Российская Академия Наук

НИЦ «Курчатовский институт» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН ФГБУН Физико-технологический институт РАН

Министерство образования и науки

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Академический университет имени Ж.И. Алфёрова СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

Сборник материалов Девятого международного научного семинара и седьмой международной молодежной научной школы-семинара 01-11. 07. 2020 г



Москва, Санкт-Петербург 2020

Российская Академия Наук

НИЦ «Курчатовский институт» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН ФГБУН Физико-технологический институт РАН

Министерство образования и науки

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Академический университет имени Ж.И. Алфёрова СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

Сборник материалов Девятого международного научного семинара и седьмой международной молодежной научной школы-семинара 01-11. 07. 2020 г



Москва, Санкт-Петербург 2020 УДК 548.0:539.1:539.2:535 С56

Печатается по решению Программного и Организационного комитетов семинара и школысеминара

Современные дифракционных методы анализа данных И актуальные проблемы рентгеновской оптики: сборник материалов C56 международного семинара научного И Седьмой Девятого международной молодежной научной школы-семинара, 01.07.-11.07.2020 г. / Состав.: В.Е. Асадчиков, В.А. Ткаль; ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. – Москва, 2020. – 162 с. Материалы печатаются в авторской редакции

ISBN 978-5-98769-166-3

УДК 548.0:539.1:539.2:535

ISBN 978-5-98769-166-3
© НИЦ «Курчатовский институт», 2020
© ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 2020
© ФГБУН Физико-технологический институт РАН, 2020
© Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2020
© Академический университет им. Ж.И. Алфёрова СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020
© Авторы статей, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ		
ПРОГРАММНЫЙ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТЫ СЕМИНАРА И ШКОЛЫ-СЕМИНАРА	4	
ПАМЯТИ НАШИХ КОЛЛЕГ	5	
ДОКЛАДЫ СЕДЬМОЙ ШКОЛЫ-СЕМИНАРА И ДЕВЯТОГО СЕМИНАРА	12	
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	153	
ОРГАНИЗАЦИИ УЧАСТНИКИ СЕМИНАРА И ШКОЛЫ- СЕМИНАРА	159	

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

- 1. Бушуев В.А., МГУ председатель
- 2. Марченков Н.В., ФНИЦ КиФ РАН зам. председателя
- з. Асадчиков В.Е., ФНИЦ КиФ РАН
- 4. Горай Л.И., СПбАУ РАН
- 5. Подурец К.М., НИЦ «Курчатовский институт»
- 6. Пунегов В.И., Коми НЦ УрО РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

- 1. Асадчиков В.Е., ФНИЦ КиФ РАН-председатель
- 2. Ткаль В.А., АО «НПК СПП» сопредседатель
- з. Бузмаков А.В., ФНИЦ КиФ РАН- зам.председателя
- 4. Иванова А.Г., ФНИЦ КиФ РАН– зам.председателя
- 5. Кочарян В.Р., ИППФ НАН РА, Ереван, Армения
- 6. Потрахов Н.Н., СПбГЭУ «ЛЭТИ»
- 7. Дьячкова И.Г., ФНИЦ КиФ РАН
- 8. Ломов А.А., ФТИ РАН

ПАМЯТИ

НАШИХ КОЛЛЕГ



Прохоров Игорь Алексеевич

5 января текущего года ушёл из жизни старший научный сотрудник ЛКМ ИК РАН Прохоров Игорь Алексеевич.

Прохоров И.А., окончив в 1971 г. Обнинский филиал Московского инженерно-физического института по специальности металлофизика и металловедение, начал работу во ВНИИМЭТ (г. Калуга). В 1984 г. ему была присуждена ученая степень кандидата физико-математических наук. В центре «Космическое материаловедение» (филиале Института кристаллографии РАН) Прохоров И.А. работал с 1987 г. Основным направлением его научной деятельности являлись изучение закономерностей формирования реальной структуры кристаллов, рентгенодифракционные и рентгенотопографические их исследования. Им был выполнен комплекс экспериментальных и теоретических работ по изучению особенностей релаксации макронапряжений и формирования дислокационной структуры в эпитаксиальных слоях. На основе оптимизации рентгенотопографических методов исследования были определены механизмы генерации дислокаций, типичные их конфигурации, особенности взаимодействия и распределения дислокаций в эпитаксиальных структурах. Разработаны подходы к изучению закономерностей формирования примесных неоднородностей в кристаллах при различных динамических и тепловых воздействиях на расплав. Всего им было опубликовано более 140 научных работ по этим направлениям.

Прохоров И.А. активно участвовал в образовательном процессе и подготовке научных кадров, обучая студентов старших курсов КФ МГТУ им. Н.Э.Баумана. К работе относился добросовестно, активно используя свои богатые знания и опыт.

Игорь Алексеевич был выдающимся, одним из самых высокопрофессиональных специалистов в области космического материаловедения, материаловедения полупроводников, структурных исследований кристаллов в нашей стране. При этом всегда оставался скромным, удивительно добрым к коллегам и друзьям, доброжелательным к окружающим людям. Обязательность, надежность, ответственность часто восхищали его близких. Он пользовался заслуженным авторитетом у коллег по работе и в научном сообществе. Такая потеря невосполнима.

Список основных научных работ Прохорова Игоря Алексеевича

- Prokhorov I.A., Shul'pina I.L., Strelov V.I., Zakharov B.G., Ratnikov V.V. Structural features of Ge(Ga) single crystals grown under conditions simulating the microgravity perturbation factors. Phys. stat. sol. (c), 2005, v. 2, №6, 1902-1906.
- 2. Прохоров И.А., Захаров Б.Г. Стрелов В.И., Ратников В.В., Шульпина И.Л. Концентрационные и структурные неоднородности в монокристаллах Ge(Ga), выращенных в условиях, моделирующих

возмущающие факторы микрогравитации. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2005, №6, с. 23-27.

- 3. Прохоров И.А., Безбах И.Ж., Захаров Б.Г., Шульпина И.Л. Рентгенотопографические исследования микросегрегации в кристаллах. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №5, с. 42-46.
- 4. Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A., Zakharov B.G., Bezbakh I. Zh, Ratnikov V.V., Shulpina I.L. Growth striations and dislocations in highly doped semiconductor single crystals. Journal of Crystal Growth. 2008, v. 310 (24), p. 5477-5482.
- 5. Прохоров И.А., Захаров Б.Г., Сидоров В.С., Стрелов В.И. Рентгенотопографическая характеризация структурного отклика кристаллов Ge(Ga) на изменение ориентации вектора силы тяжести в процессе кристаллизации. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009, №2, с. 11-16.
- 6. Шульпина И.Л., Кютт Р.Н., Ратников В.В., Прохоров И.А., Безбах И.Ж., Щеглов М.П. Рентгенодифракционная диагностика сильнолегированных монокристаллов полупроводников. Складні системи і процеси (Сложные системы и процессы). 2009, т. 16, № 2, с. 36-45.
- 7. Прохоров И.А., Серебряков Ю.А., Безбах И.Ж., Захаров Б.Г., Ратников В.В., Щеглов М.П., Шульпина И.Л. Концентрационные и структурные неоднородности в сильнолегированных монокристаллах GaSb(Si). Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009, №12, с. 43-50.
- Шульпина И.Л., Кютт Р.Н., Ратников В.В., Прохоров И.А., Безбах И.Ж., Щеглов М.П. Методы рентгеновской дифракционной диагностики сильнолегированных монокристаллов полупроводников. Журнал технической физики. 2010, т. 80, вып. 4, с. 105-114.
- 9. Shul'pina I.L., Kyutt R.N., Ratnikov V.V., Prokhorov I.A., Bezbakh I.Zh., Shcheglov M.P. X-ray study of dopant state in highly doped semiconductor single crystals. Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. 2011, v. 14, no. 1, p. 62-70.
- Прохоров И.А., Захаров Б.Г., Асадчиков В.Е., Буташин А.В., Рощин Б.С., Толстихина А.Л., Занавескин М.Л., Грищенко Ю.В., Муслимов А.Э., Якимчук И.В., Волков Ю.О., Каневский В.М., Тихонов Е.О. Характеризация монокристаллических подложек лейкосапфира рентгеновскими методами и атомносиловой микроскопией. Кристаллография. 2011, Т. 56, №. 3, с. 490–496.
- 11. Шульпина И.Л., Захаров Б.Г., Парфеньев Р.В., Фарбштейн И.И., Серебряков Ю.А., Прохоров И.А. Некоторые результаты выращивания кристаллов полупроводников в условиях микрогравитации (к 50летию полёта Ю.А. Гагарина в космос). Физика твёрдого тела. 2012, Т. 54, № 7, с. 1264-1268.
- 12. Шульпина И.Л., Прохоров И.А. Рентгеновская дифракционная топография в физическом материаловедении (Посвящается 100-летию открытия дифракции рентгеновских лучей). Кристаллография. 2012, т. 57, №5, с. 745-754.
- 13. Прохоров И.А., Асадчиков В.Е., Рощин Б.С., Стрелов В.И., Ральченко В.Г., Большаков А.П. Рентгенодифракционная характеризация синтетических кристаллов граната, алмаза и сапфира. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015, №5, с. 52-60.
- Asadchikov V.E., Butashin A.V., Buzmakov A.V., Deryabin A.N., Kanevsky A.M., Prokhorov I.A., Roshchin B.S., Volkov Yu.O., Zolotov D.A., Jafari A., Alexeev P., Cecilia A., Baumbach T., Bessas D., Danilewsky A.N., Sergueev I., Wille H-Ch., Hermann R.P. Single-crystal sapphire microstructure for high-resolution synchrotron x-ray monochromators. Crystal Research & Technology. 2016, v. 51, No. 4, p. 290-298.
- 15. Shul'pina I.L., Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A., Bezbakh I.Zh. Application of X-ray topography to USSR and Russian space materials science. International Union of Crystallography Journal (IUCrJ). 2016, v. 3, p. 200-210.
- 16. Прохоров И.А., Волошин А.Э., Ральченко В.Г., Большаков А.П., Романов Д.А., Хомич А.А., Созонтов Е.А. Рентгенодифракционная характеризация эпитаксиальных СVD-пленок алмаза с природным и модифицированным изотопическим составом. Кристаллография. 2016, Т. 61, № 6, с. 945-952.
- 17. Прохоров И.А., Захаров Б.Г., Стрелов В.И. Совершенствование технологии роста кристаллов со структурой граната на основе рентгенодифракционных данных. Кристаллография. 2018, т. 63, № 5, с. 713-718.
- Kaloyan A.A., Podurets K.M., Prokhorov I.A., Kovalenko E.S., Bezbakh I.Zh., Okunev A.O., Gribenyukov A.I., Verozubova G.A. X-ray topography characterization of the Bridgman-grown crystals of zinc germanium phosphide. Crystal Research and Technology. 2018, v. 11, 1800154.
- 19. Шульпина И.Л., Прохоров И.А. Результаты экспериментов по кристаллизации твердого раствора Ge–Si–Sb на космическом комплексе "Союз–Аполлон" в условиях микрогравитации. Физика твердого тела, 2019, т. 61, вып. 4, с. 664-670.
- 20. Прохоров И.А., Волошин А.Э., Романов Д.А., Большаков А.П., Ральченко В.Г. Особенности распределения и релаксации упругих напряжений в гомоэпитаксиальных CVD-пленках германия и алмаза. Кристаллография, 2019, т. 64, №3, с. 369-374.



Кютт Регинальд Николаевич

Регинальд Николаевич Кютт родился в блокадном Ленинграде 9.01.1943 г. в простой рабочей семье. Его отец и мама были эстонцы.

Окончив в Ленинграде 207-ую среднюю школу, Р.Н. поступил на физический факультет Ленинградского государственного университета и по его окончании был распределен в Институт полупроводников АН СССР, где начал работать под руководством О.Н. Ефимова. В дальнейшем в его судьбе большую роль сыграл метод аномального прохождения рентгеновских лучей, применением и развитием которого Р.Н. продолжал заниматься после смерти руководителя. Этот метод обогатил рентгеновскую дифрактометрию, которая в те годы интенсивно развивалась и в настоящее время стала основным аналитическим методом исследования реальной структуры материалов. Особенно большие успехи имело применение дифрактометрических методов в исследовании кристаллов полупроводников, в том числе гетероструктур и наноструктурированных материалов, а затем и приборов на их основе. Р.Н. Кютт внес большой вклад в развитие этого направления как у нас в стране, так и за рубежом, оставив свой яркий след в науке. Развитие им различных приложений динамической и кинематической теорий рассеяния рентгеновских лучей отражено в многочисленных статьях и двух книгах, написанных в соавторстве с В.А. Бушуевым и Ю. Хапачевым. Эти книги являются по существу учебными пособиями, важными для подготовки молодых кадров исследователей структуры материалов. Без этих исследований невозможно представить современное материаловедение.

Научную деятельность Р.Н. успешно сочетал с педагогической и организационной Государственном университете и Санкт-Петербургском Политехническом университете

Петра Великого, руководил совместной научно-исследовательской лабораторией ФТИ им.А.Ф. Иоффе РАН и Новгородского университета имени Ярослава Мудрого, на базе которой проводился и продолжает проводиться международный семинар «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики», был заведующим Лаборатории дифракционных методов в ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН.

Большим достижением Р.Н. было блестящее проведение международной конференции X-TOP-2012.

Р.Н. Кютт был широко образованным человеком, любил и знал русскую литературу, хорошо разбирался в поэзии, обладал литературным языком. При этом он сделал себя интеллигентом сам, со школьных лет постоянно занимаясь своим образованием.

Р.Н. был интересным собеседником и любимцем друзей, так как имел живой, доброжелательный характер. Он всегда занимал активную гражданскую позицию.

Потеря Регинальда Николаевича, безвременно ушедшего 12.07.2018 года стала очень болезненной для лаборатории дифракционных методов исследования кристаллов, ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН и в целом для научного сообщества.

Список основных научных публикаций Р.Н. Кютта

1. INTENSITY DISTRIBUTION OF THE THREE-WAVE DIFFRACTION FROM DISLOCATION EPITAXIAL LAYERS IN THE RECIPROCAL SPACE. R.N. KYUTT. PHYSICS OF THE SOLID STATE 60 (4), 695-699, 2018

2. DEFECT STRUCTURE OF GAAS LAYERS IMPLANTED WITH NITROGEN IONS. N.A. SOBOLEV, A.E. KALYADIN, K.V. KARABESHKIN, R.N. KYUTT, V.M. MIKUSHKIN, TECHNICAL PHYSICS LETTERS 44 (9), 817-819, 2018

3. ON THE ROLE OF SECONDARY EXTINCTION IN THE MEASUREMENT OF THE INTEGRATED INTENSITY OF X-RAY DIFFRACTION PEAKS AND IN THE DETERMINATION OF THE THICKNESS OF DAMAGED EPITAXIAL LAYERS. R.N. KYUTT PHYSICS OF THE SOLID STATE 58 (6), 1090-1097, 2016

4. X-RAY DIFFRACTION DETERMINATION OF THE DEGREE OF ORDERING OF A SOLID SOLUTION IN EPITAXIAL ALGAN LAYERS. R.N. KYUTT, S.V. IVANOV. PHYSICS OF THE SOLID STATE 56 (12), 2390-2392,2014

5. THREE-WAVE X-RAY DIFFRACTION IN DISTORTED EPITAXIAL STRUCTURES. R.N. KYUTT, M. SCHEGLOV. JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY 46 (4), 861-867, 2013

6. STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ALGAN/GAN SUPERLATTICES BY THREE-BEAM X-RAY DIFFRACTION. R.N. KYUTT. TECHNICAL PHYSICS LETTERS 38 (1), 38-41, 2012

7. EFFECT OF EPILAYER MICROSTRUCTURE ON SHAPE OF X-RAY DIFFRACTION PEAKS. RN KYUTT, AA DYSHEKOV. TECHNICAL PHYSICS LETTERS 37 (4), 306-308, 2011

8. X-RAY DIFFRACTION DIAGNOSTICS METHODS AS APPLIED TO HIGHLY DOPED SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTALS. IL SHUL'PINA, R.N. KYUTT, V.V. RATNIKOV, I.A. PROKHOROV, I.Z. BEZBAKH. TECHNICAL PHYSICS 55 (4), 537-545, 2010

9. X-RAY DIFFRACTION STUDY OF STRAIN AND DEFECT STRUCTURE OF NONPOLAR A-PLANE GAN-LAYERS GROWN ON R-PLANE SAPPHIRE. R.N. KYUTT, M.P. SHCHEGLOV, V.V. RATNIKOV, A.E. KALMYKOV. PHYSICA STATUS SOLIDI (A) 206 (8), 1757-1760, 2009

10. X-RAY DIFFRACTION STUDY OF DEFECT DISTRIBUTION IN CZOCHRALSKI GROWN SILICON HIGHLY DOPED BY AS. RN KYUTT, IL SHULPINA, GN MOSINA, VV

RATNIKOV, LM SOROKIN, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS 38 (10A), A111, 2005

11. X-RAY AND HRTEM STRUCTURAL STUDIES OF BULK NANOPOROUS CARBON MATERIALS PRODUCED FROM CARBIDES. E. SMORGONSKAYA, R.N. KYUTT, A. DANISHEVSKII, C. JARDIN, R. MEAUDRE, O. MARTY. JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS 299, 810-814, 2002

12. BRAGG AND LAUE X-RAY DIFFRACTION STUDY OF DISLOCATIONS IN THICK HYDRIDE VAPOR PHASE EPITAXY GAN FILMS. V.V. RATNIKOV, R.N. KYUTT, T. SHUBINA, T. PASKOVA, E. VALCHEVA, B. MONEMAR. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 88 (11), 6252-6259, 2000

13. STRUCTURAL STUDIES OF NANOPOROUS CARBON PRODUCED FROM SILICON CARBIDE. R.N. KYUTT, E.A. SMORGONSKAYA, A.M. DANISHEVSKII, S.K. GORDEE. PHYSICS OF THE SOLID STATE 41 (5), 808-810, 1999

14. BROADENING OF THE EXCITONIC MOBILITY EDGE IN A MACROSCOPICALLY DISORDERED CDSE/ZNSE SHORT-PERIOD SUPERLATTICE. A.A. TOROPOV, T.V. SHUBINA, S.V. SOROKIN, A.V. LEBEDEV, R.N. KYUTT, S.V. IVANOV. PHYSICAL REVIEW B 59 (4), R2510, 1999

15. STRUCTURAL AND LUMINESCENCE STUDIES OF CDF2CAF2 SUPERLATTICES ON SI (111). AY KHILKO, SV GASTEV, R.N. KYUTT, M.V. ZAMORYANSKAYA, N.S. SOKOLOV. APPLIED SURFACE SCIENCE 123, 595-598, 1998

16. NEW APPLICATIONS OF DIFFRACTION ANALYSIS FOR DISLOCATION STRUCTURE IN HIGH LATTICE-MISMATCH MBE GROWN EPITAXIAL STRUCTURES. R.N. KYUTT, J. HEYDENREICH, S.S. RUVIMOV, R. SCHOLZ, T.S. ARGUNOVA, S.V. IVANOV. SOLID STATE PHENOMENA 32, 553-558, 1993

17. DISLOCATION-STRUCTURE OF HEAVILY STRAINED, MBE-GROWN GASB ON GAAS AND LPE-GROWN CDHGTE AND ZNHGTE ON CDTE (ZNSE) REVEALED BY TEM, XRD AND XRT. R. KYUTT, S. RUVIMOV, T. ARGUNOVA, P. KOPEV, V. RATNIKOV. MICROSCOPY OF SEMICONDUCTING MATERIALS 1993, 577-580, 1993

18. TEM AND TRIPLE-CRYSTAL DIFFRACTOMETRY INVESTIGATION OF THE DISTRIBUTION OF DISLOCATIONS ACROSS THE DEPTH OF EPITAXIAL STRUCTURES. T.S. ARGUNOVA, R.N. KYUTT, S.S. RUVIMOV, M.P. SCHEGLOV. INSTITUTE OF PHYSICS CONFERENCE SERIES, 669-672, 1991

19. STRUCTURAL QUALITY OF INAS1-X-YSBXPY-INAS DOUBLE HETEROSTRUCTURES. T.S. ARGUNOVA, R.N. KYUTT, B.A. MATVEEV, S.S. RUVIMOV, N.M. STUS. SOVIET PHYSICS. SOLID STATE 32 (11), 1940-1944, 1990

20. KINETICS OF PHOSPHORUS SOLID-SOLUTION DECOMPOSITION IN DIFFUSED SI LAYERS. OV ALEKSANDROV, RN KYUTT, VI PROKHOROV, LM SOROKIN. FIZIKA TVERDOGO TELA 31 (10), 182-188, 1989

21. EFFECT OF SURFACE IMPERFECTIONS ON THE DIFFRACTION CURVES IN A GRAZING GEOMETRY. M.P. SHCHEGLOV, A.A.NDREEVA, R.N. KYUTT. ZURNAL TEHNICESKOJ FIZIKI 59 (9), 134-139, 1989

22. EFFECT OF MISFIT DISLOCATIONS ON THE BRAGG X-RAY DIFFRACTION FROM HETEROSTRUCTURES. R.N. KYUTT, T.S. ARGUNOVA. FIZIKA TVERDOGO TELA 31 (1), 40-45, 1989

23. DETECTION OF DISLOCATION NETS IN THIN NEAR-SURFACE CRYSTAL DOMAINS BY THE SLIDING X-RAY-DIFFRACTION METHOD. M.P. SHCHEGLOV, S.S. RUVIMOV, R.N. KYUTT, L.M. SOROKIN. ZHURNAL TEKHNICHESKOI FIZIKI 58 (3), 583-585, 1988

24. DEFECT FORMATION UNDER THE ANNEALING OF NEUTRON-IRRADIATED SILICON CARBIDE. RN KYUTT, AA LEPNEVA, GA LOMAKINA, EN MOKHOV, AS TREGUBOVA. FIZIKA TVERDOGO TELA 30 (9), 2606-2610, 1988

25. MEASURING THE SCATTERING OF X-RAYS UNDER THE MIRROR REFLECTION IN THE DIFFERENTIAL REGIME. M.P. SHCHEGLOV, R.N. KYUTT, L.M. SOROKIN. ZHURNAL TEKHNICHESKOI FIZIKI 57 (7), 1436-1438, 1987

26. A NEW TYPE OF INTERFERENCE BANDS IN BRAGG SECTION TOPOGRAMS. P.V. PETRASHEN, F.N. CHUKHOVSKII, I.L. SHULPINA, R.N. KYUTT. FIZIKA TVERDOGO TELA 29 (5), 1608-1611, 1987

27. STRAIN PROFILES IN ION-DOPED SILICON OBTAINED FROM X-RAY ROCKING CURVES. R.N. KYUTT, P.V. PETRASHEN, L.M. SOROKIN. PHYSICA STATUS SOLIDI (A) 60 (2), 381-389, 1980

28. MEAN-SQUARE DISPLACEMENTS OF ATOMS AND DEBYE TEMPERATURES OF III--V CRYSTALS. R.N. KYUTT. SOV. PHYS. SOLID STATE, 20 (2), 227-229, 1978

29. INTENSITIES OF X-RAY REFLECTIONS FROM BASAL PLANES IN SIC. R.N. KYUTT, A.S. TREGUBOVA. FIZIKA TVERDOGO TELA 14 (12), 3586-3590, 1972

30. TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ANOMALOUS TRANSMISSION OF X-RAYS IN SILICON. R.N. KYUTT, O.N. EFIMOV. FIZIKA TVERDOGO TELA 11 (2), 283-289, 1969

31. БУШУЕВ В.А., КЮТТ Р.Н., ХАПАЧЕВ Ю.П. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК. МОНОГРАФИЯ, КБГУ, НАЛЬЧИК, 1996, 179 С.

доклады

Седьмой международной научной молодежной школы-семинара и Девятого международного научного семинара

«Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики»

Антонов Е.В.¹, Барыков И.А.², Зайцев В.И.², Федоров В.А.¹

для регистрации мощных потоков рентгеновского излучения

¹Институт кристаллографии РАН, Москва, 119333 ²Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Москва, Троицк, 142190

Во многих современных установках, таких как ядерные реакторы, ускорители заряженных частиц, мощные лазеры возникает задача диагностирования интенсивных радиационных потоков.

Задача становится особенно сложной в установках инерциального термоядерного синтеза, где мишень является источником рентгеновского излучения с энергией квантов $E_{hv} \le 5$ кэВ и импульсной мощностью (10^{13} - 10^{14}) Вт. Необходимость обеспечения вакуумных условий на трассе измерений, наносекундный диапазон длительности процессов, сложный спектральный состав излучения требуют разработки специальных методов и средств диагностики параметров рентгеновского потока в таких установках.

Предложение по применению диэлектриков качестве чувствительных В элементов детекторов является одним из работе [1] решений данной задачи. В продемонстрирована перспективность использования детекторов на основе кварца для интенсивности рентгеновских регистрации источников с полной мощностью излучения $(10^{12} \div 10^{13})$ Вт, что стимулирует исследования других диэлектриков для аналогичных задач.

В данной работе приводятся результаты исследования лейкосапфира в качестве чувствительного элемента детектора. Уникальные свойства лейкосапфира, такие как: высокие температура плавления и твердость, хорошая теплопроводность, радиационная стойкость И др. делают его весьма привлекательным для решения сложных технологических задач. Имеется ряд работ по влиянию электронных и рентгеновских потоков на проводимость кристаллов сапфира [2, 3], где показано, что радиационное облучение наведенной проводимости приводит к после окончания кристалла, спадающей вызванной освобождением облучения и захваченных на примесных ловушках носителей заряда. Однако работы по исследованию

динамики свойств материала в зависимости от интенсивности радиационных потоков практически отсутствуют.

Методики исследования

Измерения проводились на импульсной термоядерной установке Ангара-5-1 на расстоянии 2 метра от мишени, состоящей из тонких W проволок, через которые пропускается импульсный ток (I_{max} ~ 4MA), под действием которого проволоки превращались в плазму, излучающую интенсивные потоки мягкого рентгеновского излучения. Плотность потока рентгеновского излучения на детекторе ~10⁶ Ватт/см². достигала

Эксперименты проводились пластинами толщиной 400 мкм, из кристаллов лейкосапфира, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации в вакууме. Данный метод позволяет выращивать совершенные монокристаллы лейкосапфира ориентации. требуемой Пластины ориентировались по нормали к оптической оси кристаллов. Специальная технология химикомеханической полировки пластин обеспечивала шероховатость рабочей (регистрирующей) поверхности пластин ~ 0,3-0,5 нм. Вторая поверхность имела шероховатость Ra ~ 0,6 мкм. Пластины, покрытые с двух сторон контактным слоем золота толщиной 300 А, собирались в датчик коаксиальной конструкции с открытым окном площадью 1 см². Полярность и напряжение на пластинах могли меняться. Сигналы с датчиков, вызванные потоком рентгеновского излучения, регистрировались на осциллографе TDS-2024 (полоса 200 МГц) и транслировались в базу данных установки.

Результаты

Типичный сигнал с датчика приведен на рис.1. С целью сравнения одновременно регистрировался сигнал вторично с эмиссионного датчика, входящего в штатную установки. систему диагностики Чувствительность исследуемого детектора составила ~ 2 В/МВт.

Практическое совпадение формы полученных сигналов дает основание для применения датчиков на основе лейкосапфира в диагностиках интенсивных потоков рентгеновского излучения. Небольшие отличия могут быть объяснены различием механизмов отклика тока датчика на поглощенный поток рентгеновского излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-12099 мк) в части роста кристаллов и изготовления образцов.

Литература

1. А.Н. Грицук, Н.Б. Родионов, В.И. Зайцев, С.А. Данько, А.В. Карташов, И.А. Барыков, О.В. Терентьев. Применение диэлектрика в качестве чувствительного элемента детектора рентгеновского излучения, Приборы и техника эксперимента, № 3, С.111-113 (2018).

2. R.S. Hughes. Generation, transport, and trapping of excess charge carriers in Czochralski-grown sapphire, Phys. Rev. B, V.19, N.10, P.5318-5328 (1976).

3. Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, В.Н. Швайко. Радиационно-индуцированная проводимость кристаллов α-Al₂O₃, Физика твердого тела № 11, С.39 (1997).



Рис. 1. Отклики тока в различных диэлектриках при облучении рентгеновским излучением Z-пинча установки Ангара -5-1 мощностью ~ 2 МВт/см². Материал образцов диэлектриков: 1 – лейкосапфир, 2 – кварц, 3 – сигнал с вторично-эмиссионного датчика.

РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЛИЗИНА, КОНДЕНСИРОВАННЫХ НА ЛЕНГМЮРОВСКОМ МОНОСЛОЕ ФОСФОЛИПИДА

В.Е. Асадчиков¹, Ю.О. Волков¹, Ю.А. Ермаков², <u>А.Д. Нуждин</u>¹, Б.С. Рощин¹, А.М. Тихонов³
¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 59, Москва, 119333
²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071
³Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2, стр. 4, Москва, 119334
e-mail: nuzhdin.a@crys.ras.ru

The paper presents the intermediate results of studies of the adsorption effect of polymer molecules on the structure of the 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phospho-L-serine (DMPS) Langmuir monolayer on the water surface by X-ray reflectometry on a synchrotron source (ID31 ESRF). It was shown that an increase in the surface density of lipid molecules in the monolayer correlates with the thickness of the diffuse layer of the polymer condensed at the boundary of the monolayer. It was also found that the adsorption of the polymer presumably leads to a reordering of the angle of inclination of the hydrocarbon chains in various phase states of the lipid film.

Ленгмюровские слои фосфолипидов довольно давно исследуются, и в первую очередь представляют интерес в качестве моделей биомембран, широко используемых для изучения взаимодействий биологических клеток c мембранно-активными соединениями [1]. Рентгеновская рефлектометрия является распространенными методом для изучения подобных планарных структур, так как позволяет получать информацию о распределении плотности по глубине исследуемого образца. Ранее нами проводились работы по изучению модельных липидных структур [2], логичное продолжение которых лежит в их допировании полимерами.

У насыщенных фосфолипидов существует фазовый переход первого рода из «расширенной expanded, жидкости» (liquid LE) в «конденсированное состояние» (liquid condensed, температуры LC) при изменении либо латерального давления с появлением различных метафаз [3]. Изменение латеральной упаковки отрицательно заряженных молекул фосфатидилсерина в модельных мембранах также может инициироваться адсорбцией на их поверхности многовалентных катионов и крупных молекул полипептидов [4]. В данной работе представлены результаты исследований влияния адсорбции молекул полимеров на структуру ленгмюровского монослоя модельного липида DMPS (dimyristoylphosphatidylserine, димисторилпроизводной фосфатидилсерина) на поверхности воды методом рентгеновской рефлектометрии на синхротронном источнике (ID31 ESRF). Подробное описание установки, методологии, а также более ранние результаты приведено в работе [5].

Исследуемые монослои липида были получены путем нанесения раствора 0.5 мг/мл натриевой соли C34H65NO10PNa фосфолипида DMPS в хлороформ-метаноле (5:1) на растворы 10 мМ КСІ в трижды дистиллированной воде, в том числе, с добавлением полимеров. В качестве полимеров использовались гидробромид поли-Dлизина [H₁₂C₆N₂O]_nxHBr с молекулярным весом 30,000-70,000 (обозначен Р7886), 1,000-5,000 (обозначен Р0296), и пентализин С₃₀Н₆₂N₁₀O₆ (обозначен L9151) в концентрациях ~0.27 мкМ. Выбор полимеров и их концентрации обусловлены ожиданием максимального заполнения поверхности макромолекулами. Приготовление образцов осуществлялось непосредственно на установке в герметичном термостате BO фторопластовой тарелке диаметром 100 мм.

Раствор DMPS наносили микролитровым шприцем в количестве, соответствующем 72 $Å^2$ (фаза LE) и 36 $Å^2$ (фаза LC) площади на молекулу в монослое.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные данные рентгеновской рефлектометрии, а на рис. 3 и 4 восстановленные по ним профили распределения электронной концентрации, свидетельствующие о структурных изменениях в монослое DMPS в двух фазовых состояниях при присутствии на его водной границе молекул перечисленных полимеров.



Рис. 1. Зависимость R(q_z) монослоя DMPS 72 Å² (LE), без, и с добавлением обозначенных на вставке полимеров. Модельные расчеты представлены сплошной линией.



Рис. 2. Зависимость R(q_z) монослоя DMPS 36 Å² (LC), без, и с добавлением обозначенных на вставке полимеров. Модельные расчеты представлены сплошной линией.



Рис. 3. Профили распределения $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде ρ_w =0.333e^{-/} Å³, для монослоя DMPS 72 Å² (LE), без, и с добавлением обозначенных на вставке полимеров.



Рис. 4. Профили распределения $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде ρ_w =0.333e⁷/Å³, для монослоя DMPS 36 Å² (LC).

Как можно видеть форма профиля при адсорбции полипептидов на LE и LC монослое в обоих случаях похожа, и согласуется с геометрическими характеристиками амфифильной молекулы липида. Адсорбция полимеров влияет, в первую очередь, на интегральную плотность слоя полярных групп монослоя, которая заметно падает в фазе LE, тогда как для LC это падение не столь значительно. Увеличение поверхностной молекул плотности липида в монослое коррелирует с толщиной диффузного слоя полимера, конденсированного на границе монослоя. Поскольку полипептиды не содержат участки, способные частично гидрофобные встраиваться мембрану, ИХ адсорбция в предположительно приводит к переупорядочению угла наклона углеводородных цепей при различных фазовых состояниях липидной плёнки.

Эксперементы проводились в рамках проекта SC-4845 на станции ID31 Европейского источника синхротронного излучения ESRF, Гренобль, Франция. Работа выполнена при поддержке Министерстванауки и высшего образования России в рамках Государственных заданий указанных институтов и поддержана грантом РФФИ №16-04-00556.

[1] Stefaniu, C., Brezesinski, G. and Mohwald, H., Adv. Colloid Interface Sci., **208**, 197 (2014).

[2] Тихонов, А. М., Асадчиков, В. Е., Волков, Ю. О., Рощин, Б. С., Ермаков, Ю. А., Рудакова, Е. Б., Дьячкова, И. Г. и Нуждин, А. Д., Письма в ЖЭТФ, **106**, 515 (2017).

[3] Loesche, M., Sackmann, E. and Mohwald, H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 848 (1983)

[4] Ermakov, Yu. A., Kamaraju, K., Dunina-Barkovskaya, A., Vishnyakova, K., Egorov, Y., Anishkin, A. and Sukharev, S. Biochemistry **56**, 5457 (2017).

[5] Ермаков, Ю. А., Асадчиков, В. Е., Волков, Ю. О., Нуждин, А. Д., Рощин, Б. С., Хонкимаки, В. и Тихонов, А. М., ЖЭТФ, **109**(5), 340 (2019).

СТРУКТУРА ПЛЁНОК «НАФИОНА» ПО ДАННЫМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧИ В ЖИДКОЙ ПОДЛОЖКЕ

В.Е. Асадчиков¹, Н.Ф. Бункин², Ю.О. Волков¹, А.Д. Нуждин¹, Б.С. Рощин¹, Н.Д. Степина¹, А.М. Тихонов³

> ¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 59, Москва, 119333 ²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 ³Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2, стр. 4, Москва, 119334 e-mail: ross@crys.ras.ru

Nafion is a fluoropolymer-copolymer brand name registered by DuPont company. It is the first of a class of synthetic polymers with ionic properties that are called ionomers. Nafion's unique ionic properties are a result of incorporating perfluorovinyl ether groups terminated with sulfonate groups onto a tetrafluoroethylene (PTFE) backbone. Nafion has received a considerable amount of attention as a proton conductor for proton exchange membrane (PEM) fuel cells because of its excellent thermal and mechanical stability. X-ray reflectometry was applied to study the structure of Nafion films on liquid substrates. It is shown how the addition of NaOH in the substrate affects the films density.

Нафион – торговое название сополимера фторопласта, используемого для изготовления электролитических мембран, применяемых в топливных элементах [1]. Уникальные свойства Нафиона связаны с его химической структурой: он содержит главную перфторуглеродную цепь, являющуюся гидрофобной частью макромолекулы, и гидрофильные боковые цепи с сульфоновыми группами (рис. 1).



Рис. 1. Химическое строение мономера Нафиона.

Растворимость полимера в воде определяется присутствием сульфоновых групп. Макромолекула с химической структурой на основе гидрофобной перфторированной углеводородной цепи И гидрофильных боковых цепей с сульфоновыми группами обладает амфифильными свойствами. Боковые цепи могут агрегировать и формировать палочкоподобные агрегаты большим с временем релаксационным [2]. Явление разбухания мембран под действием воды важно не только с точки зрения эксплуатационных свойств мембраны, но И с точки зрения

термодинамических свойств [3]. Исследования плёнок Нафиона на легнмюровских установках показывают, что их свойства сильно зависят от состава подложек (субфаз) [4]. Кроме того, ионная проводимость Нафиона сильно зависит от морфологии и локального структурного порядка плёнок [5], поэтому для понимания механизма переноса протонов важно контролировать структуру плёнки.

Метол рентгеновской рефлектометрии, реализованный на дифрактометре с подвижной системой трубка-детектор и ранее использованный для контроля параметров фосфолипидных слоев, приготовленных на жидких подложках [6, 7], был применён для исследования плёнок Нафиона. Приготовление образцов осуществлялось непосредственно на установке в специальной герметизируемой камере с рентгенопрозрачными окнами (рис. 2). B ней располагалась фторопластовая тарелка диаметром 100 мм, в которой размещалась жидкая подложка: деионизованная вода и раствор NaOH (0.05 моль/л). Спиртовой раствор Нафиона наносился на поверхность субфазы с помощью калиброванного микролитрового После нанесения шприца. раствора закрытия камеры И образец выдерживался 30 минут для достижения равновесного состояния плёнки. Длина волны используемого рентгеновского излучения составляла 0.154 нм (линия Си-Ка₁)



Рис. 2. Дифрактометр с подвижной системой трубка-детектор с установленной герметизируемой камерой для жидкофазных образцов.

Съёмка угловой зависимости интенсивности отраженного излучения проводилась в диапазоне от 0 до 3 градусов со средним значением углового шага 0.03 градуса. Получена серия кривых для различного количества нанесенного раствора Нафиона и двух типов подложек (рис. 3).



Рис. 3. Угловые зависимости коэффициентов отражения от плёнок Нафиона. Точками показаны экспериментальные данные, линиями – рассчитанные кривые.

Математическая обработка полученных данных производилась с использованием модельно-независимого подхода [8]. Полученные профили электронной концентрации представлены на рис. 4.



Рис. 4. Восстановленные по данным рентгеновской рефлектометрии профили электронной концентрации плёнок Нафиона.

Как результатов, плёнки, вилно ИЗ полученные растворе на NaOH. имеют плотность, существенно более высокую чем плёнки на деионизованной воде. Сульфогруппы на поверхности мицелл внешней Нафиона обеспечивают хорошее взаимодействие их с водой. Величина гидрофильно-гидрофобного баланса макромолекул значительна и полимер стремится уйти в воду.

Использование раствора NaOH в качестве субфазы по всей видимости приводит к нейтрализации сульфоновых групп (вхождение ионов натрия и гидроксил ионов в гидрофильную полимера). Тем самым, изменяется область гидрофильно-гидрофобного величина баланса полимера. молекул Это обеспечивает формирование прочного монослоя на межфазной границе воздух-раствор. В результате происходит некоторая «гидрофобизация» монослоя полимера.

Таким образом подтверждается, что для Нафиона важнейшим параметром, определяющим свойства плёнки, является степень гидратации. На гидратации разных уровнях иономер характеризуется разной перестраиваемой степенью Окончательное гидрофильности. равновесие Нафиона с водой играет решающую роль в молекулярной перестройке плёнки, что И определяет различия в морфологии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках Государственных заданий указанных институтов.

[1] Heitner-Wirguin, C., J. Membr. Sci. 120. 1-33 (1996).

[2] Bass, M., Berman, A., Singh, A., Konovalov, O. and Freger, V., Macromolecules, 44, 2893–2899 (2011).

[3] Choi, P., Jalani, N.H. and Datta, R., J. Electrochem. Soc., **152**, E84–E89 (2005).

[4] Bertoncello, P., Ram, M. K., Notargiacomo, A., Ugod, P. and Nicoliniab, C., Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 4036–4043 (2002).

[5] Jang, S. S., Molinero, V., Çağın, T. and Goddard III, W.

A., J. Phys. Chem. B, 108, 3149-3157 (2004).

[6] Тихонов, А. М., Асадчиков, В. Е., Волков, Ю. О., Рощин, Б. С., Монахов, И. С. и Смирнов, И. С., Письма в ЖЭТФ **104**, 880–887 (2016).

[7] Tikhonov, A.M., Ermakov, Yu. A., Asadchikov, V. E., Roschin, B. S., Volkov, Yu. O., Khomich, D. A. and Nesterenko, A. M., Langmuir **35**, 12326–12338 (2019).

[8] Kozhevnikov, I. V., Peverini, L. and Ziegler, E., Phys. Rev. B, **85**, 125439 (2012).

ПОДЛОЖКИ ЩЕЛОЧНЫМИ ИОНАМИ

В. Е. Асадчиков¹, <u>Ю. О. Волков</u>¹, Б. С. Рощин¹, А. Д. Нуждин¹, А. М. Тихонов², В. Хонкимаки³, М. Бланко³

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Россия, г. Москва, Ленинский пр., 59
 ² Институт физических проблем РАН, 119334 Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 2
 ³ European Synchrotron Research Facility, 38000 71 Avenue des Martyrs, Grenoble, France *e-mail: neko.crys@gmail.com*

We present the investigation of macroscopic membrane of 1,2-distearoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DSPC), formed on a silica sol substrate with NaOH dopation, by X-ray reflectometry with the use of synchrotron source. To represent the structure of lipid membrane, both model-based and model-independent reconstructions of electron density is used. It is shown that increase in Na⁺ concentration within bulk substrate by one order of magnitude is followed by the collapse of multilayer, with simultaneous adsorption of SiO₂ nanoparticles on the film-substrate interface. The resulting state of the membrane is found to correspond to the high-ordered lipid bilayer suspended above the hydrosol surface. We assume that the formation of the observed structure is caused by the electrostatic screening of double charged near-surface layer with alkali ions accumulated within the lipid membrane.

Бислой фосфолипидных молекул принято рассматривать как простейшую модель клеточной мембраны [1]. Однако характерный радиус кривизны липидного слоя в водном окружении составляет порядка 20 нм, что в естественных условиях приводит к возникновению объёмных липидных агрегатов липосом. Ранее нами сообщалось о возможности спонтанного формирования макроскопических мембран мультислойных на поверхности кремнезоля — водного раствора аморфных наночастиц SiO₂ [2,3]. В частности, было vказано, что толшина липилного мультислоя пропорциональна дебаевской длине экранирования в объёме кремнезольной подложки:

$$\Lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{N_A e^2 c^-}}$$

где $\varepsilon_0 \approx 8.85 \times 10^{-12} \, \Phi/\text{M}$ — диэлектрическая постоянная вакуума, $\varepsilon \approx 80$ — диэлектрическая проницаемость воды, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, N_A — число Авогадро, e — элементарный заряд, и c^- — концентрация свободных ионов в золе ($\approx 10^4$ моль/л при pH = 10). Таким образом, возможно варьировать толщину формируемой липидной мембраны, изменяя pH подложки, например, посредством допирования её ионами щелочных металлов.

В данной работе представлено исследование структуры плёнок модельного липида 1,2дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DSPC) на поверхности кремнезольной подложки, допированной NaOH, методом рентгеновской рефлектометрии. В качестве подложки был использован кремнезоль FM производства Ludox (диаметр наночастиц ≈ 5 нм, 16% SiO₂ по массе), обогащённый ионами Na⁺ в концентрации ≈ 0.3 моль/л с увеличением pH раствора от 10 до 11.5. Образцы приготавливались и изучались во фторопластовой тарелке, размещённой внутри герметизированной ячейки, по методике, описанной в [4].

Экспериментальные измерения коэффициента зеркального отражения R (рис. 1) были проведены на станции ID31 синхротрона ESRF [5]. В экспериментах использовался монохроматический пучок с энергией фотонов E = 71 кэВ (длина волны $\lambda \approx 0.1747 \pm 0.0001$ Å) и интегральной интенсивностью ~10¹⁰ ф/с.



Рис. 1 Экспериментальные кривые отражения R(q_z) от плёнки DSPC на поверхности кремнезоля FM при pH = 10 (1) и pH = 11.5 (2). Сплошная линия иллюстрирует точность восстановления.

По угловым зависимостям $R(q_z)$, где $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$, были восстановлены распределения поляризуемости по глубине $\delta(z)$ (и соответственно электронной плотности $\rho \approx \pi \delta/(r_e \lambda)$, где $r_e = 2.814 \times 10^{-5}$ Å — классический радиус электрона) в рамках модельно-независимого подхода,

основанного на экстраполяции асимптотики коэффициента отражения $R(q_z \rightarrow \infty)$ и не требующего априорных предположений о внутренней структуре исследуемой плёнки [6]. Затем рассчитанные абсолютные распределения $\delta(z)$ были использованы в качестве регуляризационного параметра при реконструкции структуры плёнки на основе теоретической модели, включавшей в себя два монослоя DSPC, слой адсорбируемых на границе раздела наночастиц SiO₂, «обеднённый» слой воды и слой ионов Na⁺. Начальное приближение элементов модели было выбрано в соответствии с работами [7,8].



Рис. 2 Восстановленные распределения электронной концентрации $\rho(z)$ плёнки DSPC на поверхности кремнезоля FM-16 при pH = 11.5 по данным модельно-независимого подхода (1) и элементов структурной модели: монослоёв липида (2), кремнезольной подложки (3), адсорбированных наночастиц SiO₂ (4) и ионов Na⁺ (5). Положение границы подложка-липидная плёнка выбрано при z=0.

Как следует из восстановленных элементов модели (рис. 2), плёнка фосфолипида на поверхности соответствует бислою, находящемуся в упорядоченном состоянии жидкого кристалла (удельная площадь на молекулу $A = 41.2 \text{ Å}^2$). Непосредственно в бислое присутствуют ионы Na⁺ в концентрации ~ 1 ион на молекулу липида, что также хорошо соответствует известным

в литературе представлениям о накоплении щелочных ионов в липидных мембранах. В свою очередь, концентрация наночастиц в рыхлом адсорбционном слое на границе раздела бислойподложка соответствует структуре расслоения, присутствующего в приповерхностной области чистого кремнезоля [9]. Ранее адсорбция наночастиц кремнезёма обсуждалась нами в рамках модели двойного заряженного слоя на интерфейсе воздух-электролит.

Таким образом, показано, что допирование кремнезольной подложки щелочными ионами приводит к коллапсу липидного мультислоя до состояния упорядоченной бислойной мембраны, подвешенной над поверхностью кремнезоля. Мы предполагаем, что формирование подобной структуры обусловлено накоплением избыточных ионов Na⁺ в липидной мембране, что приводит к частичному электростатическому экранированию поверхности подложки.

Станция ID31 использовалась в рамках исследовательских проектов SC-4246, SC-4461 и SC-4845 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF). Теоретическая часть работы выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

[1] Small D M, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y. (1986).

[2] Тихонов А М, Асадчиков В Е, Волков Ю О, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 536 (2015).

[3] Тихонов А М, Асадчиков В Е, Волков Ю О, Рощин Б С, Монахов И С, Смирнов И С, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 880 (2016).

[4] Тихонов А М, Письма в ЖЭТФ 92, 394 (2010).

[5] Honkimaki V et al. *J. Synchrotron Rad.* **13**, 426 (2006).

[6] Kozhevnikov I V, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 508, 519 (2003).

[7] Tikhonov A M, J. Phys. Chem. C 111 930 (2007)

[8] Тихонов А М, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 394 (2010).

[9] Асадчиков В Е, Волков В В, Волков Ю О, Тихонов А М и др., *Письма в ЖЭТФ* **94**, 625 (2011).

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ФИЛЬТРАЦИИ ШУМОВ 2D ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В КРЕМНИИ В УСЛОВИЯХ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ ТОМОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННЫХ ИСТОЧНИКОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Волков В.В., <u>Дьячкова И.Г.</u>, Золотов Д.А., Конарев П.В., Чуховский Ф.Н.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, г. Москва, Ленинский просп., д. 59, e-mail: sig74@mail.ru

We present the results of X-ray diffraction tomography study of dislocation half-loops in Si using synchrotron X-ray sources. The application of developed algorithms and software for effective automatic noise filtering and smoothing of 2D diffraction projections using the criteria of difference autocorrelation significantly improves 3D reconstruction result of the dislocation half-loops in Si(111) single crystal.

Введение

Визуализация и анализ трехмерных полей упругих смещений микроразмерных дефектов и трехмерных дислокационных структур в объеме монокристаллов является важным при разработке новых функциональных материалов. Для этих целей все более широко применяется дифракционной рентгеновской метол томографии (ДРТ). ДРТ используется для исследования реальной структуры различных монокристаллов, в частности, для визуализации пространственного расположения дефектов например, лислокационных полупетель в кристалле Si(111), полученных методом четырехточечного изгиба [1]. Применяемые нами в настоящее время математические алгоритмы топо-томографических обработки данных являются развитием методов абсорбционной томографии. Таким образом, возникает потребность в модификации уже существующих алгоритмов обработки экспериментальных результатов с целью разработки на их основе математических программ новых для моделирования изображений микроразмерных дефектов в кристаллах. Для интерпретации полученных данных могут быть применены инструменты теории дифракции рентгеновских лучей, а также современные методы цифровой обработки изображений.

