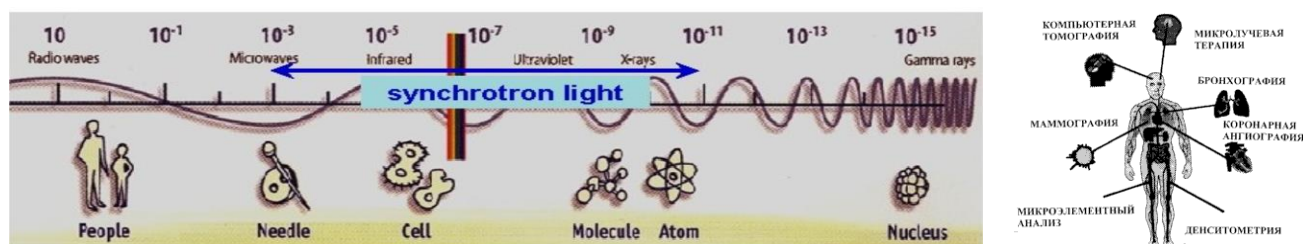


Рис. 11.2. Применения СИ в практической медицине

Клинические применения рентгеновского излучения разнообразны [11.1]. К ним относятся коронарная ангиография и микроангиография, лимфография, томография мозга и сосудов, денситометрия костей, микроэлементный анализ и многое другое. Эти же направления, но на более высоком по отношению к современной практике уровню, развиваются на источниках синхротронного излучения в Брукхэвене (США), КЕК в Цукубе (Япония) и других центрах [11.1]. Более высокий уровень обеспечивается главным образом тем, что кроме обычного метода поглощения применяются другие физические принципы получения изображений, такие как рефракция или малоугловое рассеяние. Для цилиндрического объекта наибольший контраст возникает на его краях, поэтому изображения кажутся объемными (рис. 11.3). Подробный расчет контраста и дозы облучения для рефракционной интроскопии можно найти в [11.2].

Методически направления можно разделить на три основных типа:

- 1) получение изображений внутренних органов и оценка на этой основе различных патологий;
- 2) микроэлементный анализ биожидкостей, биоптатов и др.;
- 3) микролучевая терапия.

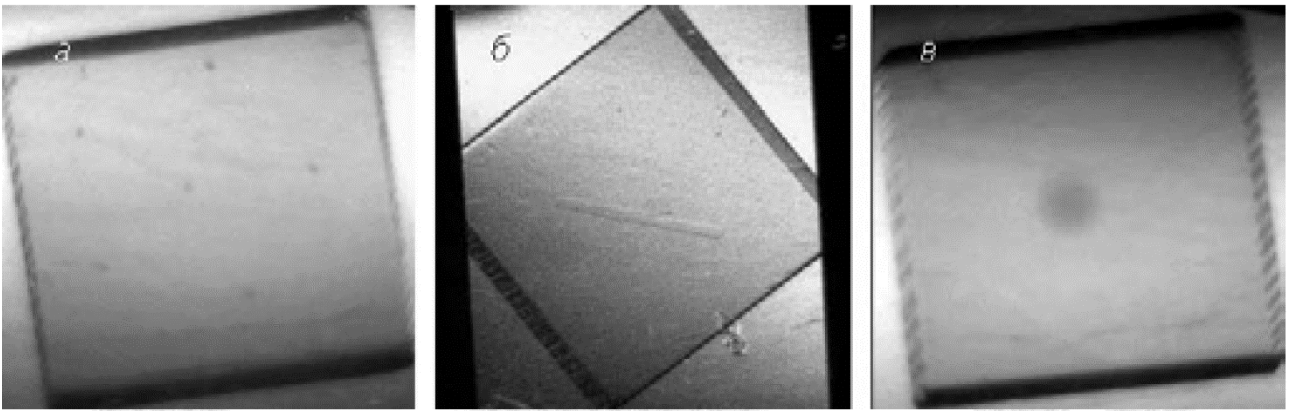


Рис. 11.3. Изображения фрагментов фантома, моделирующих микрокальцинаты (*а*), кальцинированный сосуд (*б*) и опухоль (*в*)

Исследование мягких тканей. Желательно обнаруживать опухоли с малым изменением плотности (порядка нескольких процентов) и малым размером (менее 0,1 мм), что необходимо для ранней диагностики и лечения заболевания. Так, цель маммографического обследования – обнаружение и наблюдение за локальными изменениями плотности в мягкой ткани молочных желез. Для существующих методов, включая обычную рентгеноскопию, это оказывается практически невыполнимой задачей. Представим теперь, что вместо обычного метода поглощения будет использован метод рефракции излучения на границах объектов с разной плотностью. Новые методы получения изображений, получившие название фазового контраста, если используется изменение фазы, или рефракционной интроскопии, если измеряется преломление, уже широко используются на различных источниках СИ в мире. Для получения изображений по методу рефракционной интроскопии объект помещается внутрь специального прибора, состоящего из двух совершенных кремниевых кристаллов (рис. 11.4). Первый кристалл служит монохроматором излучения, второй – анализатором.

Для количественных оценок параметров маммографических диагностических аппаратов используются специально разработанные фантомы, которые представляют собой восковую пластину с различными включениями, имитирующими опухоли. На Курчатовском источнике СИ К. М. Подурец с сотрудниками выполнил эксперимент [11.3], используя сертифицированный фантом RM156, и показал, что использование рефракционного метода значительно повышает чувствительность метода и позволяет обнаруживать такие объекты, как микрокальцинаты, кальцинированные сосуды и опухоли в несколько раз меньшего размера, чем при стандартной, абсорбционной съемке (рис. 11.3).

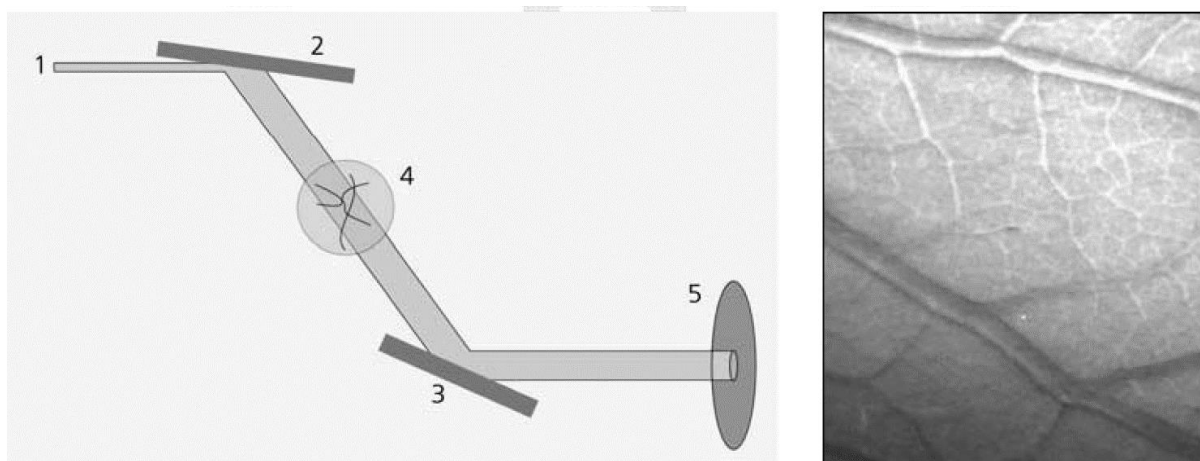


Рис. 11.4. Метод рефракционного контраста. Схема установки (слева): падающий пучок СИ (1); кристаллмонокроматор, настроенный на отражение (2); кристалланизатор, регистрирующий отражение (3); исследуемый объект (4); регистрирующее устройство (детектор на основе ПЗС-матрицы) (5). Изображение древесного листа, полученное методом рефракционной интроскопии (справа)

Новый тип контраста в сочетании с высоким качеством пучка синхротронного излучения дает возможность не только повысить информативность изображений, но и значительно снизить дозовую нагрузку на пациента. Было также установлено, что, если слегка пожертвовать информативностью изображений за счет уменьшения времени экспозиции, удастся при стандартном уровне обнаружения признаков заболевания дополнительно снизить дозу облучения при обследовании. Маммографические исследования с использованием синхротронного излучения ведутся на различных источниках СИ в разных странах, например, в Триесте (Италия) [11.4], в Брукхэвене (США) [11.5] и др., причем с помощью разных модификаций метода рефракционной интроскопии. Например, вместо двухкристальной схемы применяют однокристальную (без кристалла – анализатора). В этом случае изображение по методу поглощения получается при минимальном расстоянии между объектом и детектором, а рефракционное – при значительном удалении детектора от образца.

В настоящее время нельзя сказать, что диагностические методики мягких тканей с использованием фазового контраста или рефракционной интроскопии полностью отработаны. Существуют нерешенные проблемы, связанные как с формированием пучков, так и с анализом и интерпретацией получаемых изображений. Однако с точки зрения возможностей источника СИ данное направление представляется одним из наиболее перспективных.

Исследование костных структур. В последние годы костные заболевания, связанные с потерей массы костной ткани или уменьшением ее плотности, вышли на четвертое место в мире по распространенности. Особенно это касается пожилых людей, у которых вероятность переломов кости весьма велика. Неудивительно, что проблеме остеопороза в развитых странах сейчас уделяется большое внимание. Остеопороз в буквальном переводе с древнегреческого языка означает отверстие, или дырка («пороз») в кости («остео»). Поэтому до сих пор диагностика остеопороза проводится в основном посредством измерения массы костной ткани (денситометрии) с помощью рентгеновских аппаратов. Использование синхротронного излучения позволяет не только качественно улучшить метод денситометрии (что в основном связано с уменьшением дозы на каждую экспозицию), но и разработать другие, более надежные методики для ранней диагностики заболеваний костей.

Таким образом, использование СИ позволяет сделать качественно новый шаг в экспериментальных и клинических исследованиях физиологических и патологических процессов, происходящих в костной ткани. В частности, это касается изучения механизмов формирования переломов кортикальной и губчатой костной ткани вследствие травматического воздействия на фоне заболеваний опорно-двигательного аппарата, опухолей и опухолеподобных заболеваний. Представляют интерес изучение механизмов формирования зон перестройки в костной ткани при различных нарушениях ее метаболизма, мониторинг процессов сращения переломов в физиологических условиях на фоне нарушенного ремоделирования (обновления), анализ поведения имплантатов и трансплантатов в костной ткани при различных патологических и физиологических состояниях. Использование СИ позволит в клинических условиях выявлять микропереломы и изучать структуру костей, не определяемую другими методами, а значит, повысить качество обследования и лечения пациентов. При этом возможен переход от исследования биоптатов к живым костям, поскольку дозы облучения сравнительно малы и диагностику можно проводить на живых объектах.

Микроэлементный анализ биожидкостей. По химическому составу кости состоят из органических (коллагены и белки) и минеральных (кристаллический гидроксиапатит) компонентов. Соотношение между этими компонентами очень важно для ремоделирования кости. Молодая кость имеет недостаток минерального вещества, и размер кристаллов в ней мал. С ростом кристаллов гидроксиапатита возможно замещение

ионов кальция на ионы натрия, калия, магния, стронция и даже свинца; возможно также и замещение анионов. В значительной степени это может быть связано с экологическими условиями жизни человека, различными профессиональными факторами вредности и др. Результатом становится изменение физических свойств кости, таких как прочность, гибкость, упругость. Поэтому измерение элементного состава кости или обнаружение редких элементов в ней может быть полезным в ранней диагностике остеопороза.

Было показано [11.6], что микроскопический элементный анализ дегидратированных биожидкостей (кровь, моча, плазма) может решить проблему экологического мониторинга профессиональных заболеваний. Избыток тех или иных микроэлементов, в основном тяжелых металлов, служит меткой различных, особенно профессиональных заболеваний, связанных с работой во вредных условиях. На рисунке 11.5 показан спектр флуоресцентного излучения, полученный с помощью Ge-детектора на пучке СИ. В качестве образца использовалась проба биожидкости, взятая у онкологического больного. Здесь видна широкая подложка, связанная с рассеянным излучением, на которой выделяются пики (характеристические линии), соответствующие определенным элементам. Благодаря использованию СИ удастся измерять примеси микроэлементов до одной миллионной доли (1 ppm) в биоптатах и биожидкостях.

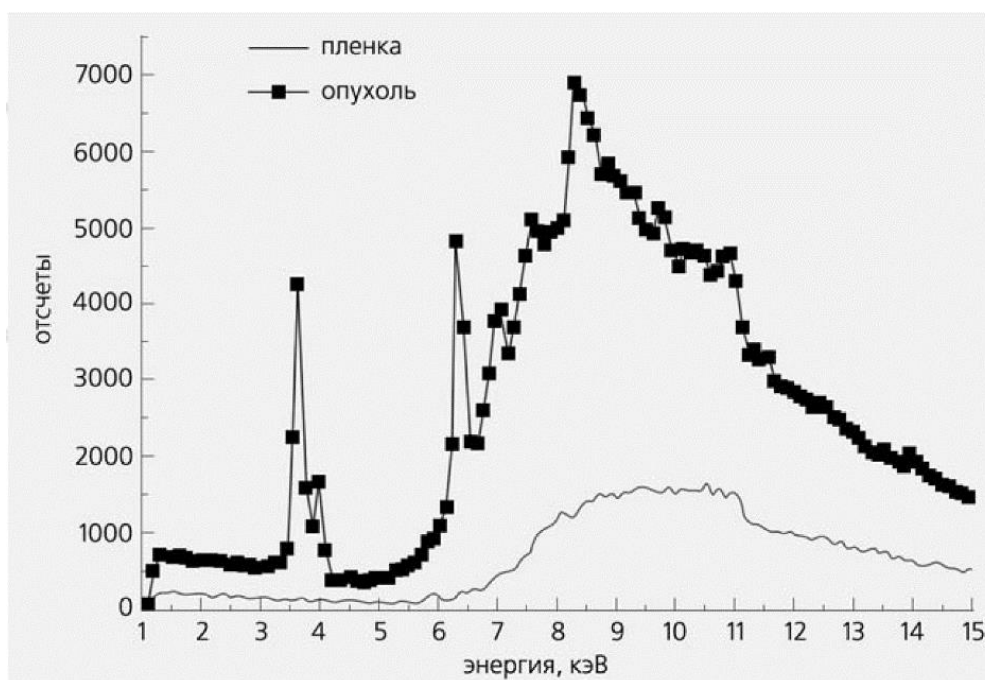


Рис. 11.5. Спектр, полученный на пучке СИ по методу рентгеновского флуоресцентного анализа для биожидкости, взятой у больного (опухоль) в сравнении с фоном (пленка)

Нейтронное излучение

В последние десятилетия во всем мире постоянно увеличивается число онкологических больных, а смертность от рака занимает одно из первых мест среди причин преждевременной смерти. Эта тенденция, по всей вероятности, сохранится и в ближайшем будущем. Несмотря на то, что стандартная методика лечения – хирургия, химио- и радиационная терапия достигли определенных успехов в борьбе с этим недугом, окончательно вылечить все формы раковых заболеваний пока не удастся. Поэтому поиск и разработка перспективных технологий, способных побороть этот тяжелейший недуг, продолжается.

Общие сведения. В настоящее время лечение злокачественных новообразований путем воздействия на опухоль различным типом излучения (α - и β -частицами, электронами, протонами, нейтронами, рентгеновским и γ -излучением) получило широкое распространение практически во всех развитых странах планеты. Современные технологии с использованием радиационной терапии являются одними из наиболее эффективных способов лечения злокачественных опухолей. Поэтому не удивительно, что почти половина больных раком подвергается в процессе лечения той или иной форме радиационной терапии. По современным представлениям около 70 % онкологических больных нуждаются в том или ином виде лучевой терапии [11.7]. Только в России ежегодно радиотерапия необходима для лечения примерно 50 000 человек. В том числе около 4 000 больных раком щитовидной железы, 2 500 – с тиреотоксикозом, 14 000 – с иными онкологическими заболеваниями, 7 000 – с заболеваниями опорно-двигательной системы. Фактически же эта помощь оказывается только 2 000 пациентам ежегодно [11.8]. На начальном этапе γ -излучение являлось одним из основных методов диагностики и лечения различных заболеваний. Это и понятно, ведь широкий спектр энергий существующих γ -излучателей обеспечивает высокую проникающую способность. Кроме того, излучение хорошо коллимируется, обладает относительно малой радиотоксичностью. Последнее обстоятельство позволяет применять большие дозы облучения, что гарантирует надежность получаемых результатов, уменьшает время исследования. Облучение фотонами приводит к радиационным повреждениям в основном путем образования свободных радикалов, которые легко вступают в химические реакции, повреждая клетки и угнетая их жизнедеятельность. В клинической терапии часто используются высокоэнергетичные электроны, которые получают на ускорителях электронов. Пучок электронов применяется для лечения поверхност-

ных опухолей, тогда как рентгеновские и γ -лучи – для терапии глубоко расположенных. Другие частицы – протоны, α -частицы, ионы с высоким зарядом, π -мезоны и нейтроны используются заметно реже в соответствии со спецификой заболевания. Основным недостатком существующей радиационной терапии является отсутствие достаточной избирательности воздействия излучения на злокачественные очаги, т. е. при облучении воздействию подвергаются здоровые ткани, особенно в тех случаях, когда опухоль имеет сложную или множественную форму. Альтернативой для этой категории больных может быть нейтронная терапия. Фундаментальное различие между нормальными и раковыми клетками – повышенная скорость роста и деления последних. Это означает, что раковые клетки поглощают значительно большее количество веществ, необходимых для репликации клеток. Таким образом, соединения, представляющие собой клеточные «строительные блоки» (главным образом предшественники нуклеиновых кислот, а также аминокислоты и пептиды или их аналоги), будут поглощаться преимущественно раковыми клетками, что открывает принципиальную возможность селективной доставки в опухоль малых количеств определенных элементов, например, сильных поглотителей нейтронов.

Нейтронная терапия для лечения онкологических заболеваний. В 1936 году Гордоном Ло Чером была предложена концепция нейтронзахватной терапии (НЗТ) [11.9] – «... простой иллюстрацией была бы инъекция растворимого нетоксичного соединения бора, лития, гадолиния или золота в находящуюся неглубоко раковую опухоль с последующим облучением медленными нейтронами». В 1951 году впервые показано, что определенные соединения бора позволяют получить более высокую концентрацию бора в клетках раковой опухоли по сравнению со здоровой клеткой. В течение 1950-х и в начале 1960-х гг. в Брукхевене и Массачусетсе (США) на специально построенных медицинских реакторах проведены первые клинические испытания технологии бор-нейтрон-захватной терапии [11.10, 11.11]. Эти исследования, к сожалению, не продемонстрировали терапевтическую эффективность данного метода и были прекращены. Причина, как выяснилось впоследствии, заключалась в низкой концентрации бора в клетках опухоли. Несмотря на неудачу, интенсивные поиски новых соединений для бор-нейтрон-захватной терапии продолжались, и вскоре были достигнуты заметные успехи в синтезе эффективных фармпрепаратов, содержащих изотоп B^{10} . Полученные соединения создавали концентрацию искомого изотопа в опухолевой ткани до 40 мкг/г, что

в 3,5 раза больше, чем в здоровой ткани. Такая концентрация позволяла сделать вклад фонового облучения приемлемо малым и действительно обеспечить возможность избирательного поражения раковой опухоли. Это привело к возобновлению в 1994 году лечения пациентов с глиобластомой мозга на реакторах в Брукхевене и Массачусетсе. В 1997 году клинические испытания начались в Голландии, в 1999 году – в Финляндии. В дальнейшем к этим работам подключились в Англии, Австралии, Аргентине, Италии, Германии, Швеции, России. Первоначально НЗТ тесно ассоциировалась с лечением опухолей головного мозга. Однако результаты, полученные за последние 10–15 лет в различных медицинских центрах и, в частности, профессором Мишимой (Япония) по НЗТ злокачественной меланомы (рак кожи), открыли новые возможности для НЗТ. Злокачественная меланома является высоколетальным заболеванием, резистентным к существующим методам лечения. Использование НЗТ для ее лечения дает эффект на уровне 80–90 % при пятилетней выживаемости. Клинические исследования показали [11.10, 11.11], что НЗТ может стать эффективным методом лечения многих других заболеваний, таких как рак толстой и прямой кишки, простаты, молочной железы, легких, полости рта, щитовидной железы и прочих недугов. Результаты лечения онкологических больных быстрыми нейтронами с энергией до 50 МэВ частично представлены в работах [11.12–11.16].

Возможно и неонкологическое применение – лечение ревматического артрита и других заболеваний. Кроме технологии НЗТ развивались и другие перспективные методики. Хорошо зарекомендовала себя дистанционная терапия на пучках быстрых нейтронов. Наиболее широкое применение получили установки, базирующиеся на циклотронах, ускорителях протонов и дейтронов. Активно внедрялась и смешанная гамма-нейтронная терапия, использующая, главным образом, нейтронные каналы ядерных реакторов, в пучках которых всегда присутствует γ -компонент. Многолетний успешный опыт клинического применения реакторных нейтронов, основанный на лечении больных с опухолями головы, шеи, молочной железы и многих других локализаций, показал более высокую эффективность гамма-нейтронной терапии на ~ 20 –40 % по сравнению с общепринятыми методами [11.8, 11.11]. Для некоторых видов раковых опухолей, в особенности медленно растущих или находящихся на поздних стадиях, гамма-излучение, протоны и электроны оказываются малоэффективны, и нейтронная терапия в сочетании с хирургическими методами является единственно возможным способом эффективно-

го лечения. Интраоперационная лучевая терапия – облучение злокачественных новообразований в условиях открытой операционной раны и максимальной защиты окружающих органов и тканей – позволяет подводить во время оперативного вмешательства высокие однократные дозы ионизирующего излучения непосредственно на опухоль или на область ее ложа (рис. 11.6). В результате точного облучения больного органа сводится к минимуму возможность лучевых осложнений, что особенно важно при лечении глубокорасположенных опухолей, например рака органов брюшной полости и забрюшинного пространства. Опыт ее клинического использования пока еще невелик, но уже сегодня она дает обнадеживающие результаты при лечении не только опухолей головного мозга, но и поздних стадий рака желудка, а также ряда других локализаций [11.11].

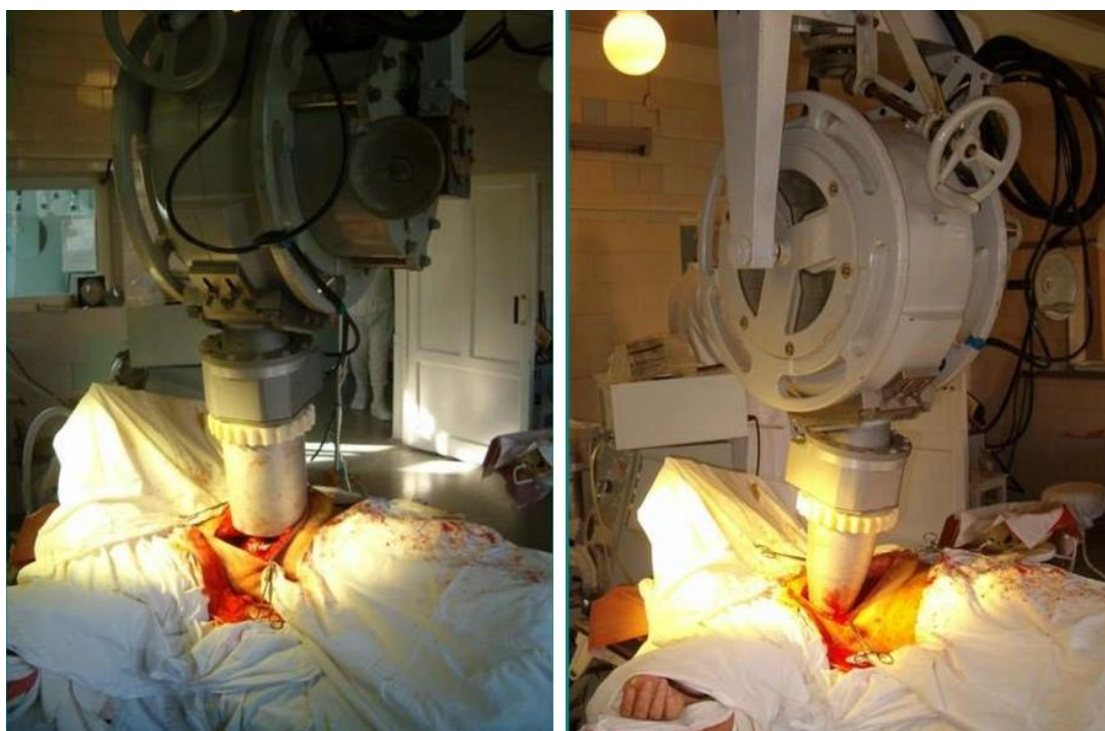


Рис. 11.6. Применение интраоперационной лучевой терапии для лечения рака молочной железы

Таким образом, современные технологии с использованием нейтронов являются одними из наиболее эффективных способов лечения злокачественных новообразований и разного рода опухолей. Не удивительно, что потребности в источниках тепловых нейтронов с энергией $0,5 \text{ эВ} < E_n < 10 \text{ кэВ}$ в мире непрерывно растут. Основное внимание уделено возможности практического использования накопленного в мире опыта для создания специализированных онкологических центров на базе

действующих и проектируемых реакторов, линейных ускорителей электронов, циклотронов и нейтронных генераторов.

Рекомендуемые источники информации

11.1. Ando Eds M., Uyama C. *Medical Applications of Synchrotron Radiation*. – Токуо, 1998.

11.2. Артемьев А. Н., Манушкин А. А., Недорезов В. Г. и др. *Препринт ИАЭ*. – 1998. – Т. 6065/15. – С. 1–20.

11.3. Podurets K. M., Pogorelyi D. K., Manushkin A. A. et al. // *Crystallography Reports*. – 2004. – V. 49. – Suppl. 1. – P. 50–54.

11.4. Arfelli F., Barbiellini G., Bernstoff S. et al. // *Reviews of Scientific Instruments*. – 1995. – V. 866. – P. 1325–1328.

11.5. Недорезов В. Г. *Синхротронное излучение: из рук физиков – в руки врачей // Природа*. – 2005. – № 5. – С. 73–82.

11.6. World Health Organization. *Assessment of Fracture Risk and its Application to Screening for Postmenopausal Osteoporosis*. – Geneva, 1994

11.7. Арзуманов С.С., Бондаренко Л. Н., Загрядский В.А. и др. *Нейтронзахватная терапия ультрахолодными нейтронами // Атомная энергия*. – 2010. – Т. 109, вып. 1. – С. 19–28.

11.8. Цыб А. *Мирный атом служит медицине*. – URL: <http://viperson.ru/articles/anatoliy-tsyb-mirnyu-atom-sluzhit-meditsine> (дата обращения 10.11.2021)

11.9. Locher G.L. // *Am J. Roentgenol. Radium. Ther.* – 1936. – V. 36. – P. 1.

11.10. *Current Status of Neutron Capture Therapy*. – IAEA-TECDOC-J223, Vienna. – 2001. – P. 1–302.

11.11. Rolf F. Barth, Jeffrey A. Coderre, et al. *Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: Current Status and Future Prospects // Clin. Cancer Res.* – 2005. – V. 11(11). – P. 3987–4002.

11.12. M. Catterall, D. Bewley. *Fast Neutrons in the Treatment of Cancer*. London: AcademicPress, 1979.

11.13. *Быстрые нейтроны в онкологии*. Под ред. Л. И. Мусабаевой. – Томск: Издательство НТЛ, 2000. – 188 с.

11.14. Mardynskii I. S., Gulidov I. A., Sysoev A. S. et al. *Быстрые нейтроны в лечении злокачественных новообразований // Вопросы онкологии*. – 1997. – Т. 43(5). – С. 515–518.

11.15. Wagner F. N., Koester L., Auberger Th. et al. *Fast Neutrons for the treatment of souerficial carcinoma // J. Nucl. Sci. Eng.* – 1992. – V. 110. – P. 32–37.

11.16. Цыб А. Ф., Ульяненко С. Е., Мардынский Ю. С. и др. *Нейтроны в лечении злокачественных образований: Научно-методическое пособие*. – Обнинск: БИСТ, 2000.

12. ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО И НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ БИОЛОГИЧЕСКИ НАУК

Синхротронные методы в биологии

Синхротронное излучение исторически, как известно, явилось «побочным продуктом» исследований в физике высоких энергий, поэтому первоначально его источником служили лишь ускорители, предназначенные для исследования элементарных частиц, дававшие весьма ограниченный выход СИ. Последующая реконструкция таких ускорителей путем создания специальных кольцевых накопителей полностью не решила проблемы, поскольку при этом можно было использовать только пучки частиц относительно малых энергий. Первый в мире источник второго поколения, предназначенный исключительно для получения синхротронного излучения, – ускоритель электронов до энергии 2 ГэВ с кольцевым накопителем, был построен близ Дарсбери в английском графстве Чешир и успешно проработал с 1981 по 2008 г. Его эстафету принял ускорительный комплекс Diamond Light Source (DLS) (рис. 12.1), ставший крупнейшим научным проектом Великобритании за последние сорок лет. DLS относится уже к источникам СИ 3-го поколения, которые характеризуются более высокой спектральной яркостью и пространственной когерентностью излучения благодаря использованию специализированных вставочных устройств (вигглеров и ондуляторов) и поворотных магнитов. DLS начал свою деятельность с трех пользовательских линий для кристаллографического исследования макромолекул. Это было вызвано высоким «спросом», так как в Великобритании сложилось очень активное сообщество структурных биологов. И по сей день DLS остается одним из крупнейших в мире центров, ведущих синхротронные исследования в области биологии. Рентгеновская кристаллография, начавшаяся в 1912 г. с работ отца и сына Брэггов, позволяет использовать для определения точного положения атомов внутри объекта дифракционную картину, получающуюся при «освещении» любого кристаллизованного образца рентгеновскими лучами. Именно с помощью рентгеновской кристаллографии была открыта знаменитая двойная спираль ДНК, сегодня же этот метод широко используется для изучения самых разных биомолекул и более сложных биологических объектов, таких как вирусы, а также при разработке нанотехнологических материалов и т. п.



Рис. 12.1. Ускорительный комплекс Diamond Light Source производит синхротронное излучение в диапазоне от рентгеновского до инфракрасного. Накопительное кольцо представляет собой 24-периодную структуру периметром 562 м, энергия электронного пучка 3 ГэВ. Затраты на строительство комплекса составили 260 млн фунтов, годовой бюджет, включая затраты на исследования и эксплуатационные расходы, – 50 млн фунтов. Сегодня здесь работает 25 пользовательских станций разной специализации, еще восемь находятся в стадии разработки

Биологами по всему миру выполняются уникальные исследования мембранных белков с использованием синхротронного излучения. Дело в том, что четверть всех известных на сегодня белков встроены или ассоциированы с мембранами клеток или клеточных органелл, и именно эти белки являются мишенью для более чем половины всех современных лекарственных препаратов. Для рентгеноструктурного анализа белки обычно переводятся в кристаллическую форму, однако кристаллизация мембранных белков представляет собой реальную проблему. Синхротронное излучение помогает при изучении таких «нежных» белковых образцов.