Такие методы высокоразрешающей топотомографической реконструкции являются чувствительными к шумам на проекционных данных, поэтому одним из возможных путей улучшения качества трехмерных изображений дефектов, описываемым в данной работе, является предварительная обработка полученных ранее проекционных изображений методами фильтрации шумов и выделение изображений дислокационных полупетель на основе анализа распределения интенсивности и структуры изображений.

Экспериментальные данные и результаты их предобработки

В качестве исследуемого объекта выбран монокристалл Si (111) размером 50×3.55×0.78 мм искусственно введенными с в него дислокационными полупетлями [1,2]. были проведены Исследования на синхротронном источнике ESRF (станция ID19) с использованием монохроматического пучка с кэВ. Съемка энергией 25.3 двумерных дифракционных проекций осуществлялась с помощью рентгеновской камеры с эффективным размером пикселя 0.96 мкм. В результате вращения образца кристалла-образца вокруг вектора дифракции h = [2-20] в диапазоне от 0 до 360 градусов были получены 100 проекционных изображений. Время экспозиции рентгеновских снимков составляло 15 с на проекцию. На рис. 1а и 16 представлено рентгеновское дифракционное изображение области, содержащей скопление дислокационных полупетель.

Особенностью топо-томографических измерений является невозможность измерения прямого дифргагированного пучка или его аналога (flatfield correction procedure), который можно было бы использовать для коррекции фона топо-томографических проекций. В данной работе предлагается статистический метод анализа топо-томогрфических проекций для отделения шумовой составляющей фона (рассеяного излучения, темнового тока детектора и т. д.) от полезного сигнала. В частности, в работе предложен подход с использованием сглаживания фонового сигнала с помощью ядра Хэмминга в двумерной реализации. Получено уменьшение шумовой существенное применения составляющей фона после разработанного алгоритма (рис. 1в).





Рис. 1. Рентгеновская топограмма исследуемых дефектов в монокристалле Si (111), полученная на синхротроне ESRF (станция ID19). Е = 25.3 кэВ, вектор дифракции h = [2-20], эффективный размер пикселя 0.96 мкм. (а) – исходная топограмма; (б) – увеличенный фрагмент, содержащий пучок дислокаций; (в) – после применения сглаживания фонового сигнала с помощью ядра Хэмминга.

Для распознавания границ и пиков на изображениях, предложено использовать алгоритм статистического распознавания с помощью непараметрической статистики. Применялась статистика Кенделла (рис. 2) и расчет коэффициента конкордации, распределенного от -1 до +1. В этом случае сравниваются только тенденции изменения изображения, т.е. относительные значения интенсивности. При этом не требуется больших объемов данных, что является несомненным преимуществом, чтобы получить несмещенную оценку того, является ли значение значимым сигналом или шумом.

Результаты фильтрации в значительной степени зависят от точности оценки дисперсии исходных данных. Основным шумов в критерием качества решения является величина автокорреляции остатков, которая лолжна случайной соответствовать выборке ИЗ последовательности. В качестве оценки выбран критерий автокорреляции Дарбина-Ватсона [3] и полуэмпирических несколько критериев, основанных на анализе кривизны сглаженной кривой И относительной величины систематической составляющей в остатках.



Рис. 2. Распознавание границ и пиков на топограмме с использованием алгоритма статистического распознавания с помощью непараметрической статистики Кенделла.

Заключение

Применение разработанных алгоритмов и эффективной автоматической программ фильтрации шумов и сглаживания двумерных томографических проекций с использованием критериев автокорреляции разностей существенно улучшает результат 3D реконструкции скопления дислокационных полупетель в кристалле Si(111) (рис. 3).



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части получения экспериментальных данных и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00556 А) в части применения томографических алгоритмов.

[1] Asadchikov V., Buzmakov A., Chukhovskii F., et al. J. Appl. Cryst. **51**, 1616 (2018);

[2] В.Н. Ерофеев, В.И. Никитенко, В.И. Половинкина и др., Кристаллография, **1**, 190 (1971);

[3] Durbin J. Biometrika, 58, 1 (1971).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЧНЫХ КОНКРЕМЕНТОВ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

В.Е. Асадчиков¹, А.В. Бузмаков¹, <u>И.Г. Дьячкова¹</u>, Ю.С. Кривоносов¹, В.В. Пантюшов², Р.Г. Сайфутдинов³

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский просп., 59 ²Городская клиническая больница № 1 им. Н.И. Пирогова, 117049, Россия, Москва, Ленинский просп., 8 ³КГМА – филиал ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России, 420012, Россия, Казань, ул. Бутлерова, 36

Due to increasing in the world the number of diseases of cholelithiasis, the diagnostic and treatment of them are still relevant. At treatment of cholelithiasis, now much attention is paid to organ-preserving methods such as oral and contact litholytic therapy. However their success is directly connected with a possibility of lifetime diagnostics of cholesterol type stones. In present work, the *in-vitro* investigations of gallbladder stones by using X-ray microtomography technique were carried out. The measurements were performed on a laboratory X-ray microtomograph with a spatial resolution of 9 μ m and a probing radiation energy of 17.5 keV. Based on experimental data the mathematical reconstruction of the investigated object is made. Distributions and average values of the linear attenuation coefficients of the gallbladder stones were measured and the experimental results were compared with the theoretical calculations for the case of pure cholesterol. The numerous internal cavity and the solid layers were discovered into the various types of gallbladder stones. Based on the results of microtomographic measurements of cholesterol gallstone in the water, the well agreement of the experimentally obtained average linear attenuation coefficient of the sample with its calculation on the basis of tabular data for pure cholesterol is demonstrated. This shows the principal possibility of lifetime identification of cholesterol type gallstones by X-ray tomography.

Введение

Желчнокаменная болезнь (ЖКБ) - многофакторная патология желудочно-кишечного тракта, характеризующаяся формированием и ростом патологических органоминеральных агрегатов из желчи в жёлчном пузыре (холецистолитиаз) и протоках (холедохолитиаз), что обусловлено нарушением коллоидной стабильности желчи. ЖКБ выходит на первое среди патологий желудочно-кишечного место тракта, требующих хирургического лечения [1, 2]. Неуклонный рост данной патологии в современном обществе среди различных групп населения подтверждает урбанизированный характер этиологических факторов. Несмотря на кажущуюся решенность проблемы, путем радикального хирургического вмешательства (холецистэктомии стоят на 2-ом месте после аппендэктомий), ЖКБ требует разработки новых подходов в диагностике, методов профилактики и лечения. Именно прогноз о распространении заболевания на фоне дальнейшей тенденции к урбанизации новых стран и регионов в мире, является причиной интереса к дальнейшему изучению этиологии, патогенеза, поиска новых решений в профилактике и разработкам новых методов лечения ЖКБ.

В рамках общепринятой классификации, конкременты желчного пузыря человека обычно делят на несколько основных типов, в зависимости от элементов, преобладающих в их составе. Холестериновые (укоторых холестерин составляет >70% по весу), смешанные (состоящие из холестерина и солей билирубината), пигментные (состоящие главным образом из различных солей билирубината), и конкременты с включениями карбоната кальция (в составе которых встречаются полиморфные модификации карбоната кальция, кальцита или арагонита и фатерита) [3, 4]. Реальной альтернативой хирургическому лечению ЖКБ являются консервативные пероральные и контактные литолитические методы [5-7], для практического применения которых должен быть решен вопрос «прижизненной» диагностики фазового и химического состава желчных камней, поскольку именно холестериновые камни лучше всего поддаются растворению. Отметим, что в настоящее время не существует методики in-vivo определения фазового состава желчных камней, несмотря на многочисленные попытки определения состава конкрементов с помощью рентгеновской компьютерной томографии [8-10]. Это является одной из причин, по которой доля

пациентов, к которым на практике применяются литолитические методы лечения ЖКБ, не превышает 30% [11]. Решение задачи «прижизненной» диагностики химического состава конкрементов, позволит разработать новые способы лечения для пациентов с ЖКБ, повысить точность прогноза литолитической терапии и эффективность существующих органосохраняющих методик лечения данного заболевания, и как результат, даст толчок к широкому внедрению их в современную клиническую гастроэнтерологию.

В настоящей работе исследовались конкременты желчного пузыря человека с целью создания методики их типологической классификации по анализу трехмерных реконструкций и коэффициентов линейного поглощения, полученных из рентгеновских микротомографических измерений с пространственным разрешением на уровне 9 мкм и энергией зондирующего излучения 17.5 кэВ. При этом использовалось монохроматическое излучение, что позволило определить истинное значение линейного коэффициента поглощения μ , которое зависит лишь от плотности изучаемого материала и его химического состава:

$$\mu d = \ln(I_0/I),\tag{1}$$

где I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения, I – интенсивность ослабленного образцом излучения, d – толщина образца.

В проведенных исследованиях участвовали как полностью просушенные желчные камни, так и погруженные в воду в процессе измерений, для моделирования условий, в которых конкремент находится в желчном пузыре.

Описание эксперимента и образцов

Исследования конкрементов проводились на рентгеновском микротомографе (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) с использованием кристалла монохроматора, что дало возможность определить истинное значение коэффициента линейного ослабления рентгеновского излучения для установления элементного состава изучаемого объекта [12]. Измерения проводились на энергии 17.5 кэВ (характеристическая линия Мо Кα). На этой энергии конкременты являются с одной стороны достаточно прозрачными для сохранения высокого соотношения сигнал-шум на изображениях, в то же время поглощение в них достаточное для наблюдения контраста, обусловленного внутренней структурой. Излучение регистрировалось CCD-детектором XIMEA xiRay11 с размером пикселя 9х9 мкм и полем зрения 36×24 мм. Была использована схема сканирования в параллельном пучке, в которой рентгеновский источник и детектор оставались неподвижны в процессе эксперимента, а образец вращался на гониометрическом устройстве. Снималось 400 проекций с шагом 0.5 градуса. Обработка томографических данных проводилась алгебраическим методом реконструкции, что позволило уменьшить дисперсию восстанавливаемого значения линейного коэффициента поглощения [13].

В работе было проведено два томографических эксперимента. Для первого были отобраны камни желчного пузыря человека в количестве 23 шт. Некоторые образцы были промыты и прошли предварительную длительную просушку, остальные хранились в желчи до начала проведения эксперимента. Пробы желчи и чистой воды были изучены отдельно. Для камней, у которых рентгенооптическая плотность на томографической реконструкции была однородна, коэффициент поглощения рассчитывался усреднением по объему камня. Для камней, на томограммах которых наблюдались слоистые образования с высокой рентгенооптической плотностью, коэффициенты поглощения рассчитывались отдельно для зон, составляющих основу камня, и в местах локализации неоднородностей. Камни № 8-16 хранились в желчи непосредственно до начала измерений и были измерены без предварительной просушки. После этого образцы № 14-16 были промыты, просушены при температуре 50-60°С в течении 90 часов и повторно отсняты. Из желчных камней № 3-6, имеющих большие исходные размеры (15-20 мм), были вырезаны сектора (6-12 мм), содержащие поверхность и центральную часть камня.

Для второго эксперимента был взят конкремент желчного пузыря, в составе которого ранее методом порошковой дифракции [14] была обнаружена только холестериновая фаза. Сначала желчный камень измерялся в просушенном состоянии, а затем зафиксированным в эппендорфе с водой. Проведено сравнение их средних значений линейного коэффициентов поглощения μ .

Результаты исследований

В ходе первого томографического эксперимента были определенны значения линейных коэффициентов поглощения для желчи, воды и 23 конкрементов желчного пузыря (табл. 1, рис. 1). Отметим, что измеренное поглощение желчи несколько больше поглощения воды, что соответствует данным, полученным в медицинских томографах при больших энергиях зондирующего излучения.

Установлено, что величины коэффициентов поглощения для большинства измеренных образцов лежат в узких диапазонах значений от 0,049 до 0,063 мм⁻¹ для предварительно «просушенных» конкрементов и от 0,068 до 0,074 мм⁻¹ для конкрементов, хранившихся в желчи. При этом не наблюдается существенных различий между коэффициентами поглощения холестериновых, смешанных и пигментных конкрементов. Доля желчных камней, у которых линейный коэффициент поглощения не превышает 0,08 мм⁻¹ (не более -220 по Хаунсфилду), составила более 90% от всех исследованных образцов. Конкременты с выявленными слоистыми образованиями, внутри которых линейный коэффициент поглощения превысил 0,15 мм⁻¹ (более 470 по Хаунсфилду), составили менее 10%.

Таблица 1. Значения линейных коэффициентов поглощения, экспериментально полученные из томографических экспериментов с энергией рентгеновского излучения 17.5 кэВ.

	Раз-	Полго	Tun vou		
N⁰	мер,	подго-	ТИП КОН-	μ ,	HU
	MM	товка	кремента	MM -	
1			Желчь	0,106	29
2			Вола	0 103	0
2			БОДа	0,105	0
			Холесте-		
3	12-17	просушен	риновый	0,058	-433
			Холесте-		
4	12-17	просушен	риновый	0,063	-388
			Холесте-		
5	12-17	просушен	риновый	0,059	-428
			Смешан-		
			ный, с		
-			плот. об-	0,059	-427
6	20-26	просушен	разов.	0,37*	2592*
		в физрас-	Холесте-		
7	4-6	творе	риновый	0,049	-528
			Смешан-		
8	4-7	в желчи	ный	0,073	-290
			Смешан-		
9	4-7	в желчи	ный	0,074	-283
			Смешан-		
10	4-7	в желчи	ный	0,072	-301
			Смешан-		
11	4-7	в желчи	ный	0,068	-345
			Смешан-		
12	4-7	в желчи	ный	0,069	-333
			Смешан-		
13	4-7	в желчи	ный	0,070	-321
			Смешан-		
14	4-7	в желчи	ный	0,069	-331
			Смешан-		
15	4-7	в желчи	ный	0,070	-322
			Смешан-		
16	4-7	в желчи	ный	0,068	-338
			Смешан-		4.60
14	4-1	просушен	ный	0,055	-468
1.5	4.7		Смешан-	0.052	100
15	4-/	просушен	ныи	0,053	-490
16	47		Смешан-	0.051	500
10	4-/	просушен	ныи	0,051	-309
17	6.0	HROOM	Аолесте-	0.050	512
1/	0-9	просушен	риновыи Холост-	0,030	-313
10	6.0	HROOM STATE	лолесте-	0.040	522
18	0-9	просушен	риновыи	0,049	-322
			пигмент-		
			ный, с	0.052	_/01
10	6-12	просущен	nazon	0.152*	- 4 91 ∆76*
17	0-12	просушен	разов. Холесте	0,152	
20	6-9	просущен	лолеете-	0.055	_490
20	0-7	просушен	Холесте-	0,055	
21	6-9	просущен	пиновый	0.054	-478
<u>~1</u>	0-7	npocymen	Холесте-	0,004	170
22	6-9	просущен	пиновый	0.054	-478
	0-7	в физрас-	Холесте-	0,007	770
23	4-6	TBODE	риновый	0.051	-509
		в физрас-	Холесте-	0,001	207
24	4-6	творе	риновый	0.050	-519
<u> </u>		в физрас-	Холесте-	-,	0.17
25	4-6	творе	риновый	0.053	-483
		12340	Punobbili	0,000	.05

*- значение для зоны конкремента с плотным слоистым образованием



Рис. 1. Экспериментально полученные значения линейных коэффициентов поглощения конкрементов (№ 3-25) желчного пузыря (Е=17.5 кэВ). Красная и синяя линии - значения теоретического расчета μ для чистого холестерина и воды, соответственно.

Для конкрементов № 8-16, которые до начала эксперимента находились в желчи, усредненный по объему коэффициент поглощения оказался больше, чем для просушенных образцов (рис. 1), что можно объяснить наличием внутри конкрементов полостей, заполненных желчью, рентгенооптическая плотность которой в данном диапазоне длин волн выше плотности камня. Для угочнения данного факта образцы № 14-16 были просушены и измерялись повторно (табл. 1). Значения коэффициентов поглощения для них составили 0,05 - 0,055 мм⁻¹, что соответствует диапазону поглощения у измеренных «сухих» камней. На рис. 2 представлены изображения поперечного среза образцов № 14, 15, 16, измеренных сразу после извлечения из желчи (2а, 2б, 2в) и после просушки (2г, 2д, 2е). Отчетливо видны полости, которые проявились после выпаривания желчи, однако образовались в процессе роста конкремента, а не усушки, поскольку поглощение в тех же областях конкрементов, находивших в желчи, соответствует именно ее коэффициенту поглощения.



Рис. 2. Срезы томографических реконструкций конкрементов № 14-16: а), б), в) – измерения произведены сразу после извлечения образцов из желчи; г), д), е) – измерения произведены после просушки образцов при температуре 50-60°С в течении 90 часов.

На рис. 3 представлены изображения сечений трехмерных реконструкций для образцов № 6, 19, в которых наблюдаются многочисленные слоистые образования. Заметим, что линейный коэффициент по-глощения, измеренный внутри данных образований

(табл. 1) в 3-7 раз выше, чем у остальных конкрементов. Внутренняя структура данных конкрементов отчетливо разделена на зоны, являющиеся основой камня с поглощением на уровне 0,052-0,06 мм⁻¹, и зоны сосредоточения более плотных отложений, расположенные в центральной части конкремента.



Рис. 3. Томографические реконструкции конкрементов № 6, 9.

На рис. 4. представлены изображения поперечного среза конкрементов № 17, 21, 23, полученные от разных пациентов. На всех снимках отмечены проекции V-образных плоских трещин, образовавшихся в объеме конкремента, причем в образце № 23 линейные размеры этих полостей сопоставимы с диаметром образца. На данный момент происхождение трещин V-образной формы и их связь со структурой конкремента не установлены и требуют дополнительных исследований.



Рис.4. Изображение поперечного среза конкрементов № 17, 21, 23,

В ходе второго томографического эксперимента проведены измерения холестеринового желчного конкремента, находящегося в полностью просушенном состоянии и в воде. Определено среднее значение линейного коэффициента поглощения μ сухого холестеринового желчного камня, составившее 0.057 мм⁻¹, что практически совпадает с рассчитанным значением для чистого холестерина (C₂₇H₄₆O, μ = 0.061 мм⁻¹). На рис. 5а изображено сечение томографической реконструкции просушенного желчного камня.

На рис. 5в представлено сечение реконструированного изображения холестеринового конкремента, зафиксированного в эппендорфе с водой. Внутри исследуемого конкремента наблюдаются многочисленные пустоты различных размеров, которые также имеются внутри просушенного желчного камня (рис. 5а). При фиксации желчного конкремента в воде произошло заполнение этих пустот, что и наблюдается на реконструированном изображении (рис. 5в). В таком случае при анализе данных реконструкции необходимо идентифицировать как конкремент, так и воду. Для этого по реконструированному изображению (рис. 5 в) были построены гистограмма распределения линейного коэффициента поглощения *µ*



Рис. 5. а) – сечение реконструированного изображения сухого холестеринового желчного камня; б) – кривая 1 – распределение значений линейного коэффициента поглощения μ , построенное по реконструированному изображению желчного камня, зафиксированного в эппендорфе с водой; кривые 2, 3 – аппроксимация кривой 1 гауссовыми функциями; в) – сечение реконструированного изображения холестеринового желчного камня, находящегося в эппендорфе с водой.

Таким образом, полученные значения μ сухого холестеринового желчного камня и находящегося в эппендорфе с водой практически совпали с рассчитанным для чистого холестерина, но отличаются от него симметрично в меньшую и большую стороны. Данное различие коэффициентов поглощения можно объяснить наличием мелких пор с размерами меньше, чем размер вокселя (9×9×9 мкм), которые были заполнены в первом случае воздухом, а во втором водой.

Заключение

В результате проведенных исследований продемонстрированы возможности метода рентгеновской микротомографии для исследования конкрементов желчного пузыря человека.

Экспериментально измерены линейные коэффициенты ослабления холестериновых и смешанных конкрементов желчного пузыря, установлены соответствующие им значения чисел по шкале Хаунсфилда. Проведено сравнение измеренных линейных коэффициентов поглощения с расчетом на основе табличных данных для чистого холестерина и воды. Обнаружены полости и слоистые образования в камнях, причем характер полостей в холестериновых и смешенных конкрементах различен. В холестериновых конкрементах наблюдаются трещеноватые лучистые полости, часто развивающиеся от центра к периферии. В смешанных конкрементах полости располагаются хаотично и не имеют выраженной геометрической формы. Эти данные, однако, нуждается в уточнении.

Проведены измерения холестеринового желчного конкремента, находящегося в полностью просушенном состоянии и в воде. В обоих случаях были установлены средние значения линейного коэффициентов поглощения μ , которые составили 0.057 мм⁻¹ для просушенного конкремента и 0.065 мм⁻¹ в случае, когда конкремент находился в воде. Полученные значения μ дало основание полагать, что в исследуемых конкрементах присутствуют мелкие поры с размерами меньше 9 мкм, которые были заполнены в первом случае воздухом, а во втором водой. Полученные результаты позволяют утверждать, что с помощью моноэнергетической рентгеновской микротомографии возможно идентифицировать как холестериновые желчные конкременты, находящиеся в высушенном состоянии, так и находящиеся в воде.

Таким образом, проведенные исследования показывает принципиальную возможность решения задачи прижизненной дифференциальной диагностики холестеринового холелитиаза от его других форм с помощью рентгеновской томографии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения томографических измерений и интерпретации результатов, Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (грант 18-29-26028) в части томографической реконструкции.

[1] Novacek G., Wien Med Wochenschr, **156**, 527 (2006).

[2] Sun H., Tang H., Jiang S. et al., World J Gastroenterol, **15**, 1886 (2009).

[3] Palchik N. A., Moroz T. N., Journal of Crystal Growth, **283**, 450 (2005)

[4] Франке В. Д., Гликин А. Э., Котельникова Е. Н., Шугаев А. И., Плоткина Ю. В., Салихов Н. Н., Кристаллогенезис и минералогия. Матер. II Международной конф. СПб.: Изд-во СПбГУ, 207, (2007).

[5] Barbara L. A comparative study of chenodeoxycholic acid and ursodeoxycholic acid as choledterol gallstone dissolving agents. MTP Press, Lancaster, UK, 367 (1983).

[6] Roda E., Liva S., Ferrara F.et al., Eur J Gastroenterol Hepatol, **3**, 213 (2002).

[7] Bouchifr I. A. D., Gut, 29, 137 (1988).

[8] Baron R. L., Rohrmann C. A., Lee S. P., et al., American journal of roentgenology, 151, 1123 (1988).

[9] Walters R. F., Hood K. A., Gleeson D., at al, Gut, **33**, 375 (1992).

[10] Kim M. H., Lee S. K., Lee S. G., Korean J Intern Med, **1**, 1 (1991).

[11] Ilychenko A. A., Lechashchiy Vrach, 4, 27 (2004).

[12] Бузмаков А. В., Благов А. Е., Гулимова В. И., и др., Кристаллография, **5**, 782 (2012).

[13] Prun V. E., Nikolaev D. P., Buzmakov A. V., Chukalina M. V., Asadchikov V. E., Crystallography Reports, 7, 1063 (2013).

[14] Asadchikov V. E., Buzmakov A. V., Dyachkova I. G., et al, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, **2**, 134 (2019).

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ НЕРАЗРУШАЮЩИМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

В.Е. Асадчиков¹, А.В. Бузмаков¹, А.Г. Дунаев², <u>И.Г. Дьячкова¹</u>, Д. А. Золотов¹, Ю.С. Кривоносов¹, А.О. Мариянац², В.К. Попов²,

М. В. Чукалина¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский просп., 59

² Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская, д.2

e-mail: sig74@mail.ru

The internal structure of porous bioresorbable polymer scaffolds for tissue engineering fabricated by supercritical fluid (SCF) plasticization of D,L-polylactide and its subsequent foaming in cylindrical molds were studied by X-ray microtomography with using laboratory and synchrotron sources. The tomographic method makes it possible to construct a three-dimensional voxel model of the object under study and to obtain from it not only an estimate of the integral porosity of the scaffold (as traditional sorption methods do), but also an additional estimate of the spatial distribution of pores, as well as their size distribution. This makes it possible to optimize the parameters of technological processes for the production of polylactide scaffolds required for specific biomedical applications, as well as to predict the course of the processes of their bioresorption in enzymatic media. The experiments were carried out on a laboratory microtomograph developed at the Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences. The material of the anode used is molybdenum, the scanning time of the sample is 120 minutes. The pixel size of the detector was 9 microns. The research was also carried out at the Diamond I13 synchrotron station. Propagation based phase contrast measurements were carried out in a polychromatic "pink" beam. The energy at the peak was 25 Kev, with an effective pixel size of 0.8125 microns. Tomographic reconstruction was performed by algebraic method. The binarization procedure required for the calculation of the structural characteristics of the studied matrices was implemented by the method with the choice of a global threshold. The calculations of porosity and homogeneity of its distribution in the polymer volume, as well as the estimation of the specific surface area of pores have demonstrated the isotropy of the spatial structure of polylactide scaffolds.

Введение

В настоящее время биорезорбируемые (постепенно растворяющиеся в организме) полимеры являются перспективными материалами, широко применяемыми для решения задач регенеративной медицины. С их помощью решаются задачи восстановления целостности и функций тканей и органов на биоискусственных или гибридных основе тканеинженерных конструкций (ТИК) [1, 2]. При этом, пористые полимерные структуры, являясь биодеградируемыми трехмерными матриксами для трансплантации клеток, обеспечивают их жизнедеятельность в период формирования новой ткани требуемого типа [3]. В процессе создании подобных полимерных матриксов необходимо добиться наличия У них определенных физико-химических И биологических свойств: высокой механической прочности, хорошей биосовместимости, низкой цитотоксичности и оптимальной скорости их биодеградации (или биорезорбции) без образования токсичных элементов. Также, принципиально важным является наличие у матриксов для ТИК системы взаимосвязанных пор, обеспечивающей беспрепятственное прорастание живых клеток вглубь матрикса, доставку к ним необходимых питательных веществ и свободное удаление продуктов их жизнедеятельности [4, 5].

Целью настоящей работы - исследование неразрушающим методом рентгеновской микротомографии (PMT) структуры пористого рассчитать полилактидного матрикса, его удельную пористость, оценить площадь поверхности пор, а также на основе полученных результатов томографической реконструкции распределения проанализировать пор по размерам. Знание этих характеристик, с одной стороны, даст возможность прогнозировать процессы их биорезорбции в ферментативных средах и живом организме, а с другой, позволит оптимизировать параметры технологических процессов изготовления биорезорбируемых матриксов для конкретных биомедицинских применений.

Описание образца и эксперимента

В качестве исследуемых образцов в работе использовались пористые биорезорбируемые

матриксы (рис. 1 а), изготавленные из D.Lмарки Purasorb PDL05 полилактида Corbion Purac, (производства Нидерланды) методом сверхкритической флюидной (СКФ) пластификации с последующим вспениванием [6]. Для этого навески исходного полимера загружались в цилиндрические пресс-формы, где они затем пластифицировались под действием сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) при давлении P = 10,0 МПа и температуре T = 40°С в течение 1 часа. В процессе контролируемого сброса давления диоксида углерода атмосферного значения до пластифицированная полимерная масса образованием вспенивалась, с В ней разветвленной пористой структуры [7, 8]. Определенные параметры пористости матриксов подбирались путем изменения режима СКФ пластификации полимера и последующего сброса давления СО2 [9]. Внутреннее сечение исследованного образца полилактидного матрикса, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представлено на рис. 1 б.



Рис. 1. Фотография пористого полимерного матрикса PDL05 (а); его сечение, полученное с помощью СЭМ (б).

Основные измерения проводились на лабораторном микротомографе TOMAC, разработанном во ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН [9]. В качестве источника использовалась рентгеновская трубка молибденовым анодом. Значения ускоряющего напряжения и тока составляли 40 кВ и 20 мА. соответственно. Энергия зондирующего излучение составляла 17.5 кэВ. В качестве детектора применялась CCD камера XIMEA xiRay11 с размером пикселя 9х9 мкм. Для характеристической выделения линии ИЗ полихроматического спектра использовался монохроматор кристалл пиролитического графита. Расстояние монохроматор-образец составляло 1.2 м, расстояние образец-детектор – 0.03 м. Измерения проводились в параллельной схеме сканирования. В каждом эксперименте снималось 400 проекций в угловом диапазоне от 0 до 200 градусов с шагом 0.5 градуса, общее время сканирования 120 минут.

Кроме того, были проведены исследования полилактидных матриксов на синхротронной станции Diamond I13 (Англия, Оксфорд) в режиме рентгеновской фазоконтрастной микротомографии. Измерения производились в полихроматическом «розовом» пучке, с энергией излучения в пике 25 кэВ. Во избежание повреждения образца использовался фильтр из алюминия. Расстояние образец-детектор составляло 390 мм. Физический размер пиксела детектора был 6.5 мкм. Однако с применением системы линз измерения проводились с 4х кратным увеличением, что дало возможность достигнуть эффективного размера пикселя в 0.8125 мкм. В каждом эксперименте снималась 4001 проекция в угловом диапазоне от 0 до 180 градусов с угловым шагом 0.045 градуса на кадр. Общее время сканирования 17 минут.

Для томографической реконструкции и макромолекулярных расчета характеристик использовалось специальное программное обеспечение [10, 11]. При этом реконструкция выполнялась алгебраическим метолом. а требуемая для расчета структурных характеристик матриксов процедура бинаризации реализовывалась методом с выбором глобального порога.

Результаты исследований

2а представлены результаты На рис. сечения восстановленного трехмерного изображения исследуемого образца, полученные на лабораторном микротомографе ТОМАС. Для расчета параметров внутренней структуры полимерного матрикса выполнялась процедура пороговой глобальной бинаризации восстановленного изображения (рис. 2 б). Значение порога выбиралось на основе анализа гистограммы, построенной по линейным коэффициентам поглощения восстановленного изображения (рис. 2 г). Как видно, на гистограмме имеется четкое разделение двух максимумов, один из которых относится к точкам фона, а другой - к точкам объекта на изображении. Уширение этих максимумов связано флуктуациями линейного с коэффициента поглощения исследуемого образца, а также со статистическим разбросом параметров экспериментальных измерений.

Пористость полимерного матрикса определялась согласно выражению:

$$P = \left(1 - \frac{V_p}{V_s}\right) * 100\% \tag{1}$$

где P – пористость, V_p – объем полимера; V_s – общий объем образца. Объемы полимера и образца вычислялись суммированием вокселей бинаризованного массива, причем общий объем образца V_s определялся с помощью морфологической операции «закрытие» (рис. 2 в).



Рис. 2. Сечение восстановленного трехмерного изображения полимерного матрикса PDL05 после томографической реконструкции – (а), после глобальной пороговой бинаризации – (б), после выполнения морфологической операции «закрытие» – (в); гистограмма линейного коэффициента поглощения, построенная по восстановленному изображению – (г).

Параметры пористости образца, а также средний коэффициент поглощения материала полимера PDL05 представлены в таблице 1.

Таблица 1	. Пористос	гь в объеме	е и средний
коэффицие	ент поглоще	ения матри	кса PDL05.

Образец	Объем	Пористость	Усредненный
	Образца	в объеме	коэффициент
		образца	поглощения
	MM ³	%	полимера
			MM ⁻¹
PDL05	110,0	63,7	0,087
(пористый)			

Для определения количественных характеристик элементов пористой структуры, методом построчного сканирования бинаризованного массива данных восстановленного изображения полимерного матрикса PDL05 были рассчитаны гистограммы распределений линейных размеров пор, а также толщин его стенок. В каждой строке за толщины стенок принимались полимерных длины непрерывных отрезков Δx (состоящие из элементов изображения с координатами x_i , где i= 1, 2, ..., n), для которых выполнялось условие:

$$\begin{cases}
P(x_{i=0}) = 0 \\
P(x_{i=n+1}) = 0 \\
P(x_{i=1\dots n}) = 1
\end{cases}$$
(2)

где $P(x_i)$ — это значение элемента бинаризованного изображения (может принимать значения 0 или 1) с координатой x_i .

За линейные размеры пор принимались длины всех отрезков Δx , удовлетворяющих условию:

$$\begin{cases}
P(x_{i=0}) = 1 \\
P(x_{i=n+1}) = 1 \\
P(x_{i=1\dots n}) = 0
\end{cases}$$
(3)

Расчёты производились независимо вдоль произвольно выбранных взаимно перпендикулярных осей ХҮΖ (рис. 3). В диапазоне линейных размеров 0.01-0.9 мм для толщин стенок и 0.01-2.5 мм для размеров пустот, наблюдается хорошее совпадение распределения данных величин, рассчитанных вдоль трех разных направлений (рис. 3, кривые 1, 2, 3). Несовпадение кривых 1, 2, 3 в диапазонах значений 0.9-3.5 мм для толщин стенок и 2.5-5.0 мм для размеров пустот можно объяснить, по-видимому, сопоставимостью данных диапазонов линейных размеров с размерами самого образца. Из полученных результатов можно сделать вывод об изотропности распределение линейных размеров пористой структуры по направлениям.



Рис. 3. Гистограммы распределений линейных размеров полимерных стенок - (а) и линейных размеров пор - (б), рассчитанные вдоль трех взаимно перпендикулярных осей XYZ – кривые 1, 2, 3.

Так как взаимодействие водных растворов с пористой структурой полилактида осуществляется через ее поверхность, значение удельной поверхности является важным определяющим параметром, скорость И эффективность процессов биорезорбции (гидролиза). Величина удельной поверхности пористого матрикса определялась на основе данных восстановленного изображения с помощью стереологического подхода [12] из соотношения:

$$S_{\rm yg.} = \frac{S_p}{V_s} \tag{4}$$

где V_s – общий объем образца, S_p – площадь поверхности пор. Рассчитанное значение величины удельной поверхности полимерного матрикса PDL05 составило 10.8 мм⁻¹.

31

Ha рис. 4 представлены результаты измерений рентгеновской фазоконтрастной микротомографии полимерного матрикса PDL-05, выполненные на синхротронной станции Diamond I13, на разных стадиях (1 и 2 недели) его гидролиза в фосфатно-соляном буферном растворе. После двух недельной резорбции в объеме материала полимерного матрикса наблюдаются вновь образованные множественные поры с характерными размерами 3-12 мкм (рис. 4 в).



Рис. 4. Сечения восстановленного трехмерного фазоконтрастного изображения полимерного матрикса PDL05. а – исходный полимер; б – после 1-й недели резорбции; в – после 2-й недели резорбции.

Заключение

Методом рентгеновской микротомографии исследованы образцы пористых матриксов из D,L-полилактида марки Purasorb PDL05. Определены значения пористости и удельной

поверхности исследуемых образцов на основе его восстановленного трехмерного изображения. Характерная величина пористости полимерного матрикса составила порядка 60 об.%, а среднее значение величины удельной поверхности – 10 мм⁻¹. Предложен метод опенки пространственного распределения пор в объеме полимера. Проведённые расчеты пористости и однородности ее распределения в объеме полимера, а также оценка удельной площади поверхности продемонстрировали пор изотропность пространственной структуры исследованных полилактидных матриксов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения томографических измерений лабораторных *истановках*. на Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты № 18-29-26019 и 18-29-26028) реконструкции части в микротомографических рентгеновских изображений и их анализа и гранта № 19-29-12045 в части выполнения томографических измерений на синхротроне "Diamond".

[1] Zhang X., Science and principles of biodegradable and bioresorbable medical polymers. Materials and properties. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. London: Woodhead Publishing; (2017), 458 p.

[2] Биосовместимые материалы (уч. пособие). Под ред. Севастьянова В. И., Кирпичникова М. П., М.: МИА, (2011), 544 с.

[3] O'Brien F.J., Materials Today, 3, 88 (2011).

[4] Антонов Е. Н., Бухарова Т. Б., Дунаев А. Г. и др., Перспективные материалы, **2**, 14 (2017).

[5] Karageorgiou V., Kaplan D., Biomaterials, **27**, 5474 (2005).

[6] Tai H., Popov V. K., Shakesheff K. M., Howdle S. M., Biochemical Society Transactions, **35**, 516 (2007).

[7] Bogorodskii S. E., Krotova L. I., Mironov A. V., Popov V. K., Russ. J. Physical Chemistry B, 8, 916 (2013).

[8] Bogorodski S. E., Vasilets V. N., Krotova L. I., et al., Inorganic Materials: Applied Research, **5**, 448 (2013).

[9] Бузмаков А. В., Асадчиков В. Е., Золотов Д. А. и др., Кристаллография, **6**, 1007 (2018).

[10] Чукалина М. В., Бузмаков А. В., Николаев Д. П. и др., Измерительная техника, **2**, 19 (2008).

[11] Бузмаков А. В., Асадчиков В. Е., Золотов Д. А. и др., Известия РАН. Серия Физическая, **2**, 194 (2019).

[12] Салтыков. С. А., Стереометрическая металлография, М.: Металлургия, (1976) 270 с.

Определение структурных параметров в слабоупорядоченных слоях по данным XRR и GIXD

С.Б.Астафьев, Л.Г.Янусова

ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский пр-т, 59, Москва, Россия E-mail: bard@crys.ras.ru

A method for determining the structural parameters of the molecular Langmuir layer according to X-ray reflectometry (XRR) and grazing incidence diffraction (GIXD) data is proposed. The XRR and GIXD methods complement each other, since one measures the scattering in the plane of the layer and the other measures in the perpendicular direction. A method for searching the lattice parameters in weakly ordered layers by minimizing the discrepancy between the positions of the experimental and calculated diffraction peaks on the GIXD curves is implemented. In this case, it is assumed that it is possible to check both the existence of all reflexes in the same structure at the same time, and to assign individual reflexes to different variants of packages and then choose the most appropriate solutions. An example of using the method for indexing diffraction peaks on the GIXD intensity curve and determining parameters of structures formed in a similar Langmuir layer is presented.

Рентгенодифракционный анализ является прямым методом и характеризуется высокой достоверностью. Он основан на способности рентгеновских лучей рассеиваться на плоских образованных сетках, атомами в решетке кристаллической материала. В результате интерференции этого рассеяния максимумы (дифракционные возникают максимумы), каждый ИЗ которых определенным характеризуется межплоскостным расстоянием И интенсивностью. Возникновение интерференции происходит согласно закону Брэгга-Вульфа:

 ϑ , (1) где n – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, - длина волны, - межплоскостное расстояние, расстояние между отражающими плоскостями, ϑ - угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью.

Структурные особенности слабоупорядоченных пленок на жидкой субфазе целесообразно исследовать, сочетая такие рентгенодифракционные методы, как рентгеновская рефлектометрия (XRR) и дифракция скользящего падения (GIXD) [1]. Оба метода применимы для достаточно тонких слоев. В то же время методы взаимно дополняют друг друга, поскольку в одном измеряется рассеяние в поперечном сечении слоя, а во втором – в плоскости слоя.

Метод XRR (X-Ray Reflectometry) позволяет исследовать структурные особенности в поперечном сечении пленки, поскольку основан на измерении интенсивности зеркального отражения рентгеновских лучей от поверхности и границ раздела слоев разной плотности. При отражении рентгеновского излучения от слоистой пленки согласно закону Брэгга-Вульфа соответствующей кривой на рассеяния (рефлектометрической кривой) проявляются четкие дифракционные пики, позволяющие определить периоды слоевой упорядоченности

- по глубине пленки. Однако такая строгая периодичность характерна в основном для длинноцепочечных органических слоев и ламеллярных бислоев (например, жирных кислот и липидных мембран). Если пленка формируется на поверхности жидкости из амфифильных органических молекул, размеры которых мало отличаются по разным направлениям, то в слое возможно образование агрегатов в виде упорядоченных плоских сеток. При поджатии такого монослоя молекулы выталкиваются из него, создавая объемные двухслойные или многослойные структуры, которые уже не имеют хорошей слоевой упорядоченности. Но и в этом случае можно компьютерного моделирования путем решить обратную попытаться задачу рефлектометрии для кривой рассеяния измеренной на заданном интервале и получить наиболее вероятный профиль электронной плотности в поперечном сечении. Проведение вейвлет анализа кривых XRR зачастую позволяет выявить наличие характерных особенностей в электронном профиле пленки и

адекватность тем самым оценить результирующей модели или помочь выбрать оптимальную стартовую модель. Так на вейвлетограммах от кривых интенсивности $q_z^4 \cdot I(q_z) \cdot$ или $\cdot q_z^6 \cdot$ рассеяния (например, можно наблюдать полосы $I(q_{\tau})$ часто интенсивности, соответствующие характерным для структуры межплоскостным периодам [2].

Метод GIXD (Grazing-Incidence X-ray Diffraction) позволяет выявить наличие или отсутствие дальнего порядка в упаковке молекул непосредственно в плоскости слоя. Молекулы, образующие пленку на жидкой субфазе обычно слабо упорядочены в плоскости слоя. Но они могут объединяться в агрегаты подобные двумерным кристаллам, то есть обладающие дальним порядком на расстояниях много больших межмолекулярных. Наличие дальнего порядка обусловлено каким-либо типом взаимодействия между молекулами и характеризуется такими признаками, как симметрия и закономерность в расположении частиц. Если размер таких агрегатов гораздо меньше общей площади слоя, то его можно рассматривать как аморфную среду ИЗ разориентированных элементарных частичек, с двумерных кристаллитов с вкраплениями одинаковыми или различными типами упаковки. В таком случае даже лля качественного решения задачи можно прибегнуть к представлению структуры агрегатов с помощью параметров элементарной ячейки: решетки со сторонами *a*, *b*, *c* и углами α, β, γ между ними:

 $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \left[b^2 c^2 h^2 \sin^2 \alpha + c^2 a^2 k^2 \sin^2 \beta + a^2 b^2 l^2 \sin^2 \gamma + 2abc^2 hk(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2cba^2 lk(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2acb^2 hl(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right]$ (2)

Будучи облученными монохроматическим рентгеновским излучением, даже маленькие кристаллиты с ребром в 3-4 периода, могут дать кривую интенсивности с максимумами, соответствующими "отражению" от узловых плоскостей. Если слой состоит из отдельных разориентированных кристаллитов, то дифракционные максимумы могут образовываться при отражении от систем атомных плоскостей с различными межатомными расстояниями (аналогично порошковой дифракции).

Если размеры и форма элементарной ячейки заранее можно предугадать, то структурную упаковку агрегатов в слое можно подобрать путем подгонки, задавая ожидаемые значения a и b, вычисляя для них возможные межатомные расстояния и сравнивая их со значениями на экспериментальной кривой. Задача осложняется тем, что о размерах, а тем более о вариантах возможной упаковки молекул в слое порой можно судить только в достаточно широких пределах. Особенно это характерно

для органических молекул, для которых двумерные слои еще слабо изучены. Кроме того, из-за малой толщины слоя и высокой преимущественной ориентации степени получаемые кристаллитов дифракционные данные бывают малоинформативными зачастую проявляются лишь порядки отражений от одного семейства кристаллографических плоскостей. Эти факты не позволяют использовать имеющиеся стандартные программы расчета параметров решетки, применимые только при наличии на дифрактограмме достаточно большого (20-30) количества рефлексов от одной структуры, и заставляют искать пути упрощения задачи пригодные для малоинформативных кривых.

Обычно слой на поверхности воды в ленгмюровской ванне формируют амфифильные молекулы, которые при поджатии барьера (т.е. при уменьшении площади на молекулу) преимущественно ориентируются по нормали к поверхности субфазы, что соответствует элементарной ячейке с углами $\alpha = \beta = \pi/2$. Рентгеновский луч, падающий почти параллельно поверхности слоя, при отражении нормальных к поверхности атомных от будет давать дифракционные плоскостей максимумы в экваториальной плоскости сферы отражения. Координаты векторов рассеяния таких рефлексов фиксируются исключительно в нулевом сечении ($q_z = 0$) двумерной картины GIXD. Это позволяет ограничиться поиском параметров *a*, *b*, *ү* плоской двумерной сетки и существенно уменьшает количество возможных вариантов. Отметим, что в здесь отсутствие в данных GIXD сведений о параметре *с* трехмерной элементарной ячейки в направлении перпендикулярном поверхности субфазы может быть скомпенсировано использованием данных XRR, содержащих информацию о структуре в поперечном сечении того же слоя.

Для двумерной сетки элементарная ячейка задается сторонами a, b и углом γ между ними, а формула (2) для определения межплоскостных расстояний d_i существенно упрощается:

расстояний d_i существенно упрощается: $\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{1}{(ab\sin\gamma)^2} \{b^2h^2 + a^2k^2 - 2abhk\cos\gamma\}$ (3)

Поиск параметров структурной упаковки осуществляется подгонкой параметров элементарной ячейки, для которых расчетные значения векторов рассеяния ожидаемых дифракционных максимумов наиболее близки к экспериментальным. В аналитическом программном пакете BARD [3] для решения этой задачи реализован процесс минимизации с использованием метода отжига. При этом достаточно задать координаты рефлексов, которые присутствуют на экспериментальной кривой рассеяния и, по мнению исследователя, могут относиться к агрегатам с одной и той же структурной упаковкой. Предполагая существование нескольких модификаций упаковки в одном слое, можно проводить поиски параметров ячейки для отдельных наборов рефлексов, пытаясь выявить наиболее приемлемые решения.

В качестве демонстрации применения такого метода рассмотрим процесс поиска вариантов упаковки по данным GIXD для неизвестной структуры.

Пусть необходимо оценить структурную упорядоченность пленки, сформированной на поверхности водной субфазы из органических гидрофобных молекул. Априори предполагается, что молекулы представляют собой сплюснутый параллелепипед, основание которого образовано сторонами **a** и **b**, имеющими близкие размеры в пределах 9-11Å, а третья сторона с существенно меньше двух других. На картине рассеяния GIXD от этой пленки в экваториальном сечении можно выделить три слегка размытых дифракционных рефлекса с координатами векторов рассеяния: $q_{xy}^{exp} = 1.36, (1.52 \div 1.55), (1.91 \div 1.94), q_z = 0$ (рис. 1).



Рис. 1 Индексы рефлексов для cell1.

Это на присутствие указывает в слое структурированных агрегатов, образующих решетки, дающие отражения только от плоскостей, нормальных к поверхности. Пики выглядят асимметричными, а возможно. раздваивающимися. Основываясь на этих наблюдениях, были предположены следующие упаковки: варианты 1) все три пика соответствуют одной решетке с достаточно большими искажениями, что и вызывает наблюдаемые уширение и деформацию пиков; 2) наблюдаемые пики являются результатами наложения двух наборов (Set1 и Set2) близко расположенных пиков, соответствующих разным структурным упаковкам.

Процесс минимизации проводили по параметрам **a**, **b**, в диапазоне значений (9-11Å) для обоих предложенных вариантов упаковки.

В результате были получены следующие расчетные значения параметров (табл. 1) В первом случае наилучшим вариантом можно считать деформированную квадратную ячейку (cell1) – упаковка молекул face-on большей стороной на воде. Из-за отклонения ячейки от квадратной симметрия решетки понижается, часть рефлексов погасает, а другие раздваиваются. Во втором случае оказалось возможным подобрать два типа упаковки, отвечающих соответственно наборам пиков Set1 и Set2 (рис. 2). Причем, если для первого набора рефлексов найдена ячейка cell2a с параметрами близкими к cell1, то при подгоне рефлексов второго набора найдена ячейка cell2b, образующая косоугольную сетку из молекул распложенных edge-on на поверхности воды.



Рис. 2 Индексы рефлексов для *cell*2a и *cell*2b.

Параметры ячеек и индексы соответствующих рефлексов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры найденных ячеек. (интенсивные пики выделены жирным шрифтом)

q_{xy}^{exp}	1.358	1.522 ÷1.546	1.914 ÷1.937	
	<i>cell</i> 1: a=9.24; b=9.24; $\gamma = 89.0^{\circ}$			
q_{xy}^{calc}	1.357 -	1.514 -	1.914 –	
-	1.358	1.522	1.927	
hkl	020	210 210	220 220	
Set1	1.358	1.522	1.914	
	<i>cell</i> 2a: a=9.25; b=9.25; γ =90.0°			
q_{xy}^{calc}	1.360	1.520	1.923	
hkl	020	210	220	
Set2	?	1.546	1.937	
<i>cell</i> 2b: a=3.69; b=9.25; γ =61.5°				
q_{xy}^{calc}	1.70	1.546	1.937	
hkl	110	020	100	

Таким образом, по данным GIXD в слое показана возможность существования агрегатов с несколькими типами упаковки. Детальный анализ данных XRR для этого слоя позволит уточнить и подтвердить адекватность полученного решения.

[1] M. Berkholz Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. WILEY-VCH, 2006, 356 p.

[2] Астафьев С.Б., Щедрин Б.М., Янусова Л.Г. \\ Кристаллография. Т. 62. С.311-316 (2017).

[3] Astaf'ev S.B., Shchedrin B.M., Yanusova L.G. \\ Comput Math Model 25, pp. 500–513 (2014).