С использованием СИ изучается атомная и молекулярная структура вирусов и бактерий, вызывающих заболевания человека и животных, исследуются клеточные процессы, приводящие к возникновению патологий, а фармакологические компании тестируют потенциальные лекарственные средства. Одной из глобальных проблем биологии является воз-

никновение у микроорганизмов (от бактерий до грибов) устойчивости к химиопрепаратам, в том числе лекарственная устойчивость бактерий к антибиотикам. Поскольку механизмы возникновения подобной устойчивости различны, то и способы борьбы с ними должны быть разными. Исследования грамотрицательных бактерий, вызывающих широкий спектр инфекций, от сальмонеллеза и гонореи до менингита, показали, что их наружная поверхность покрыта настоящим камуфляжем из молекул липополисахаридов, которые скрывают бактерию от иммунной системы организма и служат барьером против антибиотиков. С помощью СИ удалось точно определить структуру бактериального белка, ответственного за окончательный этап создания этого «защитного щита». На основе этих результатов можно создать новое поколение антибиотиков, активных в отношении широкого спектра возбудителей. Еще одним шагом в понимании механизмов, помогающих бактериям «обманывать» иммунную систему человека, является исследование структуры и действия «молекулярной линейки», регулирующей синтез полисахаридных полимеров бактериальных оболочек. Этот процесс сродни отрезанию куска ткани от рулона: когда полимер вырастает до определённой длины, его синтез останавливается. Хотя концепция «молекулярной линейки» восходит к началу 1970-х гг., сам этот белок удалось визуализировать на молекулярном уровне впервые с помощью СИ. И хотя эта работа относится к области структурной биологии, она может дать химикам элегантное решение для контроля над полимеризацией, что является проблемой для многих производственных процессов.

Сегодня около трети населения земного шара инфицированы туберкулезной палочкой: после ВИЧ эта бактерия убивает больше людей, чем любая другая инфекция. С каждым годом все чаще встречается и лекарственно-устойчивая форма туберкулеза – такие бациллы гораздо агрессивнее и живучее, чем обычные. Проблема борьбы с инфекцией в том, что эти бациллы покрыты особым защитным восковым налетом. Фермент, участвующий в производстве этого вещества, был открыт еще 18 лет назад, однако на получение единственного кристалла бактериального белка меньше булавочной головки у ученых из Оксфордского университета и Кингстона ушло около 15 лет работы! Анализ этого поистине драгоценного кристалла с помощью СИ позволил установить симметрию и четкую пространственную структуру белка, который должен стать потенциальной мишенью для новых противотуберкулезных лекарств.

Большие фармацевтические перспективы имеют и результаты исследования транспортного механизма наших клеток. Одним из ключевых компонентов такой транспортной сети является белковый комплекс динеин, который работает как маленький «мотор», перенося различные грузы по клетке. Однако динеин транспортирует не только «полезный груз», такой как митохондрии или молекулы мРНК, несущие информацию о составе новых белков, но и токсичные элементы. Среди последних – агрегированные белки, которые вызывают гибель нервных клеток, что приводит к развитию деменции и болезни Паркинсона. Кроме того, динеин могут захватывать вирусы (например, из семейства герпес-вирусов), которые таким образом попадают в ядра нервных клеток и таким способом провоцируют вспышку заболевания. Используя синхротронное излучение, ученым из Медицинского центра Кембриджского университета впервые удалось визуализировать этот сложный субклеточный процесс и описать сценарий работы динеина в составе белкового комплекса (рис. 12.2.).

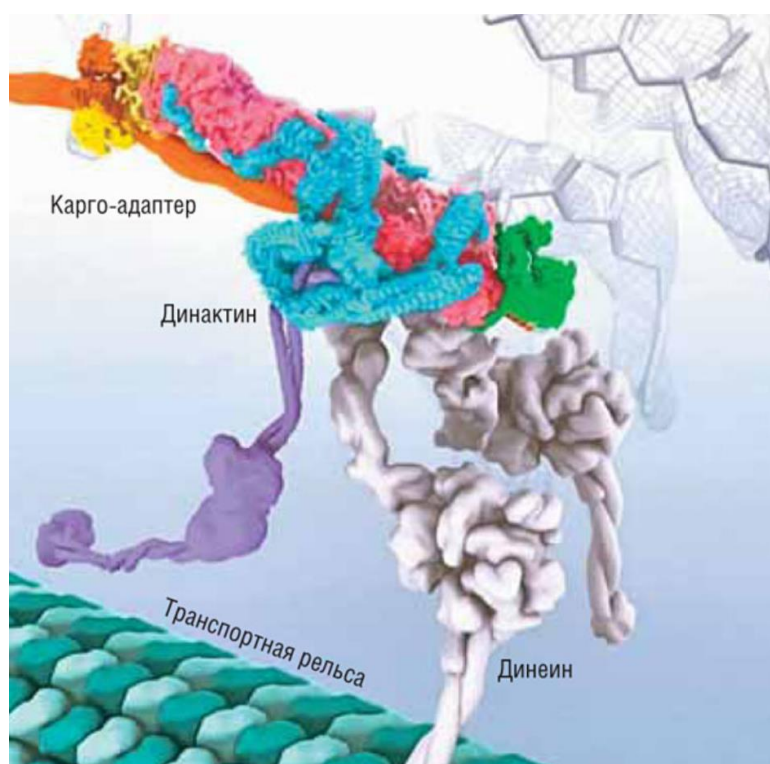


Рис. 12.2. Модель структуры транспортного комплекса, состоящего из цитоплазматического белкового динеина, связанного через карго-адаптер аппарата Гольджи с белком динактином. Динеин опускается вниз, чтобы связаться с транспортной «рельсой», вдоль которой он будет тащить свой груз. На заднем плане – икебана из электронных структур комплекса, полученных методом криоэлектронной микроскопии

Использование СИ позволило пролить свет на еще один нейродегенеративный процесс – болезнь Альцгеймера. Оказалось, что формирование в пораженных нейронах глыбок белка бета-амилоида сопровождается накоплением в них нейротоксического вещества – двухвалентного железа. Это знание открывает новые направления в разработке препаратов, способных останавливать этот процесс, а также создания ранней МРТ-диагностики, которую можно будет проводить еще до наступления необратимого повреждения мозга.

Специально модифицированные кристаллографические станции центра предоставляют уникальные возможности для работы с вирусами – старейшими и самыми распространенными живыми организмами на нашей планете, многие из которых патогенны для человека. Вирусы изменяются столь стремительно, что восстановить их эволюционную историю крайне трудно, однако данные о ней крайне важны, чтобы успешно противостоять этим инфекционным агентам, не имеющим клеточного строения и устойчивым к действию большинства известных химиопрепаратов.

Одно из недавних достижений, сделанных с помощью СИ, – определение точной атомной структуры вируса гепатита А командой ученых из Пекина и Оксфорда (рис. 12.3.). Оказалось, что этот вирус, вероятно, является недостающим эволюционным звеном между пикорнавирусами, заражающими людей и животных (к ним относится вирус полиомиелита), и вирусами насекомых. Вероятно, именно этим обстоятельством можно объяснить особую выносливость вируса и его необыкновенную устойчивость к высоким температурам и агрессивным средам. Неудивительно, что, несмотря на наличие вакцины, эта болезнь продолжает поражать до полутора миллионов человек ежегодно.

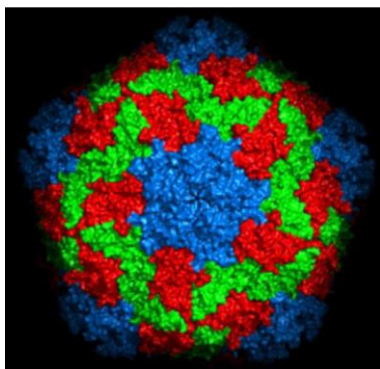


Рис. 12.3. Используя две рабочие кристаллографические станции DLS – I-03 и I-24, команда ученых из Пекина и Оксфорда сумела впервые в мире определить точную, вплоть до отдельных атомов, молекулярную структуру вируса гепатита А

Вирусы представляют серьезную угрозу не только для человека, но и сельскохозяйственных животных. Один из наиболее опасных инфекционных агентов – вирус ящура, из-за которого только в Великобритании в 2001 г. погибло свыше 7 млн голов крупного рогатого скота. Для борьбы с этим заболеванием в мире ежегодно требуется 3–4 млрд доз вакцины. С использованием микрофокусного пучка СИ был разработан новый тип вакцины, в которой в качестве основы используется не сам вирус, а его искусственно созданная «пустая» белковая оболочка. Вакцина, не содержащая живых вирусов, более безопасна и остается стабильной при обычных температурах, что позволяет легко транспортировать и использовать ее в любых условиях.

Нейтронные методы в биологии

Биология является одной из наиболее перспективных областей применения нейтронов. Биофизические эксперименты с нейтронами можно разделить на два типа. Первый тип экспериментов направлен на изучение общих принципов физико-химии макромолекул. Второй тип экспериментов направлен на изучение функционирования конкретных биологических систем. Интересно, что развитие источников синхротронного излучения не только не оттеснило нейтроны, но еще более выявило их уникальность. Способность нейтронов «видеть» водород лучше, чем это могут делать фотоны, как в статике, так и в динамике, позволяет успешно определять детали структуры и функционирования биологических систем. Можно отметить целый ряд важных результатов, полученных с помощью нейтронов, по изучению комплексов белков с белками и с нуклеиновыми кислотами, взаимодействия макромолекул с растворителем (tРНК, мембранные белки), динамики белков, моделей биологических мембран. Будущие эксперименты предполагают использование всех методов рассеяния нейтронов, но при этом требуется повышение потока нейтронов, которое может быть достигнуто как путем создания высокопоточных источников, так и улучшением нейтронпроводов и детекторов. Эффективность может быть повышена также за счет совместного использования различных методов, таких, как синхротронное излучение и ЯМР. В качестве примера современных исследований приведем изучение структуры рибосомы методами рассеяния нейтронов и синхротронного излучения. С физической точки зрения рибосома является молекулярной машиной с размерами около 250 Å, синтезирующей белки из аминокислот по программе, закодированной в специальной матричной РНК. С химической точки зрения рибосома является нуклеопротеидом, состоящим из специальных рибосомных РНК и

различных рибосомных белков. Комбинация нескольких десятков макромолекул разной химической структуры образует уникальную частицу, в которой все стадии процесса биосинтеза белка строго координированы в пространстве и времени. Создание пространственной модели рибосомы высокого разрешения и структурное описание механизма биосинтеза белка невозможно без четкого разграничения в структуре рибосомы компонент, соответствующих РНК и белку. Огромные успехи криоэлектронной микроскопии и рентгеновской дифракции, достигнутые за последние годы, тем не менее, не позволили провести такое разграничение, поскольку контраст между РНК и белком в них довольно мал. Эта проблема довольно легко решается методом вариации контраста в малоугловом рассеянии нейтронов. В настоящее время разработан общий подход к построению моделей рибосомных частиц, основанный на анализе методом сферических гармоник экспериментального набора кривых рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Главное достоинство этого подхода состоит в возможности прямой визуализации положения РНК в рибосомных частицах без использования априорной информации. Один из примеров такого построения для 30S-субчастицы рибосомы из теплолюбивой бактерии *Thermusthermophilus* с пространственным разрешением 35 Å показан на рисунке 12.4.

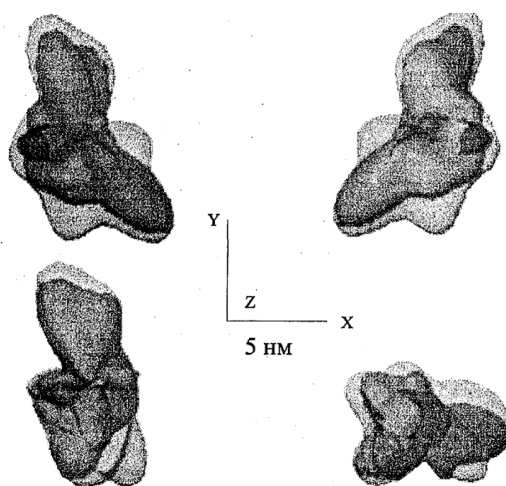


Рис. 12.4. Структурная модель 30S-субчастицы рибосомы *Thermusthermophilus* (серый) и ее РНК (темный)

Примечательно, что белки данной бактерии кристаллизуются и структура многих из них известна. Это дает основание надеяться на локализацию отдельных белков с использованием модели.

Особенности биологического воздействия нейтронного излучения

Биологический эффект различных видов излучений зависит не только от поглощенной дозы, но и от микроскопического распределения дозы в облучаемой ткани, которая обычно характеризуется величиной линейной передачи энергии (ЛПЭ). Эта характеристика представляет собой среднюю энергию, потерянную заряженной частицей на единичной длине пробега, и выражается в единицах кэВ/мкм. Это понятие распространяется и на пучки нейтральных частиц, при этом рассматриваются вторичные, ионизирующие частицы, образовавшиеся в результате взаимодействия фотонов и нейтронов с облучаемой биологической тканью. Чем выше величина ЛПЭ, тем выше терапевтический эффект данного типа излучения. С ростом энергии частиц увеличивается длина свободного пробега, а, следовательно, и глубина проникновения в ткань. К числу наиболее значимых свойств относят высокую ЛПЭ при ограниченной длине пробега. Излучение с большой величиной ЛПЭ более эффективно убивает клетку. Количественно это описывается в терминах относительной биологической эффективности (ОБЭ) излучения, которая определяется как отношение дозы стандартного излучения, необходимого для получения конкретного биологического эффекта, к величине дозы данного излучения, которая производит тот же эффект. ОБЭ нейтронов для терапии лежит в интервале 2–5. Следует отметить, что при облучении пучками частиц с малой ЛПЭ сублетальные (т. е. восстанавливаемые) дефекты получают больше клеток, чем при облучении частицами с большой величиной ЛПЭ, где дефекты, в основном, невосстанавливаемые. Особенностью нейтронных пучков является существенная зависимость ОБЭ, а, следовательно, и необходимой дозы облучения от спектра нейтронов, который, в свою очередь, зависит от способа получения нейтронов и параметров первичного пучка частиц. Учитывая сильную зависимость эффект-доза как для раковых, так и для здоровых клеток, поглощенная доза в соответствующих точках облучаемых участков (органов) должна быть выдержана с высокой точностью. Требуется не только точное определение суммарной поглощенной дозы, но и распределения этой дозы по глубине облучаемого органа. При облучении патологического очага γ -квантами или нейтронами кровообращение в биологической ткани резко ухудшается, появляется большое количество гипоксических (бедных кислородом) клеток. Эти клетки оказываются резистентными к облучению, и, таким образом, конечный результат зависит от концентрации кислорода в ней. Поэтому одно из основных преимуществ использования пучков частиц с высокой ве-

личной ЛПЭ заключается в малом значении кислородного отношения (КО). Оно определяется как отношение дозы, требуемой для получения определенного биологического эффекта в аноксических условиях (аноксия – недостаток кислорода), к величине дозы, которая производит тот же эффект в условиях кислородного насыщения. Величина отношения составляет 2,4 для фотонов, что означает высокую сопротивляемость гипоксических клеток к облучению γ -квантами. В то же время для нейтронов эта величина равна 1,4, т. е. эффект воздействия нейтронов гораздо меньше зависит от содержания кислорода в клетках опухоли и обусловлен, главным образом, прямой смертью клетки. Рисунок 12.5 иллюстрирует разницу в величине ОБЭ для фотонного и нейтронного пучков в условиях аноксии и кислородного насыщения.

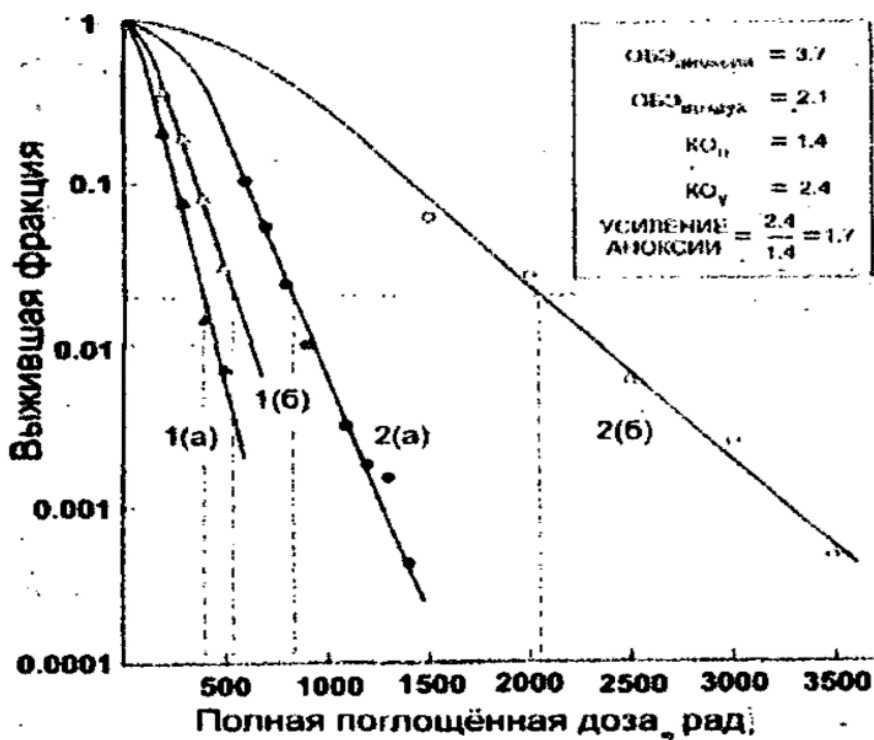


Рис. 12.5. Выживание клеток, облученных быстрыми нейтронами (1) и источником Co^{60} (2) в условиях кислородного насыщения (a) и аноксии (б). Величины ОБЭ и КО даны для уровня выживаемости 0,02

Дальнейшее преимущество нейтронов следует из более высокой доли невосстанавливаемых дефектов ДНК. Оно заключается в меньшей зависимости клеточной смерти в различных фазах развития. Клетки наиболее чувствительны к облучению в митотической фазе клеточного цикла (деление), но относительно устойчивы в S-фазе (синтез ДНК). Например, медленно растущие опухоли содержат большее количество клеток

в S-фазе в любой момент времени, эти опухоли резистентны к облучению традиционными фотонными пучками. Вариации в чувствительности клетки к облучению быстрыми нейтронами в различных стадиях клеточного цикла примерно в 4 раза меньше, чем аналогичная величина для фотонов. Из этого следует, что опухоли с большими гипоксическими участками, которые медленно насыщаются кислородом, а также медленно растущие опухоли являются подходящими кандидатами для нейтронной терапии. Подчеркнем, что протоны, альфа-частицы и ядра отдачи, обладающие высокой ионизирующей способностью, производят значительное число двойных разрывов спиралей ДНК. Такой тип радиационного дефекта считается невозстановливаемым и летальным для молекулы ДНК. Известно, что число двойных разрывов спиралей ДНК при нейтронном облучении в 1,5 раза превышает аналогичную величину при фотонном облучении равной дозой. В то же время нейтроны не дают каких-либо существенных преимуществ по сравнению с традиционной γ -терапией в распределении дозы облучения по глубине. Профиль распределения дозы практически повторяет аналогичную зависимость для γ -квантов.

Рекомендуемые источники информации

12.1. Белушкин А. В., Козленко Д. П., Рогачев А. В. Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред. Сорничество или сотрудничество? // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 9, С. 18–46.

12.2. Минкина Т. М., Солдатов А. В., Невидомская Д. Г. Синхротронное рентгеновское излучение и его применение для исследований почв и растений: возможности и перспективы: учебное пособие. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2018. – 108 с. – ISBN 978-5-9275-2437-2. – Текст: электронный. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1021563> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: по подписке.

12.3. Яловега Г. Э., Мазурицкий М. И., Козаков А. Т. и др. Рентгено-спектральные методы исследования материалов на основе синхротронного излучения: учебное пособие. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2019. – 146 с. – ISBN 978-5-9275-3202-5. – Текст: электронный. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1088157> (дата обращения: 10.11.2021). – Режим доступа: по подписке.

13. ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В последние десятилетия использование естественно-научных методов в исследовании предметов искусства и археологии позволило существенно расширить возможности историков и искусствоведов при изучении предметов культурного наследия (именно такой термин часто встречается в литературе, английский вариант Cultural Heritage) [13.1, 13.2]. В то же время применение методов определения особенностей строения, элементного и фазового состава образцов позволяет делать заключения об источниках сырья и конкретных технологиях изготовления артефактов. Эта информация является важной при исследовании развития и распространения ремесел, торговли и межрегиональных культурных взаимосвязей.

Чаще всего археологов интересуют следующие вопросы относительно изучаемого объекта:

- из какого материала он сделан (состав)?
- когда это было сделано (датировка)?
- где это было сделано (происхождение)?
- как это было сделано (художественные технологии)?
- как избежать его разрушения (консервации)?

Современные физические методы исследования, основанные на применении рентгеновского излучения, позволяют дать ответы на эти вопросы [13.3–13.6], а также помогают установить подлинность предметов искусства [13.7].

Существуют особенности взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Среди них можно выделить неразрушающий характер исследований, чувствительность к элементному составу и кристалличности/аморфности изучаемых объектов. Рентгеновские методы позволяют проводить трехмерную визуализацию внутреннего строения предметов, выявлять скрытые дефекты, предметы и особенности структуры на макро- или микроскопическом уровне.

Рентгеновские методы исследования

С точки зрения исследователя можно выделить три основных подхода к изучению объектов культурного наследия:

- проведение *insitu*-исследований объектов непосредственно на месте их нахождения, обнаружения, раскопок;

- проведение лабораторных исследований в музеях, хранилищах экспонатов, архивах и т. д. с использованием стандартного рентгеновского оборудования;

- проведение исследований с применением высокоэффективных методик, реализация которых возможна на современных источниках синхротронного излучения.

Применение методов на основе СИ позволяет получить наиболее точные и информативные результаты исследований. Однако их применение связано с трудностями перемещения объектов изучения, транспортировка которых как в лаборатории, так и на специализированные станции СИ вызывает определенные сложности (соблюдение условий хранения, обеспечение безопасности и др.).

С точки зрения безопасности объекта, сохранения его целостности наиболее предпочтительна реализация *insitu*-исследований в «полевых» условиях или на месте хранения объектов исследования, например, таких, которые физически не могут быть перемещены без нарушения их целостности [13.5, 13.8] – настенные росписи и панно, крупные фрагменты архитектурных построек, скульптуры и т. д. Однако проведение работ в «полевых» условиях накладывает существенные ограничения на возможности рентгеновского эксперимента (ограничения по реализации различных экспериментальных схем, сложность установки и юстировки рентгенооптических элементов, невысокая интенсивность рентгеновского пучка в сравнении с СИ и др.) и, следовательно, определяет набор доступных методик.

Широкий обзор работ, посвященных применению специального рентгеновского оборудования для проведения *insitu*-исследований методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного элементного анализа, представлен в [13.7, 13.8].

Несмотря на то, что яркость мобильных рентгеновских источников в последнее время практически не уступает стационарным, исследования, проводимые в лабораториях музеев, как правило, точнее и информативнее [13.2, 13.7].

В настоящее время источники СИ являются наиболее яркими источниками рентгеновского излучения с непрерывным спектром. Синхротронное излучение используется как универсальный исследовательский инструмент, позволяющий реализовать максимально широкий набор высокочувствительных рентгеновских методов. К указанным выше высокочувствительным рентгеновским методам [13.2, 13.7, 13.9–13.12], например, относятся:

- методы рентгеновской дифрактометрии;
- рентгеноспектральные методы, в том числе энергодисперсионный элементный анализ и картирование;
- метод стоячих рентгеновских волн, методы рентгеновской визуализации, в частности томография и когерентный дифракционный имиджинг;
- 3D-флуоресцентная микротомография, спектроскопия рентгеновского поглощения.

Отметим, что большинство оптических схем синхротронных станций рассчитано на исследования малых объектов, так как высокая интенсивность позволяет получать структурную информацию о нанобъектах (размеры пучка до $\sim 10\text{--}100$ нм, пространственное разрешение $\sim 0.1\text{--}1$ Å). В связи с этим при таких исследованиях часто возникает необходимость отделения малых фрагментов изучаемых объектов, что не всегда возможно в связи с требованиями сохранности образца.

Методы рентгеновской дифрактометрии

Метод, основанный на явлении дифракции рентгеновского излучения [13.13], применяется в исследованиях объектов культурного наследия для анализа фазового состава изучаемых образцов, т. е. для определения присутствия различных кристаллических фаз по рентгеновским угловым спектрам (дифрактограммам) – так называемый метод порошковой дифрактометрии [13.7, 13.9, 13.14]. Измерения чаще всего выполняются на лабораторных дифрактометрах или специализированных экспериментальных станциях источников СИ. Существуют различные схемы рентгенофазового анализа [13.14–13.18], но общим принципом всех схем является измерение дифрактограммы – зависимости интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла детектирования (2θ).

Исследования объекта с применением порошковой дифрактометрии позволяют получать важную информацию для проведения анализа технологии и методов его создания и обработки. Так, в [13.19] при изучении бронзовых статуэток различных культурных эпох (этруской и египетской) методом рентгеновской дифрактометрии в жестком рентгеновском диапазоне (при 8 кэВ) обнаружено значительное различие в фазовом составе, размере кристаллитов и т. д. (рис. 13.1), что позволяет сделать выводы о разных технологиях изготовления данных артефактов.

В [13.20, 13.21] изучение керамических изделий с помощью рентгенодифракционного анализа позволило не только определить технологии изготовления исследуемых образцов, но и идентифицировать состав глины, типы красителей и т. п.

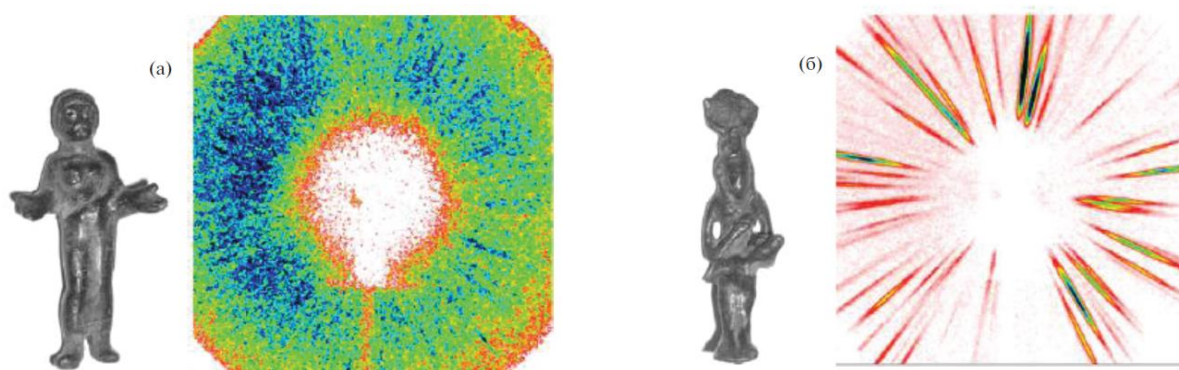


Рис. 13.1. Двумерные дифракционные картины, полученные от медных статуэток: этрусской (а) и египетской (б)

Все это в совокупности является источником информации о традициях и технологическом развитии изучаемых территорий, а также о возможных культурных связях [13.21]. Например, в [13.22] рентгенодифракционный анализ минерального состава фрагментов печной керамики с разноцветной глазурью начала XVI в. из Турайдского замка (Латвия) показал наличие иллита (твердого раствора минералов из глинистых отложений), что позволило определить температуру обжига фрагментов – меньше 900 °С. При этом было высказано предположение, что изученные фрагменты керамики изготовлены в Турайде, так как их химический и минеральный состав, а также микроструктура близки к местной глине.

Еще одно приложение дифракционного анализа, которое представляет большой интерес, – неразрушающая диагностика древних тканей. Для исследований такого рода необходимо крайне малое количество материала, поскольку анализируются двумерные дифракционные картины от отдельных волокон (рис. 13.2). Как показали исследования Кумранского текстиля [13.23], крученая шерсть, необработанная шерсть животных и хлопок дают различные дифракционные картины, при этом можно определять даже направление закрутки нитей.

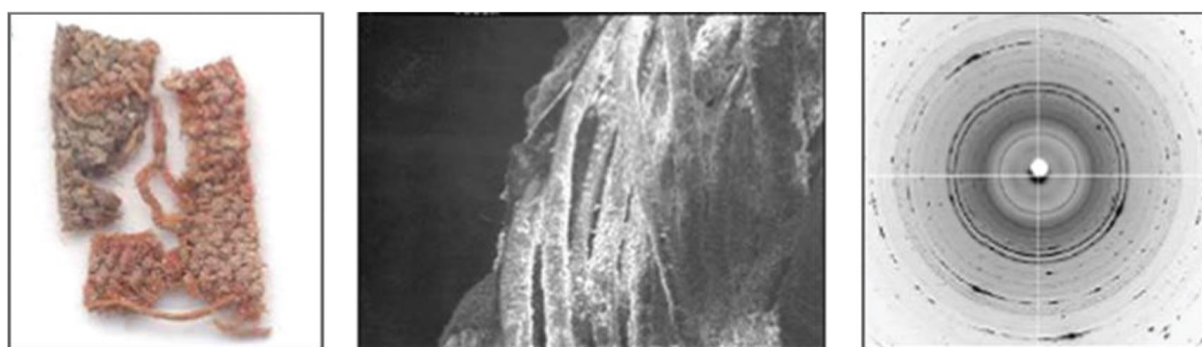


Рис. 13.2. Фрагмент шерстяной ткани, микрофотография волокон и 2D-дифрактограмма крученой шерсти

Методы получения изображений

Метод рентгеновской томографии основан на восстановлении трехмерного изображения внутренней структуры объекта в результате анализа набора двумерных рентгеновских снимков (проекций), полученных в процессе вращения. Схема эксперимента рентгеновской томографии показана на рисунке 13.3 [13.9, 13.24, 13.25]. Контрастное изображение на рентгеновском снимке возникает вследствие различного ослабления отдельных областей проходящего рентгеновского пучка фрагментами образца разной плотности.