Выращивание и исследование монокристаллов α–LiIO₃ с примесью марганца

<u>А.К. Атанесян¹</u>, Л.С. Балаян²

¹Институт Прикладных Проблем Физики НАН РА Республика Армения, Ереван, 0014, ул. Гр.Нерсесяна 25 ²Ереванский Государственный Университет Республика Армения, Ереван, 0025, А. Манукяна 1 E-mail Atanesyan@iapp.sci.am

 α -LiIO₃ single crystals were grown from a saturated aqueous solution in the presence of additional accounts of potassium permanganate. After adding the dopant, well-faceted α -LiIO₃ single crystals with an emerald green color were grown from violet-pink solutions, indicating an isomorphic entry of the manganate ion into the single crystal matrix. To experimentally prove this statement, we studied the absorption spectra and circular dichroism of the grown single crystals.

Монокристаллы *а*-LiIO₃ в присутствии перманганата калия выращивались на затравках в изотермических условиях при 40°C в кристаллизационном аппарате "Йолат" с применением разработанной нами новой крышки [1,2]. Перманганат калия марки "ЧДА" вводился в насыщенный раствор йодата лития в виде 0,1 нормального водного раствора. рН раствора задавался насыщенным раствором HIO₃ составлял 1,8±0,01. Концентрация примеси изменялась в растворе в пределах 4÷10х10-⁵моль/литр. После добавки перманганата калия получались фиолетово-розовые растворы, из которых удалось вырастить три поколения хорошо ограненных гексагональных монокристаллов йодата лития с изумруднозеленой окраской, размерами 30 мм по осям Х и Y и 70 мм по оси Z.

Интенсивность окраски кристаллов разных поколений сильно отличалась. Кристаллы третьего поколения были почти бесцветны. Наблюдалось также падение интенсивности окраски кристаллов по оси Z по ходу роста кристаллов первого и второго поколений. В другой серии опытов, когда кристаллы третьего поколения достигли размеров 20 мм по оси Z, в среду добавлялся перманганат калия, что приводило к резкому увеличению зеленой окраски кристаллов.

Исходя из зелено-изумрудной окраски выращенных монокристаллов, выше было сделано предположение, что в кристалл входит манганат-ион, который может образоваться в результате довольно сложной И пока неизвестной окислительно-восстановительной реакции IO₃⁻⁺MnO₄⁻ (когда раствор насыщен ионами IO_5). Для экспериментального доказательства этого предположения исследовались спектры поглощения и кругового дихроизма выращенных монокристаллов.

В аксиальных спектрах поглощения при комнатной температуре видны две широкие

полосы поглощения с максимумами при $v_1 = 16,5$ $x10^3$ см⁻¹ и $v_2=29x10^3$ см⁻¹ (рис.1). Форма длинноволновой имеет полосы ν_1 асимметричный характер растянутым с коротковолновым крылом. Коротковолновая полоса ν_2 имеет значительно большую интенсивность по сравнению с длинноволновой. Положение максимума этой полосы $v_2 \approx 29 \text{x} 10^3$ см⁻¹ точнее определить не удается, так как ее коротковолновое крыло лежит в области поглощения самого йодата лития, край которого находится в области примерно 33x10³ см⁻¹.




При понижении температуры до 90°К в области длинноволновой полосы поглощения отчетливо заметны два максимума с v'_1 =16,25x10³ см⁻¹ и v''_1 = 17,2x10³ см⁻¹ (рис.2). Кроме того, на коротковолновом крыле этой полосы поглощения появляется третий, более слабый максимум с v''_1 =19,8x10³ см⁻¹. На длинноволновом крыле коротковолновой полосы поглощения в районе 23 – 24x10³ см⁻¹ при этой температуре заметна серия слабых полос, а при v=12x10³ см⁻¹ отмечается очень слабая полоса поглощения.



Рис. 2. Спектры поглощения (I) и кругового дихроизма (2) монокристалла йодата лития гексагональной модификации с примесью марганца при температуре жидкого азота.

При комнатной температуре в спектре кругового дихроизма монокристалла йодата лития с примесью марганца отчетливо видны две интенсивные полосы поглощения с максимумами при $v_1=15,8x10^3$ см⁻¹ и $v_2=29,5x10^3$ см⁻¹. Кроме того наблюдается третья полоса $v_3=21,2x10^3$ см⁻¹, интенсивность которой существенно меньше интенсивностей первых двух полос (рис. 1).

При понижении температуры до 90°К длинноволновая полоса в спектре кругового дихроизма приобретает сильно выраженный асимметричный характер (рис.2). Это можно было бы объяснить наличием трех сильно перекрывающихся полос кругового дихроизма, положение которых совпадает с положением полос в спектре поглощения. Коротковолновая полоса кругового дихроизма не претерпевает заметных изменений каких-либо при понижении температуры. Возникает вопрос, как интерпретировать информацию, полученную по спектрам поглощения и кругового дихроизма. На первом этапе естественно принять, что тетраэдрическая координация атома марганца при вхождении в кристалл сохраняется и имеет место только изменение заряда в результате окислительно-восстановительных реакций. Эти предположения имеют реальную основу, ибо в литературе помимо фиолетового (MnO₄)- иона также на существование указано тетраэдрических ионов (MnO₄)²⁻ и (MnO₄)³⁻ [3,4].

Рассмотрим

спектроскопические

36

характеристики этих ионов. Две характерные полосы поглощения v_1 =18320 см⁻¹ и v_2 =32210 см⁻¹ перманганат–иона (MnO₄)⁻ связывают с переходами, разрешенными в электрическом дипольном приближении:

$$t^6 - t_1 e(^1A_1 - {}^1T_2)$$
 и $t^6 - t_1^6 3 t_2 (^1A_1 - {}^1T_2)$
соответственно работе [5].

Основное состояние электронной конфигурации манганат-иона $(MnO_4)^{2-} t_1^6 e^1$ имеет симметрию 2E_1 [3]. Если основная конфигурация – $t_1^6 e^1$, то возможны переходы $t_1^6 e^1 - t_1^5 e^2$: $(2T_1 + 2T_2)$ или $t_1^6 e^1 - t_1^5 e^1 3t_2$: $(T_1 + T_2 + E + A_1 + A_2)$

Переходы из ${}^{2}E_{1}$ в ${}^{2}T_{1}$ и ${}^{2}T_{2}$ состояния разрешены в электрическом дипольном приближении. Состояния T₁и T₂ из – за электростатистического отталкивания в принципе должны иметь различные энергии. Таким образом, если сравнить спектр поглощения иона (MnO₄)²⁻ с соответствующим спектром (MnO₄)⁻, то каждой полосе в спектре перманганат-иона поглощения должны соответствовать две полосы в спектре манганатиона. Согласно работе [4] такая ситуация и имеет место в спектре поглощения растворов, содержащих ионы (MnO₄)²⁻, причем эти четыре полосы с максимумами $\nu_1 = 16530 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 22940$ см⁻¹, $\nu_3 = 28490$ см⁻¹, $\nu_4 = 33440$ см⁻¹ имеют примерно одинаковую интенсивность. В нашем случае в спектре поглощения примесного монокристалла интенсивность широкой длинноволновой полосы существенно меньше коротковолновой.

Для иона $(MnO_4)^{3-}$ электронная конфигурация основного состояния $t_1^6 e^2$: 3A_2 . В спектре поглощения для этого иона наблюдаются две широкие полосы поглощения с максимумами при v_1 =14810 см⁻¹ и v_2 =30800 см⁻¹, которые соответствуют переходам $t_1^6 e^2 - t_1^5 e^3$ и $t_1^6 e^2 - t_1^5 e^2 t_2$ типа ${}^3A_2 - {}^3T_1$ разрешенным в электрическом дипольном приближении [3].

Если сравнить спектры поглощения указанных выше ионов [4] со спектром поглощения нашего кристалла, то складывается впечатление, что спектр монокристалла йодата лития с примесью ионов марганца напоминает суммарный спектр ионов (MnO₄)⁻, (MnO₄)²⁻ и $(MnO_4)^{3-}$, которые входят в кристалл с различными концентрациями. Действительно, максимумы полос особенно при низкой температуре в области 15000 – 20000 см⁻¹ достаточно хорошо совпадают с максимумом cm^{-1} спектре $\nu = 16,3 \times 10^3$ (MnO₄)²⁻и с максимумом $\nu = 18,3 \times 10^3$ см⁻¹ в спектре (MnO₄)⁻. Полного совпадения полос ожидать трудно, так как влияние кристаллического поля может сдвигать и расщеплять рассматриваемые электронные переходы.

В коротковолновой области полоса поглощения примесного монокристалла *v*=29,5x10³ см⁻¹ неплохо коррелирует с соответствующей полосой поглощения иона

(MnO₄)³⁻. Соотношение интенсивностей полос поглощения характерно именно для этого иона. Слабая полоса поглощения при v=12x10³ см⁻¹ также наблюдается для иона (MnO₄)²⁻. Таким образом, предположение о наличии в составе различных примесного монокристалла тетраэдрических ионов марганца имеет под собой реальную почву. Данные по спектрам кругового дихроизма и магнитного кругового дихроизма (рис.1) подтверждают сделанное предположение. Они совпадают также с работы результатами [3], в которой рассмотрены возможности образования ионов (MnO₄)²⁻ и (MnO₄)³⁻ посредством реакций с переносом заряда.

Таким образом, В результате окислительно-восстановительных реакций в процессе роста монокристалла йодата лития гексагональной модификации могут возникнуть тетраэдрические ионы марганца, имеющие различный заряд. Кроме изменения заряда, может иметь место и изменение координации исследовании центрального При атома. спектров ЭПР йодата лития с примесью марганца было установлено присутствие ионов Mn²⁺ расположенных в кислородном октаэдре Механизм вхождения этого иона [6]. замещение иона лития в решетке кристалла. Следует однако отметить, что электронные $(MnO_6)^{2+}$ в исследуемой переходы иона спектральной области запрещены по спину и имеют очень малую интенсивность. По этой причине основной вид исследуемых спектров не может быть объяснен их присутствием в кристалле. Возможно, что с наличием (MnO₆)²⁺ в α-LiIO₃ следует связать серию слабых полос поглощения на длинноволновом крыле коротковолновой полосы (рис.2).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в процессе роста монокристалла йодата лития гексагональной модификации с примесью марганца происходят разнообразные окислительно– восстановительные реакции, которые приводят к образованию ионов марганца с различной степенью окисления и координацией. Эти ионы входят в структуру монокристалла и изменяют его свойства.

- [1] Атанесян А.К., Балаян Л.С., Оганесян А.А. Устройство для выращивания монокристаллов из водного раствора с постоянной скоростью. Изв. НАН и ГИУ Армении, (сер. ТН), том 41, N 2, 1998, стр. 207-210.
- [2] А.К. Атанесян, Л.С. Балаян. Регулирование скорости роста монокристалла йодата лития (α – LiIO₃) в процессе выращивания. Сборник материалов Восьмого международного научного семинара и Шестой международной молодежной научной школы-семинара Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики. 22.06. – 02.07.2016 г., стр. 17-21.
- [3] Carrington A., Symons M.C.R. Structure and reactivity of the oxianions of transition metals – Chem. Rev., vol. 63, 1963, p. 443 – 460.
- [4] Carrington A., Symons M.C.R. Structure and reactivity of the oxianions of transition metals. Part I.The manganese oxianoins – J. Chem. Soc., 1956, p. 3373 – 3380.
- [5] Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов: – Пер. с англ. Под ред. Дяткиной М.Е. – М.: Мир, 1964.
- [6] Daraselia D.M., Bräuer A. Investigation of superhyperfine interactions of Mn²⁺ in α– LiIO₃ and evalution of lithium quadropolar interactions – Phys. Stat. Sol. (b), vol. 109, 1982, p. 223 – 231.

Распространение лазерных пучков и импульсов в одномерных РТсимметричных фотонных кристаллах

В. А. Бушуев¹*, Д. М. Цветков¹, В. В. Конотоп², Б. И. Манцызов¹

¹ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия.

² Centro de Física Teórica e Computacional and Departamento de Física, Faculdade de Ciências, Universidade de

Lisboa, Lisboa 1749-016, Portugal.

*vabushuev@yandex.ru

Теоретически исследована динамика распространения коротких пространственно-локализованных лазерных импульсов с конечным спектром в квази-РТ-симметричных фотонных кристаллах (ФК) с учетом материальной дисперсии диэлектрической проницаемости. Показано, что использование эффекта неоднородного уширения спектральной линии резонансных атомов в ФК может обеспечить восстановление РТ-симметричных свойств усиливающее-поглощающей периодической среды в конечном спектральном диапазоне частот, формально запрещенном принципом причинности. Спектральным методом решена граничная задача динамической брэгговской дифракции в геометриях Брэгга и Лауэ. Обсуждаются такие эффекты как однонаправленное нулевое брэгговское отражение, асимметрия распространения, усиление и дифракционно-индуцированное деление лазерных импульсов в квази-РТ-симметричных ФК.

Введение

Фотонные кристаллы (ФК) представляют собой искусственно созданные периодические структуры, период которых соизмерим с длиной волны оптического излучения [1]. Они активно изучаются с целью обнаружения новых оптических явлений и их использования для управления световыми пучками и импульсами [2]. В последние годы активно развивается новое направление - оптика РТсимметричных (PTS) ФК [3]. Оно было инициировано работами в квантовой механике, где было показано [4], что в неэрмитовых системах с PTS комплексным потенциалом, инвариантным относительно преобразования четность(Р)-время(Т), могут существовать квантовые состояния с действительной энергией. РТ-симметричные ФК характеризуются комплексной знакопеременной диэлектрической проницаемостью, которая удовлетворяет условию $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon^*(-\mathbf{r}, \omega)$. Такие ФК являются средами с усилением и поглощением.

В РТЅ оптических системах были обнаружены новые и достаточно необычные оптические явления: незатухающее распространение, усиление и распад в особой точке РТЅ мод, спектральная сингулярность, однонаправленное брэгговское отражение и другие эффекты [3]. Однако из соотношений Крамерса-Кронига следует, что реализация условий РТ-симметрии возможна только для одной частоты [5]. Поэтому оптические РТЅ явления изучались в основном для монохроматических волн и пучков.

Недавно в наших работах [6-8] был предложен способ восстановления PTS свойств диспергирующих сред для импульсов с конечным непрерывным спектром. Это возможно в случае так называемой широкополосной квази-РТ-симметрии среды, когда ширина неоднородно уширенной спектральной линии значительно превышает ширину спектра падающего импульса. В настоящей работе представлено решение задачи динамической брэгговской дифракции в 1D квази-РТ-симметричных ФК в геометриях Лауэ и Брэгга вне параксиального приближения [6-8]. Исследована пространственная и временная структура импульсов внутри и вне ФК.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим РТЅ ФК с зависящей от частоты резонансной комплексной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \tilde{\varepsilon}'(\omega) + i\tilde{\varepsilon}''(\omega)$:

$$\varepsilon(\xi, \omega) = \varepsilon_0 + \varepsilon' \cos(b\xi) + [\tilde{\varepsilon}'(\omega) + i\tilde{\varepsilon}''(\omega)]\sin(b\xi), (1)$$

где *ξ*=*z* или *x* в геометриях Брэгга или Лауэ (рис. 1).



Рисунок 1. Схематическое изображение дифракционных схем Брэгта и Лауэ; *b*=2*π/d*, *d* – период ФК.

Из (1) следует, что точное условие РТ-симметрии $\varepsilon(\xi,\omega) = \varepsilon^*(-\xi,\omega)$ выполняется только на резонансной частоте $\omega = \omega_0$, так как $\tilde{\varepsilon}'(\omega_0) = 0$. Однако неоднородное уширение резко уменьшает величину $\tilde{\varepsilon}'(\omega)$ (рис. 2), что и приводит к квази-РТ-симметрии.



Рисунок 2. Действительная (кривые 1, 2) и мнимая (3, 4) части $\tilde{\mathcal{E}}(\boldsymbol{\omega})$ при отсутствии (1, 3) и наличии (2, 4) неоднородного уширения; 5 – спектр падающего импульса с длительностью $\tau = 1$ пс и $\lambda_0 = 0.8$ мкм, 6 – профиль ступенчатой функции неоднородного уширения.

В двухволновом приближении парциальные коэффициенты дифракционного отражения при выполнении точного условия Брэгга $R_{1,2}=\pm(\varepsilon_1\varepsilon_{-1})^{1/2}/\varepsilon_{-s}$, где $\varepsilon_{1,-1} = (\varepsilon' \mp \tilde{\varepsilon}'' \pm i\tilde{\varepsilon}')/2$. Здесь s=+1 (s=-1) при падении слева (справа) в геометрии Брэгга и при угле падения θ >0 (θ <0) в геометрии Лауэ (рис. 1). Отсюда следует, что вблизи особой точки, т. е. при $\tilde{\varepsilon}''(\omega_0) = \varepsilon'$, $R_{1,2} \rightarrow 0$ при s=+1 и $R_{1,2} \rightarrow \infty$ при s=-1.



Рисунок 3. Динамика распространения короткого оптического импульса с $\tau = 1$ пс в разные моменты времени в ФК (указан вертикальными линиями) при дифракции в геометрии Брэгта. (а), (б) – в условиях квази-РТ-симметрии, (с), (d) – при отсутствии неоднородного уширения; (а), (с) – падение импульса слева, (b), (d) – падение справа.

Показано, что динамика импульса кардинально зависит не только от величины параметра усиления-поглощения, но и от знака брэгговского угла падения в геометрии Лауэ и от направления падения излучения на разные грани ФК в геометрии Брэгга (рис. 3). При этом, в отличие от случая обычного (консервативного) ФК с $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 0$, в РТсимметричном ФК коэффициент дифракционного отражения может быть много больше единицы, а интенсивность поля увеличивается на порядки. Такие резкие изменения свойств ФК особенно сильно проявляются при динамической дифракции вблизи особой точки спонтанного распада PTS решения.

При падении импульса на ФК слева вблизи условия Брэгга в геометрии Брэгга [рис. 3(а)] (или положительном угле падения в геометрии Лауэ [7]) импульс распространяется в квази-РТ-симметричном усиливающе-поглощающем ФК как в прозрачной и однородной среде. Изменение направления падения на ФК в геометрии Брэгга [рис. 3(b)] (или же знака угла падения в геометрии Лауэ [7]) приводит к усиленному дифракционному отражению и существенному изменению формы и увеличению длительности отраженного импульса. При отклонении угла от точного условия Брэгга в геометрии Лауэ появляется пространственно-временное деление импульса, причем один из импульсов формируется только усиленной дифрагированной волной, а другой – прямой и дифрагированной волнами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант No 18-02-00556-а).

Литература

- 1. E. Yablonovitch // J. Mod. Opt., V. 41, 173 (1994).
- Б.И. Манцызов, Когерентная и нелинейная оптика фотонных кристаллов, М.: Физматлит (2009).
- V.V. Konotop, J. Yang, D.A. Zezyulin // Rev. Mod. Phys., V. 88, 035002 (2016).
- C.M. Bender, S. Boettcher // Phys. Rev. Lett., V. 80, 5243 (1998).
- A.A. Zyablovsky, A.P. Vinogradov, A.V. Dorofeenko *et al.* // Phys. Rev. A, 89, 033808 (2014).
- D.M. Tsvetkov, V.A. Bushuev, V.V. Konotop, B.I. Mantsyzov // Phys. Rev. A, V. 98, 053844 (2018).
- D.M. Tsvetkov, V.A. Bushuev, B.I. Mantsyzov // Phys. Rev. A, V. 99, 023846 (2019).
- V.A. Bushuev, D.M. Tsvetkov, V.V. Konotop, B.I. Mantsyzov // Opt. Lett., V. 44, 5667 (2019).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУК-ТУРЫ МЕТОДАМИ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

<u>А.Л.Васильев^{1,2}</u>

1 НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 2 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 59, 119333 e-mail: a.vasiliev56@gmail.com

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and high resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM) together with energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis and electron energy loss spectroscopy (EELS) are in many cases the only tools for the determination of crystal structure peculiarities. These methods are unique for the determination of: 1. Unknown phase determination if particle sizes are in nanometers scale range,

2. The extended and especially point crystal structural defects,

The utilization of spherical aberration (Cs) correctors improve the spatial resolution of HRTEM and HRSTEM down to less than 0.1 nm. That allows observing nearly all crystal structures with atomic resolution in various low-indexed zones. The use of electron diffraction (ED) and even convergent beam ED for a crystal structure determination could be knotty in the presence of crystal defects, which lowers the symmetry of the diffraction pattern and introduces uncertainties in the determination of the spatial group of the unknown phases. The unknown phases and even point defects study can be done with high angle annular dark field detector in HRSTEM. This is the only one method of precise determination of point defects including vacancies or atomic substitutions position and their density. Several examples of phase determination and point defects study in different materials are presented in the work.

Задача определения новых фаз в поликристаллических мелкодисперсных или нано-материалах методами рентгеноструктурного анализа и рентгенофазового анализа часто невозможна по следующим причинам:

1. Малые размеры частиц неизвестной фазы,

2. Присутствие структурных дефектов,

3. Большой набор дифракционных максимумов, ассоциированных с различными фазами, в том числе низко симметричными, присутствующими в образце.

4. Различная ориентация частиц.

В этих обстоятельствах единственной возможностью решения задачи определения кристаллической струкпросвечиваютуры может быть щая/растровая электронная микроскопия (П/РЭМ) высокого разрешения (ВР) и электронная дифракция (ЭД). При размерах частиц менее 10 нм, практически невозможно использование селективной диафрагмы для получения высококачественной электронограммы от выделенной области. В этом случае приходится использовать методы дифракции в схо-

дящемся пучке, микро- и нанодифракцию. В этих условиях происходит уменьшение точности опредепараметров элементарной ления Более присутствие ячейки. того, структурных дефектов в частицах понижает симметрию дифракционной картины и вносит неопределенности определение в пространственной группы неизвестной фазы.

Использование П/РЭМ ВР позволяет выявить структурные дефекты и значительно повысить точность определения геометрических параметров кристалла. Причем, если использование ПЭМ ВР требует моделирования изображения, то темнопольное ПРЭМ ВР с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, часто легко интерпретируется и не нуждается в моделировании. В сочетании с энергодисперсионным рентмикроанализом (JPM) геновским высокого разрешения и/или спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ), интерпретация становится еще проще – удается установить структуру с определением атомных позиций и состав основной фазы и дефектов с атомным разрешением.

Определение новых фаз в алюминиевых сплавах Al-TM-RE

В исследованиях новых мелкодисперсных алюминиевых сплавов Al-TM-RE, где TM-переходной, а RE – редкоземельный элемент были определены новые фазы. Несколько исследований было выполнено методом ПЭМВР [1],[2],[3]. Изучались тройные, четверные и пятерные сплавы Al-Ni-Y и Al-Ni(Co)-Gd(Y). ПЭМВР изображение новой фазы Al₁₉Ni₅Y₃ с



Рис.1. Изображение кристаллической решетки новой фазы $Al_{19}Ni_5Y_3$ с дефектом в виде прослойки фазы $Al_{23}Ni_6Y_4$, полученное методом ПЭМ ВР. В белой рамке расчетное изображение. Черной и черно-белой рамкой выделены элементарные ячейки фаз $Al_{19}Ni_5Y_3$ в проекции [100] и $Al_{23}Ni_6Y_4$ в проекции [010].

дефектом в виде прослойки фазы Al₂₃Ni₆Y₄ представлено на Рис.1. Для сравнения на экспериментальное изображение наложено расчетное изображение, полученное методом Блоховских волн с помощью программного обеспечения CrystalKit и MacTempas. Для определения атомных позиций по изображению были получены серии изображений для различных дефокусировок и толщин кристалла. Присутствие плоских дефектов, в представленном случае вставок второй фазы, как и отмечалось выше, из-за их высокой плотности существенно усложняло электронно-дифракционные методы фазового анализа. В представленном

случае при определении атомных позиций неизвестной фазы Al₁₉Ni₅Y₃ методом ПЭМ ВР существенную помощь оказало, как ни странно, присутствие дефектов прослоек фазы Al₂₃Ni₆Y₄, которая была известна ранее. Сравнение контраста, соответствующего позициям атомов Al, Niu Y в обеих соединениях позволило решить задачу определения кристаллической структуры неизвестной фазы. Похожая задача была решена и для соединения Al-Ni-Gd, где была определена кристаллическая структура родственной фазы Al₂₃Ni₆Gd₄.

Другой подход был продемонстрирован в работе [4], в которой представлены результаты изучения сплавов $Al_{85}Ni_{11-x}Fe_xLa_4$ (где x = 2 и 4 ат.%). В этом исследовании совместными методами растровой электронной микроскопии, ПЭМ, ПРЭМ, ЭРМ, рентгеновской дифракции кроме известных фаз ГЦК-АІ, $Al_{11}La_3,Al_3Ni_{1-x}Fe_x$, $Al_9Ni_{2-x}Fe_x$ были выявлены и охарактеризованы сразу несколько неизвестных фаз, а именно:, Al₈Fe_{2-x}Ni_xLa $Al_{3,2}Fe_{1,2}$ И _хNi_х.Последняя фаза присутствовала в виде δ-слоев в частицах Al₈Fe₂-_xNi_xLa. Обнаружена и определена кристаллическая структура других дефектов в частицах Al₈Fe_{2-x}Ni_xLa. Основной вклад в определении кристаллической структуры этой фазы было сделано методом ПРЭМ ВР с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы и ЭРМ атомного разрешения. ПРЭМ ВР изображение, зарегистрированное высокоугловым кольцевым детектором темного поля (ВКДТП) этой фазы и результаты элементного картирования методом ЭРМ представлены на рис.2.

Рис. 2. (а) –ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение сплава $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ с прослойкой $Al_{3.2}Fe_{1-x}Ni_x$ в виде б-слоя. (b) – модель структуры. (c-f) – результаты элементного картирования атомного разрешения La, Al, Feu Ni, соответственно.

Контраст при регистрации электронов, рассеянных на большие углы зависит от номера атома Z как ~ $Z^{2}[5]$ Поэтому было сравнительно легко опрелить позиции «тяжелых» атомов La. Оказалось, атомы Niи что Fемогут замещать друг друга во всех соединениях в случайных позициях без образования сверхструктуры. Исследования позволили сделать и несколько выводов относительно формирования дефектов. Было предположено, что на их образование связадендритным с типом но роста фазыАl₈Fe_{2-x}Ni_xLa. Комплексом методов была определена термическая стабильность тройной и четвертичной фаз. Так выяснилось, что фаза Al₈Fe_{2-x}Ni_xLa является метастабильной и претерпевает необратимое превращение: $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa \rightarrow Al_9Ni_{2-x}Fe_x + Al_{11}La_3$. На основании этих данных предложена последовательность твердофазных реакций в этих сплавах при охлаждении и нагреве.

Исследование кластеров и точечных дефектов методом ПРЭМ ВР.

Исследования кластеров и точечных дефектов прекрасно выполнены и представлены в ряде публикаций, на-пример [6],[7].

Нами были исследованы кластеры Вів стеклах [8]. Изображение такого кластера представлено на Рис. 3.



Рис. 3. (а) – ПРЭМВР (ВКДТП) изображение Ві кластера в стекле, (b) – результаты обработки изображения.

Необходимо отметить, что интенсивность пятен на изображении соответствует количеству атомов в цепочках, параллельных пучку электронов [9]. Поэтому, было предположено, что интенсивность пятен 1, 4, 5 и 7 соответствует одиночным атомам, а интенсивности пятен 2, 3 и 6 – парам атомов, расположенным, как указано выше, параллельно электронному пучку.

Еще один пример – исследование нанокомпозитов в одностенных углеродных нанотрубках [10]. ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение композита - кристалла CuI в одностенной углеродной нанотрубке представлено на Рис. 4. В этом исследовании была использована разнице в интенсивности максимумов Z-контраста атомов Си иІ. Определение интенсивностей пясоответствующим тен. различным комбинациям атомов Си и I, позволило реконструировать трехмерную модель кристалла, которая представлена на Рис. 5. В этом случае решить задачу определения новой структуры кристалла CuI удалось только применением обработки результатов ПЭМ ВР, без использования моделирования.



Рис. 4. ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение композита – кристалла CuI в одностенной углеродной нанотрубке.



Рис. 5. Модель кристаллической структуры композита – кристалла CuI в одностенной углеродной нанотрубке.

Как один из примеров использования ПРЭМ ВР (ВКДТП) в определении точечных дефектов можно привести исследования кристаллов Pr₂MoO₆, легированных магнием [10]. Использование существенного Z-контраста в ПРЭМ (ВКДТП) позволило обнаружить, что атомы Mg занимают позиции Mo (Puc. 6).



Рис. 6. ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение кристалла Pr₂MoO₆, легированного Mg. Цепочки атомов Prи Mg указаны горизонтальными стрелками. Предполагаемое замещение атома Mo атомом Mg обозначено вертикальной стрелкой. На вставке гистограмма интенсивностей, полученная вдоль цепочки пятен от атомов Mo с атомом Mg (указан стрелкой).

Таким образом, использование высокоразрешающих методов ПЭМ/ПРЭМ существенно помогает в определении ряда структурных особенностей кристаллов. Необходимо заметить, что применение других структурных и спектроскопических методов часто все-таки бывает необходимо для однозначной интерпретации результатов электронномикроскопических исследований.

Литература

1. A. L. Vasiliev, M. Aindow, M. J.

Blackburn, and T. J. Watson, Intermetallics **12**, 349 (2004).

2. A. L. Vasiliev, M. Aindow, M. J. Blackburn, and T. J. Watson, Intermetallics **13**, 741 (2005).

3. A. L. Vasiliev, M. Aindow, M. J. Blackburn, and T. J. Watson, Scr. Mater. **52**, 699 (2005).

4. A. L. Vasiliev, N. D. Bakhteeva, M. Y. Presniakov, S. Lopatin, N. N. Kolobylina, A. G. Ivanova, and E. V. Todorova, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. **50**, 1995 (2019).

5. K. Ishizuka, J. Electron Microsc. (Tokyo). **50**, 291 (2001).

6. G. Van Tendeloo, S. Bals, S. Van Aert, J. Verbeeck, and D. Van Dyck, Adv. Mater. **24**, 5655 (2012).

7. S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, S. Bals, M. Luysberg, D. Van Dyck, and G. Van Tendeloo, Ultramicroscopy **109**, 1236 (2009).

8. F. O. Milovich, L. D. Iskhakova, M. Y. Presniakov, A. L. Vasiliev, V. I. Bondarenko, S. E. Sverchkov, and B. I. Galagan, J. Non. Cryst. Solids **510**, 166 (2019).

9. W. Van den Broek, A. Rosenauer, B. Goris, G. T. Martinez, S. Bals, S. Van Aert, and D. Van Dyck, Ultramicroscopy **116**, 8 (2012).

10. A. S. Kumskov, V. G. Zhigalina, A. A. Eliseev, M. Y. Presnyakov, N. I. Verbitskii, A. V. Lukashin, N. A. Kiselev, V. I. Bondarenko, and A. L. Vasil'ev, Nanotechnologies Russ. **11**, 166 (2016).

Малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние в исследовании структуры вещества: объекты, принципы, алгоритмы, программы.

<u>В. В. Волков</u>, П. В. Конарев, М. В. Петухов ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва. 119333 Ленинский проспект 59, Москва, Россия E-mail: vvo@ns.crvs.ras.ru, volkicras@mail.ru

Small-angle X-ray and neutron scattering is widely used to study the structure of matter at supraatomic resolution of fractions of a nanometer to several hundred nanometers. This range corresponds to the size of the structural components of virtually all types of nanosystems. The most important feature is the possibility of small-angle scattering analysis of the structure of disordered systems, and often its use - the only way to obtain information about the structure of the samples with a random arrangement of nanoscale inhomogeneities of the density range. Sometimes, particularly important is the fact that by means of small angle scattering sample can be studied in their natural state, without any specific training: liquids, gels, polymeric systems, disperse powders biomolecules in solution etc.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов широко используется для исследования надатомной структуры вещества при разрешении от долей нанометра сотен нанометров. Этот диапазон ЛО соответствует размерам структурных деталей практически всех видов наносистем. Важнейшей особенностью малоуглового рассеяния является возможность анализа строения неупорядоченных систем и часто его применение – единственный способ получения информации 0 структуре образцов с хаотическим расположением неоднородностей плотности наноразмерного диапазона. Иногда особенно важным является тот факт, что с малоуглового рассеяния помошью можно изучать образцы в их естественном состоянии, без какой-либо специальной подготовки: жилкости. гели. полимерные системы. дисперсные порошки, биомолекулы в растворе и т.п.

Для анализа данных МУР был разработан ряд алгоритмов, реализованных в программах пакета ATSAS [1-3], которые позволяют решать следующие задачи: (1) экспериментальных обработка данных с привлечением методов сингулярного анализа и непараметрической статистики; (2) обработка данных рассеяния регуляризационными методами, позволяющая рассчитывать распределения наночастиц размерные в изотропных дисперсных системах; (3) методы интерпретации данных рассеяния от растворов монодисперсных биологических макромолекул (ab initio определение формы позиционирование доменов частиц. в комплексах белков, достройка неполных кристаллических структур молекул и т.д.). Работа программ пакета ATSAS показана на экспериментальных и теоретических ряде наборов данных МУР

Такие обратные задачи, как для полидисперсных, так и монодисперсных систем, математически плохо обусловлены, что требует как разработки устойчивых алгоритмов поиска решения, так и приобретения практического опыта. В докладе рассматриваются многие практические и теоретические аспекты интерпретации данных малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния.

В частности, рассматривается алгоритм поиска распределений частиц по размерам, который основан на поиске распределения в виле модельной суммы парциальных распределений компонентов. Параметрами модели являются средние значения размеров, ширины распределения и относительная доля компонента. Поиск параметров каждого осуществляется методом наименьших квадратов После нахождения co взвешиванием. предварительного решения с заданным законом взвешивания данных поиск параметров модели повторяют, вводя дополнительное взвешивание с помощью последовательности, отражающей отклонения величину систематического модельной кривой рассеяния от экспериментальной. Ha примере экспериментальных данных рассеяния ОТ образцов полимерных и металлсодержащих демонстрируются особенности наночастиц обработки данных рассеяния.

Рассматриваются особенности работы алгоритмов поиска формы частиц в монодисперсных системах, требования к экспериментальным данным, пути преодоления проблем неоднозначности и неустойчивости решений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-32-90190).

[1] P.V. Konarev et. al. J. Appl. Cryst. **39**, 277 (2006).

[2] M.V. Petoukhov, et.al. J. Appl. Cryst. **45**, 342 (2012).

[3] D. Franke et al., J. Appl. Cryst. 50, 1212 (2017)

КОНДЕНСАЦИЯ МИЦЕЛЛ ОКТАДЕКАНАМИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТОЛУОЛ-ВОДА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

<u>Ю. О. Волков</u>¹, А. М. Тихонов^{2,3}

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Россия, г. Москва, Ленинский пр., 59
 ² Институт физических проблем РАН, 119334 Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 2
 ³ Институт физики твёрдого тела РАН, 142432 Россия, г. Черноголовка, ул. ак. Осипьяна, 2
 е-mail: neko.crys@gmail.com

Adsorption film of octadecanamide on a toluene-water interface is investigated by X-ray reflectometry with the use of synchrotron radiation. According to the reconstructed model-independent distributions of electron density, the structure of the interface is defined by pH level of water subphase. In particular, under high pH value (≈ 11) octadecanamide forms an oriented crystalline monolayer of thickness $d \approx 26$ Å, while under low pH ≈ 2 an additional layer of condencedoctadecanamide micelles with $D \approx 500$ Å is observed. Additionally, a plane of closest approach for the surfactant micelles is present at ≈ 70 Å near the interface. We assume that the considerable increase in surfactant concentration is caused by the inversion of polarization within electric double layer at the plane between the water subphase and crystalline monolayer during the change in pH level.

Одна из значимых проблем в области поверхностных явлений определение структуры переходных слоёв на скрытых границах раздела двух жидких фаз, в частности интерфейсе вода/неполярный растворитель (масло). Адсорбционную плёнку поверхностноактивного вещества на такой поверхности можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему, в которой могут наблюдаться фазовые переходы между разнообразные поверхностными мезофазами. Так, ранее сообщалось о наблюдении эффекта «поверхностного замерзания» — формирования двумерной кристаллической мезофазы — в плёнках триаконтановой кислоты на границе н-гексанвода [1]. Для эффективного исследования подобных феноменов на скрытых границах раздела методами рефлектометрии и диффузного рассеяния необходимо использование синхротронного рентгеновского излучения в жёсткой части спектра.

В данной работе проведён анализ экспериментальных результатов рентгеновской рефлектометрии от адсорбционной плёнки неионогенного сурфактанта — октадеканамида С₁₈Н₃₇NO на планарной границе толуол-вода, ориентированной силой гравитации. в зависимости от уровня рН в водной субфазе. Отметим, октадеканамид хорошо растворяется что в ароматических углеводородах, но нерастворим в воде. Жидкие образцы изучались при нормальных условиях в термостатированной ячейке по методике, описанной в [2]. Верхней масляной фазой служил раствор октадеканамида в толуоле (С7H8, плотность $\rho_t = 0.86 \, \text{г/см}^3$) с объёмной концентрацией 5 ммоль/л. В качестве нижней водной фазы использовались деионизированная вода (pH = 7), а также растворы в ней серной кислоты (pH \approx 2) и NaOH (pH \approx 11). Перед измерениями образцы приводились в равновесие при Т = 298 К в течение нескольких часов.

Измерения коэффициента зеркального отражения R были проведены на станции X19C синхротрона NSLS [3]. В экспериментах использовался сфокусированный монохроматический пучок с энергией фотонов E = 15 кэВ (длина волны $\lambda \approx 0.825 \pm 0.002$ Å) и интегральной интенсивностью ~10¹¹ ф/с.



Рис.1 Коэффициенты отражения, нормированные на функцию Френеля, $R(q_z)/R_F$ для межфазных границ с плёнкой октадеканамида при pH=11 (квадраты), 7 (кружки) и 2 (треугольники). Сплошные линии иллюстрируют точность расчёта профилей поляризуемости, пунктирные линии соответствуют «идеальной» кристаллической плёнке на границе раздела.

По экспериментальным угловым зависимостям $R(q_z)$, где $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$, были восстановлены распределения поляризуемости по глубине $\delta(z)$ (и соответственно электронной плотности $\rho \approx \pi \delta/(r_e \lambda)$, где $r_e = 2.814 \times 10^{-5}$ Å — классический радиус электрона) в рамках модельно-независимого подхода, основанного на

экстраполяции асимптотики коэффициента отражения $R(q_z \rightarrow \infty)$ и не требующего априорных предположений о поперечной структуре исследу-емой границы раздела [3].



Рис.2 Восстановленные профили электронной плотности $\rho(z)$ адсорбционной плёнки октадеканамида на границе толуол-вода, нормированные на объёмную электронную плотностьводы $\rho_w = 0.333 \text{Å}^{-3}$, при рH = 11 (кривая 1), 7 (кривая 2) и 2 (кривая 3). Положение границы между кристаллическим монослоем и водной субфазой выбрано при z = 0.

Согласно полученным профилям $\delta(z)$, для всех образцов непосредственно на границе плёнка толуол-вода присутствует раздела высокой плотности толщиной $d \approx 26 \pm 2$ Å, что с хорошей точностью соответствует длине цепной молекулы октадеканамида. Оценка плотности упаковки молекул по интегральной электронной концентрации составила $A = 18 \pm 1 \text{ Å}^2;$ ЭТО указывает, что плёнка сурфактанта находится кристаллического в состоянии монослоя. Отметим, что с изменением уровня рН ни толщина *d*, ни площадь на молекулу Авмонослое практически не меняются. В свою очередь, при понижении pH от 11 до 2 в объёме масляной фазы наблюдается образование широкого слоя толщиной D ~ 500 Å вблизи интерфейса. Также между монослоем и широким адсорбционным слоем присутствует выраженная граница в виде области толщиной 70 Å с электронной плотностью, близкой к ρ_t .

В нашем эксперименте объёмная концентрациясурфактанта в растворителе 5 ммоль/л существенно превышала критическую концентрациюмицеллообразования 1 ммоль/л. Таким образом, мы связываем образование широкого рыхлого слоя при понижении рН водной субфазы с осаждением мицелл октадеканамида в поле электрического двойного слоя на границе толуолраствор электролита. Предполагая, что плотность упаковки молекул одинакова в мицеллах и кристаллическоммонослое, содержание сурфактанта в мицеллярном слое при pH = 2 в $(\rho_1-\rho_t)/(\rho_2-\rho_t) \approx 4$ раза превышает его количество в монослое.

Также следует отметить, что ранее в литературе наличие плоскости наименьшего сближения для мицелл с границей раздела не обсуждалось. Предположительно, её возникновение является следствием специфических электростатических эффектов во взаимодействии мицелл с поверхностью. Более детальное рассмотрение этого вопроса, однако, выходит за пределы данной работы.

Синхротрон NSLS использовался при поддержке Департамента энергетики США по контракту #DE-AC02-98CH10886. Теоретическая часть работы выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект №18-12-00108).

[1] Takiue T, Tottori T, Tatsuta K et al. J. Phys. Chem. B 116, 13739 (2012).

[2] Тихонов А М *Письма в ЖЭТФ*108, 93 (2018).

[3] Kozhevnikov I V Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A508, 519 (2003).

Конструирование и моделирование многослойных неконформальных дифракционных решеток для 'нежного' рентгена с эффективностью, близкой к коэффициенту отражения зеркала

<u>Л. И. Горай^{1,2,*}</u>, М. Н. Лубов¹

¹Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021, Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8/3, лит. А ²Институт аналитического приборостроения РАН, 190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26 *e-mail: <u>lig@pcgrate.com</u>

The new design for soft X-ray high-frequency multilayer-coated non-conformal diffraction gratings (MNDGs) with horizontally-shifted blaze boundary profiles was recently proposed. It was shown that the diffraction efficiency of the MNDGs with shifted boundary profiles may be substantially higher than the efficiency of gratings with conformal boundaries, which are, moreover, much more difficult to produce. High-efficiency MNDGs can be obtained when the deposition is mainly on the blaze facet with a high inclination of the deposition flux, as opposed to widely used near-normal deposition methods. The question arising, does it correct for the medium-frequency gratings, i.e. having periods larger than ~ 400 nm & less than ~ 2 μ m and blaze angles ~ 1°, which are suitable for tender X-rays? The investigation of the grating design is carried out using an integrated approach based on rigorous numerical calculations of light diffraction by gratings with realistic boundary profiles obtained from simulations of multilayer grating growth. By varying the incidence angle of the deposition flux, one can set the direction and magnitude of the boundary profile shifts over a wide range of values. We have predicted the maximum absolute efficiency of 40.2% of a 400-nm-period Cr/C MNDG that is ~ 0.9 of the maximum reflectance of a similar Cr/C multilayer. The MNDG has ideal boundaries with a blaze angle of 1.05° and a realistic anti-blaze angle of 10°, working at a wavelength of 0.83 nm. The maximum efficiency (39.2%) of the MNDG having realistic boundaries is close to the efficiency (39.7%) of the grating having ideal conformal boundaries with a non-realistic anti-blaze angle of 80°.

Введение

Недавно была предложена новая конструкция высокочастотной рентгеновской решетки с многослойным покрытием и горизонтально-смещенными (неконформальными) треугольными профилями границ (МНДР) [1]. На примере 18-периодной $W/B_4C 2500$ /мм решетки с углом блеска $\zeta = 1.76^\circ$ и углом анти-блеска $\tau = 20^\circ$, была получена абсолютная эффективность второго порядка дифракции η(-2), составляющая ~ 0.82-0.9 от максимального коэффициента отражения многослойного зеркала на длине волны $\lambda = 1.3$ нм. Кроме того, было показано, что η решеток с блеском и неконформальными границами может быть существенно выше, чем эффективность аналогичных решеток с конформальными границами (смещенными только по вертикалирис. 1), которые, к тому же, гораздо сложнее получить. Исследование нового дизайна МНДР проводилось с использованием комплексного подхода, основанного на строгих численных расчетах дифракции света на решетках с реалистичными граничными профилями, полученными в результате моделирования роста многослойных решеток. Изменяя угол падения потока осаждения, можно установить направление и величину сдвигов граничного профиля в широком диапазоне значений. Моделирование показало, что высокоэффективные решетки со смещенными границами могут быть получены, когда осаждение происходит, главным образом, на рабочую грань штрихов с большим углом наклона потока относительно нормали к поверхности ре-



Рис. 1. Схематическое представление многослойной решетки с треугольными границами и конформальными (а) и неконформальными (b) слоями.

шетки, в отличие от широко используемых на практике магнетронного и ионно-пучкового околонормального осаждения.

В [2] исследования предложенной конструкции МНДР, работающей при скользящем падении рентгеновского излучения, продолжились. В частности, кратко была изучена решетка с меньшим углом блеска, оптимизированным на длину волны в диапазоне "нежного" рентгена (tender X-rays приблизительно, от 1.5 до 8 кэВ). Была достигнута максимальная $\eta = 40.2\%$ для Cr/C-решетки с периодом d = 400 нм, $\zeta = 1.05^{\circ}$ и реалистическим $\tau = 10^{\circ}$, оптимизированная для работы на $\lambda = 0.83$ нм в пер-



Рис. 2. Эффективность 0-го и 1-го порядков Cr/C МНДР 500 /мм с углом блеска 0.86° и анти-блеска 2.3° в диапазоне энергий фотонов от 0.6 до 4.8 кэВ: измерения (символы и синяя линия); расчеты (красная и зеленая линии)— по данным работы [3].

вом порядке дифракции. Оказалось, что эффективность подобной решетки с идеальными смещенными границами, может быть выше, чем максимальная эффективность аналогичной решетки, имеющей идеальные конформальные границы и нереалистический угол анти-блеска 80°. Настоящая работа посвящена подробному исследованию этого свойства и других особенностей поведения эффективности среднепериодных (с периодом, приблизительно, от 400 нм до 2000 нм) дифракционных решеток с малыми углами блеска (~ 1°), предназначенных для работы в нежном рентгеновском диапазоне.

Конструирование решетки

Как было описано выше, в качестве решетки для определения общих зависимостей и проведения подробного исследования нами была выбрана Cr/C МНДР с частотой 2500 /мм, оптимизированная на энергию фотонов 1.5 кэВ. Параметры многослойного покрытия ("многослойника") Cr/C были взяты из литературы [3]: отношение спейсера к периоду многослойника $\Gamma = 0.6$, период многослойника L =7.3 нм и число периодов N = 20. Исследуемая МНДР больше относится к среднепериодному типу рассматриваемых нами решеток, однако некоторые ее параметры (период и рабочая длина волны) являются пограничными между условно разграниченными типами короткопериодных решеток для мягкого рентгеновского (МР) диапазона и среднепериодных решеток для жесткого рентгеновского (ЖР) излучения (точнее, для tender X-rays), что представляет особый интерес. Кроме того, для аналогичной МНДР имеются экспериментальные данные п, полученные на источнике синхротронного излучения (рис. 2). Следует отметить, что параметры решетки, которая исследовалась в [3] (d = 500 нм, $\zeta = 0.84^{\circ}$ и τ = 2.3°) далеко не являются оптимальными для "блеска" (т.е. получения максимального $\eta(-1)$) на λ = 0.83 нм, даже, без учета предлагаемого в настоящем проекте горизонтального смещения границ слоев. Близкие к оптимальным параметрам решетки с реалистическим значением угла анти-блеска т $\approx 10^{\circ}$ были найдены в результате проведенной оптимизации. Расчеты коэффициента отражения многослойника и η для первых порядков дифракции (рис. 2), выполненные с помощью программы РСGrate^{тм} [4], совпали с графической точностью с результатами работы [3] при использовании показателей преломления материалов, взятых из базы данных СХRО [5]. Как показали результаты моделирования, данный тип покрытия и параметры многослойного зеркала являются близкими к оптимальным для заданной длины волны, за исключением количества периодов, которое может быть несколько больше. Однако, для многослойных решеток с несимметричными границами характерно уменьшение оптимального числа слоев, по сравнению с аналогичным многослойным зеркалом, что благотворно сказывается на уменьшении сглаживания профилей границ слоев при напылении покрытия [6].





Моделирование роста

Для среднепериодных решеток, работающих в нежном рентгене, характерен низкий, по сравнению с периодом, профиль штрихов подложки, небольшие углы анти-блеска и, соответственно, малое сглаживание профилей границ при напылении большого числа слоев (периодов) многослойного рентгеновского покрытия. Как показывают наши предыдущие [1,2] и настоящие исследования по моделированию роста на основе нелинейного континуального уравнения Маллинза [7], в случае небольших углов наклона пучков напыляемых материалов, измеряемых относительно нормали, что характерно для существующих технологий, смещение профилей границ по горизонтали также будет небольшим (несколько градусов относительно подложки и верхнего профиля). Этому также есть много экспериментальных подтверждений см., например, [3]. Однако, в случае очень больших смещений границ профилей по горизонтали навстречу падающему под скользящим углом рентгеновскому излучению (порядка решеточного периода для верхнего профиля относительно профиля подложки (рис. 3)), можно получить значительно



Рис. 4. Зависимости смещений профилей границ слоев Δd от номера слоя *i*, отсчитываемого от поверхности решетки (*i* = 36— нижний слой (первый осажденный), *i* = 1— верхний слой) для двух МНДР: W/B₄C и Cr/C.

большие максимальные п- на несколько десятков %, по сравнению с аналогичной решеткой с конформальными слоями. Этот вывод справедлив как для решеток с идеальными треугольными границами, так и для решеток с реалистическими (деформированными) границами, например, полученными из анализа изображений просвечивающей электронной микроскопии или из моделирования роста. Как было установлено, подобное очень большое смещение может быть достигнуто только при значительных углах падения пучков осаждаемого материала со стороны рабочей грани штрихов— ~ 60°, отсчитанного от нормали к поверхности решетки [2]. На рис. 4 представлены расчеты зависимостей смещений Δd профилей границ решетки от номера слоя *i* для W/B₄C ($\zeta = 4^{\circ}$ и $\tau = 20^{\circ}$) и Cr/C ($\zeta = 1.05^{\circ}$ и $\tau = 10^{\circ}$) МНДР. Как следует из модели, при заданном угле наклона пучка осаждения зависимость Δd от *i* линейна, но с различными углами наклона для различных МНДР. На основании подобных зависимостей можно спрогнозировать смещение верхней и других границ при различном числе осаждаемых слоев.

Оптимальные углы наклона осаждаемых пучков (отсчитываемые от горизонтали) находятся в диапазоне 105–150° (это соответствует углам 15– 60°, отсчитываемым от нормали). Ширина диапазона оптимальных углов падения пучка осаждения обусловлена выполнением условия не затенения нерабочей грани [8], а также требованиями к толщине слоя на нерабочей грани. Толщина слоя на нерабочей грани уменьшается при смещении профилей границ вдоль рабочей грани навстречу падающему излучению, поэтому при слишком тонких слоях межслойная диффузия будет приводить к существенному изменению состава слоев, а значит и к уменьшению эффективности.

Нами также было изучено влияния величин параметров релаксации на изменение высот профилей границ и их смещение. Оценки параметров релаксации для металлов при ростовых температурах в диапазоне 20–300°С дают их величины [1,2] в диапазоне от нескольких единиц до нескольких сотен см⁴/с. Такой разброс обусловлен как температурным диапазоном, так и характеристиками конкретных материалов: коэффициентами диффузии частиц осаждаемого материала, удельной поверхностной энергией, молекулярным объемом и поверхностной плотностью материала растущего слоя. Расчеты показали, что увеличение параметров релаксации приводит одновременно к большему смещению профилей границ вдоль рабочей грани и уменьшению высоты профиля, а оптимальные значения величин параметра релаксации v₄ лежат в диапазоне от 5 до 50 см⁴/с.

Исследование влияния шума на деформацию профиля заключалось в оценке среднеквадратичного отклонения (СКО) и корреляционной длины (КД) шероховатости при различных условиях роста (углах наклона, параметрах релаксации и шума источника). Расчет СКО и КД шероховатости производился с помощью функций спектральной плотности мощности шероховатости. Расчеты шероховатости профилей границ показали, что увеличение параметров релаксации является наиболее эффективным способом снижения СКО шероховатости. Однако увеличение параметров релаксации приводит к снижению высоты профиля и к падению η. Увеличение длины неоднородности шума источника приводит к увеличению СКО и КД шероховатости, но при этом угол наклона рабочей грани стремится к значению угла наклона рабочей грани идеальной решетки, как и при увеличении параметров релаксации. На рис. 5 приведены расчеты зависимостей КД шероховатости при изменении параметра релаксации, шума и угла наклона.



Рис. 5. Зависимости корреляционной длины шероховатости ξ от относительного значения параметра роста p/p_{max} : величины неоднородности потока Δg , длины неоднородности шума Δl , параметра релаксации v_4 , угла наклона пучка осаждения γ .

На основании полученных результатов была разработана процедура оценки параметров роста, при которых может быть достигнута максимальная эффективность МНДР при заданном профиле подложки, а также при заданном профиле подложки и верхнего слоя. Процедура состоит из следующих



Рис. 6. Эффективность (ТЕ поляризация), рассчитанная для Cr/C решеток с углом блеска $\zeta = 1.05^{\circ}$ и идеальных смещенных граничных профилей, в зависимости от угла (град.) падения излучения, отсчитанного от нормали.

shift = -12 nm, antiblaze = 10 deg - shift = -13 nm, antiblaze = 10 deg

_____shift +', nm antiblaze 1() den

conf antiblaza 10 deg

этапов: (i) начальная оценка параметров релаксации, исходя из типа напыляемых материалов и выбора метода роста, оценка угла осаждения из данных зависимостей смещения профилей границ от номера слоя для заданной решетки; (ii) модельный расчет роста МНДР с полученными значениями параметров релаксации и условиями роста и параметрами шума; (iii) сравнение, в случае необходимости, финального модельного и реалистичного профиля, уточнение параметров релаксации; (iv) проведение расчетов роста МНДР с уточненными параметрами. Финальный и начальный профили, используемые в предложенной методике, могут быть взяты как из эксперимента, так из и модели.

Моделирование эффективности

Эффект значительного увеличения эффективности для МНДР с большим горизонтальным смещением границ слоев наблюдается только при условии небольшого сглаживания (деформации) этих границ, т.е. при уменьшении их высоты не более, чем на несколько %, приблизительно, до пяти %. Большие смещения, в случае незначительного сглаживания профилей границ, позволяют получать высокие η в заданном порядке спектра, близкие к максимальному коэффициенту отражения соответствующего многослойника. Кроме того, как было отмечено выше, выбор оптимального угла падения осаждаемого многослойного материала с учетом характеристик падающего пучка частиц на решетку может снизить или, по крайней мере, не увеличить высокочастотную и среднечастотную составляющие шероховатости границ и, тем самым, увеличить η разрабатываемой и изготавливаемой решетки. Следует отметить, что численные расчеты многослойных решеток в этом диапазоне спектра на основе строгого метода при сравнительно больших величинах d (малых λ/d) и скользящих углах падения время-затратны, особенно с учетом случайной шероховатости и набора оптимизируемых параметров.

Для Cr/C МНДР с идеальными (треугольными) сдвинутыми границами главным параметром оптимизации является значения смещения Δd_i (на рис. 6 параметр "shift") одной границы относительно предыдущей, которое бралось постоянными (равномерное смещение) для всех слоев рассматриваемой решетки. Представленные на рис. 6 результаты расчетов η демонстрируют, что сдвиг границы решетки влево (в диапазоне от -5 до -12 нм) приводят к увеличению эффективности. Как показывают точные расчеты, величина сдвига влево на $\Delta d_{\rm i}$ = -13 нм и менее (при значениях $\Delta d_i \ll -14$ нм границы начинают перекрываться) приводит к уменьшению максимальной η и увеличению энергии, поглощенной такой многослойной решеткой, несмотря на уменьшение толщины слоя на нерабочей грани. Это, по-видимому, связано с тонкими дифракционными и рефракционными эффектами внутри слоев МНДР. В случае перекрытия границ эффекты взаимодиффузии приводят к дальнейшему уменьшению максимальной η. Найденный эффект подтверждается проведенным подробным анализом других МНДР с идеальными треугольными и реалистическими типами границ [2]. Полученные в этих исследованиях зависимости максимальной η от угла осаждения материала нелинейные, с несколькими локальными и одним глобальным максимумами.



Рис. 7. ТЕ-эффективность, рассчитанная для Сг/С-МНДР с реалистическими (полученными из моделирования роста) профилями границ, от угла падения излучения (град.), отсчитанного от нормали. "incr. relax." означает увеличенный параметр релаксации относительно стандартного ("stand. relax.") — см. рис. 5. Для наглядности приведен достигнутый экспериментальный рекорд для подобных решеток ("reached experimental level").

Было проанализировано, какое влияние оказывают параметры неидеальных границ слоев решетки (деформация профилей границ, их относительное смещение и сглаживание) на отток максимальной интенсивности излучения, направляемой в рабочий порядок МНДР с совершенным блеском. Для этого, с помощью нелинейной континуальной модели роста и сгенерированных наборов реалистических профилей подложки были проведены расчеты η на основе строгого метода граничных интегральных уравнений [9]. Континуальные расчеты роста слоев решетки проводились при следующих параметрах падающего пучка и релаксации: $I_0 = 1 \text{ нм} \cdot \text{c}^{-1}$, $v_4 = 25 \text{ нм}^4 \cdot \text{c}^{-1}$ — в первом слое, $v_4 = 20 \text{ нм}^4 \cdot \text{c}^{-1}$ во втором слое. Кроме того, были выполнено моделирование роста с параметрами релаксации намного превышающими (на порядок) данные значения и приводящими к заметной деформации профилей границ: $v_4 = 250 \text{ нм}^4 \cdot \text{c}^{-1}$ — в первом слое, $v_4 = 200 \text{ нм}^4 \cdot \text{c}^{-1}$ — во втором слое.

Как следует из полученных данных, максимальная $\eta = 40.2\%$ (рис. 6) МНДР с идеальными (треугольными) профилями штрихов лишь немного выше максимальной эффективности (η = 39.2%) решетки с реалистическими профилями границ (рис. 7), которые оптимально сдвинуты влево. Максимальная эффективность Cr/C решетки с реалистическими профилями границ достигается при угле напыления $\gamma = 155^{\circ}$ (65° от нормали), а при угле $\gamma = 160^{\circ}$ η уже значительно уменьшается (на 20%) и поглощение увеличивается. Более того, эффективность МНДР с реалистическими границами близка к максимальной эффективности ($\eta = 39.7\%$) аналогичной решетки, имеющей идеальные конформальные границы с нереалистичным (т.е. невозможно получить при существующих технологиях) т = 80°. Экспериментальная эффективность лучшей решетки, изготовленной на этот диапазон, в два раза ниже— ~ 20%. Все указанные данные приведены для ТЕ поляризации падающего и дифрагированного излучения. ТМ-эффективность для рассматриваемого диапазона длин волн и углов падения отличается от ТЕ-эффективности незначительно- на 0.2% в максимуме в абсолюте.

Мы также рассмотрели дизайн МНДР со сдвигом профиля верхней границы влево более, чем на один период: $\Delta d > 400$ нм. Например, при напылении под углом $\gamma = 160^{\circ}$ для четвертого интерфейса сверху значение смещения от начального положения профиля (подложки) равно 408 нм, а самый верхний слой смещен на 435 нм. В случае такого сильного сдвига, верхние слои решетки, которые влияют на эффективность сильнее, можно формально считать смещенным вправо относительно исходного положение профиля подложки. Подобное смещение не ведет к уменьшению максимально достижимой η до определенного момента, когда границы близки к пересечению или слои уже начинают перемешиваться.

В рамках исследований о влиянии неидеальности границ слоев решетки на достижение максимальной η нами были определены значения СКО и КД шероховатости интерфейсов, с которых начинается заметное уменьшение эффективности в рабочем порядке, за счет увеличения интенсивности диффузного рассеяния. Исследования проводились по методике, предложенной при использовании метода рентгеновской рефлектометрии для анализа полупроводниковых сверхмногопериодных сверхрешеток [10], удачно сочетающем в себе приближенный и строгий подходы для определения интенсивности рассеянного излучения на периодических [8] и случайно-шероховатых многослойных интерфейсах [11]. Удалось установить, что случайная шероховатость практически не сказывается на величине максимальной п (с точностью до ~ 1%) для МНДР рассмотренного типа в случае величины СКО шероховатости интерфейсов, не превышающей ~ 0.3 нм, и любых высокочастотных и среднечастотных корреляционных длин (для гауссовой автокорреляционной функции). Для решетки с несколькими слоями и синусоидальным профилем штрихов нами недавно была отработана методика определения профилей штрихов многослойной решетки (подложки и верхней границы) с помощью атомно-силовой микроскопии и проверки полученных данных методом рентгеновской скаттерометрии (на основе строгого метода э.-м. теории рассеяния) на длине волны излучения Си К_а [12]. Эта методика может быть использована и для МНДР.

Таким образом, общий подход в установлении оптимального смещения границ МНДР при определенных (зависящих от технологии изготовления подложки и многослойного покрытия) углах блеска, анти-блеска и числа слоев с помощью моделирования роста состоит, в первую очередь, в проведении оптимизации по углу осаждения (вблизи больших углов) и параметрам (релаксации) осаждаемых материалов, с последующими расчетами, на основе строгой электромагнитной теории, максимально достижимой η и интенсивности рассеянного света, в зависимости от угла падения. С помощью точных расчетов для МНДР также может быть определено влияние поляризации и их спектральные характеристики.

[1] Goray, L. I., Lubov, M. N., J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **13**(1), 41 (2019).

[2] Lubov, M., Goray, L., J. Synchrotron Rad. **26**, 1539 (2019).

[3] F. Senf, F. Bijkerk, F. Eggenstein, *et al.*, Opt. Express **24**, 13220 (2016).

[4] I. I. G., Inc. Website. Интернет-ресурс, <u>http://pcgrate.com/</u>. Доступ 15.04.2020г.

[5] Gullikson, E. M. X-ray Database, <u>http://henke.lbl.gov</u>. Доступ 15.04.2020г.

[6] Goray, L. I., Egorov, A. Yu., Appl. Phys. Lett. **109**, 103502 (2016).

[7] Mullins, W. W., J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).

[8] Goray, L., Lubov, M., J. Appl. Cryst. 46, 926 (2013).

[9] Popov, E., ed., *Gratings: Theory and Numerical Applications*, **2nd** rev. ed. (Institut Fresnel, AMU, 2014). <u>http://www.fresnel.fr/numerical-grating-book-2</u>. Доступ 15.04.2020г.

[10] Goray, L. I., Pirogov, E. V., Sobolev, M. S., *et al.*, Semiconductors **53**(14), 1910 (2019).

[11] Goray, L., Lubov, M., Opt. Exp. 23, 10703 (2015).

[12] Goray, L. I., Dashkov, A. S., Asadchikov, V. E., et

al., 2019 Days on Diffraction (DD), IEEE, 57 (2019).

Моделирование дифракционных решеток с помощью программного пакета PCGrate: идея, научная разработка, коммерческий продукт

<u>Л. И. Горай^{1,2,*}</u>, А. С. Дашков¹

¹Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021, Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8/3, лит. А ²Институт аналитического приборостроения РАН, 190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26 *e-mail: <u>lig@pcgrate.com</u>

PCGrateTM (https://www.pcgrate.com/) is a modeling tool for analysis and optimization of the absolute diffraction gratings efficiency by the modified boundary integral equations method (MIMhttps://www.fresnel.fr/files/gratings/Second-Edition/Chapter12.pdf). Development of such sophisticated software became possible as a result of the multidisciplinary collaboration between several experts in the domains of theoretical physics, applied mathematics and computer science. All that time our team has been working in collaboration with world-leading manufactures of ruled, holographic and lithographic diffraction gratings, as well as with governmental laboratories and private companies. At the outset we started to work with mainframes, but during last 30 years we have developed and used personal computing tools. The boundary integral equation theory and, in particularly, MIM are presently universally recognized as ones of the most developed and flexible approaches to an accurate numerical solution of diffraction grating problems. Viewed in the historical context, this method was the first to offer a solution to vector problems of light diffraction by optical gratings and to demonstrate remarkable agreement with experimental data. This should be attributed to the high accuracy and good convergence of the method, especially for the TM polarization plane. It does not involve limitations similar to those characteristic of the Coupled-Wave Analysis (CWA), and it provides a better convergence. The disadvantages of this method include its being mathematically complicated, as well as numerous "peculiarities" involved in numerical realization. In particular, quasi-periodic Greens functions and their derivatives appearing as kernels in the integral operators require sophisticated lattice sum techniques to evaluate. Nevertheless, it is on the basis of this theory that all the well-known problems of diffraction by periodic and non-periodic structures in optics and other fields have been solved. The PCGrate team was the first (and the only one up to now) to create commercially available, PC-oriented software based on the MIM for exact analysis and optimization of the efficiency of relief and phase gratings. In 1989 the first PCGrate worked well enough under DOS on a PC/AT with only 640 KB of RAM ! Since that time the capacity of computers has increased many thousand times, along with the development of optical instrumentation and computational techniques. Today hundreds of optical engineers and scientists all over the world make use PCGrate as a tool to simulate spectroscopic & photonic systems in the whole optical wavelength range, including X-rays.

Введение

PCGrateTM (ранние версии этой компьютерной программы известны под названиями ProGrate и PC Grate [1]) — это современный инструмент моделирования для анализа и оптимизации абсолютной дифракционной эффективности решеток с помощью модифицированного метода граничных интегральных уравнений (MIM [2, Ch. 12]). Разработка столь сложного программного обеспечения стала возможной в результате междисциплинарного и международного сотрудничества нескольких экспертов из областей оптики, математической физики, прикладной математики и информатики. Все это время наша команда (рис. 1) работала в сотрудничестве с ведущими мировыми производителями нарезных, голографических и литографических дифракционных решеток, а также с государственными оптическими и спектроскопическими лабораториями и частными компаниями ведущих мировых держав. Вначале мы создавали наши разработки для их использования на мэйнфреймах, но в течение последних 30 лет мы разрабатываем и используем программные продукты, предназначенные исклю-

About PCGrate X PCGrate-SX Version 6.7.1 Copyright (c) 1996-2020 International Intellectual Group, Inc Idea & integral method by L. Goray Integral method & programming by S. Sadov Design & programming by Lanit-Tercom Inc.: Project management by V. Ufnarovsky, V. Sabashny, N. Penkrat and M. Smirnov Implementation of separating solver by K. Ogorodnikov External solver by I. Labutin Graphical user interface by A. Sokolov, K. Voloshin, E. Gorbacheva Refractive Index and Border Profile Editors by K. Churilin Inner data structures by S. Yakoushkin Documentation by I. Labutin, K. Ogorodnikov and A. Dashkov Bugs fixing by D.Inozemtsev, A.Sorokin, E. Gorbacheva and A. Dashkov Software testing by L. Stepakova and A. Dashkov. Warning: This computer program is protected by copyright law and international treaties. Unauthorized reproduction or distribution of this program, or any portion of it, may result in severe civil and criminal penalties, and will be prosecuted to the maximum extent possible OK System Info. Build date: Mar 24 2020, 16:35:33 Tech support mailto:infosup@pcgrate.com

Рис. 1. Список создателей и разработчиков шестой версии PCGrate-S(X) Series.

чительно для персональных компьютеров (ПК). Команда PCGrate была одной из первых, кто создал

коммерчески доступное, ориентированное на ПК программное обеспечение для точного анализа и оптимизации эффективности рельефных и фазовых



Рис. 2. Графический интерфейс второй версии PCGrate, работающей под DOS с 640 Кбайт ОЗУ.

дифракционных решеток.

До сих пор метод граничных интегральных уравнений является, пожалуй, единственным строгим методом, который позволяет довольно легко определить дифракционную эффективность решеток с реальными профилями канавок (границами слоев) в любом спектральном диапазоне, благодаря характеру самого метода: за счет совпадения контура интегрирования для плотности поверхностного тока с физической поверхностью решетки. В МІМ профиль канавки представляется не в искаженном виде, в виде разложения в ряд Фурье- как во многих других методах, а с помощью точек дискретизации (коллокации), взятых на самой поверхности решетки. Следовательно, в таком подходе мы можем аккуратно учесть все скачки функции граничного профиля и ее производной и точно рассчитать функции Грина и их производные. В недавнем прошлом нами было предложено обобщение МІМ для случайно-шероховатых решеток, шероховатых зеркал и неплоских падающих световых пучков. Самая общая теория интегральных уравнений позволяет решать практически любые виды задач рассеяния на решетках, включая такие сложные случаи, как: решетки-эшелле, используемые в высоких порядках (до тысячи и более); объемные и многослойные решетки с реальными профилями границ, включая случайную шероховатость и взаимодиффузию; решетки, работающие в экстремальном ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах; очень глубокие и высоко-аспектные решетки, особенно в случае высокой проводимости и в ТМ поляризации; случаи нелинейного взаимодействия излучения с материалом решетки; и др. Среди недостатков этого подхода следует отметить, прежде всего, математическую сложность метода, трудности алгоритмизации и различные "тонкости" искусства программирования.

Создание PCGrate

Начиная с 1989 года, первые PCGrate работали достаточно эффективно под DOS (рис. 2) на PC/AT, имеющем всего 640 КБ ОЗУ! С тех пор скорость компьютеров увеличилась во много тысяч раз, наряду с развитием оптического приборостроения, фотоники и алгоритмизации, однако, до сих пор не появилось коммерческих программ (максвеллсолверов), рассчитывающих эффективность решеток с помощью метода граничных интегральных уравнений. Сегодня оптические инженеры и ученые во всем мире используют PCGrate в качестве инструмента для моделирования спектроскопических и фотонных систем, работающих во всем оптическом диапазоне спектра, включая рентгеновский. Для спектроскопических исследований дальнего и ближнего (Солнца) космоса наша программа стала, по сути, стандартом "де-факто", по которому сверяют точность других программ и методов.

Алгоритмы PCGrate были реализованы с использованием языков программирования С++, а также FORTRAN и Pascal (в более ранних версиях), а входные-выходные параметры конфигурировались с использованием текстовых файлов или непосредственно в исполняемом файле. В изначальном проекте были реализованы два основных требования. Первое создание современного графического интерфейса пользователя (GUI), а второе- минимальные требования к компьютерным ресурсам (объемам используемого ОЗУ и виртуальной памяти, количеству операций с плавающей точкой) для возможности реализации разумного по времени расчёта задач на ПК за счет хорошей сходимости и высокой точности разрабатываемых алгоритмов. Несколько позднее в проект были включена опти-



Gratings: Theory and Numeric		Institut
Applications, Second Revisited	E Danar	Fresnel, AMU, CNRS, FCM
Edition	editor	
ISBN 2-85399-943-4		2014

Editorial Preface to the Second Edition	ODOWNLOAD
Editorial Preface (to the First Edition)	O DOWNLOAD
Chapter 1: Introduction to Diffraction Gratings: Summary of Applications	ODOWNLOAD
Chapter 2: Analytic Properties of Diffraction Gratings	ODWNLOAD
Chapter 3: Spectral Methods for Gratings	OOWNLOAD
Chapter 4: Integral method for gratings	O DOWNLOAD
Chapter 5: Finite Element Method	ODOWNLOAD
Chapter 6: Spherical harmonic Lattice Sums for Gratings	ODOWNLOAD
Chapter 7: Differential Method for Periodic Structures	ODOWNLOAD
Chapter 8: Coordinate Transformation Methods	O DOWNLOAD
Chapter 9: FDTD Method for Gratings	O DOWNLOAD
Chapter 10: Exact Modal Methods	O DOWNLOAD
Chapter 11: Homogenization Techniques for Periodic Structures	ODOWNLOAD
Chapter 12: Boundary Integral Equation Methods for Conical Diffraction and Short Waves	ODOWNLOAD
Chapter 13: Fourier Modal Method	ODOWNLOAD

Рис. 4. Главы книги [2], посвященные строгим методам расчета эффективности решеток, включая МІМ (Ch. 12).

мизация использования компьютерных ресурсов, например, эффективная поддержка многопоточных/ядерных/процессорных ПК. В последнее время в программу были внедрены дополнительные функциональные возможности для поддержки большего количества анализируемых типов дифракционных решеток и оптических установок и добавлены дополнительные сервисы для удобства задания дизайна решеток и обработки полученных результатов, а также для сопряжения с другими программами. В первую очередь, к ним следует отнести поддержку 64-битного программного обеспечения, ускорение вычислений на различных уровнях решения задачи, возможность создания произвольных профилей границ, экспорт/импорт файлов ввода-вывода в формате XML, эффективное использование кэш-памяти.

МІМ и строгие подходы

Теория граничных интегральных уравнений или, кратко, интегральный метод [3, Ch. 4] в настоящее время повсеместно признана как один из наиболее развитых и гибких подходов к точному численному решению задач дифракции на решетке (см., например, ссылки в [2, Chs. 4,12]). В историческом контексте этот метод был первым, который позволил решить векторные задачи дифракции света на оптических решетках и продемонстрировал замечательное согласие с экспериментальными данными. Именно на основе этой теории были решены известные проблемы дифракции на периодических и непериодических структурах в оптике и других областях, несмотря на наличие нескольких десятков других строгих методов и их модификаций. Это связано с высокой точностью и хорошей сходимостью метода, особенно для ТМ поляризации (вектор электрического поля перпендикулярен штрихам и лежит в плоскости падения). Он не содержит некоторых фундаментальных ограничений, аналогичных тем, которые характерны для широко используемого метода связанных волн (RCWA [2, Ch. 13]), и обеспечивает лучшую сходимость. Однако, квазипериодические функции Грина и их производные, появляющиеся как ядра в интегральных операторах, требуют сложных методов оценки решеточных сумм, что эффективно решается в МІМ. Кроме того, применение интегрального метода для случаев гетерогенных или анизотропных сред сталкивается с трудностями, которые, однако, можно легко преодолеть с помощью метода объемных интегральных уравнений. Во многих случаях МІМ и другие интегральные методы предлагают единственный возможный способ решения сложной задачи, благодаря математической проработанности и универсальности, присущей интегральному методу. Например, МІМ позволяют достаточно легко свести проблему дифракции гауссовых волн или локализованного источника к проблеме падения плоской волны на решетку, для которой ученые во всем мире разрабатывают эффективные методы численного решения.

В классической задаче анализа дифракции на решетке решаются уравнения Максвелла (точнее, скалярные или векторные уравнения Гельмгольца) со строгими граничными условиями (т.е. непрерывностью тангенциальной компоненты полного поля на границах) и условиями излучения, например, в виде разложения Рэлея по распространяющимся и затухающим плоским волнам в верхней (среда, из которой падает излучение) и нижней (подложка) однородных областях. При наличии случайной компоненты функций рельефа границ решетки используется статистическое усреднение интенсивности рассеяния излучения по методу Монте Карло, рассчитываемая для нескольких периодов решетки, общая длина которых превышает корреляционную длину случайной шероховатости [2]. Данный подход также является строгим, т.е. ограниченным только численным решением математической задачи, при соответствующем выборе числа случайных реализаций и достаточно широком диапазоне интегрирования по поверхности решетки. Для достижения сходимости, число подобных реализаций в методе Монте Карло может достигать нескольких сотен, однако, подход может быть весьма эффективным, если используется интенсивное распараллеливание по числу реализаций. Таким образом, для решения разнообразных задач дифракции в PCGrate используется модифицированный метод граничных интегральных уравнений, именно MIM, который вкратце будет описан ниже.



Рис. 5. Схема конической дифракции на многослойной однопериодической дифракционной решетке.

Задача 3D дифракции на решетках общего вида, представляемых как бесконечные однопериодические структуры, может быть сведена к системе уравнений Гельмгольца для *z*-компонент электрического и магнитного полей в \mathbb{R}^2 , для которой решения являются квазипериодическими в хнаправлении, удовлетворяют условию излучения по отношению к у-направлению и испытывают определенные скачки на интерфейсах между областями решетки (рис. 5). В случае классической дифракции, когда падающий волновой вектор ортогонален *z*-направлению, система разделяется на две независимые задачи для двух основных поляризаций падающей волны. Для случая конической (3D) дифракции граничные величины z-компонент поля, также как их нормальные и тангенциальные производные на интерфейсах связаны. Таким образом, неизвестные являются скалярными функциями в случае классической дифракции и двухкомпонентными векторными функциями в конической дифракции. На основе граничного интегрального метода MIM были разработаны все программы PCGrate [1], с помощью которых производятся расчеты для моделей идеальной и конечной проводимости материала решетки.

Нами последовательно были предложены обобщения МІМ и расширены возможности PCGrate для анализа самых разнообразных решеточных, квази-решеточных И случайношероховатых оптических и электронных структур: сплошных решеток, имеющих полигональныйизмеренный с помощью сканирующей туннельной микроскопии профиль штрихов [4]; высокочастотных сплошных решеток, работающих в рентгеновском и экстремальном ультрафиолетовом диапазонах спектра и обладающих новыми дифракционными свойствами [5-7]; решеток-эшелле, работающих в сверхвысоких порядках [7]; многослойных решеток рентгеновского и других диапазонов, в т.ч. с реалистическими профилями границ [8–11]; квази-периодических полупроводниковых островков и мультиплицированных квантовых точек [12]; фотонных кристаллов и структурированных материалов с отрицательной диэлектрической и магнитной проницаемостью (метаматериалов) [13]; многослойных зонных пластинок Френеля для мягкого рентгеновского диапазона [14]; сплошных и многослойных дифракционных решеток, работающих в установках конической дифракции, в т.ч. в случаях высокой проводимости материала покрытия, а также при экстремальном скользящем падении рентгеновского излучения строго вдоль штрихов [15-18]; сплошных и многослойных рентгеновских зеркал со случайной шероховатостью [19,20]; многослойных высокочастотных и среднечастотных рентгеновских решеток, в т.ч. имеющих границы, полученные из измерений или моделирования роста, в т.ч. с учетом диффузного рассеяния [2,21,22]; а также би-периодических или 3D структур, анализируемых путем сведения задачи к расчету эквивалентных однопериодических структур [2,23].

Развитый нами MIM для рентгеновской оптики может одинаково легко работать на отражение не только при углах, близких и меньших угла полного внешнего отражения (отсчитываемого от поверхности подложки) для данного материала, но и при больших углах, когда не работают все известные приближенные или асимптотические методы (теория возмущений, метод высокочастотного интеграла Кирхгофа, метод параболического уравнения и др.) расчета дифракционной эффективности с учетом произвольных параметров рассеивателя и падающего излучения [19,22]. С использованием нашего метода и программы недавно был увеличен известный для сплошных и многослойных решеток скалярный предел дифракционной эффективности высокочастотных решеток для мягкого рентгеновского излучения в 2.5-3 раза при одновременном увеличении достижимого спектрального (энергетического) разрешения на один-два порядка [21,24], что еще не является максимальным результатом с учетом возможностей дальнейшей оптимизации параметров излучения и решетки и использования схем конической дифракции [25].

При решении задачи рассеяния на решетках и зеркалах с реалистическими параметрами в качестве входных данных используются параметры слоя решетки (состав, плотность материала, шероховатость и диффузность интерфейсов), полученные из количественных данных измерений, например, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопий или из моделирования роста слоев [18,20-22]. Предложенный нами и имплементированный в PCGrate метод сочетает компьютерную оптимизацию дифракционной эффективности с учетом реалистических профилей границ и состава слоев решетки, полученных из измерений или континуальной модели роста. Последний вариант с применением моделирования роста является новым в области анализа и дизайна решеток и шерохова-





Рис. 6. Элемент GUI позволяет задавать входные параметры падающего излучения и решетки и отображать оптическую схему дифракции в трехмерной графической форме.

Мы успешно разрабатываем и продаем PCGrate для DOS, 16-битной Windows и 32/64битной Windows по всему миру уже более 30 лет; и в настоящее время адаптируем наши продукты для работы под Linux и Mac OS. С момента коммерческого дебюта нашей программы мы продали более 500 дистрибутивов признанным правительственным и военным лабораториям, частным компаниям, университетам и исследовательским центрам [1]. У нас имеются постоянные представители на Тайване, в Индии и Китае. PCGrate стала стандартом дефакто для моделирования эффективности полетных решеток и зонных пластинок Френеля для различных космических исследований и миссий. Из них можно отметить: стратосферный инфракрасный эшелле-спектрометр SOFIA (AIRES), спектрограф SKYLAB, спектрометр с ракетами-зондами J-PEX, спектрограф Cosmic Origins для последней миссии легендарного космического телескопа Hubble, спектрометр экстремальных ультрафиолетовых изображений (EIS) для проект Solar-В (Hinode), спектрометр с отражательной решеткой (RGS) для проекта Constellation-X (IXO), солнечный монитор SIS для метео-спутников GOES-R, ультра-стабильный ультрафиолетовый солнечный монитор (USEUSM) NASA, спектрогелиограф экстремального ультрафиолета для прибора Kortes Международная космическая станции и др.

Наше программное обеспечение довольно дорого, но мы считаем, что оно отвечает самым разнообразным требованиям, предъявляемым к дизайну и анализу современных дифракционных решеткам. Люди, которые имеют дело либо с дифракционными решетками, либо с приборами на их основе и широко используют PCGrate, соглашаются, что программа незаменима для вышеупомянутых вычислений. Один из наших постоянных клиентов написал в своей научной статье [1]: "...Основываясь на этом анализе и на том факте, что высокоэффективные решетки желательны для астрономической спектроскопии (что привело бы к



Рис. 7. Элемент GUI позволяет отображать результаты расчета в трехмерной графической форме.

широкому использованию высоко-отражающих металлических покрытий), мы выбрали PCGrate для расчета эффективности с профилями штрихов решеток, полученных из метрологии (также важно то, что PCGrate намного быстрее)".

Обзор PCGrate

Современные программные продукты 32/64разрядной серии PCGrate®-S(X) vv. 6.6 & 6.7 состоят из пяти основных частей:

Главное приложение с дружественным интерфейсом (GUI) и входными-выходными OpenGL 2-D и 3-D графиками (рис. 6,7);

Внешний движок (PCGrate Solver), который выполняет вычисления и обеспечивает полный контроль над процессом расчета, включая внутренний интеллектуальный кэш и распараллеливание для много-поточных/ядерных/процессорных систем);

Редактор профилей границ (Border Profile Editor), который поддерживает десять типов профилей границ: трапецеидальный, треугольный, ламельный, пилообразный, синусоидальны, полигональный, абсолютно-плоский, тригонометрический и кубический сплайн. Редактор профилей границ позволяет работать с нефункциональными типами профилей и добавлять случайную шероховатость на одну грань (часть) профиля границы, а также генерировать неровности с различными типами статистики, в т.ч. имеющие гауссово-подобную автокорреляцию (рис. 8);

Редактор показателей преломления (RI Editor), который поддерживает различные форматы и графическое представление (рис. 9);

Утилита консольного решателя (Console Solver), которая позволяет запускать расчеты из командной строки и отображать входные-выходные данные в XML формате (рис. 10). Эта утилита используется совместно с графической версией при-



Рис. 8. Элемент Border Profile Editor позволяет отображать и редактировать различные типы профилей границ, включая их рандомизацию.



Рис. 9. Элемент Refractive Index Editor позволяет отображать и редактировать таблицы показателей преломления.

PCGrate®-S(X) vv. 6.6 & 6.7.1 32/64-bit имеют две серии: S и SX; и каждая серия имеет три типа: PCGrate-S(X) GUI, PCGrate-S(X) XML и PCGrate-S(X) Complete. Серия PCGrate-S имеет минимальное отношение длины волны к периоду, λ / d , равное 0.02, и максимальное количество слоев (границ) многослойного покрытия решеточной поверхности, равное 20. PCGrate-SX имеет минимальное значение длины волны λ = 0.01 нм (практически нет ограничения на λ / d) и максимальное количество слоев многослойного материала решетки, равное 10000. Типы PCGrate-S(X) XML и PCGrate-S(X) Complete позволяют рассчитывать эффективность решетки из командной строки с данными вводавывода в формате XML. Типы PCGrate-S(X) GUI и PCGrate-S(X) Complete позволяют получать рассчитанные данные с помощью графического интерфейса пользователя и работать с результатами, включая сохранение, копирование, экспорт, построение, печать и т.п. Тип программы определяется программным или USB-ключом Sentinel HASP®, который поставляется отдельно. Самый популярный тип для любой версии— GUI. Если вы хотите использовать



Рис. 10. Этот элемент Console Solver позволяет отображать результаты расчетов в формате XML.

РСGrate вместе с другими программами, то наиболее подходящим и дешевым типом является XML, который запускает решатель командной строки с данными ввода-вывода в формате XML. Однако, это не удобно для постоянного использования и различных моделей эффективности. Тип Complete включает в себя оба вида возможностей (GUI и XML типы).

PCGrate®-S(X) является гибким и мощным программным обеспечением для предсказания эффективности и поля в ближней зоне различных типов плоских и вогнутых/выпуклых многослойных решеток и шероховатых зеркал при падении на них электромагнитного излучения с плоскими или неплоскими волновыми фронтами (рис. 11). Современные версии программы PCGrate-S(X) вобрали в себя все преимущества предыдущих выпусков нашего кода и дополнительно поддерживают множество новых функций и ускорение вычислений, причем последние имеет первостепенное значение для моделирования эффективности решеток в супершироком диапазоне параметров и при стремлении найти оптимальный дизайн. По сравнению с пресерией программного дыдущей обеспечения, PCGrate 2000 Series [1], для большинства задач точность и скорость вычислений увеличилась во много раз (до нескольких порядков !), поскольку в новой серии используется интеллектуальный внутренний кэш программы, параллельная обработка, а также улучшенная и разогнанная математика. Последняя серия имеет двухмерную и трехмерную графику ввода-вывода OpenGL, усовершенствованные редакторы профилей границ и показателей преломления, значительно расширенный диапазон длин волн и других параметров, в т.ч. количество точек дискретизации и максимальное число учитываемых порядков, специальные интерфейсные расширения для дизайна многослойных решеток, а также опция расчета эффективности из командной строки. Последнее позволяет использовать сторонние коды и инструменты, в которых нахождение эффективности решетки или значений ближнего поля являются частью более общей оптической задачи.



Рис. 11. Элемент GUI позволяет настроить геометрические параметры формы падающего пучка и поверхности решетки.



Рис. 12. Решеточная модель для Separating Solver, при котором границы многослойной решетки могут быт разделены однородным областями (плоскопараллельным слоями).

Самое последнее программное обеспечение 32/64-разрядной серии PCGrate-S(X) v. 6.7.1 позволяет выполнять высокоточные расчеты как для любых резонансных случаев, так и случаев с исключительно малым отношением λ / d (до 10^{-7} !) с высокой скоростью и использованием одного из двух независимых решателей, т.е. Разделяющего (Separating) (рис. 12) и Проникающего (Penetrating) (рис. 13). Хотя оба решателя основаны на МІМ, они имеют различные свойства и взаимодополняющие возможности для решения различных дифракционных задач, таких как решетки, покрытые очень тонкими слоями, случайно-шероховатые периодические или непериодические структуры, рентгеновские решетки при скользящем падении и фотонные кристаллы.

PCGrate-S(X) v. 6.7.1 имеет много дополнений и улучшений, по сравнению с v. 6.6. В версии 6.7.1 логика сканирования по различным параметрам была разделена на две ветви. Первая ветвь, которая является 1D-сканированием, есть прямой аналог функций сканирования предыдущих версий; она допускает только независимое сканирование по



Рис. 13. Решеточная модель для Penetrating Solver, при которой границы многослойной решетки не могут быть разделены плоскопараллельными однородными областями.

одному параметру. В новую версию была добавлена функция 2D-сканирования— вторая ветвь. 2Dсканирование позволяет пользователю совместно изменять два параметра для решения задачи нахождения эффективности решетки и ее оптимизации. В версии 6.7.1 были добавлены 3D-графики для лучшего представления результатов, полученных в режиме 2D-сканирования. Трехмерные графики включают в себя те же функции, что и двухмерные графики для одномерных сканирований, но с некоторыми улучшениями и дополнениями, например, сетки на полученных поверхностях с переменной плотностью узлов.

С помощью новых опций "Рандомизировать профиль" и "Рандомизировать профиль с использованием длины корреляции" в редакторе границ различные типы гладких и негладких границ преобразуются в профили рандомизированного полигонального типа (рис. 8). Пользователь может выбрать количество и расположение рандомизированных точек, которые будут использоваться для рандомизации, среднеквадратичное отклонение (СКО) шероховатости (относительно периода), корреляционную длину, максимальное отношение отклонения к среднеквадратическому значению, а также горизонтальный сдвиг относительно периода для задания рандомизации на части границы. Также был добавлен в список поддерживаемых профилей границ тип, получаемый интерполяцией профилей с помощью кубических сплайнов, так как он является наиболее удобным для вычислений с использованием нефункциональных типов профилей. С помощью PCGrate-S(X) v. 6.7.1 можно легко конструировать и моделировать многосекционные решетки, решетки с переменной глубиной канавки (VGD), решетки с переменным периодом (VLS), а также задавать неплоские падающие волны, включая гауссовы пучки. Сегодня мы работаем над решением обратной задачи рассеяния на решетке- нахождении максимальной эффективности и соответствующего дизайна дифракционной решетки.

- [1] I. I. G., Inc. Website. Интернет-ресурс, <u>http://pcgrate.com/</u>. Доступ 06.04.2020г.
- [2] Popov, E., ed., *Gratings: Theory and Numerical Applications*, **2nd** rev. ed. (Institut Fresnel, AMU, 2014). <u>http://www.fresnel.fr/numerical-grating-book-2</u>. Доступ 06.04.2020г.
- [3] Petit, R., ed., *Electromagnetic Theory of Gratings* (Springer-Verlag, Berlin, 1980).
- [4] Yusupov., I. Y., Mikhailov, M. D., Herke, R. R.,
- Goray, L. I., Mamedov, S. B. Yakovuk, O. A., Proc. SPIE **1238**, 240 (1989).
- [5] Goray, L. I., Proc. SPIE 2278, 168 (1994).
- [6] Goray, L. I., Proc. SPIE 2532, 427 (1995).
- [7] Goray, L. I., Proc. SPIE **4291**, 1, 13 (2001).
- [8] Goray, L. I., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **536**, 211 (2005).
- [9] Goray, L. I., Seely, J. F., Sadov, S. Yu., Jour. Appl. Phys. **100**, 094901 (2006).
- [10] Goray, L. I., Kuznetsov, I. G., Sadov, S. Yu.,
- Content, D. A., J. Opt. Soc. Am. A 23, 155 (2006).
- [11] Goray, L. I., Waves Rand Media 20, 569 (2010).
- [12] Goray, L. I., Proc. SPIE 7390, 73900V (2009).
- [13] Goray, L. I., Schmidt, G., Phys. Rev. E **85**, 036701 (2012).
- [14] Seely, J., Kjornrattanawanich, B., Goray, L., Feng, Y., Bremer, J., Appl. Opt. **50**, 3015 (2011).
- [15] L. I. Goray, Proc. SPIE **5168**, 260 (2004).
- [16] Goray, L. I., Schmidt, G., Opt. Soc. Am. A 27,
- 585 (2010).
- [17] Marlowe, H., McEntaffer, R. L., Deroo, C. T.,
- Miles, D. M., Tutt, J. H., Goray, L. I., Scholze, F., Herrero, A. F. Laubis, C. and Soltwisch, V., Appl. Opt. 55, 5548 (2016).
- [18] Goray, L., Jark, W., Eichert, D., J. Synchrotron Rad. **25**, 1683 (2018).
- [19] Goray, L. I., Jour. Appl. Phys. **108**, 033516 (2010).
- [20] Goray, L., Lubov, M., Opt. Exp. 23, 10703 (2015).
- [21] Voronov, D. L., Goray, L. I., Warwick, T., Yashchuk, V. V., Padmore, H. A., Opt. Exp. **23**, 4771 (2015).
- [22] Goray, L., Lubov, M., J. Appl. Cryst. 46, 926 (2013).
- [23] Goray, L. I., Proc. Int. Conf. Days on Diffraction **2013**, IEEE, 65 (2013).
- [24] Gorai, L. I., Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 69, 231 (2005).
- [25] Goray, L. I., Egorov, A. Yu., Appl. Phys. Lett. **109**, 103502 (2016).

ИССЛЕДОВАНИЕ НАТИВНОГО И ПЕГИЛИРОВАННОГО ФИБРИНА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

<u>В.А. Григорьев^{1,2}</u>, П.В. Конарев^{2,3}, В.В. Волков², В.С. Преснякова^{4,5}, П.Ю. Бикмулина^{4,5}, В.Е. Асадчиков², А.И. Шпичка⁵, П.С. Тимашев⁵ ¹НИЯУ "МИФИ", Москва

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва ³НИЦ «Курчатовский институт», Москва ⁴МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Москва ⁵Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва е-mail: vasiliy.grigorev.1996@mail.ru

Fibrin is one of the promising tools in tissue engineering and for the growth of blood vessels. At the same time, native fibrin has no practical benefit for these branches, since it is rapidly destroyed and is not optically transparent. Various fibrin modifications, such as pegylated fibrin, are most suitable. In this work, NHS-functional PEG with the addition of VEGF-protein was used for fibrin pegylation. The analysis of small angle X-ray scattering (SAXS) data and *ab initio* modeling showed that pegylated fibrin under certain conditions (PEG molecule size, fibrin:PEG molar ratio and presence/absence of VEGF protein) consists of particles having filamentous processes that contribute to the formation of fibrin networks required in tissue engineering.

Введение

Одной из проблем при создании кровеносных сосудов является их спонтанное формирование [1-3]. Такая кровеноснососудистая система не может обеспечивать достаточную доставку питательных веществ и кислорода. Наиболее приоритетной задачей является создание условий для направленного и контролируемого роста кровеносных сосудов.

В тканевой инженерии микросреда сформирована главным образом биоматериалами (каркасами, гидрогелями и т.д.), и было показано, что фибрин является таким эффективным материалом для создания кровеносных капиллярных сетей и может использоваться В качестве платформы биоматериала для ткани перед васкуляризацией [4]. Однако нативный фибрин быстро разрушается и не прозрачен, поэтому было предложено множество модификаций для преодоления этих ограничений. Пэгилирование является одной из таких модификаций.

Ранее было показано, что пэгилирование позволяет достигать не только прозрачности геля, но и также улучшать его ангиогенные свойства [5]. Однако структурные аспекты до сих пор не ясны. Ранее была определена форма фибриногена в растворе [6]. Также были исследованы различные типы пэгилирования, например, с добавлением тиолов типа Михаэля к функционализированному акрилатом полиэтиленгликолю (ПЭГ) [7] И C использованием функционализированного NHS ПЭГ [6,8-10]. Вторая из них, идущая через ковалентное связывание аминогрупп, не требует белкового пересворачивания и легко применима на практике в то время, как первая требует

больших затрат времени и пересворачивания белка, которое трудно контролировать и вызывает значительные изменения в нативной структуре белка. Для модификации NHS-ПЭГ недавно была предложена модель внутренней структуры пэгилированного фибринового геля [10]. В данной работе также была использована молификация NHS-ПЭГ И исследованы особенности пэгилированного структурные фибринового геля при использовании молекул ПЭГ разной массы, а также с добавлением белка фактора роста (vascular endothelial growth factor, VEGF).

Методика эксперимента

Раствор фибриногена с концентрацией 25 мг/мл был приготовлен путём постепенного растворения порошка фибриногена, выделенного из плазмы крови быка (компания Sigma-Aldrich. каталог-номер F8630) в фосфатном буфере (рН 7.4) при температуре 37 °С. Для синтеза пегилированного фибриногена модифицированный полиэтиленгликоль (PEG-NHS; Sigma-Aldrich, Германия) растворяли в фосфатном буфере (PBS) в концентрации 1.5 мг/мл и добавляли в молярном соотношении 1:5 и 1:10 (фибриноген:PEG-NHS). Использовались модификации ПЭГ с молекулярной массой 2 кДа (ПЭГ-2) и 10 кДа (ПЭГ-10). Дополнительные образцы были получены при добавлении к полученным смесям раствора белка VEGF (vascular endothelial growth factor). Реакционную смесь выдерживали при 37°С в течение 2 часов до образования геля. Образцы гидрогеля были получены смешиванием растворов ПЭГ – фибриноген при 25 мг/мл с раствором тромбина (в концентрации 0,2 ед. на 1 мг фибриногена).

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния были получены на EMBL P12 станции синхротронного кольца PETRA-III (DESY, Гамбург, Германия) [11]. Образцы гидрогеля были помещены в ячейки, состоящие из двух окошек каптона (толщина ячейки 1 мм), сцентрированы по пути луча и измерены при температуре 20°С. Данные были записаны с помощью 2M детектора PILATUS (DECTRIS, Швейцария) при расстоянии образец-детектор 3.0 м и длине волны $\lambda = 0.124$ нм, что соответствует диапазону вектора рассеяния 0.02 < s < 5.0 нм⁻¹ (s = 4 $\pi sin\theta/\lambda$, где 2 θ угол рассеяния). Радиационного повреждения образцов обнаружено не было при сравнении двадцати последовательных измерений длительностью 50 мс. Данные были усреднены после нормализации к интенсивности прошедшего пучка программой Bequerel [12], было вычтено рассеяние буфера с помощью PRIMUS [13].

Из кривых рассеяния с помощью приближения Гинье были получены значения радиуса инерции R_g частиц по формуле I(s) = $I(0)exp(-s^2 R_a^2/3)$ в области малых углов рассеяния ($sR_g < 1.3$). В программе GNOM [14] были получены функции распределения парных расстояний p(r) и оценены максимальные размеры рассеивающих частиц D_{max}. Программа DAMMIN [15] использовалась для построения ab initio модели частиц, состоящей из шариков, которая наилучшим образом соответствовала экспериментальным данным. При этом модель находится внутри сферы диаметром D_{max}. Построение модели в DAMMIN основывается на методе имитации отжига (simulated annealing), в процессе которого минимизируется функционал:

$$\chi^{2} = \frac{1}{N-1} \sum_{j} \left[\frac{I(s_{j}) - cI_{calc}(s_{j})}{\sigma(s_{j})} \right]^{2}$$

где N - число экспериментальных точек, c - масштабный коэффициент, $I_{calc}(s_j)$ и $\sigma(s_j)$ - расчетная интенсивность и экспериментальная погрешность соответственно.