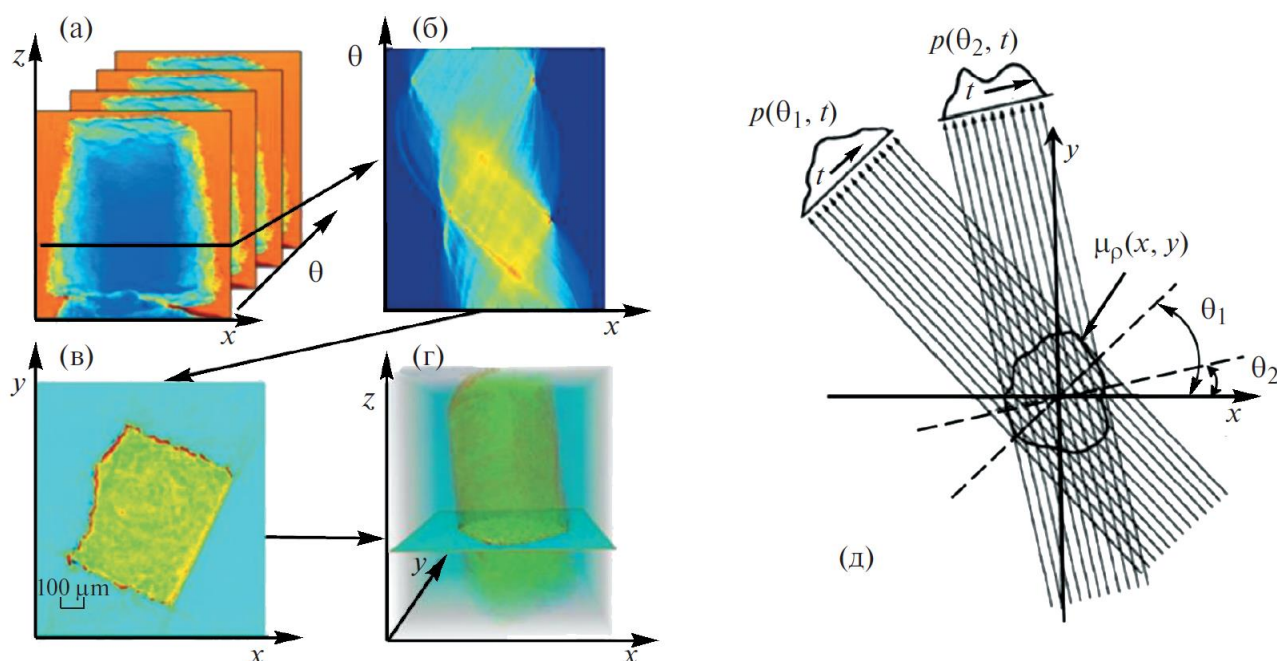


Рис. 13.3. Набор проекций, полученных в процессе вращения образца (а); функция $p(x, \theta)$ для среза z в образце (б); функция $\mu_\rho(x, y)$, описывающая вариацию плотности образца в срезе z (в); восстановленное трехмерное изображение (г); математическая модель для описания получения набора проекционных данных, получаемых при вращении образца (д)

Рентгеновская томография позволяет получать трехмерные изображения внутренней микро- и макроструктуры изучаемых объектов, визуализировать внутренние дефекты, инородные включения, полости, скрытые предметы, трещины, сколы и фрагменты, следы более поздней обработки или реставрации. Так, в результате томографического исследования женской глиняной фигуры из Найарит (Мексика, III в. до н. э. – II в. н. э.) [13.26] обнаружены (рис. 13.4) внутренние глиняные перемычки. Это позволило сделать выводы о способе создания фигуры: она была составной –

вначале изготавливались отдельные фрагменты (голова, туловище и ноги), которые затем соединялись.

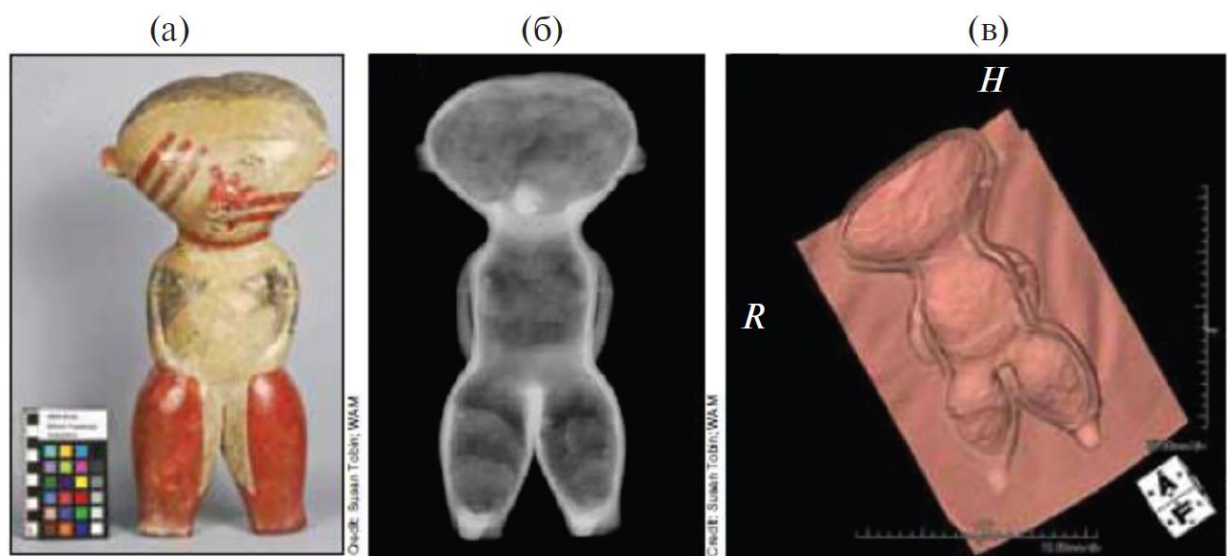


Рис. 13.4. Женская глиняная фигурка: внешний вид (высота 38,5 см) (а), рентгеновский снимок (б), скан компьютерной томографии (в)

Однако и обычные рентгенографические снимки дают очень много полезной информации о предметах искусства. При просвечивании картин рентгеновским излучением можно определить состав красителей с различной плотностью и различными коэффициентами поглощения, изменение толщины красочного слоя, скрытые трещины. Рентгенографические изображения активно используются на протяжении нескольких десятилетий при анализе и реставрации живописных полотен. Например, с картины «Святая Екатерина» (в настоящее время «Дама с единорогом» (около 1506 г.) Рафаэля Санти) при реставрации в 1930-х гг. были сняты обнаруженные при рентгенографических исследованиях поздние записи, существенно изменившие детали и смысл картины.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Одним из эффективных методов анализа, позволяющих получить информацию об элементном составе сложных многокомпонентных объектов, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Он позволяет одновременно определять более 80 элементов от бора до урана и может использоваться для контроля содержания как элементов матрицы, так и микропримесей элементов в различных по составу материалах. Чувствительность метода (предел обнаружения вещества) может достигать уровня сотых долей процента.

Метод РФА основан на регистрации и последующем анализе спектра вторичного (эмиссионного, флуоресцентного) излучения, полученного путем воздействия рентгеновского излучения на исследуемый материал, с глубиной проникновения от нескольких микрометров до миллиметров.

Неоспоримое достоинство данного метода – возможность получения данных об элементном составе сложного материала без его разрушения с сохранением полного комплекса его физико-химических свойств, что особенно важно при работе с дорогостоящими и уникальными объектами. Это исключительно удобно для анализа приповерхностных слоев материала исследуемых объектов, в частности произведений искусства [13.27, 13.28].

Отметим особенности применения метода РФА в зависимости от типа исследуемого объекта и экспериментальной задачи.

1. Традиционный вариант – анализируют материалы в форме порошков, при этом засвечивается весь образец и проводится интегральный элементный анализ.

2. Картирование – пучком малого размера проводится сканирование образца и выявляется распределение элементов по его поверхности.

3. Трехмерная флуоресцентная томография – пучком малого размера проводится сканирование образца в нескольких проекциях, в результате получают распределение элементов в его объеме.

Для исследования сравнительно гладких плоских поверхностей можно применять спектрально-селективный поверхностно-чувствительный метод, сочетающий в себе рентгеновскую рефлектометрию и РФА, – метод стоячих рентгеновских волн, который предполагает одновременную регистрацию угловых зависимостей интенсивности рентгеновского отражения от исследуемого образца и выхода флуоресценции от определенных элементов при скользящих углах падения [13.11, 13.12]. Он позволяет не только определять атомный состав образца, как другие рентгеноспектральные методы, но и получать информацию о положении атомов определенного сорта по глубине образца (по нормали к поверхности).

Исследование пигментов – одна из наиболее распространенных задач, для решения которой привлекается РФА. Причем данный вопрос актуален как при исследовании картин, так и при изучении настенных росписей пещер. История использования данного метода началась с 50-х гг. прошлого века. Например, в [13.29] для более корректного проведения реставрационных работ проводился рентгенофлуоресцентный и просвечи-

вающий электронно-микроскопический анализ красочных слоев синего цвета в произведениях искусства различных эпох: итальянской фреске 200 г. до н. э., картинах Ганса Гольбейна младшего (портрет Кристины Датской, герцогини Миланской, 1538), Дуччоди Буонинсенья (Преображение, 1311), Козимо Тура (Мадонна с младенцем, около 1470), Тициана (Святое семейство, 1560), Рембрандта ван Рейна (портрет Маргариты де Гир, жены Якоба Трипа, 1661), Эдуарда Мане (портрет Евы Гонсалес, 1870), Пьера Огюста Ренуара (Зонтики, 1881–1886) и др. Были выявлены существенные различия в последовательности наносимых красок и особенностях красочных слоев. К настоящему времени составлены подробные справочные материалы, обобщающие накопленную информацию по составам и технологиям приготовления красок в зависимости от эпохи и художественной школы [13.2].

Рентгенофлуоресцентные исследования поверхности античных мраморных статуй [13.30] позволили определить состав остаточных следов красок и восстановить цвета, в которые были раскрашены скульптуры (рис. 13.5) [13.31].



Рис. 13.5. Античная статуя в текущем состоянии и раскрашенная в соответствии с результатами исследований.

Рентгенофлуоресцентное картирование по глубине керамических образцов с окрашенной глазурью в [13.22] показало распределение ряда

элементов (Si, Al, K, Cu и Pb) в глиняной основе плитки, цветной глазури и переходном слое между ними.

В качестве наиболее яркого примера успешного применения РФА рассмотрим сенсационные результаты, полученные при изучении распределения элементов в картинах известных художников [13.5, 13.32]. При изучении распределения тяжелых элементов в картине Винсента Ван Гога «Лоскут травы» обнаружен портрет неизвестной женщины (рис. 13.6), скрытый под слоем краски [13.8]. Работы проводились как с применением специально разработанной лабораторной установки, так и на синхротроне PETRA III (Исследовательский центр DESY, Гамбург). Составленные карты распределения сурьмы и ртути (рис. 13.11) четко проявили скрытый портрет. Он имеет очевидное сходство с серией картин, посвященных крестьянской жизни, которые были написаны художником в городе Нуайон в 1885 г.

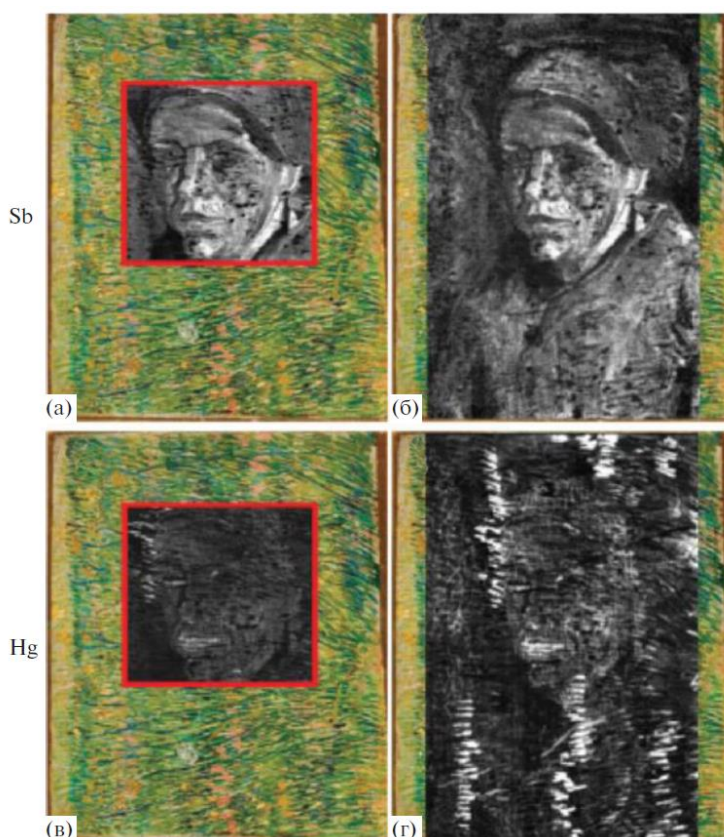


Рис. 13.6. Результаты исследования распределения элементов в красочных слоях картины Ван Гога «Лоскут травы»

Другой перспективной областью применения РФА является изучение состава металлических археологических находок. Знание химического состава золотых предметов из определенных раскопок [13.33–13.35] поз-

воляет делать выводы об истории развития технологических процессов на данной территории, источниках исходных материалов (месторождениях) и, следовательно, определять существовавшие в изучаемый период культурные и торговые связи.

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS)

Методы рентгеновской спектроскопии поглощения основаны [13.36] на анализе зависимости коэффициента рентгеновского поглощения μ от энергии рентгеновских фотонов $\mu = \mu(E)$.

В спектрах поглощения $\mu(E)$ с ростом энергии рентгеновских квантов при определенных энергиях коэффициент поглощения μ резко возрастает. Это связано с явлением резонансного поглощения рентгеновских лучей определенными атомами структуры, основанным на фотоионизации атомов. В области резонансного поглощения рентгеновский спектр поглощения $\mu(E)$ имеет ярко выраженную дисперсионную форму (рис. 13.7, а). Вблизи края поглощения зависимость $\mu(E)$ обладает тонкой структурой. Выделяют два типа тонкой структуры рентгеновского поглощения: окологкраевую XANES (рис. 13.7, б) и протяженную осцилляционную структуру EXAFS, выражаемую функцией $\chi(k)$ (рис. 13.7, в).

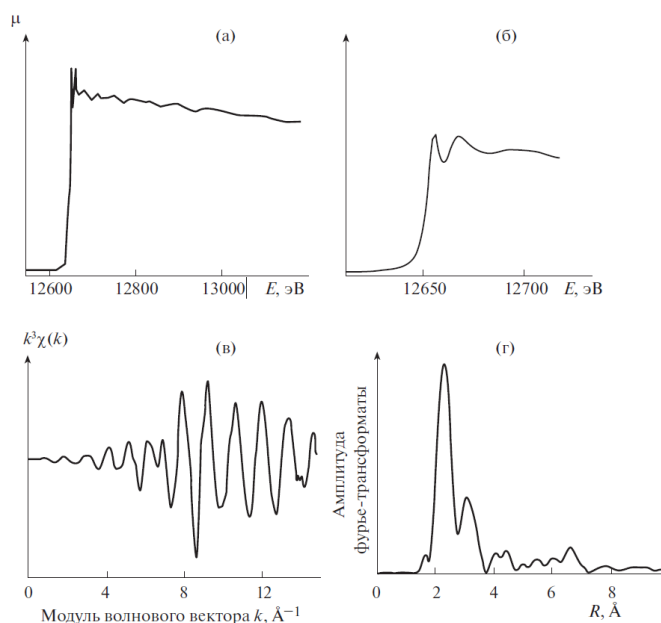


Рис. 13.7. Этапы обработки EXAFS-спектра [13.37]: (а) экспериментальный спектр рентгеновского поглощения; (б) область XANES; (в) кривая нормализованного EXAFS (осциллирующая часть коэффициента рентгеновского поглощения); (г) фурье-трансформанта кривой нормализованного EXAFS, максимумы соответствуют координационным сферам вокруг центрального атома

Методом XANES исследуют электронное строение вещества – определяют симметрию и энергии вакантных молекулярных орбиталей в молекулах или электронных зонах, лежащих выше уровня Ферми в твердых телах [13.35]. Анализ EXAFS дает более обширную информацию о локальном окружении поглощающего атома, а именно о типе и числе ближайших соседей, а также о межатомных расстояниях в сфере радиусом 5–6 Å (рис. 13.7, г) [13.35].