Результаты и обсуждение

Данные SAXS и функции распределения p(r) парных расстояний приведены на рис. 1 и 2. Обнаружено, что функции p(r) имеют ассиметричный вид со смещением максимума к началу координат, что говорит о некоторой вытянутости частиц. Результаты расчёта программой DAMMIN ab initio моделей частиц представлены на рис. 3 и 4. Видно, что есть частицы как плотноупакованные, так и имеющие рыхлую структуру. Из данных моделей также были определены объёмы частиц. Из результатов анализа с помощью программ GNOM и DAMMIN следует, что объёмы частиц не пропорциональны их максимальному размеру. Например, объём частиц фибрина после пэгилирования ПЭГ-2 в молярном соотношении 1:5 уменьшился примерно на 25% (с 2.17*10⁵ до 1.57*10⁵ нм³), хотя максимальный размер практически не изменился, с добавкой VEGF-

белка объём уменьшился в два раза по сравнению с чистым фибрином, а максимальный размер всего лишь примерно на 10% (с 165 до 153 нм). Как видно из рис. 3, такая частица имеет боковые отростки. Обратное видно при увеличении молярного отношения ПЭГ-2 до 1:10. Объём частицы даже несколько увеличился (с $2.17*10^5$ до $2.21*10^5$ нм³), а максимальный размер уменьшился (с 165 до 154 нм). То есть частица стала более плотной. При добавлении VEGF-белка объём также уменьшился (с $2.21*10^5$ до $1.48*10^5$ нм³), как и при молярном отношении фибрин:ПЭГ 1:5.

При использовании ПЭГ-10 наблюдается картина (рис. 4). При молярном иная соотношении 1:5 объём частиц уменьшается сильнее (на 50%), чем при использовании ПЭГ-2 (на 25%) при том же молярном соотношении (1:5). Возможно, в этом случае молекулы ПЭГ-10 соединяются обоими концами с одной и той же молекулой фибриногена, что уменьшает число возможных связей с другими молекулами фибриногена. Однако при добавлении VEGFбелка объём увеличивается примерно на 50% (с 1.11*10⁵ до 1.59*10⁵ нм³), а максимальный размер увеличивается на 10% (с 153 до 163 нм), то есть, взаимодействие этого белка с фибриногеном способствует дополнительной олигомеризации модифицированного фибрина. При увеличении молярного соотношения фибрин:ПЭГ до 1:10 объём частицы также увеличивается, как и в случае добавления ПЭГ-2 (с 1.11*10⁵ до 1.41*10⁵ нм³). После добавления VEGF-белка объём частиц уменьшается (с 1.41*10⁵ до 1.35*10⁵ нм³), а частица становится более рыхлой с нитевидными отростками, как и в случае ПЭГ-2 в молярном соотношении 1:5 с добавлением VEGF (рис.3 и 4).

Результаты. представленные в этом исследовании позволяют предположить, что использование VEGF-белка при пэгилировании фибрина молекулами ПЭГ-2 и ПЭГ-10 приводит дополнительной олигомеризации к модифицированного фибрина и к более рыхлой структуре частиц с нитевидными отростками, что способствует самопроизвольной сборке фибриновой сети. Эти результаты могут быть использованы для повышения потенциала формирования кровеносной системы капилляров при их использовании в тканевой инженерии.

[1] J. Rouwkema, P.E. Westerweel, J. de Boer, M.C. Verhaar, C.A. van Blitterswijk, Tissue Eng. Part A. 15 (2009) 2015–2027.

[2] R.E. Unger, E. Dohle, C.J. Kirkpatrick, Adv. Drug Deliv. Rev. 94 (2015) 116–125.

[3] Y.C. Chen, R.Z. Lin, H. Qi, Y. Yang, H. Bae, J.M. Melero-Martin, A. Khademhosseini, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 2027–2039.

[4] K. Wittmann, S. Dietl, N. Ludwig, O. Berberich, C. Hoefner, K. Storck, T. Blunk and P.

Bauer-Kreisel, Tissue Eng., Part A, 21 (2015), 1343–1353.

[5] A. Koroleva, A. Deiwick, A. Nguyen, R. Narayan, A. Shpichka, O. Kufelt, R. Kiyan, V. Bagratashvili, P. Timashev, T. Scheper and B. Chichkov, BioNanoMaterials, 17 (2016), 19–32.

[6] A. A. Gorkun, A. I. Shpichka, I. M. Zurina, A. V. Koroleva, N. V. Kosheleva, D. A. Nikishin, D. V. Butnaru, P. S. Timashev, V. S. Repin and I. N. Saburina, Biomed. Mater. 13 (2018), 44108.

[7] I. Frisman, R. Orbach, D. Seliktar and H. Bianco-Peled, J. Mater. Sci.: Mater. Med., 21 (2010), 73–80.

[8] A. I. Shpichka, V. A. Revkova, N. A. Aksenova, G. M. Yusubalieva, V. A. Kalsin, E. F. Semenova, Y. Zhang, V. P. Baklaushev and P. S. Timashev, Sovrem. Tekhnologii Med., 10 (2018), 64–69.

[9] L. M. Ricles, P.-L. Hsieh, N. Dana, V. Rybalko, C. Kraynak, R. P. Farrar and L. J. Suggs, Biomaterials, 102 (2016), 9–19.

[10] A. I. Shpichka, P. V. Konarev, Yu. M. Efremov, A. E. Kryukova, N. A. Aksenova, S. L. Kotova, A. A. Frolova, N. V. Kosheleva, O. M. Zhigalina, V. I. Yusupov, D. N. Khmelenin, A. Koroleva, V. V. Volkov, V. E. Asadchikov and P. S. Timashev, RSC Adv., 10 (2020), 4190–4200.

[11] C.E. Blanchet, A. Spilotros, F. Schwemmer, M.A. Graewert, A. Kikhney, C.M. Jeffries, D. Franke, D. Mark, R. Zengerle, F. Cipriani, S. Fiedler, M. Roessle, D.I. Svergun, J. Appl. Crystallogr. 48 (2015) 431–443.

[12] D. Franke, A.G. Kikhney, D.I. Svergun, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 689 (2012) 52–59.

[13] P. V. Konarev, V. V. Volkov, A. V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun, J. Appl. Crystallogr. 36 (2003) 1277–1282.

[14] D.I. Svergun, J. Appl. Cryst. 25 (1992), 495-503.

[15] D.I. Svergun, Biophysical J. 76 (1999), 2879–2886.



Рис.1. Экспериментальные графики интенсивности рассеяния для образцов с добавлением ПЭГ-2 (А) и ПЭГ-10 (Б).



Рис. 2. Функции распределения парных расстояний для образцов с добавлением ПЭГ-2 (A) и ПЭГ-10 (Б).



Рис. 3. Модели частиц, восстановленных в программе DAMMIN для образцов с добавлением ПЭГ-2.

(1:5) + VEGF

(1:5)

(1:10) + VEGF

(1:10)



Рис. 4. Модели частиц, восстановленных в программе DAMMIN для образцов с добавлением ПЭГ-10. Верхняя строка – вид сбоку, нижняя строка – вид сверху. Пропорции сохранены.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТЕРЕОФОТОГРАФИИ В ЦИФРОВОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

<u>Ю.И.Дудчик¹</u>, В.Е. Асадчиков², А.В. Бузмаков²

¹ НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета, 220045, ул. Курчатова,7, Минск, Республика Беларусь
 ² Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333

Москва, Россия

dudchik@bsu.by

It is shown that the use of the stereo-photography method, known from optics, in the X-ray wavelength range makes it possible to obtain relatively simply, compared with the phase contrast method, images of objects with high spatial contrast.

Рентгеновские лучи широко используются в технической диагностике для просвечивания изделий с целью определения внутренних неоднородностей. Некоторые ИЗ известных методик позволяют получать изображения объектов с разрешением на уровне в несколько Например, для этих целей микрометров. используются проекционные рентгеновские микроскопы, состоящие ИЗ микрофокусной рентгеновской трубки и двумерной цифровой рентгеновской камеры. Метод рентгеновской микроскопии имеет свои ограничения, связанные с особенностями взаимодействия рентгеновских лучей с материалом объекта: для получения контрастного изображения объекта необходимо, чтобы его различные участи по-разному поглощали излучение. Это условие, как правило, не выполняется для материалов с небольшим порядковым номером - полимеров, пластиков, полимерных композитов, которые слабо поглощают рентгеновские Поэтому лучи. получение изображения объектов, выполненных из материалов с малым порядковым номером, и которые слабо поглощают рентгеновские лучи, является актуальной задачей.

Изображения объектов, слабо поглощающих рентгеновское излучение, получают методом фазового контраста [1]. В таких материалах показатель преломления рентгеновского излучения, как правило, больше, чем показатель ослабления. Поэтому задача состоит в том, чтобы вылепить ИЗ общего потока излучения, формирующего изображение объекта, ту часть, которая получается в результате преломления излучения на границах раздела неоднородностей объекта. Известны несколько методов практической реализация фазового метода с использованием микрофокусных контраста: рентгеновских аппаратов, с использованием рентгеновского квазипараллельного пучка, с использованием диафрагмы. кодирующей Практическая реализация указанных методов представляет определенную проблему, что связано с использованием дорогостоящих интенсивных источников излучения и прецизионных элементов для формирования рентгеновского пучка.

В данной работе показано, что применение известного из оптики метода стереофотографии [2] В рентгеновском диапазоне длин волн позволяет получать относительно просто, по сравнению с методом фазового контраста, изображения слабо поглощающих рентгеновские лучи объектов с высоким пространственным контрастом.

Для получения изображения объектов использовался источник рентгеновских лучей в виде рентгеновской трубки БСВ-17 с медным анодом, рабочее напряжение на аноде трубки регулировалось от 10 до 14 кВ, анодный ток от 4 до 10 мА. В качестве рентгеновской регистрации камеры для изображения использовалась ПЗС камера фирмы Photonic Science (модель FDI VHR). Камера содержит ПЗС-матрицу, которой присоединена к волоконно-оптическая шайба с нанесенным сцинтиллятором. Размер рабочей области рентгеновской камеры составляет 18 x 12 мм², число пикселей равно 4008 х 2670. Размер пикселя камеры составляет 4,5 мкм. При съемке объекта использовалась функция биннинга (значение 2). Схема расположения источника рентгеновского излучения, камеры и объекта показана на рисунке 1.



1,2 положения рентгеновской трубки;
 3-объект, 4-цифровая рентгеновская камера

Рисунок 1- Схема расположения источника рентгеновского излучения, объекта и цифровой камеры для реализации метода стереофотографии

В исследованиях рентгеновская трубка располагалась на расстоянии 400 мм до камеры, объект – на расстоянии 20 мм до камеры.

Методика получения изображения объекта состояла в следующем. В начале производилась съемка объекта В рентгеновских лучах (фотографирование) при положении трубки, указанном цифрой 1 на рисунке 1. Затем рентгеновская трубка смещалась в положение 2 на рисунке 1 и опять производилась съемка объекта. Для обработки полученных изображений методом стереофотографии использовалась компьютерная StereoPhoto Maker. Исходными программа ланными программы для являются лва изображения, которые получены при различных положениях источника излучения. Программа строит стереоизображение объекта.

На рисунке 2 показаны объект в виде сетки из пластика (а), рентгеновское изображение сетки (б), полученное с использованием камеры Photonic Science, с- стереоизображение сетки.



а- фотография сетки; б- изображение сетки в рентгеновских лучах; в- стереоизображение сетки

Рисунок 2- Изображения сетки



а- изображение зерна риса в рентгеновских лучах; б- стереоизображение зерна риса Рисунок 2- Изображения зерна риса



а- изображение пчелы в рентгеновских лучах; б- стереоизображение пчелы Рисунок 2- Изображения пчелы

Из рисунков 2-4 видно, что использование метода стереофотографии в рентгеновском диапазоне длин волн позволило существенно увеличить контраст изображения: на стереоизображениях объектов появляются детали, которые отсутствую в исходных изображениях.

Список литературы

 Endrizzi, M. X-ray phase-contrast imaging // Nucl. Istr. Meth. A.-2018.- V.878.- P. 88-98.
 Рожков, С.Н., Овсянникова, Н.А. // Стереоскопия в кино-, фото-, видиотехнике. -М.: «Парадиз», 2003.-136 С.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

<u>О.Б. Зайнуллин</u>¹, В.А. Коморников¹, И.С. Тимаков¹, Н.И. Сорокина¹, Н.Н. Козлова¹

¹Федеральный Научно-Исследовательский Центр «Кристаллография и Фотоника» РАН, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59 OlegBZainul@yandex.ru

This paper presents the results of studies on the development of methods for obtaining crystals ofNiCl₂· $6H_2O$, NiCl₂· $4H_2O$, CoCl₂· $6H_2O$, [Ni(en)₃]Cl₂· $2H_2O$, Rb₂MeCl₄· $2H_2O$ (Me – Cu, Co, Ni). The conditions for reproducible growth of these single crystals are described. Theiropticalproperties andthermalstabilitywerestudied.

В современном приборостроении оптические фильтры являются важной составляющей. В Институте кристаллографии разрабатываются метолики выращивания кристаллов с узкой полосой оптического пропускания в различных областях оптического спектра.

Фильтры с узкой полосой пропускания в УФ диапазоне применяют в приборах "солнечнослепой технологии" [1]. Данные работы ведутся использованием двойных сульфатов переходных элементов, так называемых солей Туттона [2]. При этом оптические фильтры, полученные из кристаллов данных веществ, имеют оптическую область пропускания в видимой зоне, что негативно сказывается на технических характеристиках, произведенных с их использованием приборов.Научный интерес представляют собой хлориды никеля и кобальта не только как вещества, обладающие схожими оптическими характеристиками в сравнении с сульфатами, но и как объект исследования влияния изменения внутре- и внешнесферного окружения атома никеля на интересующие свойства.

Методом контролируемого снижения методом изотермического температуры И растворителяудалось упаривания получить монокристаллыNiCl₂·6H₂O и CoCl₂·6H₂O (рис.1).



Размеров кристаллов было достаточно для изучения их оптических (рис.2) и термических (рис. 3) свойств (методом ДСК/ТГА). Необходимо отметить, что NiCl₂·6H₂O и СоСl₂·6H₂О имеют схожее поведение при исследовании термостабильности, поэтому представлены результаты только одного монокристалла.



Рис.2. Оптический спектр пропускания $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.



Рис. 3. Результаты ДСК/ТГА NiCl₂·6H₂O.

При нагревании данные кристаллы проявляют ступенчатую потерю волы С образованием из шестиводного сначала четырех-, а потом и двухводного кристаллогидратов (рис. 4). Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются имеющимися с литературными данными структурам по изучаемых кристаллов [3,4]. NiCl₂·6H₂O и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ являются изоструктурными, фактически молекулярными, кристаллами, в структуру которых входит две молекулы некоординированной к атому Ni(Co) воды. Это обуславливает низкую температуру первой

потери массы на ДСК/ТГА. При этом кристаллогидрат четырехводный проявляет потерю массы при гораздо более высокой температуре, что обусловлено наличием в структуре $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ (CoCl₂ · 4H₂O) только координированных к атому металла молекул воды. Стоит отметить, что четырехводные кристаллогидраты хлоридов никеля и кобальта могут быть получены не только разложением шестиводных кристаллогидратов, но напрямую из водных солянокислых растворов или с неводных/водно-органических применением растворов.



Рис. 4. Структуры: a)NiCl₂·6H₂O и б) CoCl₂·6H₂O[3, 4]

Первичным исследованием по получению NiCl₂·4H₂O стал поиск условий роста из водных растворов с добавлением HCl. Экспериментальные значения выражены в процентном соотношении и представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия получения NiCl₂·4H₂O из солянокислого раствора.

ω (NiCl ₂),	ω (HCl), %	ω (H ₂ O), %	Фазовый
%mol	mol	mol	состав
54,35	32,07	13,59	$NiCl_2 \cdot 4H_2O$
51,55	30,41	18,04	$NiCl_2 \cdot 4H_2O$
49,02	28,92	22,06	NiCl ₂ ·6H ₂ O
46,73	27,57	25,70	NiCl ₂ ·6H ₂ O

Замещение в структурах кристаллов координированной к атому переходного элемента воды на другой лиганд реализовано посредством получения нами кристалла [Ni(en)₃]Cl₂ 2H₂O. Данный кристалл был получен методом изотермического упаривания. Размеры полученного кристалла также позволили произвести комплексное исследование его свойств и структуры.

По предварительным данным структура кристаллов [Ni(en)₃]Cl₂ 2H₂O состоит из слоев, лежащих в плоскости [001], и образованных группировками [Ni(en)₃], атомов хлора и некоординированных с атомом никеля молекул воды, при этом в направлении (001) упомянутые катионы [Ni(en)₃] образуют цепочки. Октаэдрическое окружение Ni образовано тремя



Рис. 5. Структура кристалла $[Ni(en)_3]Cl_2$ $2H_2O.$

Оптический спектр пропускания (рисунок 6) данного кристалла проявляет три максимумов пропускания на 275, 420 и 655 нм (что соответствует максимумам поглощения на 335 и 530 нм). Данное отличие оптического спектра от кристаллов хлоридов обусловлено наличиемлигандом с более сильным полем расщепления.



Рис. 6. Оптический спектр пропускания кристалла [Ni(en)₃]Cl₂ 2H₂O

Данный кристаллогидрат начинает терять массу при температуре ~70 °C с образованием безводного соединения [Ni(en)₃]Cl₂, рис. 7.



Рис. 7. Исследование термостабильности методом ДСК/ТГА кристалла [Ni(en)3]Cl₂ 2H₂O

Необходимо отметить, что в литературе имеются данные по структуре соединения $[Ni(en)_3]Cl_2\cdot 2H_2O$, при этом они не депонированы в доступной нам базе ICSD [5].

Следующими объектами исследования стали соли двойных хлоридов с общей формулой Rb₂MeCl₄·2H₂O(где Me–Cu, Co, Ni). Методом контролируемого снижения температуры удалось получить ряд монокристаллов размерами ~ 5*5*2 мм (рис. 8).



 Rb2CuCl4·2H2O
 Rb2NiCl4·2H2O
 Rb2CoCl4·2H2O

 Рис.
 8.
 Полученные образцы двойных хлоридов.

Были проведены исследования по изучению спектра пропускания данных монокристаллов (рис. 9)



Рис. 9. Оптические спектры пропускания кристаллов двойных хлоридов.

Полосы пропускания $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$ и $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$ схожи с поведением $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ соответственно. Кристалл $Rb_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ обладает одной полосой пропускания в видимой части спектра в интервале от 380 до 650 нм.

Исследования термической стабильности проводилось только на образце Rb_2NiCl_4 · $2H_2O$ методом ДСК/ТГА (рис. 10).



Рис. 10. Исследование термостабильности кристалла Rb₂NiCl₄· 2H₂O.

Данные демонстрируют начало потери массы образца при температуре ~ 50°С. После

125°С образец предположительно переходит в безводную форму.

В результате исследований удалось определить условия получения монокристаллов $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Rb_2MeCl_4 \cdot 2H_2O$ (Me – Cu, Co, Ni), изучить оптические спектры их пропускания, термическую стабильность. Уточнена структура кристалла [Ni(en)₃]Cl₂·2H₂O.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части «исследование оптических свойств монокристаллов солей кобальта и никеля», Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-32-20050) в части «исследование термических свойств монокристаллов солей кобальта и никеля».

[1] А.Э. Волошин, Е.Б. Руднева и др. Патент на изобретение RU 2417388 от 24.11.2006

[2] В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева и др. Кристаллография, 50, 937-942, (2005).)

[3]R. Kleinberg. THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, Vol.50, No. 11, 4690-4696 (1969)

[4] H. Ptasiewicz-Bak, I. Olovssona, G. J. McIntyre. ActaCryst., B55, 830-840 (1999).

[5]Hai Feng, Bing Tu, Ya Qin Li,Ya Ping Lu'and Zhi-Min Jin, Tris(1,2-ethanediamine- k^2N,N')nickel(II) dichloride dehydrate // ActaCryst. 2006. E62, m1405–m1407.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОНФОКАЛЬНОГО КОЛЛИМАТОРА С УЧЕТОМ КОНЕЧНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ/ГАММА КВАНТОВ

С.И. Зайцев, <u>Я.Л. Шабельникова</u>, В.Б. Оболенский

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.6. janeshabeln@yandex.ru

This scientific report considers a problem of modeling of confocal collimator, suggests one of the possible solutions to this problem and also provides the comparison of simulated and experimental data.

На сегодняшний день важными методами исследования в материаловедении и медицине являются метод рентгеновской флюоресцентной томографии и метод эмиссионной томографии соответственно. Последние два десятилетия развиваются методы применением с конфокальных коллиматоров, т.е. коллиматоров, у которых множество каналов сходится в одной точке – фокусе. Но для создания конфокальных коллиматоров до сих пор используются довольно дорогие технологические методы, такие как стереолитография или 3D-печать. Поэтому важно иметь способ подобрать оптимальную геометрию затрачивая коллиматора, не ресурсы на физическое создание прибора. Таким образом, важной задачей является создание удобных и моделирования надежных методов таких приборов. В докладе будет представлена программа, моделирующая прохождение лучей через конфокальный коллиматор с заданными параметрами (рис.1), учитывающая конечную длину поглощения в матрице прибора.



Рис.1 Конфокальный коллиматор (а – компьютерная модель, б – готовое изделие из полилактида).

В основе алгоритма программы лежит метод прогонки лучей. На заднем торце коллиматора задается сетка, для каждого узла которой моделируется прохождение луча, соединяющего эту точку и точку наблюдения (в которой расположен точечный источник излучения). Результаты расчета интенсивности прошедшего излучения приведены на рис 2 и 3.

Представленные результаты рассчитаны для конфокального коллиматора, содержащего 199 каналов диаметром 1мм. расстояние между краями каналов на переднем торце 1мм, длина прибора и фокусное расстояние 40мм. Длина поглощения излучения в матрице коллиматора 15.3мм, что соответствует нержавеющей стали и энергии 140кэВ (линия излучения технеция ^{99т}Tc).

Также в докладе будут представлены результаты расчета с помощью данной программы поля чувствительности коллиматора в сравнении с измерениями чувствительности, полученными на экспериментальной установке, показавшие хорошее совпадение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-07-01402-а, 19-01-00790.



Рис.2. Интенсивность прошедшего через коллиматор излучения для точки наблюдения расположенной точно в фокусе коллиматора.



Рис.3. Пространственное распределение интенсивности прошедшего через коллиматор излучения при смещении точечного источника на 1мм от точки фокуса в направлении перпендикулярном оси коллиматора. Вверху – в приближении полного поглощения в материале коллиматора, внизу – с учетом конечной длины поглощения.
Синтез и рентгеноструктурное исследование сверхпроводящих полигидридов металлов при высоких давлениях

<u>А.Г. Иванова^{1,2}</u> И.А. Троян^{1,2}, А.Г. Гаврилюк^{1,2}, И.С. Любутин¹

¹ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, г.Москва, Ленинский пр-т, д.59, Россия ² Институт ядерных исследований РАН, 108840, г. Троицк, г. Москва, Физическая ул., вл.27, Россия

The paper presents the achievements in the synthesis of new superconducting polyhydrides (SnHx, ThH₁₀, YH₆) with record values of Tc at high pressures and the results of experimental studies of their superconducting properties, structure and stability regions using synchrotron radiation.

Введение

Поиск высокотемпературной сверхпроводимости является одной из основных задач физики конденсированного состояния и химии твердого тела. Полигидриды металлов, синтезированные при высоких давлениях, рассматриваются как перспективные кандидаты в сверхпроводники с высокой температурой сверхпроводящего состояния (T_c).

Технические возможности создания сверхвысоких давлений (выше 1 Мб) появились в середине 70-х годов XX века, но только спустя 20 лет благодаря появлению синхротронных рентгеновских источников нового поколения и высокочувствительных позиционных детекторов стало возможным исследовать структуру кристаллов в камерах высокого давления с алмазными наковальнями (КВД).

Сверхпроводимость в полигидридах с рекордной температурой T_c = 203 К впервые была экспериментально получена в 2015 году в сероводороде сжатом при 155 ГПа [1] и спустя год была подтверждена наблюдением эффекта Мейснера [2]. Для этого был разработан и успешно применён новый метод изучения диамагнитного экранирования сверхпроводящего образца при мегабарных давлениях, в котором с использованием ядерного резонансного рассеяния синхротронного излучения (Nuclear resonance scattering) измеряется магнитное взаимодействие поля с ядрами изотопа ¹¹⁹Sn как датчика внешнего магнитного поля [2]. В 2019 г. рекордные значения T_c = 252-260 К были экспериментально достигнуты в LaH₁₀ при давлениях около 170 ГПа [3, 4].

В последние годы в результате теоретических расчетов был предложен ряд других богатых водородом материалов в качестве потенциальных рекордсменов с высокими значениями T_c [5–7]. При этом существование многих из этих материалов до сих пор не имеет экспериментального подтверждения.

В настоящей работе представлены достижения в области синтеза новых сверхпроводящих полигидридов (SnHx, ThH $_{10}$, YH $_6$) с рекордными значениями T_c при высоких давлениях и

результаты экспериментальных исследований их сверхпроводящих свойств, структуры и областей стабильности с использованием синхротронного излучения.

Методы и образцы

Эксперименты по поисковому синтезу новых полигидридов металлов проводились при высоких давлениях более 1 Мб (100 ГПа) в камерах с алмазными наковальнями с диаметром рабочей поверхности алмазов (каллеты) - 50 мкм. Кристаллизационная камера в данном случае представляет собой микрополость объёмом до 30 мм³ в металлической или композитной прокладке, зажатой между наковальнями. Синтез полигидридов происходит в результате взаимодействия металлического прекурсора размером до 15 мкм с водородом, сжатым под давлением. В качестве источника водорода используется загруженный в камеру газообразный водород или боран аммония (боразан) BH₃NH₃, разлагаемый импульсным лазерным нагревом под давлением в КВД.

Синтез, рентгенофазовая диагностика и структурное исследование новых полигидридов выполнены в КВД *in-situ* методом синхротронной рентгеновской дифракции. Малый размер образца накладывает высокие требования к параметрам рентгеновского пучка: фокусировка до 5 мкм, коллимация 10 – 15 мкм, энергия пучка - более 30 кэВ, высокая интенсивность. В рентгеновский дифрактометр должна быть встроена система импульсного лазерного нагрева образца внутри КВД до 2000 К. Для измерения давлений в мегабарном диапазоне по сдвигу рамановского пика алмаза необходим рамановский спектрометр на базе оптического монохроматора с ССД-детектором и с исследовательскими лазерами для нескольких длин волн.

Сложность диагностики и структурного исследования новых неизвестных полигидридов металлов связана с тем, что порошковая рентгеновская дифракция не позволяет получить информацию о "водородной" подрешётке, а нейтронная дифракция пока что не применима для исследования образцов микронных размеров в КВД. Диагностика и рентгенодифракционные исследования новых полигидридов основаны на сравнении с дифрактограммами чистых металлов или на сопоставлении с теоретически предсказанными структурами гидридов при соответствующих давлениях. В связи с этим, часто бывает необходимо предварительно исследовать структуру чистого металлического прекурсора при давлениях образования гидридов в мегабарном диапазоне.

В данной работе представлены результаты экспериментов, проведённых на синхротронных станциях ID27 ESRF (Гренобль, Франция), P02 PETRA-III (Гамбург, Германия) и 13 IDD APS (Аргонн, США), обладающих необходимым набором уникальных установок на базе синхротронного источника 3-го поколения. Обработка, анализ и интегрирование двумерных дифрактограм выполнены в программе Dioptas [8]. Индицирование и расчёт параметров элементарных ячеек выполнялись в программе Dicvol [9]. Полнопрофильные уточнения параметров элементарных ячеек выполнены методом Ле Бейла [10] в программе JANA2006 [11].

<u>Структурное исследование олова Sn и гид-</u> рида олова SnHx при высоких давлениях

Поскольку изотоп ¹¹⁹Sn планируется использовать в КВД в качестве датчика внешнего магнитного поля в сверхпроводящих полигидридах, необходимо экспериментально изучить структурные переходы в чистом олове Sn, а также образование гидридов олова в среде сжатого водорода при мегабарных давлениях. Существование гидридов олова SnH_x с разной стехиометрией было предсказано теоретически из квантово-механических расчётов при давлениях до 300 ГПа [12–15]. Для SnH₄ (станнана) был предсказан переход в сверхпроводящее состояние при 120-250 ГПа с Tc=80-90K [12]. Однако, до настоящего времени предсказанные фазы и свойства гидридов олова не были экспериментально подтверждены.

Известно, что олово имеет несколько аллотропных модификаций под давлением. До 11 ГПа и при комнатной температуре стабильна модификация белого олова β -Sn с тетрагональной структурой (пр.гр. $I4_1/amd$). При повышении давления до 160 ГПа в олове происходит серия последовательных структурных переходов с образованием нескольких высокобарических модификаций: *bct*-Sn (пр.гр. *I4/mmm*) при 11 ГПа, *bco*-Sn (пр.гр. *Immm*) при 32 ГПа, *bcc*-Sn (пр.гр. *Im-3m*) при 40 ГПа [16]. Согласно теоретическим расчётам и экспериментальной работе [17] при давлении около 160 ГПа образуется гексагональная фаза *hcp*-Sn с двухслойной плотнейшей упаковкой.

В нашей работе структурные переходы в олове исследованы *in-situ* в КВД в области давлений 76 – 230 ГПа [18]. Проведено пять серий синхротронных экспериментов с использованием разных сред, передающих давление (He, NaCl, ПЭС-5 и H₂) (рис.1), для исследования влияния условий гидростатичности на динамику фазовых переходов.



Рис. 1 Изображения образцов олова в КВД в двух типах экспериментов: (а) – в средах гелия или водорода с использованием рентгеноаморфных композитных гаскет, (б) – в средах ПЭС-5 или NaCl с использованием Re-гаскет.

Экспериментально показано, что при давлениях 76-160 ГПа олово имеет кубическую объёмно-центрированную структуру *bcc*-Sn. При давлениях около 160 ГПа в большинстве экспериментов зафиксировано начало перехода в фазу *hcp*-Sn по появлению рефлекса 101 (рис.2а). В диапазоне давлений 160-230 ГПа наблюдается сосуществование обеих фаз, при этом количество *hcp*-Sn с давлением постепенно увеличивается. В высокогидростатичной среде гелия переход в гексагональную фазу выражен слабо и начинается выше 177 ГПа (рис. 26).



Рис. 2 Эволюция дифрактограмм Sn под давлением: (а) – 105-229 ГПа в среде ПЭС (желтым цветом выделены рефлексы *hcp*-Sn), (б) – 76 – 177 ГПа в среде Не (на врезке показан слабоинтенсивный пик, соответсвующий положению рефлекса 101 фазы *hcp*-Sn)

Рассчитанные объёмы элементарных ячеек аппроксимированы функцией Бёрча-Мурнагана [19] и построено уравнение состояния олова при комнатной температуре в диапазоне давлений 76-230 ГПа (рис. 3).



Рис. 3 Зависимость объема (V) элементарной ячейки олова от давления при комнатной температуре. Показана аппроксимация экспериментальных точек (красные квадраты – *bcc*-Sn, синие кружки – *hcp*-Sn) уравнениями состояния в форме Бёрча-Мурнагана [19] (В – объемный модуль упругости, В' – производная В по давлению).

При сравнении результатов нескольких серий экспериментов с оловом в КВД в среде сжатого водорода H_2 обнаружено, что в случае малой концентрации водорода при давлении около 160 ГПа в образце Sn начинается перестройка в гексагональную структуру *hcp*-Sn (рис.4а), но при достаточно высокой концентрации водорода одновременно с рефлексами *hcp*-Sn наблюдается появление нехарактерных для чистого олова дополнительных пиков с межплоскостными расстояниями $d = 2.5 \text{ Å} (2\Theta = 8.6^{\circ}, \lambda = 0.3738), d=1.3 \text{ Å} (2\Theta = 16.5^{\circ}, \lambda = 0.3738) (рис. 46).$



Рис. 4 Эволюция дифрактограмм Sn под давлением: (а) – при низкой концентрации H₂, (б) – при

В эксперименте по сжатию Sn в среде H₂ в сочетании с лазерным нагревом наблюдается появление серии из 9-ти интенсивных рефлексов в том числе с d = 2.5Å (2 Θ = 6.6°, λ = 0.291°), d=1.3 Å (2 Θ = 12.7°, λ = 0.291°) (рис.5а, в). Дополнительные рефлексы не характерны для известных модификаций чистого олова при данном давлении (рис. 5б,в), что позволяет нам связывать их появление с образованием структуры полигидрида олова SnH_x.



Рис. 5 Дифрактограммы Sn в среде H₂ в КВД при 160 ГПа: (а) – дифрактограмма после лазерного нагрева, (б) – дифрактограмма до лазерного нагрева, (в) – сравнение проинтегрированных дифрактограмм до и после лазерного нагрева. Рефлексы нового полигидрида олова показаны штрихами на (а) и стрелками на (в).

<u>Синтез и структурное исследование гидри-</u> дов тория ThH_x при высоких давлениях.

В теоретической работе [20] в области давлений 100-200 ГПа предсказывалось существование двух полигидридов тория: тетрагонального ThH₄ и сверхпроводящего высшего полигидрида ThH₁₀ с T_c=243K

В нашей экспериментальной работе [21] на примере гидридов Th был успешно продемонстрирован способ синтеза полигидридов металлов путём разложения боразана BH₃NH₃ импульсным лазерным нагревом под давлением с одновременным структурным исследованием продуктов синтеза *in-situ* методом синхротронной дифракции на станции ID27 (ESRF). При таком способе синтеза образец металла зажимается вместе с прессованным рентгеноаморфным боразаном BH₃NH₃ между алмазными наковальнями в КВД. При нагреве BH₃NH₃ разлагается с выделением большого количества водорода, который при достаточно высоком давлении образует с металлом полигидриды.

В результате лазерного нагрева образца при давлении 152 ГПа в системе Th-BH₃NH₃ был синтезирован полигидрид, который по дифракционной картине однозначно идентифицировался с предсказанным ThH₄ (рис.6 б,в)



Рис. 6 (а) – образец Тh в среде BH₃NH₃ (область прогрева отмечена стрелкой), (б) – дифрактограмма синтезированного при 152 ГПа ThH4 (пр.гр. *I*4/*mmm*).

После дополнительного прогрева образца на дифракционных картинах появилась серия новых рефлексов (рис. 7а), по которым была определена гексагональная ячейка с параметрами a = 3.71 Å, с = 5.54 Å. Гексагональный гидрид тория не был ранее предсказан в качестве стабильной фазы при 100-200 ГПа. Дополнительные энергетические расчёты, выполненные соавторами из группы А.Оганова в программе USPEX [22, 23], позволили идентифицировать новый синтезированный гидрид со структурой ThH₉ (пр.гр. *P*6₃/*mmc*) (рис.76). Последующие циклы прогрева образца и подъёма давления до 183 ГПа привели к увеличению относительного содержания полигидрида ThH₉, при этом рефлексы от новых фаз не появлялись.



Рис. 7 (а) – двумерная дифрактограмма и (б) – полнопрофильное уточнение методом Ле Бейл смеси двух фаз ThH₄ (пр.гр. *I*4/*mmm*) и ThH₉ (пр. гр. *P*6₃/*mmc*. На рисунке показан фрагмент кристаллической структуры ThH₉.

Для получения целевой фазы сверхпроводящего полигидрида ThH₁₀ (пр. гр. *Fm*-3*m*) был проведён повторный эксперимент, в которым был изменён режим синтеза. Первый прогрев образца Th-BH₃NH₃ был осуществлён после увеличения давления в КВД до 171 ГПа и сразу привел к образованию ThH₁₀. На рис. 8. показаны дифракционные картины исходного Th при 93 ГПа (рис. 8а) и ThH₁₀ (рис. 8б) после первого прогрева при давлении 171 ГПа. Для ThH₁₀ сверхпроводимость была экспериментально подтверждена наблюдением нулевого сопротивления при $T_c = 160$ К и P = 174 Гпа (рис.9)

Экспериментально показано, что сверхпроводящий полигидрид ThH₁₀ стабилен при более низких давлениях до 85 ГПа, что делает его уникальным среди всех экспериментально полученных полигидридов с рекордно высокими температурами сверхпроводимости.



Рис. 8 Двумерные дифрактограммы и результаты их индицирования и полнопрофильного уточнения методом Ле Бейл: (а) – исходного образца Th при 93 ГПа и (б) – синтезированного кубического полигидрида ThH₁₀ (*Fm-3m*) с кристаллической структурой на врезке. На дифрактограммах присутствуют рефлексы от вольфрамовой гаскеты, учтённые при полнопрофильном уточнении.



Рис. 9 Температурная зависимость электрического сопротивления сверхпроводящего полигидрида ThH_{10} , синтезированного в системе Th - NH_3BH_3 [21].

<u>Синтез и структурное исследование гидрида</u> тория <u>YHx при высоких давлениях</u>

В результате экспериментов по синтезу гидрида иттрия в системе Y-BH₃N₃ при давлениях 160-180 ГПа с лазерном нагревом были синтезированы и структурно изучены теоретически предсказанные полигидриды иттрия: кубический YH₆ (пр.гр. *Im-3m*), тетрагональный YH₄ (*I*4/*mmm*) (рис.10), а также триклинный YH_{7+x} (x=0.5) (пр.гр. Р1) [24]. Образец в КВД для электрических измерений до и после лазерного нагрева показан на рисунках 11а и б, соответственно. Измерения зависимости электрического сопротивления YH₆ от температуры демонстрируют четкий сверхпроводящий переход с Тс ~ 224 К при 166 ГПа (рис.11в). В настоящее время это вторая по величине критическая температура сверхпроводящего перехода, которая была экспериментально достигнута в сжатых полигидридах.



Рис. 10 (а) – двумерная дифрактограмма и (б) – полнопрофильное уточнение смеси двух фаз YH_6 (пр.гр. *Im*-3*m*) и YH_4 (пр.гр. *I4/mmm*).



Рис.11 (а) – образец У-ВН₃NH₃ в КВД для электрических измерений при 166 ГПа до лазерного нагрева (цифрами обозначены электроды) (б) – синтезированный YH₆ после лазерного нагрева, (в) – температурная зависимость сопротивления синтезированного полигидрида YH₆.

Данная работа поддержана грантом РНФ №19-12-00414.

- [1] Drozdov A.P., Eremets M.I., Troyan I.A. *et al. Nature*, **525**, 73 (2015)
- [2] Troyan I., Gavriliuk A., Rüffer R. *et al. Science* (*New York, N.Y.*), **351**, 1303 (2016)
- [3] Drozdov A.P., Kong P.P., Minkov V.S. et al. Nature, 569, 528 (2019)
- [4] Somayazulu M., Ahart M., Mishra A.K. et al. Physical review letters, 122, 27001 (2019)
- [5] Peng F., Sun Y., Pickard C.J. et al. Phys. Rev. Lett., 119, 107001 (2017)
- [6] Liu H., Naumov I.I., Hoffmann R. et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 114, 6990 (2017)
- [7] Semenok D.V., Kruglov I.A., Savkin I.A. et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 24, 100808 (2020)
- [8] Prescher C., Prakapenka V.B. High Pressure Research, 35, 223 (2015)
- [9] Louër D., Louër M. J Appl Crystallogr, 5, 271 (1972)
- [10] Le Bail A. Powder Diffr., 20, 316 (2005)

- [11] Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 229, 345 (2014)
- [12] Gao G., Oganov A.R., Li P. et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 107, 1317 (2010)
- [13] Tse J.S., Yao Y., Tanaka K. Phys. Rev. Lett., 98 (2007)
- [14] Yao Y., Tse J.S., Ma Y. et al. Europhys. Lett., 78, 37003 (2007)
- [15] Mahdi Davari Esfahani M., Wang Z., Oganov A.R. et al. Scientific reports, 6, 22873 (2016)
- [16] Salamat A., Briggs R., Bouvier P. et al. Phys. Rev. B, 88 (2013)
- [17] Salamat A., Garbarino G., Dewaele A. *et al. Phys. Rev. B*, **84** (2011)
- [18] Gavriliuk A.G., Troyan I.A., Ivanova A.G. et al. Jetp Lett., 106, 733 (2017)
- [19] Murnaghan F.D. Proceedings of the National Academy of Sciences, **30**, 244 (1944)
- [20] Kvashnin A.G., Semenok D.V., Kruglov I.A. et al. ACS applied materials & interfaces, 10, 43809 (2018)
- [21] Semenok D.V., Kvashnin A.G., Ivanova A.G. et al. Materials Today, 33, 36 (2020)
- [22] Oganov A.R., Glass C.W. J. Chem. Phys., 124, 244704 (2006)
- [23] Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N. Computer Physics Communications, 175, 713 (2006)
- [24] Troyan I.A., Semenok D.V., Kvashnin A.G. et al. arxiv.org/pdf/1908.01534v1 (2019)

МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ И СТРУКТУРА КОНКРЕМЕНТОВ ЭПИ-ФИЗА И СОСУДИСТОГО СПЛЕТЕНИЯ ГОЛОВНОГО МОЗГА

<u>А.Г. Иванова¹</u>, И.Н. Букреева^{2,3}, О.А. Юнеман⁴, Ю.С. Кривоносов¹, А.В. Бузмаков¹, Д.А. Золотов¹, С.В. Савельев⁴, В.Е. Асадчиков¹

¹ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, г.Москва, Ленинский пр-т, д.59, Россия ²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва

³ Institute of Nanotechnology- CNR, Rome, Piazzale Aldo Moro 5, Italy

⁴ ФГБНУ НИИ Морфологии человека, г. Москва 117418, Москва, улица Цюрупы, 3

Abstract

Concrements of the pineal gland and vascular plexus of a human brain were studied by methods of x-ray diffraction, electron microscopy, x-ray microtomography and x-ray phase contrast tomography. The characteristic features of their morphology and composition have been established. All the studied pineal gland concrements consist of crystalline hydroxyapatite in the form of massive coarse angular polyrystalline fragments or in the form of spherulites with a concentric zone microstructure formed by alternating layers of crystalline hydroxyapatite and organic compounds. The concrements of vascular plexus have both organic and inorganic composition. Such concrements consists of an organic core surrounded by one or two layers of amorphous hydroxyapatite.

Введение

Эпифиз (шишковидная железа) является частью эпиталамуса и представляет собой ассиметричное образование объёмом около 1 см³, расположенное в геометрическом центре головного мозга млекопитающих (рис. 1а,б). Основная функция эпифиза состоит в синтезе гормона мелатонина, регулирующего циркадные ритмы живых организмов. Сосудистое сплетение - это ворсинчатое образование, располагающееся в желудочках головного мозга позвоночных (рис.1а,в). Оно состоит из внутреннего сосудистого и внешнего слоя, представленного эпителиальными клетками, являющимися производными желудочковой эпендимы. Одна из основных функций сосудистого сплетения – продукция и резорбция цереброспинальной жидкости и, как следствие, поддержание водно-солевого



баланса.

Рис. 1. а - сагиттальный разрез головного мозга, б - кальцифицированный эпифиз, в - сосудистое сплетение.

Образование кальцифицированых конкрементов в эпифизе (рис. 1б) и сосудистых сплетениях головного мозга является физиологическим процессом и ассоциируется по мнению многих

исследователей с инволюцией данных структур. В последние десятилетия в ряде работ была выдвинута гипотеза о том, что кальцификация эпифиза приводит к изменению секреции мелатонина из-за снижения функциональной активности пинеалоцитов (клеток паренхимы эпифиза) и может вызывать развитие таких расстройств как ухудшение качества сна, нарушение сосудистого гомеостаза при различных невропатологиях и деменцию [1, 2]. Знание особенностей проявления и распространения физиологических кальцифицированных конкрементов в различных областях мозга важно для правильной диагностики патологических состояний.

В работе выполнено сравнительное исследование морфологии, микроструктуры и особенностей состава конкрементов эпифиза и сосудистого сплетения головного мозга человека методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (ЭДРА) и фазово-контрастной рентгеновской томографии (ФКРТ).

Методы и образцы

Морфологические особенности целых эпифизов и сосудистых сплетений, содержащих конкременты, изучались методами компьютер-(KT) микротомографии ной И фазовоконтрастной компьютерной микротомографии (ФККТ). Для исследования морфологии, элементного и фазового состава методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) образцы конкрементов были извлечены из эпифиза.

Электронно-микроскопические изображения и измерения энергодисперсионных рентгеновских спектров сняты на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 3D (FEI) и Неlios (FEI) с приставками EDAX Genesys. Рентгеновские дифрактограммы снимались от целых конкрементов на дифрактометре XCalibur Eos S2 (Rigaku Oxford diffraction) в геометрии пропускания (Дебая-Шеррера) с использованием монохроматизированного МоК_{α1}-излучения (λ=0.7093 Ă, 50кB, 40мA, размер пучка 500х500 мкм², графитовый монохроматор) и ССД-детектора EOS S2. Расстояние образец-детектор составляло 41.5 мм, время экспозиции 40 минут. Интегрирование двумерных дифрактограмм и преобразование к одномерному виду проводилось в программе CrysAlis PRO [3]. Идентификация фаз выполнялась с использованием базы порошковых дифрактограмм PDF-2 (2017) в программе PDXL (Rigaku Corporation).

Измерения компьютерных микротомограмм (КТ) выполнялись на лабораторном микротомографе TOMAS (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Значения ускоряющего напряжения и тока составляли 40 кВ и 20 мА соответственно. Энергия зондирующего излучения составляла 17.5 кэВ (в качестве монохроматора использовался кристалл пирографита). В каждом эксперименте измеряли 400 рентгенографических проекций в угловом диапазоне 200° с шагом 0.5 градуса. Измерения проводились по схеме параллельного сканирования. Детектор XIMEA xiRAY11 имел размер пикселя 9х9 микрон, общее время сканирования составило 120 минут.

Метод КТ основан на использовании контраста поглощения рентгеновского излучения структурами с разной электронной плотностью и не зависит от пространственной степени когерентности рентгеновского пучка. Метод фазовоконтрастной компьютерной томографии (ФККТ) использует волновые свойства рентгеновского поля для получения изображения и чувствителен деталям с близкой плотностью в слабопоглощающих объектах.

Метод ФККТ, использованный в данной работе, основан на модулировании интенсивности волны с помощью свободного распространения рентгеновского пучка в пространстве. При этом изменения фазы волны, прошедшей через исследуемый объект, преобразуются в изменения интенсивности в плоскости детектора.

Этот метод отличается простотой экспериментальной установки [4, 5]. Использование высокоинтенсивных и когерентных источников синхротронного излучения позволяет повысить разрешение и получить новый тип информации о микроструктуре исследуемых образцов.

Измерения части образцов эпифиза методом PBI-ФККТ проводились на станции ID17 (ESRF, Гренобль, Франция) [6]. Измерения проводились с использованием «розового» рентгеновского пучка ID17 с E = 60 keV. Измерение томограмм выполнялось в 3045 проекциях с экспозицией 0.4 сек. при повороте образца на 360°. Образцы находились на расстоянии 1.2 м. от регистрирующей системы с размером пикселя 3.5х3.5 мкм² [7].

Образцы сосудистого сплетения с эпифизом были измерены методом ФККТ на станции Р05 (PETRA III, DESY) [8] с использованием монохроматического излучения E=25 кэВ. Измерение выполнялось в 4000 проекциях с экспозицией 0.25сек при вращении образца на 360°. Образец был размещён на расстоянии 50 см от регистрирующей системы с размерами пикселя 1.28х1.28 мкм² и 0.64 х0.64 мкм².

<u>Электронно-микроскопическое</u> исследование морфологии и элементного конкрементов

По химическому составу и морфологическим особенностям исследованные конкременты сосудистых сплетений делятся на два типа: кальцифицированные и органические. Кальцифицированные конкременты представляют собой образования округлой формы (сферолиты) с неровной поверхностью (рис. 2 а,б) и содержат



значительные количества Са, Р и О (рис. 2 в,г).

Рис. 2 СЭМ-изображения (а,б) и энергодисперсионные спектры (в,г) кальцифицированных конкрементов сосудистого сплетения.

Органические конкременты образуют скопления из деформированных округлых частиц с бугристой жироподобной поверхностью (рис.3аг). Средний размер частиц составляет около 50 мкм. На рисунке 3в видно, что внутри частиц имеются поры неправильной формы. Органические конкременты состоят из элементов С, N, O и в следовых количествах содержат Na, Ca, P, S (рис.3г).



Рис. 3 СЭМ-изображения (а – г) и энергодисперсионные спектры (д,е) некальцифицированных конкрементов сосудистого сплетения.

Среди конкрементов эпифиза так же можно выделить два морфологических типа: почковидные конгломераты из плотных округлых частиц (сферолитов) с неровной бугристой поверхностью (рис. 4а) и массивные скрытокристаллические угловатые обломки (рис. 4б).



Рис. 4 СЭМ-изображения двух морфологических типов конкрементов эпифиза: сферолитов (а), скрытокристаллических угловатых обломков (б) и их типичные энергодисперсионные спектры (в,г).

Все исследованные конкременты эпифиза преимущественно содержат в составе элементы Са, Р, О, а также примеси С, Na, Mg в следовых количествах (рис. 4.в,г).

<u>Рентгенофазовый анализ конкрементов</u> эпифиза и сосудистого сплетения

На рисунке 5 представлены микрофотографии конкрементов эпифизов и сосудистых сплетений, исследованных методом РФА, и соответствующие им двумерные и одномерные дифрактограммы. Дифракционные рефлексы конкрементов эпифизов 2080-эп, 2082-эп (рис. 5а,в) однозначно идентифицируются с гидроксиапатитом Ca₅(PO₄)₃(OH) (PDF#1-084-1998) [9].

Дифрактограммы кальцифицированных конкрементов сосудистых сплетений 2080-сс, 2082-сс содержат слабоинтенсивные размытые (диффузные) рефлексы, характерные для рентгеноаморфных образцов (рис. 5б,г).



Рис. 5. Микрофотографии, двумерные и одномерные рентгеновские дифрактограммы конкрементов эпифиза 2080-эп (а), сосудистого сплетения 2080-сс (б), эпифиза 2082-эп (в), со-судистого сплетения 2082-сс (г).

На рисунке 6 показано, что экспериментальные дифрактограммы всех исследованных конкрементов эпифизов и кальцифицированных сосудистых сплетений полностью совпадают с модельной дифрактограммой, построенной по структуре гидроксиапатита [9] с учётом инструментального уширения. В результате РФА можно сделать заключение, что кальцифицированная часть конкрементов эпифиза состоит из кристаллического гидроксиапатита, а кальцифицированные конкременты сосудистых сплетений в значительной степени состоят из рентгеноаморфной слабораскристаллизованной формы гидроксиапатита.



Рис. 6 Дифрактограммы конкрементов эпифиза (синие) и сосудистого сплетения (красные). Чёрным цветом показана модельная дифрактограмма, рассчитанная по структуре гидроксиапатита Ca₅(PO₄)₃(OH) (ICSD#203027) [9] с полуширинами пиков 0.45°.

<u>Компьютерная микротомография конкре</u>ментов эпифиза

Из томографических изображений (рис 7б,в.), снятых на лабораторном рентгеновском томографе (рис.7а) видно, что конкременты сосредоточены как в центральной, так и в апикальной частях эпифиза. По данным КТ была выполнена оценка объема эпифиза PG (PV) и объёма его кальцифицированной области (CaV). Объемы были сегментированы с использованием глобального порога бинаризации с порогом 0.4 мм⁻¹ для кальцификации и 0.078 мм⁻¹ для мягких тканей эпифиза. Расчётный объёмы PV и CaV составляли 104.2 мм³ и 13.2 мм³, соответственно. Оценка показывает значительную степень кальцификации исследованного эпифиза, уменьшая объем активной области эпифиза APV = (PV-(CaV+CyV))/PV на 13%.



Рис. 7 (а) – лабораторный рентгеновский микротомограф $\lambda = 0.714$ Å (E = 17 K₃B), (б) – образец эпифиза в эпиндорфе, в – КТ изображение кальцифицированного эпифиза в 3-х взаимно перпендикулярных проекциях: конкременты показаны в красно-белой шкале, проекции – в чёрнобелой шкале.

<u>Фазово-контрастная компьютерная томо-</u> графия эпифиза и сосудистого сплетения

Методом ФККТ с использованием синхротронного излучения были исследованы морфология и тонкая структура эпифизов и сосудистых сплетений с различной степенью интрапинальной кальцификации и поражений мягких тканей.

Показано, что ФККТ обеспечивает высокоинформативную трехмерную визуализацию эпифиза и сосудистого сплетения, сравнимую по информативности с гистологическими изображении и позволяет различать здоровую и дегенерированную ткань.

Характерные изображения конкрементов эпифиза и сосудистого сплетения в фазовом контрасте с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения, а также соответствующие гистологические изображения представлены на рисунках 8 и 9.

ФККТ-изображения на рисунке 8а,6 демонстрируют достаточно высокую степень кальцификации эпифиза. Отдельные конкременты имеют ют округлую форму с бугристой поверхностью (рис. 8а). В сечении конкременты эпифиза имеют концентрически-зональную волнистополосчатую микроструктуру. Изменение контраста поглощения на томографическом изображении и окраски слоёв в гистологии свидетельствуют о ритмично-периодическом характере Сасодержащих минеральных наслоений, которые чередуются со слабопоглощающими слоями ор-



ганического вещества.

Рис. 8. (а-г) – ФККТ-изображения: (а) – целого эпифиза, (б) – кальцифицированной области, (а) и (б) восстановлены с усреднённой интенсивностью по набору из 50 слоёв и с толщиной 50 мкм, (в) - конкремента эпифиза, (г) - диаметрального сечения конкремента, (д) – гистологическая картина подобного конкремента (окрашивание по методу Маллори).

На рисунках 9 а,б представлены изображения области сосудистого сплетения, примыкающей к эпифизу. Конкременты сосудистого сплетения (рис.9 б,в) имеют более сглаженную поверхность. Большинство из них имеют органическое ядро, окруженное толстой оболочкой из неорганического материала. Концентрическизональное строение выражено слабо и имеет не более трех концентрических полос.



Рис. 9. ФККТ-изображения (а) – эпифиза и сосудистого сплетения, (б) увеличенная область сосудистого сплетения с конкрементами, (в) – гистологическое изображение подобного конкремента (окрашивание по методу Маллори).

Выводы

В результате комплексного исследования конкрементов эпифиза и сосудистого сплетения выявлены характерные особенности их морфологии и состава. Показано, что все исследованные конкременты эпифиза состоят из кристаллического гидроксиапатита в виде массивных скрытокристаллических угловатых образований, но чаще в виде почковидных сростков сферолитов с концентрически-зональной микроструктурой, образованной чередованием слоёв кристаллического гидроксиапатита и органического вещества.

Конкременты сосудистого сплетения по составу могут быть органическими или смешанными органоминеральными. Концентрическизональное строение конкрементов сосудистого сплетения выражено слабо: как правило они имеют ядро из органического вещества, окаймлённого одним или двумя слоями аморфного гидроксиапатита.

Данная работа была поддержана грантом РФФИ итал_т № 18-52-7819. Рентгенодифракционные и электронно-микроскопические измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035)

[1] Kunz D. *Neuropsychopharmacology*, **21**, 765 (1999)

[2] Song J. Mol Neurodegeneration, 14, 28 (2019)
[3] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System. Version. 1.171.39.46 (Wroclaw, Poland, 2019)

[4] Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al. Review of Scientific Instruments, 66, 5486 (1995)

[5] Cloetens P., Barrett R., Baruchel J. *et al. J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 133 (1996)

[6] Bravin A., Coan P., Suortti P. *Physics in medi*-

[0] Dravin A., Coar F., Suorui F. *Physics in*

cine and biology, **58**, R1-35 (2013)

[7] Mittone A., Manakov I., Broche L. *et al. J Synchrotron Rad*, **24**, 1226 (2017)

[8] Wilde F., Ogurreck M., Greving I. *et al.*, in (Author(s), 2016), p. 30035

[9] Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D.

American Mineralogist, 74, 870 (1989)

Нелинейно-оптический кристалл гидрофосфитгуанилмочевина (guhp): рост и свойства

<u>H. H. Козлова¹</u>, А. Э. Волошин¹, В. Л. Маноменова¹, Е. Б. Руднева¹, H. И. Сорокина¹, И. А. Ожередов^{2,3}, А. А. Ангелуц², П. М. Солянкин^{2,3}, А. П. Шкуринов^{2,}

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, дом 59, ИК РАН

²Физический факультет и Международный лазерный центр МГУ имени М. В. Ломоносова, 19991, Россия, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2, МГУ им. М. В. Ломоносова

³Институт проблем лазерных информационных технологий РАН – филиал ФНИЦ

«Кристаллография и фотоника» РАН, 140700, Россия, Шатура, ул. Святоозерская, дом 1, ИПЛИТ РАН e-mail 79647099102@yandex.ru

This paper presents the results of studies of the temperature dependence of the equilibrium concentration of GUHP in water at different pH values and the effect of the pH of the solution on the growth characteristics of single crystals. GUHP crystals were grown by methods of temperature reduction and isothermal evaporation. X-ray phase analysis was used to control the phase composition of the obtained samples. The real structure of crystals obtained by various methods is compared. The crystal structure of grown crystals was refined and the non-linear optical properties were investigated.

динамично Одной из наиболее развивающихся областей науки является нелинейная оптика (НЛО) [1]. Материалы НЛО применяют в качестве оптических элементов в устройствах для обработки сигналов и данных, а также для оптической связи. Они имеют широкий спектр применения от электроники и микроскопии до медицины [2-4]. При поиске новых материалов с нелинейными оптическими свойствами второй гармоники следует учитывать их фундаментальные свойства: (1) возможность кристаллизоваться в одной из нецентросимметричных групп; (2) наличие большой макроскопической восприимчивости второго порядка; (3) наличие надлежащих согласования свойств фаз, т.е. высокое внутреннее двулучепреломление И низкая дисперсия [3].

В настоящее время для коммерческих применений широко используются неорганические материалы, такие как, ниобат лития (LBO), дигидрофосфат калия (KDP), титанилфосфат калия (КТР) [1]. Однако все чаще литературе появляются сообщения в об органических материалах, которые часто демонстрируют более высокие значения гиперполяризуемости [5-7].

В качестве объекта исследования группой примечательной кристаллических соединений для генерации второй гармоники является водородосодержащие сопи перспективных органических соединений. Интересным представителем данной группы оказалась соль гуанилмочевины (1+) c фосфористой кислотой $(NH_2)_2CNHCO(NH_2)H_2PO_3$ (GUHP) – активный кристалл, проявляющий многочисленные $\chi^{(3)}$ - и $\chi^{(2)}$ - нелинейные оптические взаимодействия [810]. Катион гуанилмочевины (1+) – это ациклический катион с делокализованными рэлектронами, образующий так называемую «Үароматическую» систему, которая стабилизирует молекулу и придает ей почти плоскую конформацию. Планарность вместе с возможностью образования водородных связей позволяют гуанилмочевине (1+) образовывать крепкую слоистую структуру. Однако слоистость подобных структур весьма затрудняет рост объемных кристаллов солей гуанилмочевины, и, следовательно, дальнейшее исследование их свойств и их применение.

В данной работе представлены результаты температурной исследований зависимости равновесной концентрации GUHP в водных растворах при различных значениях рН. Впервые установлено, что рН исходного раствора составляет 3,6, а при отклонении естественного рН до значений pH=2,6 и 4,6 скорость роста грани (001) увеличивается, а также изменяется габитус кристаллов. Исходя из полученных результатов, впервые были выращены монокристаллы GUHP размером до 70×20×13 MM^3 . Рост проводили методом снижения температуры в различных температурных и гидродинамических режимах, обеспечиваемых мешалками разной конфигурации. Методом рентгенофазового анализа проведен контроль фазового состава полученных образцов, который показал, что изменение рН раствора не влияет на фазовый состав кристаллов. Кроме того серия кристаллов GUHP была выращена методом испарения изотермического растворителя. Проведено сравнение реальной структуры кристаллов, полученных различными методами. Уточнена кристаллическая структура И исследованы нелинейные свойства второго порядка выращенных кристаллов GUHP.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-20104).

[1] D.S. Chemla, J. Zyss (Eds.), Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals Academic Press, (1987).

[3] H. Ratajczak, J. Baran, J. Barycki, S. Debrus, M. May, A. Pietraszko, and J. Venturini, J. Mol. Struct., 555, 149,(2000).

[4] Y. Uesu, H. Yokota, S. Kawado and N. Kato, J. Korean Phys. Soc., 51, 804, (2007).

[5] G. Liu, T. Xie, L. Yu, J. Su, I. V. Tomov, Q. Wang, B. Rao, J. Zhang and Z. Chen, Proceedings of SPIE, 7172, (2009).

[6] D. S. Chemla, J. Zyss, Non-linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, Orlando, p100, (1987).

[7] S. Miyata and X. T. Tao, Synth. Met., 81, 99, (1996).

[8] S. R.Marder, J. W. Perry and C. P. Yakymyshin, Chem. Mater., 6, 1137, (1994).

[9] J. Kroupa, Journal of Optics, 12, p 706, (2010).

[10] Fridrichová M. et al., CrystEngComm, p 2054, (2010).

[11] Kaminskii A. A. et al., p 1837, (2013).

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА БЕЛКОВЫХ И ЛИПИДНЫХ СМЕСЕЙ

П.В. Конарев

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр. 59, 11933 Москва, Россия e-mail: konarev@ns.crys.ras.ru

An overview of algorithms for modeling protein and lipid mixtures using small-angle X-ray scattering (SAXS) data is presented. They permit to estimate the volume fractions of the components, refine the volume size distributions, determine the shape of intermediate components in evolving systems, restore the electron density of lipid bilayers, and reconstruct the scattering profiles of individual components for SAXS experiments with online size-exclusion chromatography (SEC). The examples illustrating their performance are provided.

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) позволяет эффективно исследовать структуру функциональных материалов в наноразмерном диапазоне, в том числе, растворы биологических макромолекул. Большой практический интерес представляет изучение реакции таких систем на изменения физико-химических параметров среды, таких как температура, концентрация белка, рН раствора, добавление лиганда, и другие.

Многокомпонентные полидисперсные системы состоят из частиц разного типа и размера. Измеряемая интесивность малоуглового рассеяния содержит вклады в от всех этих частиц, поэтому анализ таких систем остается сложной и нетривиальной задачей.

За последнее время был разработан ряд алгоритмов, успешно решающих следующие структурные задачи: нахождение объемных долей компонент в белковых смесях при наличии информации об их структуре, либо с аппроксимацией ИХ формы простыми геометрическими телами (сферами, цилиндрами, эллипсоидами), имеющими полидисперсность по размерам И взаимодействующими собой [1]; между восстановление формы неизвестной промежуточной компоненты при эволюции системы, когда известно ее начальное и конечное состояние [2]; реконструкция распределения электронной плотности в липидном бислое и оценка распределения липидных везикул по размерам, в том числе их мультиламеллярная организация [3,4]; восстановление профилей рассеяния

индивидуальных компонент белковых смесей для МУРР эксперимента с онлайн хроматографией.

Лля равновесных белковых смесей анализ малоугловых данных сводится к нахождению объемных долей компонент при наличия информации об условии их Такие системы образуются, структуре. при частичной диссоциации например, олигомеров. Так, в работе [5] был исследован белок Tricorn protease, который является основным компонентом при протеолизе (процессе расщепления белков до пептидов), осуществляемого протеасомой. Было показано, что гексамер этого белка, который образуется кристалле, частично в диссоциирует в растворе на мономеры и димеры. С помощью программы OLIGOMER [1], были оценены объемные доли мономеров (53%), димеров (14%) и гексамеров (33%) в растворе белка Tricorn protease.

С другой стороны, олигомерные смеси могут образовываться и за счет обратного ассоциации процесса мономеров в олигомеры более высоких порядков. Так в работах [6,7] было показано, что в предкристаллизационном растворе лизоцима кроме мономеров присутствуют еще и димеры с октамерами, причем концентрация последних зависит от температуры, концентрации белка и типа растворителя.

Более сложные смеси могут дополнительно иметь полидисперсность как по форме, так и по размерам. В этом случае различные компоненты можно приближать простыми геометрическими телами (однослойными или двуслойными сферами, цилиндрами, эллипсоидами) и находить для соответствующие каждой компоненты функции распределения по размерам и объемные доли. Такой подход (программа MIXTURE [1]) позволил количественно описать температурный переход от мицелл к цилиндрическим сферических трехкомпонентных частипам в микроэмульсиях типа вода-АОТ-масло [8]. Для концентраций образцов высоких было необходимо также учитывать эффекты межчастичного взаимолействия (притягивающего отталкивающего или характера).

В рассмотренных выше примерах форма была частин либо известна, либо аппроксимировалась геометрическими телами, но в ряде случаев у нас отсутствует априорная информация о структуре объекта. Для монодисперсных систем, состоящих из идентичных частиц, ранее были разработаны методы ab initio восстановления формы частиц [9,10]. В этом случае пространство поиска заполняется плотноупакованными шариками маленького размера, каждому из которых присваивается принадлежность образцу или растворителю. В качестве стартовой модели используется случайная конфигурация, приближающая не экспериментальные данные, затем и применяется процедура варьирования принадлежности шариков, которая в итоге минимизирует невязку между экспериментальной кривой и расчетной моделью. На современных процессорах такие вычисления занимают 1-2 минуты. Однако, ограничением основным этого метода является требование к монодисперсности образца.

Недавно, нами был разработан алгоритм для ab initio определения формы неизвестной промежуточной компоненты В случае эволюционирующих систем, когда начальное и конечное состояние системы известно [2]. В этом случае, в системе имеется три компоненты: олна неизвестная И лве известные, от которых можно рассчитать профили рассеяния, и экспериментальный набор кривых (например, это может быть временной набор данных), где в каждой временной точке измеряемая кривая представляет собой линейную комбинацию трех компонент. Алгоритм, реализованный в DAMMIX [2]. программе позволяет неизвестной восстановить форму компоненты объемные доли всех И компонент в любой момент времени. На рисунке 1 представлены малоугловые данные для процесса образования фибрилл инсулина. Из рисунка 1 видно, что скорость роста инсулина пропорциональна фибрилл концентрации прекурсора, состоящего из 5-6 мономеров инсулина. Эти прекурсоры можно использовать в качестве потенциальных мишеней для лекарств с целью предотвращения развития амилоидоза.

DAMMIX также может применяться к двухкомпонентным системам, когда известен один компонент (например, мономер), что позволяет проводить реконструкцию формы другого неизвестного компонента. Кроме того, DAMMIX можно использовать для восстановления форм неизвестных компонент в самособирающихся системах, например, для вирусоподобных частиц или наночастиц, стабилизированных полимерными цепями.

Рассмотренный выше метод восстановления формы также имеет существенное ограничение, он применим для частиц с однородной электронной (например, белков), но ряд плотностью биологических систем, таких как липиды, имеют неоднородную электронную разработаны плотность и для них Липиды специальные алгоритмы. собой амфифильные представляют молекулы, состоящие гидрофильной ИЗ фосфатной группой головки с И гидрофобных хвостов жирных кислот. За счет этого липиды образуют двуслойную структуру в клеточных мембранах (in vivo), тогда как *in vitro* липиды образуют глобулярные везикулы и липосомы. Из многослойных везикул можно получать однослойные с помощью процесса экструзии.

Для анализа липидных систем можно использовать приближение разделенных форм-факторов [11], где один форм-фактор отвечает за внешние размеры везикулы, а форм-фактор электронную второй за плотность липидного бислоя, которую можно аппроксимировать набором Гауссовых функций, отвечающих головным и хвостовым частям липидного бислоя. Для

многослойных везикул также надо учитывать интерференцию между ее слоями. Алгоритм для анализа липидных смесей (программы BILMIX [3] и LIPMIX [4]) позволяет восстанавливать распределение везикул по размерах, профиль электронной плотности бислоя. а также оценивать мультиламмелярную организацию везикул. На рисунке 2 показаны малоугловые данные фосфолипидных при эволюции везикул (Dimyristoylphosphatidylcholine) DMPC в процессе экструзии. Как видно из рисунка 2, распределение частиц и их слоевая структура зависят как от размеров пор фильтра, используемого в экструдере, так и от числа проходов образца через экструдер.

эффективным Еще одним методом монодисперсного образца получения является использование хроматографической колонки, причем в малоугловом эксперименте ее можно использовать онлайн, когда образец при выходе из колонки попадает непосредственно в измерительную ячейку. Такой способ измерений становится особенно популярным в последнее время, так как позволяет в ряде случаев выделить сигнал от чистого монодисперсного образца, лишенного вкладов от других (нежелательных) компонент. Из хроматографической колонки сперва выходят более тяжелые фракции частиц, затем более легкие фракции, и таким можно разделить образом, сигналы ОТ мономеров и димеров исследуемого белка. Однако, в реальных условиях не всегда добиться 100% разделения удается компонент белковой смеси, пики могут оказаться частично перекрывающимися и задача разделения профилей возникает отдельных компонент. Для этого удобно использовать хемометрический метод EFA (evolving factor analysis) [12]. Для сравнительно простых двухкомпонентных систем, например смеси мономера и димера белка бычьего альбумина, данный метод (программа EFAMIX (unpublished)) работает лостаточно эффективно И позволяет восстановить индивидуальные компоненты и их концентрационныее профили, как в случаях преобладания мономеров, так и димеров.

Таким образом, перечисленные выше моделирования позволили методы количественно оценить олигомерный состав белковых смесей [1], определить форму промежуточной компоненты в процессе образования фибрилл [2] и восстановить структурные параметры липидных смесей в экструзии процессе [3]. Алгоритмы реализованы в виде следующих программ MIXTURE, (OLIGOMER, DAMMIX, BILMIX, и LIPMIX), входящих в пакет ATSAS [13,14].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования рамках выполнения работ по в Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также финансовой при частичной поддержке фонда Российского фундаментальных исследований (гранты № 17-00-00487 и № 19-32-90190)

[1] Konarev, P. V., Volkov, V.V., Sokolova A.V., *et.al.*, J. Appl. Cryst., **36**, 1277 (2003).

[2] Konarev, P. V. and Svergun, D. I., IUCr J., 5, 402 (2018).

[3] Konarev, P. V., Petoukhov, M.V., Dadinova L. A., *et.al.*, J. Appl. Cryst., **53**, 236 (2020).

[4] Konarev, P. V., Gruzinov, A. Yu., Mertens

H. D. T., et.al., J. Appl. Cryst. (2020) (in press).

[5] Goettig, P., Brandstetter, H., Groll M, *et. al.*, J. Biol. Chem., **280**, 33387 (2005).

[6] Boikova, A. S., Dyakova, Yu. A, Ilina, K.B. *et.al.*, Acta Cryst., **D73**, 591 (2017).

[7] Boikova, A.S., D'yakova, Yu.A., Il'ina, K.B., *et. al.*, Cryst. Rep., **62**, 837 (2017).

[8] Svergun, D. I., Konarev, P. V., Volkov, V. V., *et.al.*, J. Chem. Phys., **113**, 1651 (2000).

[9] Svergun, D. I., Biophys. J., 76, 2879 (1999).

[10] Franke, D. and Svergun, D. I., J. Appl. Cryst. **42**, 342 (2009).

[11] Kiselev, M. A., Lesieur, P., Kisselev, A. M., *et.al.*, Appl. Phys., **A74**, S1654 (2002).

[12] Keller, H. R. and Massart, D. L., Chem. Intell. Lab. Systems, **12**, 209 (1992).

[13] Konarev P. V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., *et.al.*, J. Appl. Cryst., **39**, 277 (2006).

[14] Franke, D., Petoukhov M.V, Konarev P.V., *et.al.*, J. Appl. Cryst., **50**, 1212 (2017).



Рис. 1 Анализ формы неизвестного промежуточного состояния в процессе образования фибрилл инсулина с помощью программы DAMMIX [2]. Начальное состояние хорошо описывается мономерной моделью модели инсулина (ID PDB: 1GUJ), конечное состояние аппроксимируется моделью зрелой фибриллы (arperata). На верхней левой панели показаны экспериментальные данные для каждой временной точки, наилучшие приближения DAMMIX-изображены красными линиями. Объемные доли мономера (пурпурный), промежуточного (красный) и агрегатного (голубой) состояний показаны на верхней правой панели. На нижней панели показаны *ab initio* модели: мономер (пурпурный), зрелая фибрила (голубой), промежуточный прекурсор, рассчитанный по DAMMIX (красный), и соответствующая ей атомная модель пентамера (зеленый) [2].



Рис. 2 Моделирование системы полидисперсных фосфолипидных везикул DMPC (Dimyristoylphosphatidylcholine) с помощью программы LIPMIX [3]. На левой панели приведены экспериментальные данные малоуглового рассеяния от везикул DMPC после 25 проходов через экструдер с использованием различных диаметров пор в фильтре экструдера (кривая 1 - 30 нм, кривая 2 - 50 нм, кривая 3 - 100 нм, кривая 4 - 200 нм), наилучшие приближения, полученные LIPMIX, показаны красными линиями. Справа вверху и внизу показаны профили электронной плотности липидных бислоев DMPC и функции распределения размера (радиуса) везикул DMPC, восстановленные LIPMIX, соответственно.

ДВУМЕРНАЯ ФОКУСИРОВКА ОТРАЖЕННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ МОНОКРИСТАЛЛА КВАРЦА ПРИ НАЛИЧИИ ВНЕШНЕГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

В.Р. КОЧАРЯН^{1,2}, А.Е. МОВСИСЯН¹, Т.Р. МУРАДЯН¹, А.С. ГОГОЛЕВ²

¹ Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения ² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия E-mail: <u>vahan2@yandex.ru</u>

The work is experimental and refers to the two-dimensional focusing of X-ray beams. For this purpose, the Laue reflection from a single crystal of quartz was studied, in which a temperature gradient is present. The temperature gradient is applied perpendicularly to the reflecting atomic planes (1011) so that a two-dimensional bending of these planes occurs. It is shown that the temperature gradient applied to the crystal in this way leads to a two-dimensional focusing of the reflected X-rays. Moreover, as the temperature gradient increases, the focus of X-rays approaches to the crystal more rapidly in the plane of reflection than in the plane of perpendicular to it.

1. Введение

Известно, что с помощью температурного градиента, приложенного перпендикулярно к атомным плоскостям (1011) монокристалла кварца Х-среза, можно управлять радиусом изгиба плоскостей атомных [1] И межплоскостным расстоянием [2]. В этих работах одна ИЗ граней прямоугольного параллелепипеда кварца, которая параллельна к атомным плоскостям (1011), нагревается, а другие грани находятся в режиме свободного теплообмена с окружающей средой (воздух). В таких условиях, как показано в работах [1-5], отраженное рентгеновское излучение фокусируется только в плоскости отражения, т.е. изгибаются атомные плоскости вокруг перпендикулярной оси плоскости отражения [6].

Цель этой работы является исследование явления дифракции рентгеновского излучения от монокристалла кварца при наличии такого температурного градиента, который создает двумерный изгиб, который в свою очередь приводит к двумерной фокусировке отраженного рентгеновского излучения.

2. Экспериментальная часть и результаты

В эксперименте использован белый спектр рентгеновского излучения от рентгеновской трубки Ag БСВ-29 при напряжении 50 кВ и с анодным током 4 мА. Фокусное пятно трубки -0.4x0.8 мм. На расстоянии 13 см от источника поставлена щель с диаметром 0.5 мм для двумерной коллимации рентгеновского излучения. Исследуемый образец установлен на расстоянии 19.5 см от щели. На расстоянии 20 см и 40 см от образца, перпендикулярно к распространению пучка, был установлен двумерный координатный детектор рентгеновского излучения, матрица которого составляла 255х255, а размер каждого пикселя (разрешение) 55х55 мкм². Схема эксперимента приведена на рисунке 1.



Рис.1. Схема эксперимента.

Образец ИЗ себя представлял прямоугольную пластину монокристалла кварца X-среза с 3х3 см² с большими ребрами и толщиной 0.7 см. Кристаллический образец изготовлен таким образом, чтобы один из ребер (0.7x3) cm^2) располагался параллельно к семейству атомных плоскостей (1011). На части этого ребра размещен центральной цилиндрический нагреватель с длиной 1см и диаметром 1 мм, а остальные ребра были в свободном теплообмене с воздухом, как Нагреватель, представлен на рисунке 1. поставленный с такой геометрией, создает

температурный градиент в монокристалле кварца не только перпендикулярно к отражающим атомным плоскостям (**1011**), но и обеспечивает температурный градиент от центра кристалла к другими ребрами, то есть в направлениях y и zосях представленных на рисунке 1.

В работе [7] показано, что нормальный компонент температурного градиент к отражающим атомным плоскостям, который совпадает с осью х на рисунке 1, приводит межплоскостных изменению только к расстояний, а тангенциальный компонент приводит к изгибу этих атомных плоскостей.

Как уже отмечали, в такой геометрии эксперимента создается температурный градиент по осям у и z от центра монокристалла. В нашем случае эти оси параллельны к отражающим атомным плоскостям (1010), то есть создается соответствующее условие для двумерного изгиба этих плоскостей. Ось нагревателя поставлен параллельно оси z, что приводит к наибольшему значению температурного градиента по оси у, чем по оси z. Такая геометрия была выбрана специально, чтобы радиус кривизны (обратно пропорциональный величине температурного градиента) отражающих атомных плоскостей (1010) был меньше по оси у, чем по оси z. В экспериментах температура нагревателя изменялась от комнатной температуры (18 °C) до 400 °C.

В ходе работ, на разных расстояниях от монокристалла кварца регистрирован фронтальное распределение интенсивности отраженного рентгеновского излучения с энергией 40 кэВ от отражающих атомных плоскостей (1010) при разных значениях температуры нагревателя. В ходе эксперимента многократное наблюдалось увеличение интегральной интенсивности отраженного рентгеновского излучения в зависимости от величины температуры нагревателя.

рисунке 2 для Ha разных величин температуры нагревателя приведены распределения интенсивности отраженного рентгеновского пучка по на разных х расстояниях от монокристалла кварца.

А на рисунке 3 приведены распределения интенсивности отраженного рентгеновского пучка по *у*. Измерения проводились для монокристалла кварца с толщиной 7мм.

На рисунке 4 приведены фронтальные распределения интенсивности отраженного рентгеновского излучения на расстояние 20 см (левая колонка) и на расстояние 40 см (правая колонка) от монокристалла кварца при разных значениях температуры нагревателя.



Рисунок 2. Распределения интенсивности отраженного рентгеновского пучка с энергией 40КэВ в плоскости отражения на расстояния 20см от монокристалла кварца (левая колонка) и на расстояние 40 см от монокристалла кварца (правая колонка) при разных значениях температуры нагревателя.



Рисунок 3. Распределения интенсивности отраженного рентгеновского пучка с энергией 40 КэВ перпендикулярно к плоскости отражения на расстояния 20 см от монокристалла кварца (левая колонка) и на расстояние 40 см от монокристалла кварца (правая колонка) при разных значениях температуры нагревателя.

3. Обсуждение результатов

Из приведенных на рисунке 2 пространственных распределений отраженного рентгеновского излучения на расстоянии 20 см и 40 см от монокристалла при отсутствии внешних воздействий видно, что при удалении от монокристалла пучок в плоскости отражения имеет слабое расхождение. На рисунке 3 из кривых четко видно, что в перпендикулярном направлении отраженной плоскости без внешних воздействий, отраженное рентгеновское излучение имеет значительную расходимость, которая составляет ≈ 34⁴ угловых минут и обусловлена коллимацией первичного пучка.

Из рисунка 2 видно, что когда температура нагревателя составляет 70 °С, интенсивность отраженного пучка увеличивается почти в два распределение интенсивности раза, на расстоянии 20 см значительно изменяется (центральная часть становится более интенсивной, чем крайние). Несмотря на это, в плоскости отражения, на расстоянии 20 см, сечение рентгеновского пучка не меняется, а на расстоянии 40 см немного уменьшается, т.е. в плоскости отражения рентгеновский пучок не расходится. Из рисунка 3 видно, что в перпендикулярном направлении плоскости отражения при температуре нагревателя 70°C соответственно на расстоянии от кристалла 20 и 40 см, поперечные сечения рентгеновских пучков почти не изменяются по сравнению со случаями без внешних воздействий.



Рисунок 4. Фронтальные распределения интенсивности отраженного рентгеновского излучения с энергией 40 КэВ на расстояние 20 см от монокристалла кварца (левая колонка) и на расстояние 40 см от монокристалла кварца (правая колонка) при разных значениях температуры нагревателя. 1) T=18 °C, 2) T=70 °C, 3) T=400 °C.

Из рисунков 2 и 3 видно, что когда температура нагревателя достигает уже 400 $^{\rm o}{\rm C},$

интенсивность отраженного пучка увеличивается уже на 2 порядка. Параллельно этому на расстояние 20 см кривая распределения интенсивности отраженного рентгеновского пучка в плоскости отражения почти в два раза сужается, а на расстояние 40 см увеличивается сравнению со случаем без внешних по воздействий. Из рисунка 3 видно, что в перпендикулярном направлении при температуры 400 °C нагревателя на расстоянии 20 см ширина кривой распределения интенсивности рентгеновского пучка не меняется, а на расстоянии 40 см кривая значительно сужается по сравнению со случаем без внешних воздействий и рентгеновский пучок не расходится.

Это более наглядно видно из рисунка 4, где приведены фронтальные распределения интенсивностей на расстояниях 20 см и 40 см от монокристалла кварца при температуре нагревателя соответственно комнатной (18° C), 70 °C и 400 °C.

Учитывая то, что пространственное разрешение детектора в горизонтальном и вертикальном направлениях составляет 55 мкм, то можно из этих изображений измерять угловую ширину рентгеновского излучения в взаимно перпендикулярных направлениях с точностью ≈ 2 угловых минут.

В таблице 1 приведены значения пространственной ширины отраженного пучка (определенной на полувысоте распределения интенсивности) и угловых ширин в взаимно перпендикулярных направлениях на расстояниях 20 см и 40 см, для температуры нагревателя соответственно комнатной (18 °C), 70 °C и 400 ^оС. В таблице 1 Δx_1 и Δx_2 это пространственные ширины пучка в плоскости отражения, а Δy_1 и ∆у₂ - пространственные ширины пучка в перпендикулярной плоскости на расстоянии 20 см и 40 см соответственно. В последних таблицы приведены результаты колонках ширин рентгеновского измерении угловых излучения по взаимно перпендикулярным направлениям $\Delta \theta_x$ и $\Delta \theta_y$ соответственно.

Из приведенных значений в таблице 1 видно, что отраженное рентгеновское излучение имеет расхождение и в плоскости отражения (≈ 5[°]), и в перпендикулярной плоскости (≈ 30[°]) при комнатной температуре нагревателя, поставленной к краю кристалла. В плоскости отражения рентгеновское излучение приближается фокусируется, И фокус к кристаллу при росте температуры нагревателя, а в перпендикулярной плоскости, где пучок имел значительное расхождение (≈ 30[°]), угол расхождения постепенно уменьшается и при температуре 400 [°]С расхождение достигает ≈ 3[°].

Учитывая, что мы наблюдаем отражение от белого спектра излучения анода, очевидно, что фокусировка геометрическая и происходит благодаря изгибу отражающих атомных плоскостей. Из значений $\Delta \theta_x$ и $\Delta \theta_y$ проведенных в таблице 1 видно, что максимальное изменение угловой ширины отраженного рентгеновского излучения в плоскости отражения изменяется (≈ 18) меньше, чем в перпендикулярной плоскости (≈ 23[°]). Это означает, что в направлении оси у, перпендикулярной плоскости радиус кривизны отражении, атомных плоскостей (1011) меньше, чем по оси z, что и предполагалось в начале эксперимента.

Следует отметить, что степень изгиба также зависит от коэффициента теплового расширения по данному направлению. Следовательно, при соответственном выборе кристалла, его среза и семейств отражающих атомных плоскостей, можно обеспечить такой двумерный изгиб, при котором получится точечный фокус отраженного рентгеновского излучения. Этому вопросу будет посвящена наша следующая работа.

Таблица 1. Значения пространственной ширины отраженного пучка, определены на полувысоте распределения интенсивности, и угловых ширины взаимно перпендикулярных направлениях на расстояниях 20 см и 40 см, для температуры нагревателя соответственно комнатной (18 $^{\circ}$ C), 70 $^{\circ}$ C и 400 $^{\circ}$ C.

T (^o C)	∆ x ₁ (мм)	∆у (мм)	∆х₂ (мм)	∆у₂ (мм)	∆ <i>θ_ж</i> (угловых минут)	∆θ у (угловых минут)
-	1.265	2.97	1.54	4.62	4.73	28.36
70	1.045	2.915	1.1	4.07	0.94	19.85
400	0.495	2.75	1.26	2.915	13.15	2.84

4. Заключение

Экспериментально показано, что в результате наличии температурного градиента на монокристалле кварца с Х-срезом, в зависимости от положения и формы нагревателя, можно двумерный изгиб получить отражающих атомных плоскостей (1011) и тем самим обеспечить возможность двумерной фокусировки рентгеновского излучения при отражении от этих плоскостей. Также показано, что в этих условиях интегральная интенсивность рентгеновского отраженного излучения возрастает на порядки, а угловая ширина, перпендикулярных взаимно направлениях, управляема.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №18Т-1С395.

ЛИТЕРАТУРА

- В.К. Мирзоян, С.Н. Нореян, В.Р. Кочарян. Известия НАН Армении, Физика, 40, 53 (2005).
- V.R. Kocharyan, A.S. Gogolev, A.E. Movsisyan, A.H. Beybutyan, S.G. Khlopuzyan, L.R. Aloyan. J. Appl. Crystallography, 48, 853 (2015).
- В.Р. Кочарян. Известия НАН Армении, Физика, 52, 528 (2017).
- A.R. Mkrtchyan, M.A. Navasardian, R.G. Gabrielyan, L.A. Kocharian, R.N. Kuzmin. Solid State Communications, 59, 147 (1986).
- В.В. Маргарян, К.Т. Айрапетян, С.Н. Нореян, В.А. Хачатрян, А.А. Кизириди, Л.Р. Алоян. Известия НАН Армении, Физика, 52, 361 (2017).
- А.Е. Мовсисян. Известия НАН Армении, Физика, 45, 281 (2010).
- С.Н. Нореян, В.К. Мирзоян, В.Р. Кочарян. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 1, 18 (2004).

Микротомографическое исследование зональных изменений плечевой кости монгольской песчанки после космического полета.

<u>Ю.С. Кривоносов</u>¹, В.И. Гулимова², А.В. Бузмаков¹, И.Н. Букреева^{3,4}, В.Е.

Асадчиков¹, С.В. Савельев².

¹ИК РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия), ²ФГБНУ «Научно-исследовательский институт морфологии человека» (Москва, Россия) ³Институт фотоники и нанотехнологий, ИНСИ (Рим, Италия)

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) (Москва, Россия)

Yuri.S.Krivonosov@yandex.ru

Studies of zonal changes in the humerus of Mongolian gerbils after a 12-day orbital flight on the Photon-M3 satellite were conducted. The experiment involved 15 samples of the control group and 12 samples of the flight group. Experimental measurements of the studied samples were carried out on a laboratory microtomography setup with probing radiation energy of 17.5 keV. Based on the reconstructed 3D structure of the humerus, they were segmented into cortical and cancellous parts, and an algorithm was developed for determining the boundaries between the epiphyses and the diaphysis, as the primary anatomical components of the bone. Quantitative calculations have shown a post-flight decrease in the attenuation coefficient and volume of bone tissue samples during space flight. It is demonstrated that initially, the mineral components lose the densest cortical areas of the bone, while the maximum changes in both absorption and volume of the cortical bone are observed in the proximal epiphysis. It was shown that the trabecular apparatus in the proximal and distal epiphyses of the bone does not change its volume in relation to the subcortical volume of the bone during flight. However, in the proximal part of the diaphysis, a statistically significant increase in both the volume fraction of the cancellous bone and its attenuation coefficient was found.

Исследования скелетных элементов млекопитающих после экспериментальных орбитальных полётов регулярно обнаруживают деминерализацию в веществе нагруженных костей [1-2]. Учитывая предположение о неравномерных изменениях различных отделов кости в условиях невесомости, наибольшую информационную ценность представляет задача раздельного количественного анализа корковой и губчатых частей проксимального эпифиза, диафиза и дистального эпифиза. Предположение о неравномерной чувствительности костной ткани к условиям невесомости построено как на различиях морфологической организации эпифизарной и диафизной частей кости и особенностях метаболизма в них, так и на специфике механических нагрузок, которые выполняют эти участки костей. Нами была поставлена задача определить зоны кости, которые являются наиболее чувствительными к деминерализации в условиях невесомости. В качестве объекта исследований были использованы плечевые кости монгольских песчанок (Meriones unguiculatus, Milne-Edwards, 12-суточного 1867) после орбитального эксперимента на спутнике «Фотон-МЗ» (14-26.09.2007). В эксперименте участвовало 15 образцов контрольной группы и 12 образцов полетной группы. Особенности биологии этих животных И условия проведения как орбитального, так и наземных экспериментов были описаны ранее [3].

Микротомография костей выполнена на лабораторном томографе, разработанном в Институте кристаллографии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН [4]. В качестве источника использовалась рентгеновская трубка с молибденовым анодом. Для выделения характеристической линии из полихроматического спектра использовался кристалл-монохроматор. Энергия зондирующего излучение составляла 17.5 кэВ. В каждом эксперименте измерялось 400 проекций в угловом диапазоне 200 градусов с шагом 0.5 градуса. Размер пикселя детектора составлял 9х9 мкм. Измерения проводились в параллельной схеме сканирования, реконструкция выполнялась алгебраическим методом.

Чтобы сегментировать исследуемые кости на корковую и губчатую части, предварительно выполнялась процедура пороговой бинаризации полученных трехмерных изображений с использованием глобального порога 0.5 мм⁻¹ по линейному коэффициенту поглощения для всех исследуемых объектов. Дальнейшее разделение корковой и губчатой частей производилось морфологического методами анализа. R полученных трехмерных изображениях производилась сегментация кости на диафиз, проксимальный эпифиз и дистальный эпифиз по предложенному алгоритму, основанному на анализе изменений коэффициента поглощения корковой костной ткани и объемного содержания трабекул вдоль плечевой кости. Во всех отделах кости рассчитывались величины объемов корковой губчатой костной ткани И в с соотношении объемом образца и с подкорковым объемом, в котором находится губчатая кость. Также анализировались величины медианных линейных коэффициентов

поглощения костной ткани. Оценка статистической значимости различий параметров между контролем и полетом производилась при значении р < 0.05.



Рис. 1. Количественные показатели изменений объема корковой и губчатой костной ткани в отделах плечевой кости песчанки после 12 суточного полёта. а – влияние полёта на изменение доли корковой ткани в объёме образца; b – влияние полёта на изменение доли губчатой ткани в подкорковом объёме образца.



Рис. 2. Количественные показатели изменений коэффициента поглощения корковой и губчатой костной ткани в отделах плечевой кости песчанки после 12 суточного полёта. а – влияние полёта на изменение коэффициента поглощения корковой ткани кости; b – влияние полёта на изменение коэффициента поглощения трабекулярной ткани кости.

У всех исследованных песчанок после 12суточного космического полёта в разных частях плечевой кости нами обнаружено уменьшение объёма костной ткани в пересчёте на объём образца и небольшая деминерализация. Среднее уменьшение доли минерального матрикса в объеме образца составило -9.1%, а уменьшение коэффициента поглощения костной ткани -4.6%. Более детальный анализ плечевой кости песчанок позволил выявить механизмы деминерализации скелета в условиях невесомости. Количественная оценка фракции корковой ткани в общем объёме проксимального эпифиза после полёта показала максимальное среднее уменьшение плотной части кости на -

15.4%. Потеря корковой кости в диафизе составила -13.6%, а в дистальном эпифизе -9.2% (рис. 1а). Совершенно иная ситуация была обнаружена при количественном анализе доли трабекул относительно подкоркового объёма каждого из исследованных отделов плечевой кости. Оказалось, что доля трабекул по отношению внутреннему объёму к проксимального и дистального эпифизов не обнаружила значимых различий между контролем и полетом (рис. 1b). При этом, доля губчатой костной ткани в подкорковом объёме проксимальной части диафиза возросла на +83.4% Показано, что (рис. 1b). как трабекулярная, так и корковая части плечевой кости имеют меньшее поглощение в полётной группе, чем в контрольной. Между полётными и контрольными группами по трабекулярной ткани падение коэффициента поглощения достигло -4.8%, а по корковой -7.3% в проксимальном эпифизе (рис. 2). Похожие, но немного меньшие изменения минерального состава были выявлены уменьшение дистальном эпифизе, где в поглощения губчатой костной ткани составило 4.7% и корковой 4.5%. Только в трабекулярной зоне проксимальной части диафиза обнаружено увеличение поглощения на +15.2% (рис. 2b).

Таким образом, на основании количественной оценки изменения объёма и величины поглощения корковых и трабекулярных зон эпифизов и диафизов плечевой кости песчанки было обнаружено, что первоначально минеральные компоненты теряют наиболее плотные корковые участки кости, при этом, часть минерального состава корковой части кости переходит в трабекулярный аппарат.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИП "Кристаллография и фотоника" РАН в части постановки и проведения томографических экспериментов, Российского фонда части фундаментальных исследований в обработки и анализа данных (грант № 18-52-7819) и применения алгебраических методов томографической реконструкции (грант №18-29-26036).

- Gulimova V., Proshchina A., Kharlamova A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2019, 20(12), 3019; doi:10.3390/ijms20123019.
- [2]. Gerbaix M.; Gnyubkin V.; Farlay D. et al. // Sci. Rep. 2017, 7, 2659.
- [3]. Ильин Е.А., Смирнов И.А., Солдатов П.Э. Орлов О.И. // Авиакосмическая и экологическая медицина. 2009. Т. 43, № 4. С. 21–25.
- [4]. Buzmakov A.V., Asadchikov V.E., Zolotov D.A. et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2019, Vol. 83, No. 2, pp. 146–149.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИКАЦИЙ ПРОГРАММЫ MIXTURE ПРИ АНАЛИЗЕ ДАННЫХ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ ОТ РАСТВОРА КРЕМНЕЗОЛЯ

<u>А.Е. Крюкова^{1,2}, П.В. Конарев^{1,2} и В.В, Волков¹</u>

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, Москва, Ленинский проспект, 59, 119333 ¹НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1, 123182 e-mail: alenka3112007@yandex.ru

The results of a finding the volume particle size distributions for the two-component polydisperse system of spherical silicasol nanoparticles by the program MIXTURE with the Nelder-Mead simplex algorithm are presented. These data are compared with the results obtained earlier using the program MIXTURE with the quasi-Newton gradient Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno method. It is shown that the stability ranges for the simplex method are narrower than in the case of for the quasi-Newton gradient minimization algorithm.

Метод малоуглового рассеяния (МУР) – один наиболее информативных методов ИЗ для структурного исследования многих нанообъектов и белков размерами от 1 до 100 нм. В работе для исследования был выбран раствор кремнезоля, полученный путем смешения монодисперсных растворов Ludox TM-50 и SM, произведенных компанией Grace Davidson [1, 2]. Зачастую именно полидисперсные системы представляют интерес для исследований, что создает определенные сложности. Для анализа такого рода объектов была разработана программа MIXTURE [3] (из пакета программ ATSAS [4]), которая позволяет находить средние размеры частиц, объемные доли компонентов, степень полидисперсности, а также учитывать межчастичные взаимодействия в приближении Перкуса-Йевика для сильно концентрированных $(\operatorname{porpam} \mathcal{P} R) =$ образцов. С использованием MIXTURE можно моделировать многокомпонентные системы, содержащие различные типы полидисперсных частиц в приближении простых геометрических тел: двухслойных сфер и цилиндров, эллипсоидов, "гантелеобразных" частиц.

Интенсивность рассеяния от многокомпонентной смеси с различными типами частиц, можно представить в следующем виде (без учета межчастичной интерференции):

$$I(s) = \sum_{k} v_k I_k(s) \qquad (1$$

где суммирование проводится по разным компонентам, v_k – относительная объемная доля k-ого компонента, $I_k(s)$ – его интенсивность k-ого компонента, **s** – вектор рассеяния, его модуль $s = (4\pi/\lambda)\sin(\theta), 2\theta$ – угол рассеяния, λ – длина волны.

Для полидисперсной системы взаимодействующих частиц, интенсивность каждого компонента можно представить:

 $I_{k}(s) = S_{k}(s) \int D_{k}(R) V_{k}(R) [\Delta \rho_{k}(R)]^{2} i_{0k}(s, R) dR^{(2)}$ где R – размер частицы, k – индекс компонента (под компонентом подразумевают полидисперсную систему частиц одной формы с заданным типом распределения) $D_k(R)$ нормированное объемное распределение частиц по размеру, $V_k(R)$ – эффективный объем, $\Delta \rho_k(R)$ – контраст электронной плотности, *i*_{0k}(s,R) – нормированный формфактор, *S_k*(*s*) – структурный фактор, ответственный за межчастичную интерференцию в рассеянии. В настоящей работе эффектом межчастичной интерференции можно пренебречь вследствие было низкой концентрации раствора, $S_k(s) = 1$. Для расчета функции объемного распределения *k*-ого компонента использовалось распределение Шульца:

1 $(z+1)^{z+1}$ $\Gamma(z+1)$ $\begin{pmatrix} R \\ R_0 \end{pmatrix}^z \exp \left[z - (z+R_0) R^2 \right] - 1^{(3)}$ где R_0 – среднее значение размера частицы, ΔR – дисперсия распределения, $\Gamma(z)$ – гамма-функция. Алгоритм, использующий формулы (1)-(3), реализован в программе MIXTURE.

Ранее нами уже были рассмотрены возможности восстановления функции распределения частиц по размерам для данных МУР от раствора кремнезоля с помощью программы MIXTURE, в которой реализованы: метод переменной метрики в варианте Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно (BFGS) с простыми ограничениями на параметры [5] и метод симулированного отжига (SA) [6], Было установлено, что оба метода дают сходные результаты, но для метода BFGS границы устойчивости шире. В данной работе была исследована модифицированная программа MIXTURE с симплекс-методом Нелдер-Мида (NM) в алгоритме.

Эксперимент МУР проведен на установке "АМУР-К" [7] (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия), в результате чего получена кривая МУР от раствора кремнезоля (рис. 1). После обработки программой МІХТИRЕ получено малоперекрывающееся объемное распределение частиц по размерам (рис.1, сноска), которое подтверждает наличие двух сферических компонент в растворе кремнезоля с размерами 59 Å и 140 Å.