Возможности методов абсорбционной спектроскопии позволяют изучать широкий круг объектов, причем для измерений можно использовать как фрагмент малого размера, так и крупный образец.

При исследовании фрагментов палеонтологических костей комбинацией методов микро XANES/РФА вблизи К-края поглощения Mn [13.38] исследователей интересовало происхождение окраски. Полученные данные о валентности и ближнем окружении атомов марганца на голубых и серых костях из пещеры Сан-Хосесито (Мексика) (примерный возраст от нескольких миллионов до нескольких тысяч лет) и со стоянки позднего неолита Ла Перрош, остров Олерон (Франция), (возраст около 4,5 тысяч лет) показали, что Mn^{5+} в тетраэдрическом окружении концентрируется в голубой зоне костей, в то время как Mn^{4+} – преимущественно находится в серой зоне. Причем авторы предполагают, что механизм окрашивания костей одинаков как для старых костей, так и для относительно молодых и определяется в основном природными условиями, в которых хранились образцы.

Один из интенсивно изучаемых объектов искусства – бело-голубой китайский фарфор различных исторических периодов [13.39]. Авторы [13.40] исследовали степень окисления железа и марганца в фарфоровой глазури, которые, как предполагалось, отвечают за изменения оттенков синего в кобальтовом синем пигменте. Сравнение XANES спектров от фрагментов с глазурью и без нее показало, что изменяется степень окисления железа, состояние марганца не изменяется.

Рекомендуемые источники информации

13.1. Ковальчук М. В., Яцишина Е. Б., Благоев А. Е. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 5. – С. 681–690.

13.2. Косолапов А. И. Естественно-научные методы в экспертизе произведений искусства. – СПб.: Изд-во Государственного Эрмитажа, 2010. – 170 с.

13.3. Естественно-научные методы исследования в гуманитарных науках // Материалы совещания-семинара / Под ред. Ковальчука М. В. и др. – Изд-во НИЦ «Курчатовский институт», 2015. – 104 с.

13.4. Miguel Angel Rogerio-Candelera, Massimo Iazzari, Emilio Cano. Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage. – Publisher: CRC Press, 2013.

13.5. Glenn A. Gates // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2014. – V. 93, № 7. – P. 20.

13.6. Stevens D.V. // A Conservation J. – 2011. – V. 59. – P. 12.

13.7. Uda M., Demortier G., Nakai I. X-rays for archeology. – Springer Science & Business Media, 2005. – 308 p.

13.8. Matthias Alfeld, Koen Janssens, Joris Dik et al. // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26. – P. 899.

13.9. Janssens K. Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Galss // John Wiley & Sons, Ltd. 2013. – V. 1.

13.10. Ковальчук И. В., Желудева С. И., Носик В. Л. // Природа. – 1997. – № 2. – С. 54.

13.11. Ковальчук М. В., Новикова Н. Н., Якунин С. Н. // Природа. – 2012. – № 3. – С. 14.

13.12. Ковальчук М. В. Наука и жизнь: моя конвергенция. Т. 2: Избранные научные труды, 2011.

13.13. Илюшин А. С., Ковальчук М. В. // Кристаллография. – 2012. – Т. 57, № 5. – С. 693.

13.14. Вайнштейн Б. К. // Современная кристаллография Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

13.15. René Guinebretière. X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials. – Wiley-ISTE, 2007. – 351 p.

13.16. Алексеев А. В., Громилов С. А. // Журн. структур. химии. – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 162.

13.17. Васильев Е. К., Нахмансон М. М. Качественный рентгенофазовый анализ. – Новосибирск: Наука, 1986.

13.18. Недома И. Н. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975.

13.19. Pierre Bastie, Bernard Hamelin, Fabrizio Fiori et al. // Meas. Sci. Technol. 2006. V. 17. P. L1.

13.20. Florian Meirer, Yijin Liu, Emeline Pouyet et al. // J. Anal. At. Spectrom. – 2013. – V. 28. – P. 1870.

- 13.21. Geogg McCafferty et al. // X-ray diffraction analysis of Greater Nicoya ceramics. La Tinaja: Newsletter for archeological Stuides. – 2007. – V. 18, № 2.
- 13.22. Jana Vecstaudža, Dmitrijs Jakovļevs, Līga Bērzina-Cimdina, Vija Stikāne // Mater. Sci. Appl. Chem. – 2013. – V. 29. – P. 40.
- 13.23. Martin Muller, Bridget Murphy, Manfred Burghammer et al. // Spectrochim. Acta. B. – 2004. – V. 59, № 10. – P. 1669.
- 13.24. Kak A. C., Slaney M. Principles of Computerized Tomographic imaging. – NY: IEE Press, 1988.
- 13.25. Siemens somatom Definition AS/AS+. – URL: <http://www.med.siemens.ru/260/272/452/1423> (дата обращения 10.11.2021).
- 13.26. Gleen A. // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2014. – V. 93, № 7. – P. 20.
- 13.27. Michael Mantler, Manfred Schreiner // X-Ray Spectrom. – 2000. – V. 29. – P. 3.
- 13.28. Pantazis T., Karydas A. G., Doumas Chr. et al. // Aegaeum. – 2003. – V. 24. – P. 18.
- 13.29. Joyce Plesters. Cross-section and chemical analysis of paint samples, 1956.
- 13.30. Архив журнала Archaeology. – URL: <http://www.archive.archaeology.org/0801/treches/colorgods.html> (дата обращения 10.11.2021).
- 13.31. Афонасина А. С. Античные источники о раскрашенных статуях // Праксема. Проблемы визуальной семиотики. – 2014. – V. 1, № 1. – P. 31–40.
- 13.32. Koen Janssens, Matthias Alfeld, Geert Van der Snickt et al. // Annu. Rev. Anal. Chem. – 2013. – V. 6. – P. 399.
- 13.33. Michael Melcher, Manfred Schreiner, Birgit Bühler et al. // Archeol. Sci. Rev. d'archéométrie. – 2009. – V. 33. – P. 169.
- 13.34. Фанагория. Результаты археологических исследований. Т. 2. Золото Фанагории / Под ред. Трейстера М. Ю. – 2015. – 600 с.
- 13.35. JoseL. Perez-Rodriguez, MariaD. Robador, Maria C. Jimenezdehago et al. // HeritageSci. 2013. V. 1. № 4. P. 1.
- 13.36. Зубавичус Я. В., Словохотов Ю. Л. // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 458.
- 13.37. Matthias Alfeld, Wout De Nolf, Simone Cagno et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2013. – V. 28. – P. 40.
- 13.38. Ina Reiche, Emilie Chalmin // J. Anal. At. Spectrom. – 2008. – V. 23. – P. 799.
- 13.39. Wang L., Wang C. // J. Anal. Atomic Spectrom. – 2011. – V. 26. – P. 1796.
- 13.40. Jian Zhu, Wugan Luo, Dongliang Chen et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. – V. 430. – P. 298.

14. НЕЙТРОННЫЕ МЕТОДЫ В АРХЕОЛОГИИ

Артефакты культурного наследия, особенно древние, по-прежнему задают много интересных и важных задач, таких как правильное определение их исторических и культурных сроков, их местонахождение и метод производства, а также выбор способа обработки и условий окружающей среды для их восстановления и сохранения. Среди большого разнообразия физических и химических методов, используемых в настоящее время для характеристики древних объектов, нейтронные методы способны предоставить уникальную информацию благодаря своим особым механизмам взаимодействия с веществом. Нейтронные пучки используются для исследования объектов культурного наследия из различных материалов, таких как металлы, керамика, камень, картины и дерево. Не имея электрического заряда, нейтроны могут проникать сквозь металл и камень на несколько сантиметров без существенного ослабления, таким образом, обеспечивая информацию о внутренней части образцов неинвазивным и неразрушающим образом. С другой стороны, нейтроны не могут быть обнаружены напрямую, что требует датчиков, основанных на детектировании нейтронов путем обнаружения излучения продукта взаимодействия нейтронов с веществом, например фотонов или ионов. Нейтроны также обладают высокой чувствительностью к легким ядрам, особенно к водороду, и они могут помочь в различении изотопов одного и того же элемента, а также соседних элементов в периодической таблице. Конечно, есть некоторые сложности при работе с нейтронным излучением. При использовании нейтронов некоторые изотопы в образцах становятся активными (особенно в случае металлов), и поэтому экспериментальные группы должны быть осторожны с процедурами обращения и временем облучения. Время распада может составлять от пс до нс в случае возбужденных ядерных состояний изотопа или от мс до сотен лет для основного состояния нестабильных изотопов. В этой схеме нерадиоактивный объект после облучения может стать радиоактивным в течение нескольких дней (Cu, Au или Ag), месяцев или лет (например, Co). Кроме того, следует отметить, что вопросы безопасности, связанные с использованием радиационных методов, требуют соблюдения национальных правил.

Рассмотрим кратко основные идеи, лежащие в основе взаимодействия нейтронов с веществом, не вдаваясь в теоретические детали и формализм (подробное обсуждение которых можно найти в [14.1]). А также познакомимся с датчиками и детекторами, которые обычно используются

в нейтронных технологиях. Затем мы проиллюстрируем использование нейтронов в культурном наследии на примере интересных исследований последних лет.

Нейтронные методы – общее описание

Основанные на нейтронах методы неинвазивного и неразрушающего анализа объемных материалов начали развиваться после открытия нейтрона Чедвиком в 1932 году [14.2]. Нейтроны дают возможность изучения как структуры, так и динамики конденсированного состояния вещества. На протяжении десятилетий нейтронные установки непрерывно развивались, появлялись новые приборы и новые приложения. В то время как количество электронов исследуемых элементов строго определяет вероятность электромагнитного взаимодействия рентгеновских лучей с конденсированным веществом, взаимодействие нейтронов является ядерным процессом, и величина соответствующего сечения взаимодействия не имеет тривиальной зависимости от атомного номера. Фактически, поперечное сечение зависит как от элемента, так и от изотопа. На рисунке 14.1 показаны некоторые примеры спектров пропускания нейтронов для нескольких материалов, где более низкие значения функции пропускания связаны с более высокими значениями полного сечения, то есть вероятности взаимодействия нейтрона с материалом. Сечение можно условно разделить на вклад рассеяния и захвата.

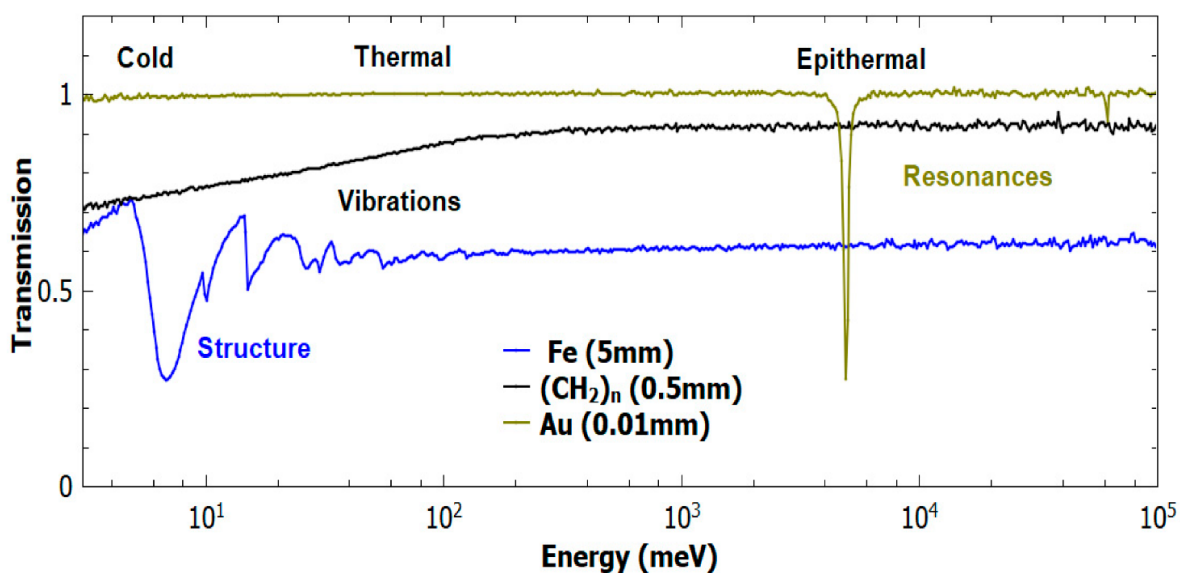


Рис. 14.1. Спектр пропускания нейтронов для ряда материалов (железо, полиэтилен, золото) в зависимости от энергии падающих нейтронов, измеренное на спектрометре VESUVIO с указанием диапазонов энергий нейтронов (холодные, тепловые, надтепловые) [14.3]

Структуру и динамику кристаллической решетки объектов можно изучать с помощью рассеяния нейтронов. В частности, когда нейтрон не меняет энергию во время взаимодействия, структура системы исследуется при так называемом упругом рассеянии. В качестве альтернативы нейтрон может набирать или терять энергию в результате взаимодействия с движущимися атомами и молекулами, а динамику системы можно изучать с помощью так называемого неупругого рассеяния. Также особое внимание следует обратить на большое некогерентное сечение рассеяния водорода, которое примерно в десять раз больше, чем у любого другого обычного элемента или изотопа, что делает его особенно подходящим для исследований неупругого рассеяния [14.4].

Помимо процессов рассеяния, некоторые элементы (и изотопы) имеют особенно большую вероятность поглощения поступающих нейтронов. О радиационном захвате говорят, когда за таким поглощением следует испускание гамма-лучей. Радиационный захват обычно делится на две области для медленных нейтронов (нейтронов с энергией ниже области МэВ):

- область поглощения, которая особенно важна для нейтронов, переходящих от тепловых к холодным, где сечение рассеяния пропорционально обратной величине нейтронной скорости;

- резонансная область, где поперечное сечение имеет пики при четко определенных энергиях нейтронов, особенно в надтепловой области (рис. 14.1). Значения энергии для таких резонансов являются отпечатками различных элементов и изотопов [14.5].

Чтобы нейтрон был обнаружен, он должен быть захвачен или поглощен, а не просто рассеян. Когерентное упругое рассеяние часто используется перед обнаружением нейтронов, чтобы выбрать энергию нейтронов в заданной области, в то время как некогерентное неупругое рассеяние может использоваться для понижения энергии нейтронов и увеличения вероятности их поглощения. С другой стороны, захват нейтронов необходим для их обнаружения. Таким образом, нейтронные сенсоры богаты элементами (и в частности изотопами) с большими сечениями поглощения, такими как гелий (He^3), бор (B^{10}), литий (Li^6), кадмий или гадолиний.