Рис. 1. Экспериментальная кривая МУР от раствора кремнезоля (точки). Наилучшее приближение к экспериментальным данным, рассчитанное программой MIXTURE (сплошная линия). На вставке изображено соответствующее объемное распределение по радиусам сферических частиц, найденное программой MIXTURE.

Далее в сферическом приближении при одновременном варьировании двух параметров в некотором диапазоне стартовых значений (радиусов обеих сфер и их полидисперсностей) возможность исследовалась восстановления решений программой MIXTURE. В результате получены двумерные карты устойчивости при варьировании трех пар параметров: $(R_1, R_2), (dR_1, dR_2)$ R_2), (R_1, dR_2) и представлены на рис.2. Как видно из графиков для всех рассмотренных пар параметров границы устойчивости для метода NM оказались более узкими, чем для BFGS и помимо этого достаточно "рваными". Наличие же областей в пространстве начальных значений параметров, где восстановление правильного решения не удалось, указывает на ограничение этих методов. Поэтому необходим дальнейший поиск более эффективных алгоритмов.



Контурные графики Рис. 2. устойчивости восстановления решения в зависимости от стартовых значений структурных параметров раствора кремнезоля. Первая строка - (R₁, R₂), вторая - (dR_1, R_2) , третья - (R_1, dR_2) . Левая колонка - для метода BFGS, правая - NM. Пересечение пунктирных линий соответствует точным (заданным) значениям параметров. Светлые области - "неудача" (отличие от заданных параметров более чем на 5%), темные области – "успешное" нахождение решения (найденные параметры – в пределах 5% от заданных).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-90190 Аспиранты).

- [1] Dumont, F., Warlus, J., Watillon, A. et al., Interface Sci., 138, 543 (1990).
- [2] Asadchikov, V. E., Volkov, V. V., Volkov, Yu. O. et al., JETR Letters, 94, 625 (2011).
- [3] Konarev, P. V., Volkov, V. V., Sokolova A.V. et al., J. Appl. Cryst., 36, 1277 (2003).
- [4] Petoukhov, M. V., Franke, D., Shkumatov A. V. et al., J. Appl. Cryst, 45, 342 (2012).
- [5] Kryukova, A. E, Kozlova, A. S., Konarev, P. V. et al., Cryst. Reports, 63, 531 (2018).
- [6] Kryukova, A. E., Konarev, P. V., Volkov, V. V. and Asadchikov, V. E., J. of Mol. Liq., 283, 221 (2019).
- [7] Mogilevskii, L. Yu., Dembo, A. T., Svergun, D. I. and Feigin, L. A., Cryst. Reports, 29, 587 [in Russian] (1984).

Особенности роста кристаллов сопряженных линейных олигомеров в условиях парового физического транспорта

<u>А. А. Кулишов¹</u>, В.А. Постников¹, О.В. Борщев²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва ²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва *adakyla1255@gmail.com

Conjugated linear oligomers are of great interest for organic electronics, photonics as materials on the basis of which it is possible to form high-quality crystalline structures with a low content of defects by vapor growth methods. The report presents the results of studies of the growth characteristics of crystals of conjugated linear oligomers from the families of oligoacenes and oligophenyls.

Полупроводниковые органические монокристаллы имеют большой потенциал для развития оптоэлектроники. В этой связи среди огромного многообразия органических πсопряженных молекул линейные олигомеры представляют большой интерес как материалы, на основе которых с помощью доступных методов роста возможно получить качественные кристаллические структуры c низким содержанием дефектов, обеспечивает что максимально высокую подвижность электрических зарядов в устройстве [1]. С точки зрения выращивания кристаллов методы роста из растворов представляются наиболее привлекательными в силу своей относительной простоты и низкой себестоимости [2]. По мере увеличения длины сопряжения молекулы происходит снижение до определённого предела ширины запрещенной зоны в кристалле, а спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) при этом смещаются в красную область спектра [3]. С точки зрения полупроводниковых свойств представляют интерес олигомеры с числом сопряженных звеньев Ν >4. Растворимость молекул в стандартных растворителях по мере увеличения длины сопряжения N стремительно снижается к столь малым значениям (Рис.1), что выращивание полупроводниковых кристаллов с помощью растворных методов приобретает принципиальные трудности. По этой причине для подобного рода материалов получение кристаллов или кристаллических пленок осуществимо зачастую методами роста из паровой фазы. На сегодняшний день наиболее эффективным выращивания методом монокристаллов плохо растворимых органических кристаллов является метод парового физического транспорта (ПФТ) в условиях градиентного температурного поля [4].





олигоценов при 20 °С. N (число колец).

Несмотря на приличное количество работ, описывающих получение с помощью данного метода монокристаллов на основе органических сопряженных олигомеров, имеется крайне мало исследований, в которых уделяется внимание изучению закономерностей кристаллизации в зависимости от условий среды и молекулярного строения. В этой связи сохраняется необходимость в тщательном систематическом исследовании роста органических кристаллов в условиях метода ПФТ.

В данной работе представлены результаты исследований особенности роста кристаллов сопряженных линейных олигомеров из семейств олигоаценов и олигофенилов.

В ходе исследования гомологического ряда олигоаценов модельным веществом был выбран антрацен. Исследовано влияние температуры на особенности роста кристаллов антрацена. По данным о потери массы источника вещества определена зависимость давления насыщенных паров антрацена в инертной атмосфере азота (P₀=1,0 атм.) в зависимости от температуры (Рис.2).



Рис.2. Зависимость давления насыщенных паров антрацена от температуры в условиях роста

Получены экспериментальные сведения по поверхностной плотности центров кристаллизации в зоне роста кристаллов. На экспериментальных основании данных проанализированы кинетические И термодинамические параметры зародышеобразования кристаллов И роста антрацена.

Из гомологического ряда олигоаценов также были выращены крупные монокристаллические пленки тетрацена и пентацена.

Из гомологического ряда олигофенилов получены и исследованы кристаллы *n*-терфенила (*N*=3), *n*-кватерфенила (*N*=4), *n*-квинкифенила (*N*=5) и *n*-сексифенила (*n*=6) (рис.3.)

установке парового физического транспорта (ПФТ) в лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Кристаллическая структура выращенных монокристаллов исследована с помощью монокристального дифрактометра Xcalibur S, a также на порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Толщина кристаллов и их морфология исследованы методами оптической (Olympus BX61) и сканирующей лазерной конфокальной (Olympus LEXT 3100) микроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90145 использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEF162119X0035)

1. C. Reese, Z. Bao // Materials Today. 2007.

V. 10, Iss. 3, p. 20-27.

2. В. А. Постников, М. С. Лясникова, А. А. Кулишов, В. В. Гребенев, О. В. Борщев // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, №9, с. 1362–1368.

3. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984.

4. R. A. Laudise, C. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist // Journal of Crystal Growth. 1998. Vol. 187, p. 449-454.



Рис.3.Микроизображение кристалла *n*-сексифенила.

Синтез и наработка *n*-кватерфенила, *n*квинкифенила и *n*-сексифенила осуществлены в ИСПМ РАН; *n*-терфенил, антрацен, тетрацен и пентацен – производства Sigma Aldrich. Рост кристаллов был осуществлен на горизонтальной

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ПУЧКИ С УПРАВЛЯЕМЫМ КОЛИЧЕСТВОМ И РАССТОЯНИЯМИ МЕЖДУ НИМИ

<u>Т.Р. Мурадян¹</u>, В.Р. Кочарян¹, А.В. Таргонский², Э.Г. Багдасарян¹

¹Институт прикладных проблем физики НАН РА, Ереван, Армения ²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия E-mail: tigran.muradyan.86@mail.ru

The possibility of obtaining parallel X-ray beams and controlling their quantity and distances in a wide range has been experimentally considered. To implement this experiment, a three-crystal scheme was assembled. The first crystal is set to monochromatize an X-ray beam, which provides high resolution. The second quartz crystal with AT - cut is used to obtain parallel X-ray beams with different distances and quantities using the effect of bulk acoustic waves with different frequencies. And the third quartz crystal with asymmetric reflection is used to control the distances of parallel beams in a wide range (from 50 μ m to 1 mm). Thus it is shown that, using such a three-crystal scheme, it is possible to obtain any number of parallel X-ray beams and control their distances in wide ranges.

1. Введение

Для создания более чувствительных и универсальных методов исследовании в различных областях науки И техники необходимо разработать новые методы получения монохроматических пучков рентгеновского излучения с контролируемыми параметрами, в пространстве и во времени: например, расходимость, угловая пространственное распределение И монохроматичность. Рентгеновская наличии дифрактометрия внешних при воздействий является одним из таких методов. Например, наличие внешних акустических полей температурного или градиента в кристаллических монохроматорах позволяет контролировать параметры дифрагированного рентгеновского излучения в пространстве и времени [1-3]. Возможности управления параметрами отраженного рентгеновского от атомных плоскостей (1011) излучения монокристалла кварца с различными изгибами при наличии объемных акустических волн до 10 МГц изучены в [4-10]. Явление полной переброски рентгеновских лучей от направления проходящего к направлению отражения в монокристалле кварца в геометрии Лауэ под влиянием ультразвуковых колебаний впервые наблюдалось в [4]. Поскольку зависимость интенсивности отраженного рентгеновского излучения от параметров внешних акустических полей или температурного градиента позволила получить управляемые рентгеновские пучки, как

во времени, так и в пространстве, впоследствии были проведены многочисленные исследования для изучения различных характеристик (угловая расходимость, пространственное распределение, дисперсия энергии) отраженного рентгеновского излучения [5-7]. работах [8,9] В экспериментально исследована дифракция рентгеновского излучения на различных отражающих атомных плоскостях монокристалла кварца с АТ-срезом в геометрии Лауэ при возбуждении объемных акустических волн в кристалле. Отражающие атомные плоскости изогнуты и имеют периодичность по толщине кристалла, которая равна n × λ / 2, где n - нечетное число и соответствует порядку резонансной частоты, а λ - длина волны акустических волн. Показано, что объемные акустические волны приводят к пространственной модуляции дифрагированных во фронтальном сечении пучков, то есть появляются полосы, перпендикулярном вектору дифракции. Количество полос зависит ОТ порядка гармоники возбужденного акустического Интенсивность поля. возникающих полос зависит от амплитуды акустических волн, возбуждаемых в кристалле. В работе [10] было показано, что пространственно модулированный пучок, образованный ИЗ монокристалла кварца АТ-срезом, с возбужденный акустическими волнами, может быть полностью переброшен в направлении отражения при определенном значении температурного градиента, приложенного ко

второму кристаллу при сохранении пространственного распределения пучка.

В данной работе экспериментально рассмотрена возможность управления расстояниями полученных параллельных рентгеновских пучков в широком диапазоне.

2. Эксперимент

В эксперименте источником рентгеновского излучения служил рентгеновская трубка Мо БСВ-29 под напряжением 30 кВ и током анода 10 мА. Размер фокального пятна источника составляла 0,2×10 мм². Трехкристальная схема использовалось контролирования для расстояниями полученных параллельных рентгеновских пучков в широком диапазоне (рис. 1). Первый кристалл кварца был поставлен в отражающем положении атомных плоскостей $(10\overline{1}1)$ по геометрии Брэгга лля монохроматизации рентгеновского пучка с энергией 17,48 кэВ (МоКα1), что обеспечивает высокое разрешение. Второй кристалл кварца с AT - срезом находился в отражающем положении атомных плоскостей (1011) по геометрии Лауэ, в котором были возбуждены объемные акустические волны с различными частотами для получения параллельных пучков рентгеновских с различными расстояниями и количествами. Акустические колебания с частотами 2,979, 4,890, 6,933 и 8,836 МГц возбуждались на втором кристалле кварца амплитудами, отраженные с разными а регистрировались рентгеновские пучки с использованием фотопленки (Фп1). А третий кристалл кварца находился в геометрии Брэгга с асимметричным отражением от атомных $(11\bar{2}0)$ плоскостей для контролирования расстояний параллельных пучков в широком диапазоне (от 50 мкм до 1 мм). После третьего кристалла отраженные рентгеновские пучки регистрировались с использованием фотопленки (Фп2).



Рис.1 Схема эксперимента.

Ha рис. 2 приведена интенсивность отраженного пучка от второго кристалла в зависимости от амплитуды электромагнитного поля, приложенного к кристаллу с резонансной частотой 4,89 МГц. Из экспериментальных видно, интенсивность результатов что отраженного пучка увеличивается с увеличением амплитуды электромагнитного поля, приложенного ко второму кристаллу.



Рис. 2. Интенсивность отраженного пучка в зависимости от амплитуды электромагнитного поля, приложенного к кристаллу с резонансной частотой 4,89 МГц.

Увеличение отраженного излучения от второго кристалла при наличии акустических колебаний обусловлено изгибом атомных плоскостей (1011). Эксперименты показывают, что, начиная с некоторых значений амплитуды акустических волн (кривизны отражающих атомных плоскостей) в узлах стоячей волны, условие Брэгга нарушается. Однако из пучностей формируются интенсивные отраженные рентгеновские пучки. В результате отраженный рентгеновский пучок расщепляется, и узкие пучки видны в поперечном сечении отраженного пучка (рис.3), число которых равно числу пучностей стоячей акустической волны.



Рис. З Формирование узких рентгеновских пучков из кристалла при возбуждении стоячей

акустической волны на резонансной частоте пятого порядка (4,89 МГц).

Эксперименты показывают, что с увеличением порядка резонансной частоты число узких пучков рентгеновского излучения соответственно увеличивается (рис.4).





Рис.4. Узкие рентгеновские пучки из второго кристалла при возбуждении стоячей акустической волны с разными порядками резонансной частоты.

Параллельные рентгеновские пучки формированные от второго кристалларасщепителя, падают на асимметричный кристалл и при отражении их расстояние увеличивается более чем в 20 раз (рис. 5).



Рис.5. Параллельные рентгеновские пучки после асимметричного кристалла.

3. Заключение

Таким образом, получения для параллельных рентгеновских пучков с разным количеством и контролированием ИХ меж расстояниями широком в диапазоне мы использовали трехкристальную схему. Первый кристалл кварца был поставлен для

монохроматизации рентгеновского пучка, чтобы обеспечивать высокое разрешение. Второй кристалл кварца с АТ – срезом в присутствии объемных акустических волн с различными частотами использовался для получения параллельных рентгеновских пучков с разным количеством. А третий кристалл кварца с асимметричным отражением использовался для контролирования расстояний параллельных пучков в широком диапазоне (от 50 мкм до 1 Показано, используя такую мм). что трехкристальную схему, можно получить разное количество параллельных рентгеновских пучков и контролировать их расстояние в широких диапазонах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №18Т-1С395

Литература

- Mkrtchyan, A.R., Gabrielyan, R.G., Aslanyan, A.A., Mkrtchyan, A.G., and Kotanjyan, Kh.V., Izvestiya Akademii Nauk ArmSSR, Fizika, 1986, vol. 21, p. 297.
- [2] Kocharian, V., Mkrtchyan, A., Gogolev, A., Khlopuzyan, S., and Grigoryan, P., Advanced Materials Research, 2015, vol.1084, p.107.
- [3] Hayrapetyan, K.T., Noreyan, S.N., and Margaryan, V.V., J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 2017, vol. 52, p. 38.
- [4] A.R. Mkrtchyan, M.A. Navasardyan, R.G.
 Gabrielyan // JETP Lett., 1983, vol. 9, issue 11, pp. 1181.
- [5] A.R. Mkrtchyan, R.G. Gabrielyan, A.A. Aslanyan // J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 1986, vol. 21, p. 297.
- [6] A.R. Mkrtchyan, A.G. Mkrtchyan, V.R. Kocharyan, A.E. Movsisyan, S.B. Dabagov, A.P. Potilicin // J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 2013, vol. 48, p. 212.
- [7] V.R. Kocharyan, R.Sh. Aleksanyan, K.G. Truny // J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 2010, vol. 45, p. 290.
- [8] T.R. Muradyan, R.V. Amiraghyan, S.H. Khlopuzyan, A.R. Wagner, V.R. Kocharyan. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 2015, vol. 50, p. 204.
- [9] Mirzoyan, V.G., Yeghiazaryan, A.A., Baghdasaryan, E.H., and Mirzoyan, P.V., J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 2007, vol. 42, p. 235.
- [10] T.R. Muradyan. Armenian Journal of Physics, 2017, vol. 10, issue 3, pp.104-107

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК И МИКРОСТРУКТУР ZnO

<u>А.Э.Муслимов¹</u>, В.М.Каневский¹, И.Д. Веневцев²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 59, Москва, Россия; ²Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: amuslimov@mail.ru

ABSTRACT

Samples of pure and doped thick films, tetrapods and ensembles of whiscers zinc oxide microstructures were studied. Comparative analysis of their morphology, optical and luminescent properties was carried out. The time characteristics of the samples are also considered.

Введение

Современное развитие ускорителей идет, в основном, по пути увеличения энергии и наращивания светимости, в связи с чем, возникает потребность в детекторах с улучшенными характеристиками и высокой надежностью. Сцинтилляционные счетчики во многом удовлетворяют этим требованиям, однако изготовить сцинтиллятор одновременно с относительно большим световыходом и малым временем отклика на данном этапе не удается.

Олним наиболее перспективных ИЗ материалов для применения в качестве сцинтиллятора является ZnO. В его спектре излучения оксида цинка обычно присутствуют излучения: компоненты две экситонная люминесценция, находящаяся вблизи края фундаментального поглощения (380-400 nm), и зеленая люминесценция с максимумом в области 450-650 nm. Экситонная люминесценция в ZnO наблюдается даже при комнатной температуре в связи с достаточно большой (60 meV) энергией связи экситонов и имеет характерное время высвечивания менее 1 ns. Зеленая же люминесценция, источником которой являются кристаллической решетки дефекты ZnO, обладает характерным временем порядка 1 us и гораздо большим свтовыходом. Для достижения большой скорости регистрации, зепеная компонента люминесценции ZnO может быть потушена посредством легирования оксида цинка Ga, In, Au и др.

регистрации Для гамма-квантов и рентгеновского излучения необходим достаточно большой объем вещества. Имеющиеся на данный момент исследования [1, 21 показывают техническую трудность И дороговизну изготовления ZnO в форме монокристаллов. Альтернативой объемным кристаллам являются керамики, пленки, микроструктуры ZnO. Пленки, однако, по причине малой толщины 1-2 um), пригодны (менее только для альфа-частиц. детектирования Недостатком использования оптических керамик ZnO является технологическая сложность нанесения

непосредственно на детектор, что может быть важным фактором при использовании кремниевых фотоумножителей. Кроме того, сложность представляет значительную изготовление керамики с высокой степенью прозрачности к собственному излучению, что также ограничивает размер детектора. C магнетронного развитием технологии распыления появилась возможность получать покрытия высокой скоростью роста[3]. В данной работе была развита методика магнетронного распыления с использованием "неохлаждаемой" мишени и продемонстрирована возможность роста (0001)- текстурированных пленок ZnO с высокой скоростью роста на неориентирующих подложках. Не менее перспективны для использования в сцинтилляционной технике микроструктуры ZnO. Микроструктуры ZnO представлены самым широким спектром различных морфологических форм: ленты, нити, щетки, трубки, тетраподы, ансамбли вискерных микрокристаллов. Такого рода структуры формируются в неравновесных условиях и отличаются слабой воспроизводимостью. В данной работе рассматривались только тетраподы И ансамбли вискерных микрокристаллов ZnO, закономерности формирования которых наиболее изучены. Тетраполы ZnO псевдотрехмерные микроструктуры, которые характеризуются четырьмя монокристаллическими стержнями с вюрцитной структурой, исходящими из вершин тетраэдра. Стержни отличаются высоким аспектным соотношением диаметра к длине. Энергетически выгодным кристаллографическим направлением для ZnO является [0001], поэтому стержни тетраподов растут из центральной части вдоль этого направления и, в зависимости от способа получения, могут сильно отличаться кристаллическим качеством. Для массового применения тетраподов ZnO в качестве сцинтилляторов имеется два существенных ограничения: на данный момент тетраподы ZnO производятся только в лабораторных масштабах; соотношение интенсивностей экситонной и зеленой компонент люминесценции резко зависит от способа и условий получения. Одним из способов массового производства тетраподов ZnO может являться метол высокотемпературного пиролиза. Ансамбли вискерных микрокристаллов ZnO представляют собой высокоплотный массив одноосных монокристаллических микроструктур, осевое разупорядочение которых может увеличиваться со временем осаждения. Они формируются в «самокаталитического» процессе роста по механизму ПЖК и отличаются высокой кристалличностью. Также как и тетраподы отличаются высоким аспектным соотношением диаметра к длине, за счет чего и проявляется уникальность их свойств.

В настоящей работе приводятся результаты морфологии, исследований оптических И сцинтилляционных характеристик толстых пленок. порошков тетраподов, ансамблей вискерных микроструктур ZnO чистых и легированных Ga, Au, Cu, исходных и после рекристаллизационного отжига.

Результаты и обсуждение

Толстые пленки ZnO легированные Ga,Au На поверхность пластин сапфира, по методике, описанной в [3] наносились пленки ZnO с использованием "неохлаждаемой" мишени (скорость нанесения ~ 16 нм/с). Для получения пленок ZnO(Ga) использовались мишени ZnO с 1 и 4 атомными процента галлия. Для получения пленок ZnO(Au)на подложку сапфира предварительно наносился слой зопота толщиной ~100 нм, после чего осаждалась пленка с использованием мишени чистого ZnO и образцы отжигались при высокой температуре. Спецификация образцов приведена в таблице 1.

На рисунке 1 показаны спектры диффузного пропускания пленок типа I, II до и после отжига при 1000°С в течение 3 часов, 10 часов в атмосферных условиях. В пленках типа I, вследствие низкого качества значительная доля облучения поглощается и рассеивается на структурных дефектах (характерная полоса поглощения в области 400 – 600 нм).

Дополнительный отжиг в течение 3 часов приводит к подавлению полосы поглощения в области 400 – 600 нм (кривая 2, рис.1). При отжиге в течение 10 часов не наблюдается существенного изменения формы спектра, лишь незначительно увеличивается коэффициент полного пропускания (кривая 3, рис.1).

Табл. 1. Спецификация образцов.

Тип	Примесь	Содержание примеси	Рекристаллизационный отжиг
I	-	-	1000° С, 3 часа,10 часов
11	Ga	4%	1000° С, 3 часа , 10 часов
	Ga	1%	1000° С, 10 часов



рекристализационные процессы сопровождающиеся разрастанием кристаллитов, снижением микронапряжений и концентрации вакансий кислорода протекают в первые 2-3 часа постростовой термообработки. Для сравнения, в исходных пленках типа II наблюдается 2-х кратное увеличение полного пропускания (кривая 4, рис.1) и подавление полосы поглощения 400-600 нм, при том, что легирование 4 ат.% галлием приводит только к ухудшению структурного совершенства (по данным рентгеновской дифракции).



Рис.1. Спектры диффузного пропускания образцов типа I, II и III до и после рекристаллизационного отжига в атмосферных условиях при 1000 °С в течение 3 часов и 10 часов.

Это связано с присутствием кластеров оксида галлия в пленке ZnO, образующихся в плазме магнетронного разряда. В целом, спектры пропускания образцов ZnO:Ga не соответствуют спектрам, которые обычно наблюдаются на (отсутствует поглощение керамиках на свободных носителях в области длин волн больше 600 нм). В дальнейшем, в результате длительного отжига (10 часов) образца типа II с примесью 4% галлия пропускание снизилось до значений менее 5-10% во всем диапазоне. Длительный отжиг также привел к потемнению образца. Рентгенофазовый анализ демонстрирует присутствие, наряду с основной фазой ZnO, незначительного содержания фаз галлата цинка ZnGa₂O₄ и оксида галлия Ga₂O₃. Присутствие фаз, имеющих отличные от ZnO значения показателей преломления, приводит к увеличению рассеяния и, как следствие поглощения света. Образец, легированный золотом, после отжига при 1000 °С в течение 10 часов обладал пропусканием (рис.2), как в длинноволновой, так и в коротковолновой области (пропускание приближается к нелегированному ZnO после рекристаллизационного отжига). Однако вследствие неравномерности напыления наблюдалась визуальная неоднородность

образца. Измерения проводились в двух разных областях образца.



Рис.2.Спектр диффузного пропускания образца пленки ZnO:Au (тип IV, две области) после отжига при 1000 °С в течение 10 часов.

На спектрах (рис.2) присутствует полоса поглощения, величина которой, (как и величина пропускания в других спектральных областях) меняется в зависимости от места измерения. На обоих спектрах присутствует характерная особенность в области 570 нм, связанная с плазмонным поглощением на нанокластерах Согласно [4], характерный размер золота. нанокластеров золота порядка 100 нм. Вероятнее они сформировались агрегацией всего, отдельных атомов золота на подложке в процессе ее нагрева, либо сегрегацией по границам зерен в объеме пленки ZnO в результате длительного отжига.

Несмотря на близкое к 100% пропускание (рис.1-4,5), в образцах оксида цинка, легированных галлием тип II,III ни зеленой, ни краевой люминесценции не наблюдалось (рис.3). Предположительно, полосы подавлены избыточным легированием. По всей видимости, такая концентрация галлия (свыше 1%), не является оптимальной для получения большой интенсивности РЛ. Образец, легированный золотом (тип IV) после отжига при 1000 °С в течение 10 часов показал большую интенсивность РЛ в длинноволновой области. Наибольшей интенсивностью обладал образец нелегированный типа I после отжига в течение 3 часов. Значительных отличий в форме спектров нелегированных образцов нет. Кривые характеризуются максимумом в области 530 нм, что обычно наблюдается для образцов прошедших отжиг в воздушной атмосфере и связан с вакансиями цинка.

Был проведен сравнительный анализ кинетики ренгенолюминесценции (рис.4) И IV образцов типа I которых y регистрировалось самое сильное свечение. Кинетика РЛ образца типа I (отжиг 3 часа) показана на рисунке 4 (кривая 1). Кинетика имеет сложную структуру. Видно очень длинное плечо медленной люминесценции с характерным временем порядка микросекунды. На кинетиках образцов типа I (отжиг 10 часов) и типа IV есть

незначительная по интегралу доля с малым временем спада. Основной интеграл приходится на медленный «хвост» с характерным временем порядка микросекунды. Для образца типа I, прошедшего 10 часовой отжиг, интегральная интенсивность медленной компоненты упала по сравнению с образцом, прошедшим 3 часовой отжиг, что соответствует картине, регистрируемой в спектрах РЛ (рис.3). Форма кинетики у образца с золотом такая же, как и у ZnO. Кривые отличаются нелегированного только соотношение интенсивностей медленной и быстрой компонент. Этот факт подтверждает, что золото при используемом в работе методе легирования не встраивается в кристаллическую решетку ZnO, а формируется в виде нанокластеров.



Тетраподы ZnO вырашенные в присутствии примеси Си и Аи в исходной шихте

Получение микрокристаллов тетраподов ZnO из чистой шихты и в присутствии добавок Cu и Au выполнено методом пиролитического карботермального синтеза. Синтез проводили в корундовых тиглях при температуре 1020 и 1050°C с изотермической выдержкой – 50 мин. Порошок активатора помещали непосредственно на прекурсор цинка, находящегося на дне тигля.

Спецификация образцов приведена в таблице 2. Образец IIAu0.4 проходил

РЭМ-изображения порошков тетраподов из чистой шихты Zn и с различным содержанием добавки Cu представлены на рис.5.

Таблица 2. Спецификация образцов					
Тип	Примесь	Содержание по шихте, %			
ICu1	Cu	1			
ICu4	Cu	4			
ICu9	Cu	9			
IIAu0.1	Au	0.1			
IIAu0.4	Au	0.4			
IIAu0.4+	Au	0.4			
IIAu0.7	Au	0.7			
IIAu0.87	Au	0.87			
IIAu1.07	Au	1.07			
III		0			

Прежде всего, следует отметить, что все порошки отличались значительным разбросом по размерам тетраподов ZnO: от единиц до десятков микрометров. При этом морфология образцов (рис.5) чистых тетраподов ZnO и с добавлением Си с различной концентрацией в исходную шихту незначительно. Zn изменялась Увеличение концентрации Си от 1 до 9% приводило к утолщению стержней тетраподов в областях прилегающих к вершинам центрального тетраэдра и уменьшению острийности стержней в противоположной части (рис.5 b,c,d). Для всех образцов тетраподов ZnO с добавлением Си характерно присутствие интенсивного пика 3Л. При изменении содержания меди интенсивность ЗЛ меняется быть следствием немонотонно, что может неодинакового заполнения формочки лля порошка из-за большой рыхлости тетраподов. Для сравнения формы спектров излучения, результаты измерений были нормированы на максимум интенсивности и приведены на рис. 6. Видно, что все образцы имеют одинаковую форму спектра с максимумом интенсивности при 517 нм.

Полоса люминесценции с максимумом при 530 нм обычно регистрируется в чистом ZnO. В литературе присутствует противоречивая информация о влиянии меди на люминесценцию ZnO. максимумом около 510 нм. Было показано, что при введении меди в ZnO, проявляется полоса люминесценции с максимумом около 510 нм. Предполагается, что источником люминесценции является донорно-акцепторная рекомбинация между мелким донорами в ZnO и акцепторами – ионами меди. Однако, при введении меди в ZnO регистрировалось также и излучение с максимумом вблизи 580 нм.



Рис.5. РЭМ-изображения порошков тетраподов типа III (a), ICu1(b), ICu4(c), ICu9(d). Размер скана:50х50 мкм.



Рис. 6. Спектры рентгенолюминесценции порошков тетраподов ZnO:Cu, нормированные на максимум интенсивности.

Одинаковая форма спектра у чистых и с добавлением Си тетраподов говорит о том, что мель не оказывает влияния на их люминесцентные характеристики при введении в большом диапазоне концентраций. Скорее всего, при таком методе синтеза тетраподов, не происходит встраивания Си в кристаллическую структуру ZnO. Медь, в отличие от цинка, имеет низкое давление паров, и используемых в эксперименте температур не достаточно для ее активного испарения. Тем не менее, судя по изменению морфологии тетраподов, присутствие меди влияет на кинетику испарения цинка из тигля, хотя механизм этого влияния до конца не Результаты измерения ясен. кинетики люминесценции образцов представлены на рис. 7. Форма кривых также практически одинакова для всех образцов. В большинстве случаев, кривую высвечивания можно условно разделить на две части – быструю и медленную. Доминирующей компонентой во всех случаях является медленная люминесценция, которая имеет постоянную спада ~ 850 нс. Быстрая компонента также регистрируется и имеет относительную интенсивность менее 1% для всех образцов тетраподов ZnO.



Рис.7. Кинетики рентгенолюминесценции чистых тетраподов ZnO и с добавлением Cu.

Введение Au в исходную шихту Zn вплоть до концентрации 0.7% слабо влияет на морфологию тетраподов ZnO. При этом, стержни тетраподов видоизменяются (рис.8 a,b,c,) с выделением двух областей: утолщение в области прилегающей к вершине центрального тетраэдра и острие, которое уменьшается с увеличением концентрации Au. При увеличении концентрации Au до 0.87% (рис. 8.d) для большинства тетраподов наблюдался морфологический переход от округлой формы в vтолшенной части стержня к полигональной: тригональная или гексагональная формы. Дальнейшее увеличение концентрации золота выше 1% формируются в основном одиночные монокристаллические стержни ZnO (рис.8е).



Рис.8. РЭМ-изображения порошков тетраподов типа IIAu0.1(a), IIAu0.4(b), IIAu0.7(c), IIAu0.87(d), IIAu1.07(e). Размер скана:50х50 мкм.

Аналогично, введение Аи в исходную шихту Zn вплоть до концентрации 0.7% слабо влияет на интенсивность как экситонной, так и зеленной люминесценции.Спектры рентгенолюминесценции тетраподов ZnO с добавлением Au. нормированные на максимум интенсивности, приведены на рис. 9. Регистрируется как краевая, так и зеленая компоненты люминесценции. Дополнительный отжиг образца IIAu0.4+, при почти полностью потушил этом, КрЛ. Значительных отличий в форме спектра не регистрируется при содержании золота вплоть до 0.7%. При введении Аи с концентрацией выше 0.87%. регистрируется увеличение интенсивности КрЛ, а также уширение и смещение полосы ЗЛ. При этом в случае образца IIAu0.87 смещение происходит в длинноволновую, а в случае образца IIAu1.07 – в коротковолновую область. Скорее всего, как и в случае добавления Си встраивания Аи в подрешетку ZnO не происходит, а усиление КЛ связано с увеличением отношения объема к

более дефектной поверхности тетраподов при морфологическом переходе. Присутствие параллельных граней у стержней тетраподов ZnO и монокристаллических стержней ZnO морфологического перехода после при концентрации золота более 0.87% могут являться причиной присутствия интерференционных явлений, которые приводят к смещению полос 3Л.



Рис.9.Спектры рен^и порошков ZnO:Au

рентгенолюминесценции

Кривые кинетики рентгенолюминесценции образцов ZnO с добавлением Au приведены на рис. 10. Можно явно выделить области с быстрым и медленным спадом. Область с быстрым спадом, как и в случае с тетраподами ZnO с добавлением Cu, имеет низкую относительную интенсивность. Постоянная времени затухания медленной компоненты также составляет около 850 нс. Из общей картины выбивается образец IIAu0.4+, для которого медленная компонента имеет самую интенсивность, хотя спектральная низкую картина показывает обратное – КрЛ должна наименьшую относительную иметь интенсивность среди всех образцов.



Рис. 10. Кинетики рентгенолюминесценции порошков ZnO:Au

Вискерные микроструктуры ZnO

Массивы микрокристаллов оксида цинка вюрцитной структуры были выращены методом химического осаждения из газовой фазы из паров цинка и кислорода без использования катализатора. В качестве подложек использовались пластины базисной (0001)плоскости сапфира, двусторонне обработанные химико-механическим способом. Процесс «самокаталитического» роста был достигнут за счет механизма ПЖК, в котором роль металлакатализатора одномерного роста выполняли капли жидкого цинка.

В работе рассматриваются массивы микрокристаллов ZnO двух морфологий: призматические (столбчатые, с постоянным сечением) и микростержни. На (рис.11а) представлен ансамбль вискерных кристаллов ZnO на подложке сапфира с толщиной слоя порядка 15-18 мкм (рис.11b) и низкой степенью разупорядоченности.



Рис.11. Морфология (а) и электронномикроскопическое изображение поперечного среза (b) ансамбля вискерных микрокристаллов ZnO на сапфире, выращенных при температуре 580 С. Время синтеза 20 мин.

Согласно электронно-микроскопическим изображениям имелось два типа одноосных микроструктур: изолированные, разориентированные друг относительно друга гексагональные призмы со средним диаметром 400-600 нм и микрокристаллические стержни с кристаллической огранкой и со средним диаметром 100-150 нм. Разница в морфологии и диаметрах микрокристаллов объясняется условиями кристаллизации по механизму ПЖК.

По условиям проведения синтеза зона испарения цинка имеет большую температуру, чем зона роста. Поэтому первоначально в зоне роста происходит частичная конденсация металлического цинка с образованием на подложке массива капель жидкого Zn, которые являются основными центрами зарождения и ориентации микрокристаллитов.

Считается, что при ПЖК механизме диаметр растущего кристалла определяется размерами капли металла-катализатора. Спектр капель по размерам может быть довольно широким. Это зависит от температуры и, что особенно важно, от концентрации Zn в газовой фазе. Расстояния между каплями имеют величину порядка микрон. Благодаря этому микрокристаллы разного диаметра растут практически в идентичных условиях.

Спектр РЛ (рис.12) ансамбля вискерных кристаллов ZnO представлен двумя полосами: интенсивной узкой экситонной с максимумом на длине волны 388.3 нм и менее интенсивной (в 2.25 раз) широкой в области 430-600 нм.



Рис.12. Спектры РЛ и полного пропускания ансамбля вискерных микрокристаллов ZnO.



Рис.13. Кинетика РЛ ансамбля вискерных микрокристаллов ZnO.

Коротковолновая полоса расположена вблизи края фундаментального поглощения ZnO. Еè источником являются свободные экситоны, которые имеют энергию связи порядка 60 мэВ, и, как следствие, относительно стабильны при комнатной температуре. Источником зеленой люминесценции на данный момент считают собственные дефекты кристаллической решетки ZnO, такие как вакансии кислорода Vo или кластеры, состоящие из вакансии V_O и межузельного иона цинка Zn_i . Полное пропускание образца (рис.12) в видимой и ближней инфракрасной области составляет порядка 10-20 %. Низкая величина пропускания может быть обусловлена увеличенным расстоянием, которое проходит свет за счет диффузного рассеяния И, следовательно, большей вероятностью поглощения. Коротковолновая граница прозрачности ансамбля вискерных микроструктур расположена на длине волны 385 нм. B регистрируется длинноволновой области для нехарактерный нелегированного ZnO плавный рост коэффициента пропускания. Также была снята кинетика РЛ (рис. 13). Так как измерения производились в интегральном режиме, в кинетике видна как быстрая компонента, так и медленная, что соответствует наблюдаемой спектральной картине. Постоянная затухания времени для экситонной люминесценции составляет порядка 1.1 нс. В соответствии с литературными данными,
собственное время высвечивания для экситонной люминесценции составляет около 0.7 нс. В данном случае, более длительный спад регистрируется из-за того, что не учитывалась ширина рентгеновского импульса, которая составляла около 0.8 нс.

Заключение

Были проведены исследования морфологии, оптических и сцинтилляционных характеристик толстых пленок, порошков тетраподов, ансамблей вискерных микроструктур ZnO чистых и легированных Ga, Au, Cu, исходных и после рекристаллизационного отжига.

оптических свойств образцов Анализ толстых (толщина 30-32 мкм) пленок чистого и легированного галлием и золотом ZnO, полученных методом магнетронного распыления с использованием "неохлаждаемой" мишени. Показано, что основные изменения оптических свойств в процессе рекристаллизационного отжига нелегированных толстых пленок ZnO происходят в первые 2-3 часа. Более длительный 10ч приводит отжиг к ухудшению характеристик люминесцентных образцов. Обнаружено, что легирование толстых пленок ZnO:Ga(4 атм. %) без дополнительной термообработки приводит к 2-х кратному увеличению коэффициента пропускания (до значений порядка 97%) и подавлению полосы 400-600 поглошения HM, при том. что ухудшение наблюдается структурного совершенства. Измерения спектров и кинетик РЛ показало, что легирование золотом не привело к ожидаемому появлению полосы экситонной люминесценции, скорее всего вследствие того, что при используемом методе легирования, золото не встраивается в кристаллическую форма кинетики у решетку ZnO. В целом. как и у образца с золотом такая же. нелегированного ZnO. Кривые отличаются соотношением интенсивностей только медленной (длинное плечо с характерным временем порядка микросекунды) и быстрой компонент.

Проведен сравнительный анализ структурных и люминесцентных свойств тетраподов ZnO, полученных методом пиролитического карботермального синтеза из чистого Zn и с добавлением в исходную шихту Zn меди и золота с различной концентрацией. В спектре рентгенолюминесценции образца чистого ZnO доминирует зеленая компонента люминесценции, которая имеет характерное время спада порядка 850 нс. Быстрая компонента со временем ~ 1 нс также присутствует в кривых спада. однако составляет менее 1% от интегральной интенсивности. Добавление меди и золота при данном типе синтеза не приводит к их встраиванию в кристаллическую решетку ZnO и, как следствие, не приводит к изменению структурных И спектрально-кинетических характеристик тетраподов ZnO. Причиной может

быть низкое давление паров меди, золота и, как следствие, недостаточная их активность при используемых в экспериментах температурах. Несмотря на это, обнаружено незначительное влияние присутствия меди в исходной шихте Zn на морфологию растущих тетраподов ZnO. Показано, что добавление золота в исходную шихту Zn в концентрации ниже 0.7% существенно влияет на морфологию растущих Дальнейшее тетраполов ZnO. vвеличение концентрации золота до 0.87% приводит к морфологическому переходу в форме тетраподов увеличению интенсивности КрЛ и ZnO. смещению положения полосы ЗЛ. Для образца с 0.87% золота зарегистрировано смещение в длинноволновую, а для порошка с 1.07% золота – в коротковолновую область спектра. На кинетику рентгенолюминесценции примесь золота значительного влияния не оказывает. Форма кривых остается прежней, хотя зарегистрировано изменение соотношения медленной и быстрой компонент.

Исследованы морфология, оптические и люминесцентные свойства ансамбля вискерных микрокристаллов оксида цинка на сапфире, полученные методом газофазного синтеза из элементов по механизму ПЖК.Электронномикроскопические изображения демонстрируют присутствие типов одноосных двух микрокристаллов: гексагональные призмы и монокристаллические микростержни. В спектре РЛ доминирующей является полоса экситонной люминесценции с максимумом на 388.3 нм. Постоянная времени, полученная из кинетик РЛ, составила 1.1 нс без учета ширины возбуждающего импульса. Полное пропускание образца в видимой и ближней инфракрасной области не превышает 20 % при толщине слоя порядка 15-18 мкм, что обусловлено большим количеством преломляющих поверхностей.

Благодарим Задорожную Л.А., Лаврикова А.С., Исмаилова А.М. за любезно предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография фотоника" PAH. И Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк) и (грант № 18-52-76002 ЭРА а).

[1] Oka K., Shibata H., Kashiwaya S. //J. Cryst. Growth. 2002. V. 237. № 1. P. 509.

[2] Huang F., Lin Z., Lin W., Zhang J., Ding K., Wang Y., Zheng Q., Zhan Z. Yan F., Chen D., Lv P., Wang X. // Chin. Sci. Bull. 2014. V. 59. N 12. P. 1235.

[3]Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х. и др.// Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 12. С. 52.

[4] Link S., El-Sayed M.A. // Int. Reviews in Physical Chemistry. 2000. V. 19. P. 409.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПОЛОС В КРИСТАЛЛАХ

Э.В.Суворов, И.А.Смирнова

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2, 142432, Россия

The formation of deformation strips appearing under crystal lattice bend has been experimentally studied by Xray section topography. Experimental section topograms were obtained for uniformly bent crystals with the bending radius in the range of about 10 - 100 m (a crystal deflection for this bending radius range is about $50 - 300 \mu$ m). A crystal bend has been found out to result in the formation of new wave fields of interbranch origin in a near-surface crystal area. Namely the new deformation strips are the result of interaction of these fields with a Bragg field in a scattering triangle. The deformation strip intensity has been shown to decrease for the bending radius smaller than 10 m and strips begin to put on regular pendular strips when Bragg reflection. The bent strip intensity decreases as well as the crystal bend radius increases larger than 300 m, their half-widths increase, at the same time the strips approach the diffraction edge of scattering triangle.

Аннотация

Экспериментально методами рентгеновской секционной топографии И моделирования методами численного образование деформационных исследовано образующихся изгибе полос при кристаллической решетки. Получены экспериментальные секционные топограммы для равномерно изогнутых кристаллов с радиусми изгиба в интервале порядка 10 – 300 м (прогиб кристалла для этого диапазона радиусов изгиба составляет ориентировочно 50 - 300 мкм). Установлено, что изгиб кристалла приводит к образованию новых волновых полей межветвевого происхождения в приповерхностной области кристалла. Результатом взаимодействия этих полей с Брэгговским полем в треугольнике рассеяния и являются новые деформационные полосы. Показано, что при радиусах изгиба менее 10 м интенсивность деформационных полос уменьшается, и они начинают накладываться на регулярные полосы маятниковые при При Брэгговском отражении. увеличении радиус изгиба кристалла свыше 300 М интенсивность изгибных полос также уменьшается, увеличиваются их полуширины, полосы приближаются при этом к дифракционному краю треугольника рассеяния.

Введение

Хорошо известен эффект маятниковых осцилляций интенсивности рентгеновского излучения в идеальном кристалла [1,2]. По параметрам интерференционных полос можно определять характеристики различных локальных искажений в реальных кристаллах метод однокристального рентгеновского интерферометра [4,5]. В Брэгговской геометрии экспериментальное наблюдение маятниковых полос затруднено из-за быстрого уменьшения их интенсивности и редко используется на практике.

Другой тип интерференционных полос в

Береговской геометрии на отражение это деформационные интерференционные полосы. Такие полосы впервые наблюдались на топограммах изогнутых кристаллов [5,6]. Эти интерференционные полосы оказались очень чувствительны к деформациям решетки и поэтому представляют большой практический интерес. Однако физическая природа появления этих полос исследована мало.

Основная часть

Экспериментально методами секционной топографии и методами численного моделирования исслеловано образование деформационных полос образующихсяпри изгибе кристаллической решетки. Получены экспериментальные секционные топограммы для радиусов изгиба ~10 - 300 м (прогиб кристалла соответственно 50 – 300 мкм). Установлено, что изгиб кристалла приводит к образованию новых волновых полей происхождения межветвевого в приповерхностной области кристалла (Рис.1, Рис.2). Результатом взаимодействия этих полей с Брегговским полем в треугольнике рассеяния и являются новые деформационные полосы. Показано, что при радиусах изгиба менее 10 м деформационные полосы начинают накладываться на регулярные маятниковые интеференционные полосы при Брэгговском отражении. При увеличении радиус изгиба кристалла свыше 300 м интенсивность изгибных полос уменьшается, при этом полосы приближаются к дифракционному краю треугольника рассеяния. Из сопоставления численного моделирования И экспериментальных топограмм можно определить локальный радиус изгиба кристалла с высокой точностью (Рис.2). Установлено, что изменение знака радиуса изгиба влияет на интенсивность полос и не влияет на их положения на секционных топограммах. изгиба Отрицательный радиус R<0 соответствует положительному градиенту

деформации кристалла и наоборот (Рис.3; Рис.4). Физическая природа этого эффекта пока непонятна. Анализ экспериментальных И численных топограмм показывает, что интерференционного положение первого максимума в первом приближении описывается формулой $x_1 = AR^{2/3}$ и не совпадают с выводами сделанными в работе [7,8] (R - радиус кривизны кристалла, A – const).

Получены результаты компьютерного моделирования динамической дифракции Лауэ рентгеновских сферических волн в идеальном кристалле специальной формы: кристалл имеет треугольный вырез на выходной поверхности с углом 20 меньше 20В, где 0В - угол Брэгга. Показано, что интенсивность рентгеновского пучка может быть увеличена до семи раз в условиях эффекта Бормана.



Рис.1. Экспериментальные секционные топограммы с изгибными интерференционными полосами монокристалла кремния, отражение Si(400), трех значений радиусов для изгибаR=147 R=41 м; м; R=12 м. Все топографические эксперименты были выполнены на микрофокусном источнике D4-C с оптическим размером фокуса 30×30 мкм²и неполяризованном характеристическом излучении МоК_{α1} на спектрометре А-4 фирмы Rigaku Denky.



Рис.2. Результаты численного моделирования дифракции на изогнутом монокристалле кремния. Радиус изгиба 54 м, излучение МоК_{α1}, отражение (400). а) - волновое поле в треугольнике рассеяния идеального кристалла (маятниковые полосы); б) - волновое поле в треугольнике рассеяния равномерно изогнутого кристалла с радиусом изгиба 54 м; в) расчётная секционная топограмма деформационными полосами соответствующая волновому полю рис.26; г) - рассчитанные значения интенсивностимаятниковых И изгибных полос для идеального и изогнутого кристаллов.



Рис.3. Численное моделирование секционных топограмм для однородно изогнутых кристаллов кремния. а) – R=-54 м; б) – R=54 м.



Рис.4. Численное моделирование распределения интенсивности на выходной поверхности кристалла Si(004), излучение $MoK_{\alpha 1}$ при радиусе изгиба 54 метра, но разных знаках. По оси ординат приведено относительное значение максимумов полос к значению интенсивности первого маятникого максимума.

Выводы

Исследовано распределение интенсивности выходной поверхности однородно на изогнутого кристалла на секционных топограммах в геометрии Брэгга (на отражение). Наряду обычными маятниковыми с интерференционными полосами на топограммах присутствуют полосы, образующиеся в результате изгиба кристаллической решетки. Эти полосы получили название изгибных (деформационных) полос (контуров). Положения этих полос секционных на топограммах сильно зависят от величины радиуса изгиба может кристалла, И использоваться как оченьчувствительный метод измерения локальных деформаций кристаллической решетки обусловленных дефектами.

Методами компьютерного моделирования динамической дифракции обнаружен неизвестный ранее эффект сильного увеличения интенсивности вблизи треугольного выреза на выходной поверхности в случае толстого кристалла.