Основываясь на вышеупомянутом обсуждении, нейтронные методы, применяемые к объектам культурного наследия, можно разделить на три основных класса: нейтронная визуализация, рассеяние нейтронов и методы захвата нейтронов.

Нейтронная визуализация

Нейтронная визуализация основана на использовании нейтронных пучков для получения томографического снимка исследуемого объекта с учетом конкретной вероятности взаимодействия (сечения) с исследуемым образцом. Нейтронная радиография является одним из методов нейтронной визуализации и основана на следующем принципе: когда пучок нейтронов проходит через объект, материал в зависимости от общего поперечного сечения частично ослабляет излучение. Интенсивность прошедшего луча определяется выражением:

$$I(x, y) = I_0(x, y)e^{-\int \mu(x, y, z) dz},$$

где $I_0(x, y)$ – падающий луч в плоскости (x, y) , поперечной направлению распространения z , а линейный коэффициент ослабления $\mu(x, y, z)$, пропорционален глубине и плотности объекта в направлении z . В общем случае μ является функцией энергии падающего нейтрона, как и поперечное сечение. Однако в большинстве случаев информация, предоставляемая камерой формирования изображений, суммируется по всем энергиям нейтронов во входящем пучке. В случае пучков тепловых нейтронов (от десятков до сотен мэВ) нейтронная визуализация особенно подходит для обнаружения водородсодержащих материалов, как показано на рисунке 14.2.

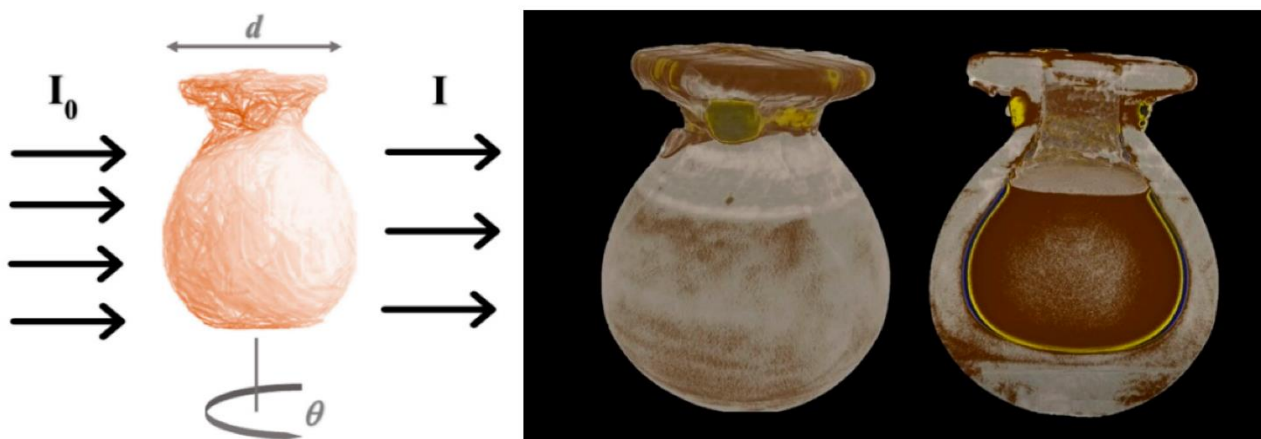


Рис. 14.2. Нейтронная радиография и томография. Схема стандартной рентгенографической и томографической установки (слева); рентгенография и томография запечатанной египетской вазы (справа) [14.6]

Расширенная информация также может быть получена путем измерения энергии падающего нейтрона для каждого пикселя в камере формирования изображения. В этом случае, называемом энергодисперсионным нейтронным отображением, используются особенности функций пропус-

кания, показанных на рисунке 14.1. Например, края в низкоэнергетической части спектра железа соответствуют положению его брэгговских пиков, что будет обсуждаться в следующем разделе, и характерны для фазы и текстуры кристаллических доменов в данном материале. Поэтому, выбирая определенные области в энергодисперсионных спектрах, можно получить дополнительную информацию о структурном составе образца [14.7–14.11]. Данный метод называют брэгговской нейтронной визуализацией (Bragg–Edge Neutron Imaging). В этом случае используется когерентное и упругое взаимодействие нейтронов с образцом.

Нейтронная томография обеспечивает трехмерную (3D) реконструкцию внутренних характеристик объекта посредством получения большого количества рентгенограмм под разными углами и применения алгоритмов реконструкции [14.12]. Этот метод успешно применяется в археологии для реконструкции внутренних характеристик неоднородного объекта и, в частности, для классов объектов, таких как металлы, большие герметичные керамические вазы или камни, которые нельзя исследовать другими методами (такими как рентгеновские из-за низкой проникающей способности рентгеновского излучения в таких материалах).

Упругое рассеяние нейтронов

Методы нейтронной дифракции - полезные инструменты для изучения структуры материалов, от мезоскопических до наномасштабов. Древние артефакты обычно изготавливаются из поликристаллических материалов, таких как металлы, керамика, камни и т. д. Методы нейтронной дифракции основаны на упругом рассеянии, где энергия падающих нейтронов совпадает с энергией рассеянного нейтронного пучка, и они используются для анализа структуры исследуемого материала. Закон Брэгга-Вульфа описывает процесс дифракции:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta,$$

где λ – длина волны падающего пучка нейтронов, n – положительное целое число, d_{hkl} – расстояние между плоскостями решетки в кристаллической структуре, а θ – угол между плоскостью кристалла и падающим пучком нейтронов.

Положения пиков на дифракционной картине напрямую связаны с геометрией и размерами кристаллической решетки, в то время как интенсивности пиков определяются расположением атомов в элементарной ячейке и связаны со структурным фактором по следующей формуле:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = |\sum b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]|^2,$$

где (h, k, l) – индексы Миллера плоскостей решетки, b_j – длина рассеяния нейтронов атомом j в образце, а (x, y, z) определяют положение атома в элементарной ячейке. Структурная информация в различных масштабах извлекается посредством анализа дифракционных картин, таких как фазовая структура, кристаллическая структура, которая связана с атомным расположением каждой фазы, доменная структура (называемая текстурой), обеспечивающая размер, форму и ориентацию зерен, и микрокристаллическую структуру конструкции. Особый интерес в этой структуре представляет анализ остаточных напряжений и деформаций в образцах, подвергнутых механической или термической обработке [14.13, 14.14]. Количественный фазовый анализ проводится путем идентификации фаз в образце путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с дифракционными картинками известных соединений, указанных в базах данных, таких как PDF [14.15], ICSD [14.16] и American Mineralogist [14.17]. После идентификации фаз экспериментальные дифракционные картины уточняются с помощью метода Ритвельда, что позволяет проводить количественный многофазный анализ [14.18, 14.19] с помощью аппроксимации экспериментальной картины методом наименьших квадратов. Это дает информацию о соотношении фаз, структурные параметры, микроструктурные характеристики и ориентацию решетки на основе анализа положения пика, уширения пика и интенсивности. На рисунке 14.3 показан пример этого процесса применительно к этрусскому бронзовому фрагменту. Дифракционный анализ выполняется с помощью специального программного обеспечения, такого как GSAS [14.20], MAUD [14.21] и FULLPROF [14.22].

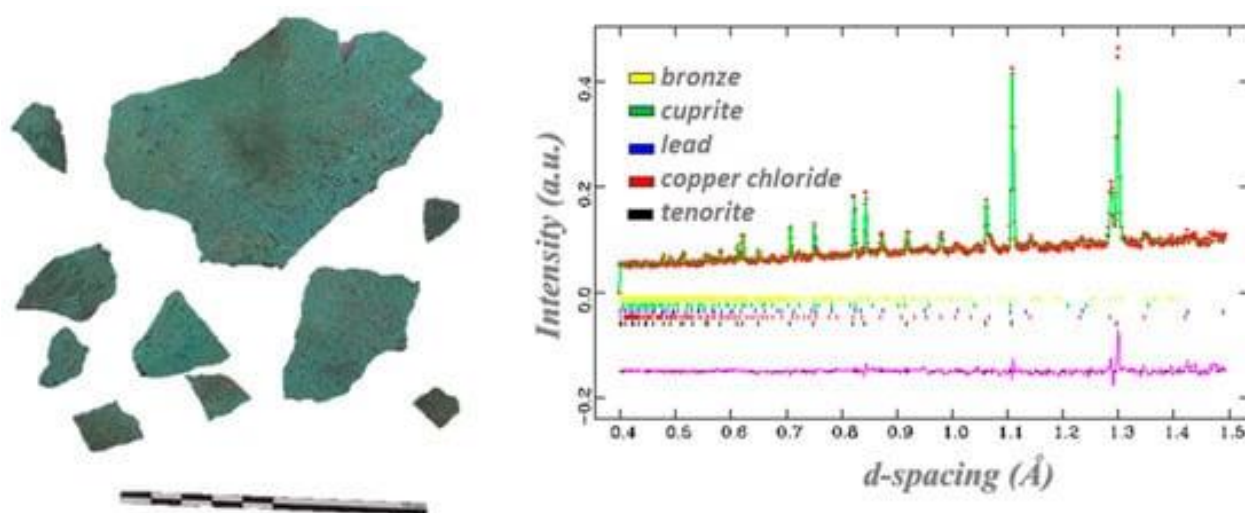


Рис. 14.3. Результаты нейтронографии (справа) на фрагменте этрусской металлической бронзы (слева) [14.23]

Археологи и биоантропологи регулярно проводят исследования человеческих останков для получения различной информации, например датировки или посмертных изменений [14.24, 14.25]. Фактически, скелет часто является единственными сохранившимися человеческими останками, которые были обнаружены в археологических раскопках, поскольку они часто подвергались воздействию тепла (например, пожаров, кремаций), что часто делает невозможным идентификацию ДНК из-за разрушения ДНК при высоких температурах. Следовательно, исследование этих образцов может предоставить ценные доказательства относительно обстоятельств смерти, окружающей среды, в которой были обнаружены образцы, или привычек и погребальных обычаев древних цивилизаций. Методы нейтронной дифракции недавно стали использоваться для анализа человеческих скелетных останков, а именно костей, подвергшихся сожжению (которые, как известно, претерпевают изменения, вызванные воздействием тепла [14.26, 14.27]), с целью определения фаз и химического состава кости при определенных температурах [14.28].

Наконец, упругое рассеяние нейтронов на малые и сверхмалые углы (SANS (small angles neutrons scattering) и USANS (ultra-small SANS) соответственно) используется в качестве неразрушающего метода исследования структуры материалов в мезоскопическом масштабе. Изучение систем на основе наноструктурированных поверхностно-активных веществ для удаления полимеров с настенных росписей [14.29] и определение пористости итальянского мрамора [14.30] являются примерами исследований SANS.

Нейтронная спектроскопия

Неупругое рассеяние нейтронов (INS – inelastic neutron scattering) – это метод спектроскопии, при котором нейтрон теряет энергию из-за взаимодействия с молекулами или кристаллической решеткой. INS особенно подходит для анализа колебательных мод с участием водорода из-за его большого сечения рассеяния. Различные химические связи соответствуют определенным частотам колебаний и особенностям в спектрах, которые предоставляют информацию о структуре и динамике исследуемой системы, которая дополняет данные, полученные с помощью оптической колебательной спектроскопии (инфракрасной фурье-спектроскопии (FTIR) и комбинационного рассеяния света). Было показано, что методы INS являются бесценным инструментом для исследования костей представителей животных, поскольку они обеспечивают уникальный доступ к атомам водорода в неорганической матрице этого крайне неоднородного материала,

состоящего из белков (в основном коллагена) и липидов в неорганической матрице гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, причем гидроксильные и фосфатные группы частично замещены углеродом. INS позволяет нам обнаруживать любые изменения в структуре водородных связей в этой кристаллической структуре, благодаря доступу как к низкочастотной, так и к высокочастотной области спектра с хорошей чувствительностью.

Костная матрица претерпевает макроскопические изменения (например, цвета и размеров) при нагревании, а также структурные изменения, которые влияют на надежность доступных остеометрических параметров, которые обычно используются для характеристики и идентификации останков скелета (например, в судебной медицине и археологических исследованиях). В последние несколько лет измерения INS, которые проводились на Импульсном источнике нейтронов и мюонов лаборатории Резерфорда Эплтона в Великобритании [14.31], дали инновационные результаты для нескольких типов человеческих костей [14.25–14.27, 14.32, 14.33] – бедренная, плечевая и большеберцовая кости (наиболее информативны с остеометрической точки зрения). Эти данные в сочетании с данными, полученными с помощью оптической колебательной спектроскопии, дают полный колебательный профиль образцов кости, что позволяет сделать надежные выводы о химических и структурных вариациях, вызванных нагреванием, в зависимости от температуры сжигания, а именно относительные потери органических компонентов кости и микрокристаллических изменений в костном матриксе. Как ясно показали эти исследования, применения методов FTIR и комбинационного рассеяния недостаточно для точного обнаружения всех представляющих интерес колебательных мод в этих типах систем и, следовательно, получения всей возможной информации об их структурных свойствах и составе. Это верно как для неповрежденных (необожженных) костей, так и для обожженных.

Методы радиационного захвата

Методы радиационного захвата, которые также называют (n, γ) – методами, можно разделить на:

- мгновенный гамма-активационный анализ (PGAA – prompt gamma activation analysis),
- нейтронно-активационный анализ (NAA – neutron activation analysis),
- нейтронно-резонансный анализ (NRCA – neutron resonance capture analysis).

PGAA и NRCA основаны на ядерных реакциях, которые происходят, когда ядро поглощает нейтрон: составное ядро находится в возбужденном состоянии и распадается до своего основного состояния за 10^{-9} – 10^{-12} с, испуская гамма-лучи. Для всех этих методов, которые используются для количественного анализа, энергия гамма-лучей характерна для излучающего нуклида, а их интенсивности пропорциональны количеству ядер, присутствующих в облучаемом объеме. Ключевыми характеристиками радиационного захвата нейтронов является то, что захваченные и испускаемые частицы обладают высокой проникающей способностью и используются для идентификации основных, второстепенных, следовых и редких элементов. В PGAA испускаемые гамма-лучи регистрируются во время нейтронного облучения образца [14.34]; пример показан на рисунке 14.4. Спектры PGAA в основном анализируются с помощью проприетарного программного обеспечения, такого как Hypermet PC [14.35]

NAA регистрирует гамма-спектр гамма-лучей после облучения в экранированной среде. После захвата нейтрона изотопное ядро в основном состоянии может быть либо стабильным, либо распадаться со временем распада, которое зависит от каждого изотопа, и оно может варьироваться от минут (Cu^{66}), часов (Cu^{64}), дней (Au^{198}) до лет (Co^{60}). Можно итеративно выделить элементы с более длительным временем распада, записав несколько спектров гамма-излучения облучаемого образца.

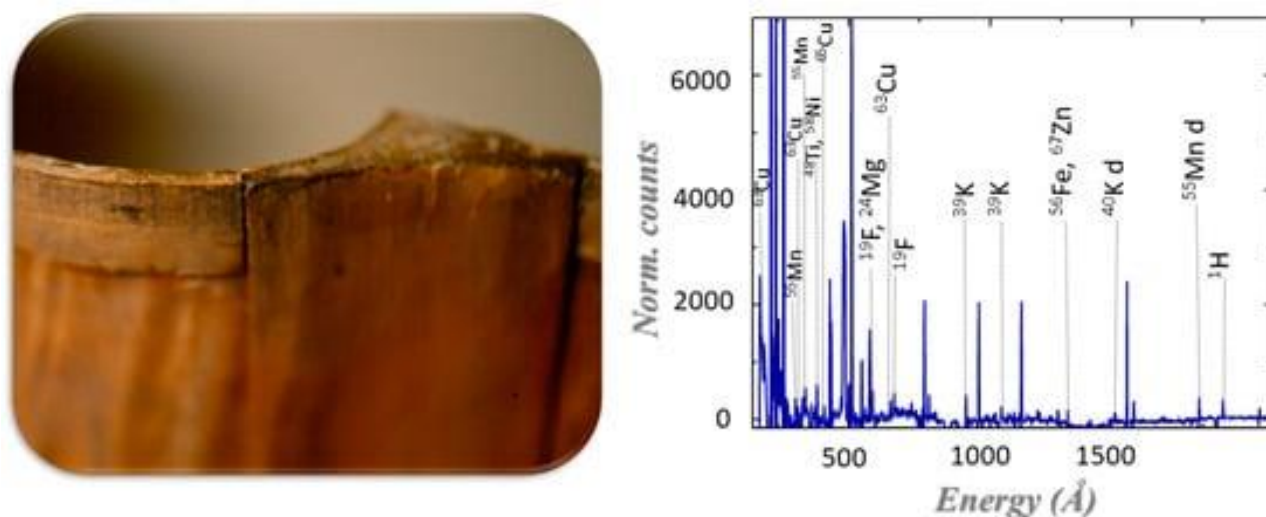


Рис. 14.4. Быстрый гамма-активационный анализ (PGAA) (справа) деревянного образца (слева) [14.34]

Впервые NAA была применена к культурному наследию в 1960 году, когда Эмелей и Симпсон опубликовали первые результаты исследования фрагментов римской керамики, чтобы различать фабрики по производ-

ству [14.36]. В отличие от PGAA и NAA, где энергия фотонов распада измеряется суммированием всех энергий захваченных нейтронов, NRCA анализирует пики в зависящем от энергии нейтронном сечении, суммируя все энергии фотонов, испускаемых при распаде (рис. 14.1 для Au). NRCA использует резонансное поглощение нейтронов при надтепловых энергиях для идентификации и количественного определения изотопов в облученных образцах благодаря временной структуре нейтронных пучков в источниках нейтронов. Резонансы наблюдаются путем регистрации мгновенного гамма-излучения, которое испускается непосредственно после захвата нейтрона в зависимости от энергии нейтрона. В последние годы были предприняты попытки одновременного измерения нейтронной и гамма-энергии [14.37–14.39] в так называемой бипараметрической конфигурации, и можно предвидеть широкий диапазон применимости данной методики для исследования объектов культурного наследия.

Прекрасный пример использования NAA – метод авторадиографии [14.40]. В этой процедуре картина облучается нейтронами. Из-за высокой проникающей способности нейтронов облучаются все слои картины, в том числе глубже 150 мкм, что является глубиной рентгеновской флуоресценции. Путем экспонирования рентгеновских пленок облученной картиной можно получить однозначную двумерную карту распределения активированных элементов, связанных с пигментами, используемыми художником. Чередуя рентгеновские пленки в разное время после облучения, можно отделить сигналы короткоживущих изотопов от сигналов с более длительным временем затухания [14.40].

Рекомендуемые источники информации

13.1. Ковальчук М. В., Яцишина Е. Б., Благов А. Е. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 5. – С. 681–690.

13.2. Косолапов А. И. Естественно-научные методы в экспертизе произведений искусства. – СПб.: Изд-во Государственного Эрмитажа, 2010. – 170 с.

14.1. Fernandez-Alonso F., Price, D. Neutron Scattering – Fundamentals. // Exp. Methods Phys. Sci. – 2013. – V. 44, № 2. – P. 545.

14.2. Chadwick J. The existence of a neutron // Proc. Roy. Soc. A. – 1932. – V. 136. – P. 692–708.

14.3. Romanelli G., Krzystyniak M., Senesi R. et al. Characterisation of the incident beam and current diffraction capabilities on the VESUVIO spectrometer // Meas. Sci. Technol. – 2017. – V. 28. – 095501.

- 14.4. Squires G. L. Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering. – Dover Publication Inc.: New York, NY, USA, 1996.
- 14.5. Nuclear Energy Agency. Available online. – URL: <http://www.oecd-nea.org/janisweb> (дата обращения 10.11.2021).
- 14.6. Festa G., Minniti T., Arcidiacono L. et al. Egyptian grave goods of Kha and Merit studied by neutron and gamma techniques // *Angew. Chem. Int. Ed. et al.* – 2018. – V. 57. – P. 7375–7379.
- 14.7. Minniti T. Bragg Edge Analysis for Transmission Imaging Experiments software tool: BEATRIX // *J. Appl. Crystallogr.* – 2019. – V. 52. – P. 903–909.
- 14.8. Grazzi F., Cantini F., Salvemini F. et al. The investigation of Indian and central Asian swords through neutron methods // *J. Archaeol. Sci. Rep.* – 2018. – V. 20. – P. 834–842.
- 14.9. Salvemini F., Grazzi F., Fedrigo A. et al. Revealing the secrets of composite helmets of ancient Japanese tradition // *Eur. Phys. J. Plus.* – 2013. – P. 128. – P. 87.
- 14.10. Kino K., Ayukawa N., Kiyanagi Y. et al. Analysis of crystallographic structure of a Japanese sword by the pulsed neutron transmission method // *Phys. Procedia.* – 2013. – V. 43. – P. 360–364.
- 14.11. Schillinger B., Beaudet A., Fedrigo A. et al. Neutron Imaging in Cultural Heritage Research at the FRM II Reactor of the Heinz Maier-Leibnitz Center // *J. Imaging.* – 2018. – V. 4. – P. 22.
- 14.12. Kak A. C., Slaney M. Principles of Computerized Tomographic Imaging; Society of Industrial and Applied Mathematics. – Philadelphia, PA, USA, 2001.
- 14.13. Artioli G. Crystallographic texture analysis of archaeological metals: Interpretation of manufacturing techniques // *Appl. Phys. A.* – 2007. – V. 89. – P. 899–908.
- 14.14. Caporali S., Pratesi G., Kabra S. et al. Type I and type II residual stress in iron meteorites determined by neutron diffraction measurements. *Planet // Space Sci.* – 2018. – V. 153. – P. 72–78.
- 14.15. Power Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. – URL: <http://www.icdd.com/> (дата обращения 10.11.2021).
- 14.16. Inorganic Crystal Structure Database; Germany National Institute of Standard and Technology. – Gaithersburg, MD, USA, 2004.
- 14.17. Downs R. T., Hall-Wallace M. The American Mineralogist Crystal Structure Database // *Am. Mineral.* – 2003. – V. 88. – P. 247–250.

14.18. Siano S., Kockelmann W., Bafile U. et al. Quantitative multiphase analysis of archaeological bronzes by neutron diffraction // *Appl. Phys. A.* – 2002. – V. 74. – P. 1139–1142.

14.19. Kockelmann W., Kirfel A., Hähnel E. Non-destructive Phase Analysis of Archaeological Ceramics using TOF Neutron Diffraction // *J. Archaeol. Sci.* – 2001. – V. 28. – P. 213–222.

14.20. Larson A.C., Von Dreele R. B. General Structure Analysis System (GSAS); Los Alamos National Laboratory Report; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, USA, 1994. – P. 86–748.

14.21. Ferrari M., Lutterotti L. Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction. *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 76. – P. 7246–7255.

14.22. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // *Newsletter.* – 2001. – V. 26. – P. 12–19.

14.23. Festa G., Caroppi P. A., Filabozzi A. et al. Quantitative multiphase analysis of archaeological bronzes by neutron diffraction Composition and corrosion phases of Etruscan Bronzes from Villanovan Age // *Meas. Sci. Technol.* – 2008. – V. 19. – P. 034004.

14.24. Snoeck C., Lee-Thorp J. A., Schulting R. J. From Bone to Ash: Compositional and Structural Changes in Burned Modern and Archaeological Bone // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* – 2014. – V. 416. – P. 55–68.

14.25. Mamede A. M. P., Gonçalves D., Marques M. P. M. et al. Burned Bones Tell Their Own Stories: Methodological Approaches to Assess Heat-induced Diagenesis // *A Review. Appl. Spec. Rev.* – 2018. – V. 53. – P. 603–635.

14.26. Marques M. P. M., Gonçalves D., Amarante A. I. C. et al. Quantitative multiphase analysis of archaeological bronzes by neutron diffraction L.A.E.B. Osteometrics in burned human skeletal remains by neutron and optical vibrational spectroscopy // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 68638–68641.

14.27. Marques M. P. M., Mamede A. P., Vassalo A. R. et al. Heat-induced Bone Diagenesis Probed by Vibrational Spectroscopy // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – P. 15935.

14.28. Mamede A. P., Marques M. P. M., Vassalo A. R. et al. Human bone probed by neutron diffraction: The burning process // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – P. 36640–36648.

- 14.29. Baglioni M., Berti D., Teixeira J. et al. Nanostructured Surfactant-Based Systems for the Removal of Polymers from Wall Paintings: A Small-Angle Neutron Scattering Study // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 15193–15202.
- 14.30. Coppola R., Lapp A., Magnani M. et al. Small angle neutron scattering investigation of microporosity in marbles // *Appl. Phys. A*. – 2002. – V. 74. – P. 1066–1068.
- 14.31. ISIS Neutron and Muon Source. – URL: <https://www.isis.stfc.ac.uk> (дата обращения 10.11.2021).
- 14.32. Festa G., Andreani C., Baldoni M. et al. First Analysis of Ancient Burned Skeletal Human Remains Probed by Neutron and Optical Vibrational Spectroscopy // *Sci. Adv.* – 2019. – V. 5. – P. 1292.
- 14.33. Mamede A. P., Vassalo A. R., Piga G. et al. The Potential of Bioapatite Hydroxyls for Research on Archaeological Burned Bone // *Anal. Chem.* – 2018. – V. 90. – P. 11556–11563.
- 14.34. Molnar G. L. Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beam. – Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2004.
- 14.35. Fazekas B., Molnár G., Belgya T. et al. Introducing HYPERMET-PC for automatic analysis of complex gamma-ray spectra // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1997. – V. 215. – P. 271–277.
- 14.36. Emeleus V. M., Simpson G. Neutron Activation Analysis of Ancient Roman Potsherds // *Nature*. – 1960. – V. 185. – P. 196.
- 14.37. Arcidiacono L., Parmentier A., Festa G. et al. Validation of a new data-analysis software for multiple-peak analysis of gamma spectra at ISIS pulsed Neutron and Muon Source // *Nucl. Inst. Methods A*. – 2019. – V. 938. – P. 51–55.
- 14.38. Arcidiacono, L., Martínón-Torres, M., Senesi, R. et al. Cu-based alloys as a benchmark for T-PGAA quantitative analysis at ISIS pulsed neutron and muon source. – JAAS 2019.
- 14.39. Ulpiani P., Romanelli G., Onorati D et al. Optimization of detection strategies for epithermal neutron spectroscopy using photon-sensitive detectors // *Rev. Sci. Instrum.* – 2019. – V. 90. – P. 073901.
- 14.40. Denker A., Laurenze-Landsberg C., Kleinert K et al. Paintings Reveal Their Secrets: Neutron Autoradiography Allows the Visualization of Hidden Layers. In *Neutron Methods for Archeology and Cultural Heritage*. – Springer: Cham, Switzerland, 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ	4
Что такое синхротронное излучение	4
Особенности синхротронного излучения	4
Области использования синхротронного излучения	6
Устройство синхротрона	7
Вигглеры и ондуляторы	10
Монохроматизация синхротронного излучения	10
Рекомендуемые источники информации	11
2. ВАКУУМНАЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНИКА В СИНХРОТРОННЫХ И НЕЙТРОННЫХ УСТАНОВКАХ	12
Теплофизические свойства некоторых криоагентов или хладагентов	12
Способы охлаждения газов и жидкостей	15
Криокулеры на замкнутом цикле	16
Определение вакуума и его основные свойства	18
Рекомендуемые источники информации	26
3. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАГНИТНЫЕ СИСТЕМЫ	27
Устройство синхротрона.....	33
Накопительное кольцо	34
Ондулятор и вигглеры	37
Рекомендуемые источники информации	43
4. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	44
Кристаллизация	44
Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической структуре..	45
Определение симметрии кристаллического вещества из дифракционной картины	48
Рассеяние рентгеновских лучей. Структурная амплитуда и проблема фаз	51
Методы решения фазовой проблемы	53
Рекомендуемые источники информации	55
5. ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ ...	56
Упругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах	56
Неупругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах	58

Спектр поглощения рентгеновского излучения	59
Дифракция рентгеновского излучения на кристаллической структуре. Закон Брэгга	62
Рекомендуемые источники информации	68
6. МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ МАСШТАБОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	69
Исследование процессов в наном мире с временным разрешением..	69
Лазеры на свободных электронах	74
Фотоэлектронная спектроскопия	77
Рекомендуемые источники информации	80
7. РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИ РАБОТЕ С ИСТОЧНИКАМИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ	81
Закон радиоактивного распада. Активность радиоактивного вещества	81
Дозиметрические характеристики поля излучения	83
Требования к ограничению техногенного облучения в контролируемых условиях	86
Радиационный контроль при работе с источниками ионизирующих излучений. Методы и приборы радиационного контроля	88
Способы защиты от ионизирующих излучений. Расчет защиты от ионизирующего излучения	91
Рекомендуемые источники информации	92
8. EXAFS И XANES СПЕКТРОСКОПИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЕ	93
Общие аспекты поглощения рентгеновского излучения	95
Рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD).....	100
Рекомендуемые источники информации	103
9. НЕЙТРОНЫ, СВОЙСТВА. ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ. НЕЙТРОННЫЕ ПУЧКИ	104
Нейтроны и их свойства	104
Источники нейтронов, нейтронные пучки	109
Рекомендуемые источники информации	112
10. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕЙТРОНОВ С ВЕЩЕСТВОМ. НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ	113
Источники нейтронов, нейтронные пучки	113
Нейтронная дифрактометрия и спектроскопия	121

Рекомендуемые источники информации	124
11. ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО И НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРАКТИЧЕСКОЙ МЕДИЦИНЕ	125
Синхротронное излучение	125
Нейтронное излучение	132
Рекомендуемые источники информации	136
12. ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО И НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ БИОЛОГИЧЕСКИ НАУК	137
Синхротронные методы в биологии	137
Нейтронные методы в биологии	142
Особенности биологического воздействия нейтронного излучения	144
Рекомендуемые источники информации	146
13. ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	147
Рентгеновские методы исследования	147
Методы рентгеновской дифрактометрии	149
Методы получения изображений	151
Рентгенофлуоресцентный анализ	152
Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS)	156
Рекомендуемые источники информации	157
14. НЕЙТРОННЫЕ МЕТОДЫ В АРХЕОЛОГИИ	160
Нейтронные методы – общее описание	161
Нейтронная визуализация	163
Упругое рассеяние нейтронов	164
Нейтронная спектроскопия	166
Методы радиационного захвата	167
Рекомендуемые источники информации	169

Учебное издание

Батулин Руслан Германович,
Болтакова Наталья Викторовна,
Дулов Евгений Николаевич,
Зарипова Ландыш Дамировна,
Исламов Даут Ринатович,
Киямов Айрат Газинурович,
Покровский Сергей Владимирович,
Руднев Игорь Анатольевич,
Усачев Константин Сергеевич

**ПРОВЕДЕНИЕ СИНХРОТРОННЫХ
И НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Учебное пособие