[1] A.Authier. Dynamical Theory of X-Ray Diffraction, Oxford: Science Publications, 734 c. (2001);

[2] E.V.Suvorov, O.S.Gorelik, V.M.Kaganer, V.L.Indenbom PSS (a) 54, 29 (1979)

[3] E.V.Suvorov, O.S.Gorelik, V.M.Kaganer, V.L.IndenbomPSS (a) 54, 29 (1979)

[4] N. Kato, A.R.Lang, ActaCrystvol.12, N4, 787-793, (1959);

[5] E.V.Suvorov, O.S.Gorelik, V.M.Kaganer, V.L.Indenbom,

ShapeofExtinctionFringesandDeterminationoftheBu rgersVectorsoftheSingleCrystalInterferometricTech niques, PSS (a) 54, 29 (1979)

[6] P.Zaumseil Krist., Tech. 1978. V. 13. P. 983

[7] И.Л.Шульпина, П. В.Петрашень, Ф. Н.Чуховский, К.Т.Габриэлян, Тезисы докладов IV Всес. совещания "Дефекты структуры в полупроводниках" Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, ч.2, 114 (1984)

[8] F.N. Chukhovskii, P.V. Petrashen. Acta Cryst. A 44, 8 (1988)]

111

ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ Sm_{0.2}(Tb,Y)_{0.8}Fe₂

<u>И.С. Терёшина</u>¹, Г.А. Политова^{2,3}, А.С. Илюшин¹, П.Ю. Ванина³, О.А. Алексеева³, А.В. Филимонов³

¹Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр-т 49, 119334, Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург,

ул. Политехническая, д. 29, 195251, Россия

irina_tereshina@mail.ru

The multicomponent $Sm_{0.2}(Tb,Y)_{0.8}Fe_2$ system (in which atoms of terbium with a high magnetic moment are replaced by yttrium atoms that do not carry a noticeable magnetic moment) was prepared by the arc melting method. In this system, varying not only the composition, but also external factors (temperature, magnetic field, etc.), it is possible to influence competing exchange interactions and observe a number of unique phenomena, such as, for example, the phenomenon of magnetic compensation. Using the method of high-temperature and low-temperature X-ray diffraction, the phase composition and atomic-crystalline structure of the $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)$ $_{0.8}Fe_2$ alloys (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) were studied. In the quasi-binary alloys $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$, $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$, the amount of the main cubic Laves phase with a structure of the MgCu₂ type reaches 96%, while in the more complex studied alloys (Sm,Tb,Y)Fe₂, the content of the main phase is somewhat lower (90-95%). The crystal structure of the RFe₂ compound can be considered as cubic of MgCu₂ type, however, at temperatures below magnetic ordering, strong anisotropic magnetoelastic interactions lead to lattice distortions. The high resolution of the Rigaku SmartLab3 diffractometer allowed us to observe the splitting of the diffraction peaks and thereby experimentally confirm the presence of rhombohedral distortions of the cubic crystal structure of the $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$ alloy at room temperature. The temperature dependences of the unit cell parameters in a wide temperature range from 80 to 700 K and the thermal expansion coefficients were obtained.

В работе исследована многокомпонентная система $Sm_{0,2}(Tb,Y)_{0,8}Fe_{2}$, В которой осуществляется частичное замещение атомов тербия с высоким магнитным моментом на атомы иттрия, не несущими заметного магнитного момента. В данной системе, варьируя не только состав, но и внешние факторы (температуру, магнитное поле и др.), можно влиять на конкурирующие обменные взаимодействия и наблюдать ряд уникальных явлений, таких как, например, явление магнитной компенсации [1-4].

Синтез сплавов $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) проводился в дуговой электропечи фирмы Leybold-Heraeus (масса слитков 20 г) с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду специальной конструкции в атмосфере аргона при нормальном давлении. В качестве исходных компонентов были взяты металлы высокой чистоты (99.978 мас.%). Образцы подвергались последующему гомогенизирующему отжигу в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 850-900°C в течение 2 недель.

Первичная аттестация сплавов, проведенная методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре «ДРОН-2» (СиКα-излучение) при комнатной температуре, подробно описана в работе [1]. В данной работе высоко- и низкотемпературные исследование кристаллической структуры сплавов Sm_{0.2}(Tb₁₋ _xY_x)_{0.8}Fe₂ проводились методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре SuperNova (Agilent). Съемка производилась на длине волны К_α излучения молибдена λ=0,71073 А в широком диапазоне температур 80 – 700 К с температурной использованием приставки Cobra. Обработка полученных дифрактограмм методом полнопрофильного производилась анализа Ритвельда в программной среде Fullprof. Дополнительно к данным измерениям были проведены исследования при комнатной температуры на дифрактометре Rigaku SmartLab3 с высоким разрешением, длина волны К_а излучения меди 1,5405 А.

Фазовый анализ образцов, проведенный с использованием дифрактометра с высоким разрешением подтвердил ранее полученные квазибинарных данные [1]. В сплавах Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe₂, Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe₂ количество основной кубической фазы Лавеса со структурой фазы типа MgCu₂ достигает 96 %, в то время как в более сложных замещенных составах Sm_{0.2}(Tb,Y)_{0.8}Fe₂ содержание основной фазы несколько меньше и колеблется в интервале 90-95 % (рис.1).



Рис.1. Участки дифрактограмм образцов системы $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$, полученные при комнатной температуре. Пунктирными линиями показаны пики от примесей. Для образца x = 0.2 красной линией обозначен рассчитанный профиль от основной фазы, а синими шрихами снизу - соответствующие брэгговские пики.

Хотя кристаллическую структуру соединения RFe2 можно в первом приближении рассматривать как кубическую типа MgCu₂, при температуре ниже магнитного упорядочения сильные анизотропные магнитоупругие взаимодействия приводят различным к решетки, определяемым искажениям направлением оси легкого намагничивания (ОЛН). Большие ромбоэдрические искажения решетки приводят к расщеплению пиков отражения 222, 440 и 422, в то время как при тетрагональных или ортогональных искажениях происходит расщепление других пиков, а указанные выше пики остаются нерасщепленными. Высокое разрешение дифрактометра Rigaku SmartLab3 позволило нам наблюдать расщепление дифракционных пиков и тем самым экспериментально подтвердить ромбоэдрических наличие искажений кубической кристаллической структуры сплава Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe₂ при комнатной температуре. На рис. 2 показаны смоделированное расщепление экспериментально полученные пика И результаты.

Профили 440 рентгеновских отражений фаз Лавеса $Sm_{0,2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$, полученные при комнатной температуре, показаны на рис.3. Как видно, расщепление пиков отражения 440, наблюдаются также и для образцов с малым содержанием иттрия $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$ (x = 0.2 и 0.4), что указывает на то, что ОЛН лежит вдоль оси <111> и их кристаллическая структура ромбоэдрическая, пространственная группа R-3m. При дальнейшем увеличении содержания иттрия двойное расщепление постепенно исчезает, происходит структурный переход, что хорошо видно по изменению формы линии пиков (рис.3). Значения параметров элементарной ячейки исследуемых составов приведены в таблице 1.



Рис.2. Смоделированное расщепление пиков и экспериментально полученные результаты для $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$ при комнатной температуре на примере пика 440.



Рис. 3. Эволюция формы линии пика (440) при изменении содержания иттрия в образцах системы $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$ при комнатной температуре.

температуре.			
	Состав	a, Å	c, Å
	$\mathbf{x} = 0$	5.2050 ± 0.0002	12.7850±0.0003
	x = 0.2	5.2028±0.0002	12.7729±0.0003
	x = 0.4	5.2048±0.0002	12.7721±0.0003
	x = 0.6	7.3621±0.0002	-
	x = 0.8	7.3666±0.0002	-
	x = 1	7.3676±0.0002	-

системы $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$ при комнатной

Таблина

Рассмотрим далее результаты температурных исследований. На рис. 4 а показана температурная зависимость параметра псевдокубической ячейки Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe₂. Она монотонна, в том числе и в области магнитотемпературы перехода ИЗ в магниторазупорядоченную упорядоченной фазу при температуре Кюри, равной Т_с = 673 К [2]. Образец при нагреве постепенно аморфизуется и в области температуры 670 К интенсивность рефлексов заметно падает (рис. 5). Видно, что в районе температуры 690 К все пики практически исчезают и сливаются с фоном. На рис. 4 б представлена рассчитанная температурная зависимость параметров ромбоэдрической ячейки В диапазоне температур 90 - 490 К.



Рис. 4. Температурная зависимость параметров псевдокубической решетки (a) И ромбоэдрической (б) ячейки соединения Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_{2.}



Рис. 5. Температурное поведение самых интенсивных пиков спектра в диапазоне температур 523-738 К Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_{2.}

Красные точки соответствуют значениям, рассчитанным из данных полученных на дифрактометре с высоким разрешением.

При замещении тербия иттреем на параметр (a, следовательно, объем) И элементарной ячейки увеличивается. С ростом температуры параметра, также как и объем ячейки, монотонно увеличиваются, выше температуры 650 К, так же как в исходном составе Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe₂ наблюдается аморфизация образца и интенсивность пиков значительно уменьшается.

Наш расчет показал, что в области комнатной температуры объемный коэффициент теплового расширения всех составов системы Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe₂ близок по значению и равен 42*10⁻⁶ 1/К.

Выражаем благодарность Инжиниринговому центру СПбГТИ (ТУ) за содействие в исследованиях.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N⁰ 18-03-00798-a). Исследование выполнено частично за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00135). Работа Филимонова A.B. выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы 0784-2020-0025).

[1] Umkhaeva Z.S., Ilyushin A.S., Tereshina I.S., Aleroeva T.A. Advances in Engineering Research, 177, 190-202 (2018).

[2] Алероева Т.А., Илюшин А.С., Умхаева З.С., Панкратов Н.Ю., Терёшина И.С. Вестник Московского Университета. (2020) (в печати).

[3] Илюшин А.С., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Перспективные материалы, 11, 42-47 (2013).

[4] Политова Г.А., Михайлова А.Б., Ганин М.А., Бурханов Г.С. Materials Physics and Mechanics, 43, 30-43 (2020).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ

<u>И.С. Тимаков</u>¹, В.В. Гребенёв¹, В.А. Коморников¹, О.Б. Зайнуллин¹, Е.В. Селезнёва¹, И.П. Макарова¹

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», 119333, Москва, Ленинский пр-т, дом 59 selos93@mail.ru

The phase equilibria in the four-component water-salt systems $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O_4$, $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O_4 - H_2O$ and $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$ were studied. The conditions for obtaining a large list of superprotonic crystals have been determined, and for many of them for the first time. Proton-conducting composites have been obtained. Their transport properties are studied by impedance spectroscopy. The dependences of the phase composition of the materials on the component ratio are investigated by X-ray diffraction analysis. The spatial phase distribution in the materials is analyzed using scanning electron microscopy.

Изучение кристаллов-суперпротоников актуально как для решения фундаментальных научных проблем, так и с точки зрения практического применения. Отличительная особенность рассматриваемых соединений, представляющих семейство $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2 O$ (где M = K, Rb, Cs, NH₄; $AO_4 = SO_4$, SeO₄, HPO₄, HAsO₄), заключается в аномально высокой протонной проводимости, проявляющейся при относительно невысоких температурах вследствие фазового перехода. Одной ИЗ основных задач исследования кристаллов-суперпротоников является установление связи между составом, атомной структурой и их физическими свойствами. Практическая значимость обусловлена же перспективами применения в качестве ИХ материалов для электрохимического оборудования, включая мембраны водородных топливных элементов [1].

Технологически важным является вопрос получения и исследования новых кристаллов, структурной обусловленности их уникальных свойств, возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонной фазы.

С целью получения новых кристалловсуперпротоников и новых функциональных материалов для энергоэффективных технологий, а также модификации свойств уже известных соединений (методами катионного/анионного замещения) проведена масштабная работа по изучению многокомпонентных водно-солевых систем CsHSO4 – CsH2PO4 – NH4H2PO4 – H2O, K2SO4 – Rb2SO4 – CsH2PO4 – NH4H2PO4 – H2O, K2SO4 – Rb2SO4 – H2SO4 – H2O и (NH4)2SO4 – K2SO4 – H2SO4 – H2O. В результате определены условия воспроизводимого получения большого количества кристаллов-суперпротоников, многие из которых получены впервые. Это позволило значительно расширить список соединений с суперпротонными свойствами.

Для исследования фазовых равновесий в системе $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$ была приготовлена серия из 45-ти исходных маточных растворов. Впоследствии были определены области кристаллизации И фаз: растворимости следующих CsHSO₄, NH₄H₂PO₄, (Cs,NH₄)H₂PO₄ И впервые полученные (Cs,NH₄)₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) и (Cs,NH₄)₂(HSO₄)(H₂PO₄). Кроме того, впервые кристаллы стехиометрических получены Cs₃NH₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) составов И CsNH₄(HSO₄)(H₂PO₄) (рис. 1).



Рис. 1. Представление фазовых равновесий в системе CsHSO₄ – CsH₂PO₄ – NH₄H₂PO₄ – H₂O.

Для исследования фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ была приготовлена серия ИЗ 81-го исходного маточного раствора. Были разграничены области кристаллизации, установлены значения растворимости И определены условия получения воспроизводимого крупных монокристаллов твердых растворов: (K_xRb₍₁₋ $(K_x Rb_{(1-x)})_3 H(SO_4)_2, K_x Rb_{(1-x)} HSO_4$ $_{(x)})_{2}SO_{4},$ И впервые полученные (K_xRb_(1-x))9H₇(SO₄)8·yH₂O (рис. 2).



Рис. 2. Представление фазовых равновесий в системе K₂SO₄ – Rb₂SO₄ – H₂SO₄ – H₂O.

Аналогичным образом, для исследования фазовых равновесий в системе $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4$ - $H_2SO_4 - H_2O$ было приготовлено 90 исходных маточных растворов. Определены области кристаллизации и растворимости твердых растворов: $(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot nH_2O$ и $K_{x(}NH_4)_{1-x}HSO_4$ (рис. 3).



Рис. 3. Представление фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O.$

Благодаря чему, был отработан метод параллельных кристаллизаций, позволяющий в сжатые сроки проводить исследование таких сложных объектов как водно-солевые системы.

Исследования свойств полученных образцов проводились комплексом физикохимических методов. Анализ химического и фазового составов проводился методами РФА и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Свойства полученных моно- и поликристаллических образцов исследовались методами поляризационно-оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии, импедансной спектроскопии И дифференциальной сканирующей калориметрии. Атомное строение выращенных монокристаллов определялось методом структурного анализа с использованием рентгеновского, синхротронного излучений И нейтронов В широком температурном интервале.

Поведение монокристаллов, относящихся к системе CsHSO₄ - CsH₂PO₄ - NH₄H₂PO₄ - H₂O, при повышении и понижении температуры было изучено поляризационной методами микроскопии И синхронного термического анализа: дифференциальной сканирующей калориметрии термогравиметрического И анализа.

Полученные температурные зависимости сигналов ДСК приведены на рис. 4. Для всех образцов при нагреве наблюдаются две эндотермические аномалии: первая при температуре T_{I} соответствует структурной твердофазному модификации И процессу образования мультифазного состояния, вторая $T_{\rm II}$ при сопровождается частичной дегидратацией (0.2% mass.). Надежно определить температуры T_{II} не удалось из-за большой погрешности при разделении пиков. При охлаждении все образцы проявляют экзотермический тепловой эффект, обратному предположительно, отвечающий фазовому переходу.



Рис. 4. Температурные зависимости сигнала ДСК монокристаллических образцов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (1) и твёрдых растворов (Cs_1 . $_x(NH_4)_x)_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (где х ~ 0.05 (2); 0.15 (3); 0.25 (4)). Сплошной линией обозначен нагрев, пунктирной – охлаждение.

Исследования оптических свойств были проведены в интервале температур 300 – 420 К при скорости изменения температуры 2 К/min. Для наблюдений были отобраны четыре монодоменных образца разных составов: Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) (1)И (Cs_1) _x(NH₄)_x)₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) (где x ~ 0.05 (2); 0.15 (3); 0.25 (4)). Образцы были вырезаны в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластин площадью ~ 0.25 мм² и толщиной ~ 0.3 мм. Для более точного установления температур фазовых монокристаллы изменений были помещены на предметном стекле нагревательной ячейки таким образом, чтобы положения их погасания совпадали (рис. 5а).



Рис. 5. Микрофотографии монокристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (1) и (Cs_1 . $_x(NH_4)_x)_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (где x ~ 0.05 (2); 0.15 (3); 0.25 (4)) в поляризованном свете при температурах 303 K (а), 404 K (б), 405 K (в), 408 K (г), 409 K (д), и при охлаждении при 371 K (е).

Структурные изменения кристаллах в $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ наблюдаются при температуре 409 К, что совпадает с ранее полученными данными [4]. При этом кристаллы твердых растворов ведут себя также, как и Cs4(HSO4)3(H2PO4). Во всех образцах по всему объему начинают проявляться мелкие домены новой фазы, что свидетельствуют о том, что кристалл находится в мультифазном состоянии. Полученные температуры переходов согласуются с температурами T_I, зарегистрированными при исследовании тепловых свойств. Эффект, соответствующий частичной дегидратации поверхности при температуре Т_П и выше, зарегистрированный на кривых ТГ, в поляризованном свете при нагревании каким-либо образом не проявился. Но у образцов после охлаждения можно заметить помутнение поверхности (рис. 5д). Полностью обратный переход завершается при ~375 К, что согласуется с температурами экзотермических пиков рис. 4.

Получены структурные данные для выращенных кристаллов (K,NH4)₃H(SO4)₂ и (K,NH4)₉H₇(SO4)₈·H₂O и показано, что при варьировании соотношений компонент в исходных растворах кристаллизуются соединения с различными структурными типами.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что использование растворов с соотношением К:NH₄ – 2:8 и 1:9 приводит к росту монокристаллов ($K_{0.34}$ (NH₄)_{0.66})₃H(SO₄)₂ и ($K_{0.20}$ (NH₄)_{0.80})₃H(SO₄)₂, которые имеют такой же структурный тип, как у высокотемпературной суперпротонной фазы (NH₄)₃H(SO₄)₂ (рис. 6).



Рис. 6. Атомная структура кристаллов K_{0.34}(NH₄)_{0.66})₃H(SO₄)₂ и (K_{0.20}(NH₄)_{0.80})₃H(SO₄)₂.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы тепловые свойства выращенных монокристаллов (K_{0.34}(NH₄)_{0.66})₃H(SO₄)₂ и (K_{0.20}(NH₄)_{0.80})₃H(SO₄)₂. Исследования тепловых свойств показали, что поведение выращенных кристаллов при повышении температуры аналогично поведению исследованных кристаллов ранее состава *М*₃H(*A*O₄)₂ в суперпротонной фазе и близко $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2,$ демонстрирующих суперпротонные свойства уже при комнатной температуре (рис. 7).



 Рис. 7. Температурные зависимости сигнала ДСК

 монокристаллов
 (K_{0.43}(NH₄)_{0.57})₃H(SO₄)₂
 (1),

 (K_{0.34}(NH₄)_{0.66})₃H(SO₄)₂
 (2)
 и

 (K_{0.20}(NH₄)_{0.80})₃H(SO₄)₂ (3).
 (3).

Во всех исследуемых образцах каких-либо аномалий не было зарегистрировано вплоть до температуры 465 К, при которой начинается их дегидратация. Исследования оптических свойств показали, что кристаллы являются оптически изотропными, что коррелирует с данными для высокотемпературных фаз $K_3H(SO_4)_2$ И $(NH_4)_3H(SO_4)_2,$ имеюших тригональную симметрию. При непрерывном нагревании поверхность образцов начинает мутнеть, и при температуре выше 465 К наблюдаются процессы, связанные с дегидратацией, что коррелирует с данными ДСК.

Аналогичным образом были проведены исследования физико-химических свойств образцов, полученных в системе K₂SO₄ - Rb₂SO₄ - H₂SO₄ - H₂O. К настоящему моменту получены данные РФА, на основе которых было проведено уточнение состава методом Ритвельда, так же были проведены исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, поляризационно-оптической микроскопии и импедансной спектроскопии. В будущем планируются точные исследования структуры методом монокристальной рентгеновской дифракции.

Благодаря полученным данным, была установлена взаимосвязь структуры полученных монокристаллов с их физическими свойствами, в том числе влияние катионного замещения на кинетику и температуру фазовых переходов [1-3].

Полученная в результате этих комплексных информация исследований 0 структуре кристаллов-суперпротоников, 0 способах получения их свойствах позволила и осуществить направленный синтез функциональных композиционных протонпроводящих материалов. Особенностью данных материалов является использование специфического по отношению к протонпроводящей фазе модифицирующего компонента – фосфата алюминия. В сочетании с получения (защищен методом патентом) материала удается достичь максимального проявления композитного эффекта в сочетании с низкой газопроницаемостью и возможностью получения именно протонообменных мембран сколь угодно сложной геометрии (рис. 8).



Рис. 8. Образец композиционного материала (1-x)Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) + xAlPO₄ после высушивания в форме.

119

Были получены композитные материалы $xCs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ _ (1-x)AlPO₄; xCs₆(HSO₄)₃(H₂PO₄)₄ - (1-x)AlPO₄ в широком интервале составов. Результаты ΡФА представлены на рисунке 9. При исследовании ряда образцов целевого композита показано, что алюмофосфатный компонент в условиях синтеза образуется в виде аморфной матрицы с некоторой долей кристалличности, что обусловливает прозрачность получаемых отливок образцов. На рентгенограммах это проявляется в виде диффузионного гало, причем с увеличением доли алюмофосфатного компонента в материале xCs4(HSO4)3(H2PO4) -(1-x)AlPO4 величина гало возрастает. Увеличение массовой доли алюмофосфатной добавки приводит и к увеличению доли объемной, что проявляется в значительном превалировании рефлексов фазы AlPO4 и возрастании аморфного гало на рентгенограммах образцов с x = 0.7.



Рис. 9. Порошковые дифрактограммы фазы Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) (1), материалов *x*Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) – (*1-х*)AlPO₄ при х: 0.9 (2), 0.8 (3), 0.7 (4), 0.5 (5), а также алюмофосфатной добавки (6).

Особенностью применяемого при синтезе подхода является образование протонпроводящей фазы и армирующей полиалюмофосфатной добавки в одном объеме. Применение данной методики на макроуровне позволяет получать упомянутые материалы в виде сравнительно тонких прозрачных пленок с заданной геометрией и регулируемыми механическими свойствами.

При этом на микроуровне применение подхода приводит к получению такого материалов с большей плотностью и большей площадью межфазной границы (в сравнении с протонпроводящими композиционными материалами на добавках оксидных типа $xM_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} - (1-x)SiO_2/TiO_2/SnO_2$, (где M =K, Rb, Cs, NH_4 ; $AO_4 = SO_4$, SeO_4 , HPO_4 , $HAsO_4$). Эта особенность реализована за счет заполнения пространства между образующимися в первую очередь кристаллитами проводящей фазы в значительной степени аморфной фазой полиалюмофосфата (условно - AlPO₄).

Температурная зависимость проводимости указанных композиционных материалов представлена на рисунке 10. Фазовые переходы в исследованных образцах являются существенно "размытыми" по температуре. Примечательно, что проводимость при температуре ниже температуры фазового перехода на 2-5 порядков состава) зависимости от (в превышает проводимость монокристалла $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. При этом проводимость материала $xCs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4) - (1-x)AlPO_4$ в интервале значений х от 0.9 до 0.7 сопоставима либо превышает значения проводимости для $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ монокристалла при температурах выше температуры фазового перехода.



Рис. 10. Температурная зависимость проводимости монокристалла $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (1), исследованных материалов $xCs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4) - (1-x)AIPO_4$ при х: 0.9 (2), 0.8 (3), 0.7 (4), 0.5 (5), а также алюмофосфатной добавки (6).

Была измерена и проводимость чистого алюмофосфатного компонента. Фазового перехода при температурах эксперимента данная добавка не проявляет, однако порядок (10⁻⁴ Ом⁻¹ см⁻¹) однозначно проводимости указывает на способность алюмофосфатного компонента участвовать в процессе протонного транспорта.

Результаты электронной микроскопии поверхностей образцов отливок, осушенных на воздухе, представлены на рисунке 11. Полученные результаты обусловлены применяемой методикой синтеза образцов. В 0.7 материалах с х > образуются соприкасающиеся между собой кристаллиты проводящей фазы Cs4(HSO4)3(H2PO4) размером до 5 мкм и толщиной до 0.5 мкм, пустоты между которыми заполнены армирующей фазой. При дальнейшем увеличении содержания алюмофосфатной армирующей добавки меняются объемные доли фаз, и уже при достижении значения х = 0.6 кристаллиты фазы Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) изолированы друг от друга. Это легко заметить при сравнении РЭМ- изображений образцов разных по составу материалов в одинаковом масштабе.



Рис. 11. РЭМ-изображения образцов материалов 0.9Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) + 0.1AlPO₄ (а, б), 0.6Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) + 0.4AlPO₄ (в, г) при разном увеличении.

Полученные результаты хорошо согласуются объясняют результаты И импедансной спектроскопии. При такой пространственной структуре материала (одна фаза заполняет пустоты между частицами другой фазы) межфазная граница является сплошной по объему и способна вносить существенный вклад Такая в проводимость материала. организация пространственная материала объясняет проводимость образцов И с параметром х 0.5. Очевидно, что с преобладанием в объеме армирующего алюмофосфатного компонента контакт между кристаллитами фазы Cs4(HSO4)3(H2PO4) теряет сплошность по объему, и материал проводит собственной практически лишь за счет проводимости алюмофосфатной добавки И проводимости по межфазной границе.

Применимость разработанного подхода к синтезу материалов и самих композиционных материалов подтверждена серией электрохимических экспериментов в атмосфере водорода (рис. 12). Показана химическая устойчивость материалов при повышенных температурах в присутствии водорода (в том числе и при циклической нагрузке).



Рис. 12. Данные эксперимента в атмосфере водорода.

Для проведения испытаний возможностей функциональных синтезированных композитных материалов была спроектирована оригинальная И создана водородно-воздушная топливная ячейка (рис. 13). Проведенные испытания выявили принципиальную применимость как самих композиционных материалов, так и методики их получения для водородной энергетики.



Рис. 13. Оригинальная водородновоздушная топливная ячейка.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части «получения и исследования свойств сложных сульфатов рубидия-калия», Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-32-20050) в части «получения и исследования свойств сложных сульфатов аммония-калия». [1] И.П. Макарова. ФТТ 57, 432 (2015).

[2] E. Selezneva, I. Makarova, I. Malyshkina,

N. Gavrilova, V. Grebenev, V. Novik, V. Komornikov. Acta Cryst. B 73, 1105 (2017)

[3] Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б. и др. // Кристаллография 64, 979 (2019)

[4] T. Norby. Nature 410, 877 (2001).

Количественный анализ топографических и поляризационно-оптических изображений дефектов структуры монокристаллов

В.А. Ткаль

Филиал АО «НПК «СПП» в Великом Новгороде (Роскосмос), 173003, г. Великий Новгород, Наб. реки Гзень, 9, Россия

e-mail: Valery.Tkal@yandex.ru

A simple procedure of quantitative estimations of quality and efficiency of digital processing of X-ray topography images of single crystal structure defects by means of discrete wavelet transform (DWT) is proposed. Digital processing of reference and experimental images of defects in 6H-SiC single crystal are performed with different types of wavelets. It is shown that brightness characteristics of analized image and differential contrast may be used as quantitative criterion of quality of noised image reconstruction. As reference objects images of typical defects in 6H-SiC single crystal calculated by modified Indenbom–Chamrov equations were used.

Идентификация дефектов структуры монокристаллов по топографиическим и поляризационно-оптическим изображениям проводится специалистом визуально, и ее результат зависит от его опыта, квалификации и остроты зрения. Анализируя один и тот же контраст, разные специалисты могут могут по-разному идентифицировать дефекты. Следовательно, визуальная оценка несет в себе элемент субъективизма. Подобные проблемы возникают при оценке эффективности того или метода цифровой обработки, при выборе оптимального вейвлет-базиса и т.д. Сравниваемые контрасты по качеству могут быть визуально неразличимы, но при этом реально содержать отличия. Применяя цифровую обработку контраста, формируемого дефектами структуры различного типа, можно значительно уменьшить эти проблемы.

Главной задачей цифровой обработки является повышение качества экспериментального контраста, и максимальное выявление его особенностей при минимальной потере и искажении полезной информации.

Для уменьшения влияния субъективного фактора необходимо перейти от качественной к количественной оценке контраста и выбрать простые количественные критерии, позволяющие объективно оценить качество и эффективность цифровой обработки, различие или идентичность анализируемых изображений. В качестве таких критериев можно взять среднеквадратичное отклонение (MSE), пиковое отношение сигнала к шуму (PSNR) или показатель структурного сходства SSIM [1]. Наиболее простым, экспрессным и технически легко реализуемым является подход, основанный на использовании в качестве количественных критериев оценки эффективности цифровой обработки яркостных характеристик (ЯХ), профилей интенсивности (ПИ) и разностного контраста (РК) [1].

РК получается путём вычитания одного изображения из другого. Если сравниваемые изображения идеально идентичны, то получаем нулевой РК. В противном случае РК будет не нулевым.

ЯХ показывают зависимость числа точек N, имеющих определённое значение интенсивности I в градациях серого цвета, изменяющееся для 8битного изображения в интервале 0–255, а для 16битного изображения – 0–65535. Для ЯХ по оси абсцисс откладывается интенсивность в градациях серого цвета, по оси ординат – количество точек, имеющих данную интенсивность.

ПИ показывают изменение интенсивности в выбранном направлении: по оси ординат откладывается интенсивность I в градациях серого цвета, а по оси абсцисс – размер изображения в пикселях.

Рассмотрим методику количественной оценки на различных примерах и начнем с теоретического контраста основных типов дефектов структуры монокристалла 6H-SiC, представленного на рис. 1.

На теоретическом контрасте дефектов структуры различного типа по методике, описанной в работе [2], смоделирована зернистость и проведена цифровая обработка зашумленного контраста вейвлетами **sym 8** и **dmey** с целью ее устранения.



Рис. 1. Результат вейвлет-обработки теоретического контраста с моделированной зернистостью для монокристалла 6H-SiC: 1 – краевой, 2 – винтовой дислокаций и 3 – когерентного включения типа «вакансии»

Результат обработки различными вейвлетбазисами визуально практически неразличим: подвергнутые цифровой обработке изображения дефектов хорошо соответствуют их не зашумлённым аналогам и на них сохраняются все особенности контраста. на рис. 2 представлены ПИ и ЯХ, построенные в программе «Ітаде-Рго Plus 6.0» в указанном на рис. 1 стрелками направлении для исходного (a, c) и обработанного вейвлетами **sym 8** (δ, ∂) и **dmey** (ϵ, c) теоретического изображения.





Максимумы ЯХ для исходного контраста – 600000, а для **sym 8** – 450000 и **dmey** – 200000. Чем ближе «зашумленное» изображение, обработанное различными вейвлет-базисами, к исходному теоретическому, тем выше качество цифровой обработки. Значение максимума ЯХ для вейвлета **sym 8** ближе к исходному контрасту, следовательно, поэтому он и является наиболее оптимальным. Построим РК между обработанными и исходным изображениями, рис. 3,*а*. Если после вейвлетобработки «зашумленный» контраст идеально соответствует теоретическому, то РК представляет собой однородный по всей площади изображения фон – нулевой РК. Анализируя РК для «**sym 8– исходное»**, «**dmey–исходное»** и «**sym 8–dmey**», видим, что он не является нулевым. Однако, для ЯХ наблюдается резкое различие: для «**sym 8– исходное»** – 400000 и «**dmey–исходное»** – 200000. РК для «**sym 8–dmey**», несмотря на визуальную схожесть, не является нулевым. Таким образом результат обработки различными вейвлет-базисами различен. При таком представлении анализируемого контраста наиболее оптимальным является вейвлет **sym 8**.



Рис. 3. Разностный и нулевой контрасты между двумя изображениями «sym 8-исходное», «dmey-исходное» и «sym 8-dmey» (a), ЯХ (б, d), ПИ (в, e) и «исходное-исходное», «sym 8-sym 8» и «dmey-dmey» (z)

РК для изображений «исходное-исходное», «sym 8-sym 8»и«dmey-dmey» являются нулевыми и представлены на рис. 3,г: РК имеют однородный фон; ПИ – прямые горизонтальные линии; максимумы ЯХ – вертикальные линии одинаковой интенсивности – 900000. Чем ближе значение максимума ЯХ РК к максимуму ЯХ нулевого РК, тем выше эффективность и качество обработки. Это значение выше для вейвлета sym 8, следовательно, он и является наиболее оптимальным.

Аналогичный результат получается при использовании в качестве тестового объекта теоретического контраста краевой дислокации и микродефекта [1]. Для экспериментального контраста (фрагмент топограммы монокристалла 6H-SiC, содержащем скопление краевых дислокаций (рис. 4.*б*)) получается аналогичный результат. Максимум ЯХ в случае обработки топограммы вейвлетом **sym 8** находится выше, чем для вейвлет-базиса **dmey:** примерно 700000 и 640000. Разностный контраст «**sym 8– dmey**» не является нулевым. Следовательно, и для экспериментального контраста мы получили результат, аналогичный тестовым теоретическим контрастам.



Рис. 4. Пример качественного и количественного сравнения теоретического (*a*) и экспериментального (*б*) контраста монокристалла 6H-SiC, подвергнутого цифровой обработке вейвлетами **sym 8** и **dmey**

Данный подход был успешно апробирован при цифровой вейвлет-обработке поляризационнооптических изображениях дефектов структуры различных монокристаллических материалов, имеющих сильную фоновую неоднородность, для сравнения эффективности цифровых методов, а также изображений, представленных в 8-, 16- и 32-битном форматах. [1].

[1] Ткаль В.А., Окунев А.О., Жуковская И.А. Ярко-

стный и частотный анализ изображений дефектов структуры. LAPLAMBERT Academic Publishing Germany. 2012, 385 с.

[2] Ткаль В.А., Дзюба И.В., Данильчук Л.Н. Моделирование теоретического контраста дефектов структуры различного типа с «зашумляющими» факторами. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтр. исслед. 2009, № 10, С. 59.

Роль фазового и амплитудного спектров при реконструкции изображений дефектов структуры монокристаллов с помощью дискретного Фурье-анализа

Ткаль В.А., Бушуев В.А.

¹Филиал АО «НПК «СПП» в Великом Новгороде (Роскосмос), 173003, Великий Новгород, Наб. реки Гзень, 9, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, г. Москва, 119991 ГСП-1, Россия

e-mail: Valery.Tkal@yandex.ru

Abstract. The absolute value and argument of discrete Fourier transform (DFT) coefficients are investigated by analyzing images test objects and structural defects in single crystals, which are theoretically calculated from modified Indenbom-Chamrov equations and experimental data. The role of the argument of DFT coefficients is demonstrated in revealing the peculiarities of the contrast generated by structural defects and their reliable identification and localization in the bulk of a single crystal.

Введение

В рентгеновской топографии на основе эффекта Бормана (метод РТБ) и поляризационнооптическом анализе контраст, формируемый различными дефектами структуры в монокристаллах, имеет вид розеток интенсивности, форма и количество лепестков которых зависит от типа дефекта, его расположения в объеме монокристалла, а размеры от типа монокристалла. Экспериментальный контраст при регистрации его на ядерные фотопластинки и высокочувствительную фотопленку, как правило, может содержать зашумляющие факторы - слабую контрастность, фоновую неоднородность и зернистость фотоэмульсии. Это затрудняет расшифровку контраста, а, следовательно, надежную идентификацию дефектов, их разделение и локализацию в объеме монокристалла. Идентификация проводится специалистом визуально сопоставлением полученного контраста с ранее расшифрованным или с теоретически рассчитанным по уравнениям Такаги или модифицированным уравнениям Инденбома-Чамрова [1, 2].

Более высокая надежность идентификации дефектов достигается устранением зашумляющих факторов различными методами цифровой обработки, основанными на анализе яркостных или частотных характеристик экспериментального контраста. Лучшие результаты идентификации и выявления «тонких особенностей» экспериментального контраста были достигнуты при использовании частотного метода – дискретного вейвлет-анализа [3].

Фурье-анализ также относится к широко применяемым на практике частотным методам обработки изображений. При Фурье-анализе базовой функцией является синусоида, а при вейвлетанализе используется множество разнообразных базовых функций (вейвлетов), компактно определенных во временной (пространственной) и частотной областях, что позволяет эффективно исследовать нестационарные процессы и предложить более быстрые алгоритмы обработки. Предполагается, что наибольшая полезная информация об анализируемом изображении сосредоточена в его частотном спектре, что и определяет повышенный интерес к этим методам [1–4].

Анализ результатов цифровой обработки показывает, что в некоторых случаях не удаётся достаточно точно определить количественные характеристики дефектов, например, угол, под которым дислокации расположены в кристалле, глубину залегания микродефекта.

Авторами работы [5] был предложен иной подход идентификации дефектов структуры, который заключался не в сравнении экспериментально-го контраста с теоретически рассчитанным, а наоборот:

 из атласа теоретически рассчитанных дефектов структуры выбирался контраст, наиболее (по мнению специалиста) похожий на экспериментальный;

 далее проводилось моделирование зернистости и фоновой неоднородности (зашумление) на теоретическом контрасте, т.е. теоретический контраст подгонялся под экспериментальный;

 – зашумленный теоретический и экспериментальный контрасты подвергались цифровой обработке одним из методов с целью повышения их качества.

Зная заложенные при моделировании параметры, можно надёжно расшифровать экспериментальный контраст и идентифицировать дефекты структуры, включая и их расположение в объёме монокристалла. Сравнение такого изображения с экспериментальным позволяет определить количественные параметры дефектов без применения специальных цифровых методов обработки изображений, хотя последние позволяют дополнительно выявить основные и «тонкие» особенности контраста, формируемого дефектами и подтверждают правильность проведённого моделирования. Если результат цифровой обработки контрастов идентичен, то теоретический контраст подобран правильно, следовательно, правильно идентифицирован дефект структуры. В противном случае необходимо взять другой теоретический контраст и последова-

ģ g

Рис. 1. Теоретические изображения краевой дислокации в монокристалле 6H-SiC, подвергнутые зашумлению: *а*, *в* – с симметричным наложением шума в область затемнения и осветления; *б*, *г* – с несимметричным наложением шума в область затемнения. Изображения приведены для различных параметров модели моделирования шума и угла наклона дислокации к поверхности монокристалла 60° (*a*, *б*) и 90° (*в*, *г*)

Влияние аргумента коэффициентов ДПФ при Фурье-обработке тестовых изображений

б

В данной работе исследуется возможность повышения эффективности дискретного Фурьепреобразования (ДПФ) при цифровой обработке изображений и выявления на них скрытой при визуальном контроле информации. Традиционно при

a

ДПФ корректировке подвергается только амплитудный спектр, а фазовый спектр не претерпевает никаких изменений. Исследования, проведенные на различных тестовых, теоретических и экспериментальных изображениях дефектов структуры моно-

Г

в

тельно повторить все этапы до получения приемлемого результата. Недостатком данного подхода является необходимость подбора правильного теоретического контраста. На рис. 1 представлен результат зашумления теоретического контраста краевой дислокации для монокристалла 6H-SiC.

кристаллов исследования показали, что при их реконструкции при ДПФ определяющую роль играет не амплитудный, а именно фазовый спектр [6].

На рис. 2 приведен один из результатов реконструкции тестовых объектов, в качестве которых брались два изображения 8-битного формата, одинакового размера с фигурами различной формы, разного размера и интенсивности, различной интенсивности фона и вариантами их взаимного расположения. Для каждого изображения выполнялось прямое и обратное преобразования. При реконструкции использовались амплитудный спектр одного изображения и фазовый спектр другого.



Рис. 2. Фурье-обработка тестовых объектов различной формы, размера и взаимного расположения без их перекрытия: І – интенсивность в градациях серого цвета

Реконструированные контрасты при ДПФ тестовых объектов близкой и разной формы визуально надежно отображают фигуры, близкие фигурам контрастов, от которых был заимствован фазовый спектр ДПФ, при этом восстанавливаются даже мелкие детали. Особенностью реконструированных контрастов является появление периодических артефактов, размеры которых зависят от размера контраста объекта: чем крупнее объект, тем сильнее проявление артефактов. Перемещение объектов внутри изображений изменяет картину артефактов.

При анализе контраста, формируемого дефектами структуры монокристаллов, на практике часто приходится сталкиваться с ситуацией, когда изображения двух и более дефектов частично или полностью перекрывают друг друга. Это затрудняет процесс расшифровки, идентификации и разделения деталей изображений. Реконструированные контрасты, использующие при восстановлении амплитудный спектр ДПФ контраста с частичным перекрытием фигур и фазовый спектр ДПФ контраста одной из фигур наложения, не позволяют выявить изображения одиночных фигур, но по косвенному признаку - симметричному удвоению изображения другой фигуры наложения относительно центра, выявляемой на реконструируемом контрасте, идентификация изображений представляется все-таки возможной. В случае Фурье-обработки различных по размеру и близких по форме центрированных тестовых объектов с полным перекрытием (рис. 3), реконструированные контрасты содержат изображения близкие к исходному, но с искажающими артефактами. Интенсивность контраста фигуры, аргументы коэффициентов ДПФ контраста которой были использованы при восстановлении, более приближена к значению её интенсивности на исходном контрасте. Несмотря на артефакты, восстановленное тестовое изображение содержит основные отличительные особенности исходного.



Рис. 3. Фурье-обработка тестовых объектов различной формы и размера с частичным и полным перекрытием

Перенесем рассмотренный выше подход на топографические изображения микродефектов в монокристалле 6H-SiC, полученных рентгеновской топографией на основе эффекта Бормана (метод

РТБ) [1]. Идентификация дефектов проводится с использованием атласа изображений дефектов при сопоставлении экспериментального и теоретического контрастов (рис. 4).



Рис. 4. Изображения розетки интенсивности вокруг микродефекта типа «внедрение» в монокристалле 6H-SiC: экспериментальный контраст (*a*), теоретический контраст с $z = 0,2 > r_0(\sigma)$; z = 0 (*c*), $z = 0,4 > r_0(e)$; реконструкция с модулями коэффициентов ДПФ контрастов δ , *c*, *e* и с аргументами коэффициентов ДПФ контраста *a* (*b*, ∂ , \mathcal{K}) соответственно: $z = r_{J}$ убина залегания микродефекта, $r_o -$ размер дефекта

Первоначально экспериментальное изображение (рис. 4, *a*) идентифицировалось специалистами как микродефект типа «внедрение», которому должна соответствовать двухлепестковая розетка интенсивности черно-белого контраста, расположенная в монокристалле на глубине $z = 0, 4 \cdot r_o$. Применив ДПФ установили, что это микродефект, расположенный на меньшей глубине $z = 0, 2 \cdot r_o$ и формирующий трехлепестковую розетку интенсивности черно-белого-черного контраста. При реконструкции брался фазовый спектр экспериментального контраста и амплитудный спектр теоретического контраста микродефекта для разных глубин его залегания в монокристалле 6H-SiC. Интересным является тот факт, что получен практически одинаковый результат для любых теоретических изображений микродефекта типа «внедрение». Таким образом, в качестве амплитудного спектра при ДПФ можно взять любое изображение. Результат получается аналогичный, что хорошо подтверждается реконструкцией винтовой дислокации и гравюры Фурье, представленных на рисунке 5. Это говорит о том, что основная часть информации о структуре изображения дефекта и его основных деталях содержится не в амплитудном, как это предполагалось ранее, а в его фазовом спектре.



Рис. 5. Фурье-обработка экспериментального контраста винтовой дислокации в кристалле 6H-SiC (контраст 2) и изображения Жана Батиста Жозефа Фурье (контраст 1)

Какую информацию несет в себе амплитудный спектр? Рассмотрим роль амплитудного спектра при реконструкции экспериментального изображения винтовой дислокации в монокристалле 6H-SiC, результаты которой представлены на рисунке 6. Возьмем фазовый спектр от экспериментального контраста винтовой дислокации (Контраст 2), а амплитудный спектр (Контраст 1) возьмем у других изображений, представляющих собой различный фон или геометрические фигуры. Ранее предполагалось, что реконструкция наблюдается только в том случае, когда контраст 1 имеет резкие границы интенсивности и представляет собой и имеет некоторые особенности контраста 2, но пример, представленный на рис. 5, говорит о том, что в качестве контраста можно брать в принципе любое изображение. Основные особенности исследуемого контраста содержатся в фазовом спектре и будут при реконструкции выявлены. При равномерном фоне контраста 1 и в других рассмотренных случаях восстановления изображения винтовой дислокации при реконструкции не происходит, и имеют место сильные артефакты.



Рис. 6. Фурье-обработки экспериментального контраста винтовой дислокации в кристалле 6H-SiC (контраст 2) с различными вариантами амплитудного спектра (контраст 1)

Заключение. Анализируя полученные результаты Фурье-обработки на тестовых и экспериментальных изображениях, отметим, что:

 основная информация о структуре изображения заложена в фазовом спектре ДПФ (аргументах коэффициентов);

– методика Фурье-анализа, основанная на комбинации амплитудного спектра ДПФ теоретического контраста и фазового спектра ДПФ экспериментального топографического контраста, позволяет при реконструкции изображения более надежно выявить его особенности, идентифицировать дефекты структуры и более точно локализовать его в объеме монокристалла;

– применяя методику идентификации дефектов структуры, в основе которой лежит моделирование на теоретическом контрасте зашумляющих факторов и подгонкой его под экспериментальный с последующей цифровой обработкой [5], можно использовать Фурье-анализ, взяв фазовый спектр ДПФ экспериментального контраста, а амплитудный спектр теоретического контраста, близкого к повышает экспрессность диагностики;

 данная методика может быть использована для выявления на фоне зашумляющих факторов трудно различимых деталей изображения.

Литература

[1]. Danilchuk L., Okunev A., Tkal V. X-Ray topography on base of Borrmann effect, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, (2012).

[2]. Ткаль В.А., Жуковская И.А. Цифровые методы повышения качества экспериментального контраста дефектов структуры монокристаллов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, № 4, 28– 37 (2013).

[3]. Ткаль В.А., Окунев А.О., Жуковская И.А. Яркостный и частотный анализ изображений дефектов структуры, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, (2012).

[4]. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений, М., Техносфера, (2005).

[5]. Ткаль В.А., Данильчук Л.Н., Дзюба И.В. Моделирование теоретического контраста дефектов структуры различного типа с зашумляющими факторами. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 10, 59-65 (2009) [6]. Жуковская И.А., Бушуев В.А., Ткаль В.А. Дискретный Фурье-анализ изображений дефектов структуры монокристаллов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 2, 76-85 (2016).

ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

<u>Толочко Б.П.</u>¹, Тен К.А.², Рубцов И.А.², Аульченко В.М.³, Жуланов В.В.³, Шехтман Л.И.³

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 ²Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5 ³Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, ул. Лаврентьева, 11 B.P.Tolochko@inp.nsk.su

In the use center "Siberian Center for Synchrotron and Terahertz Radiation" at the Institute of Nuclear Physics. G.I. Budker SB RAS developed a complex of unique equipment (wigglers, one coordinate X-ray detectors, diffractometers, explosive chambers), which allows carrying out X-ray diffraction experiments with a temporal resolution of 73 ps (exposure time) and an interval between x-ray images of 20 ns, number of frames - 100. For the first time in the world, methods have been developed and implemented that make it possible to study, with nanosecond time resolution, the dynamics of nucleation and growth of diamond and metal nanoparticles during explosion and shock-wave action, to study the dynamics of structural transformations with millisecond time resolution during chemical reactions, etc.

Исследование СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - это один перспективных методов получения из тугоплавких соединений. Реакция инициируется пороховым зарядом, а дальше развивается за счет тепла, выделяемого реакцией. Исходный образец - это спрессованный брикет из смеси порошков исходных компонент. Если реакцию инициировать с одной стороны образца, то фронт реакции движется по образцу со скоростью от нескольких миллиметров в секунду до десятков метров в секунду (Рис. 1). Температура в зоне реакции может достигать 5000° С, что и позволяет синтезировать тугоплавкие соединения.

До настоящего времени в литературе ведётся дискуссия: 1) взаимодействие никеля с алюминием происходит через твердую или жидкую фазу, т.к. очевидно, что температура плавления Al существенно меньше температуры реакции; 2) образуются ли промежуточные фазы во время реакции ? Впервые в мире авторам удалось получить экспериментальные данные о развитии CBC для этой системы с временным разрешением 5 мс и, кажется, ответить на эти вопросы [1].

Учитывая эффекты, зафиксированные во время реакции, процесс синтеза можно разбить на 4 стадии.

Первая стадия (0-20 мс). Обнаружен интересный экспериментальный факт – при подходе к исследуемому участку образца (торец таблетки, облучаемый пучком СИ) интенсивность рефлексов никеля начинает резко уменьшаться, в то время. как интенсивность рефлексов алюминия остаётся без изменений. В это же время наблюдается смещение положения рефлексов никеля и алюминия в область меньших углов, что свидетельствует о быстром нагреве частиц исходных компонент.

Следует отметить, что темп нагрева алюминия на этой стадии более высокий чем алюминия И, следовательно, алюминий нагревается до более высокой температуры чем никель. Этот процесс продолжается в течении 20 мс и за это время расходуется 14 % никеля. Рефлексы от продуктов реакции не появляются, поэтому можно сделать предположение, что никель активно диффундирует в сильно образуя разогретый алюминий, твердый раствор.

Вторая стадия (20 –45 мс). В начале этой стадии рефлексы алюминия начинают уменьшаться. Интенсивность уменьшается до полного исчезновения рефлексов к концу 2-й стадии. За это же время интенсивность рефлексов никеля уменьшается на 40 %. Появляются рефлексы продукта реакции NiAl. Суммарный рост интенсивности рефлексов продукта составляет 50 % от конечной интенсивности рефлексов (% от интенсивности рефлексов после окончания реакции). В середине стадии наблюдается резкое возрастание фона, свидетельствующего о начале плавления алюминия.



Третья стадия (45 – 70 мс). Рефлексы алюминия уже отсутствуют, а рефлексы никеля уменьшаются до полного исчезновения. Интенсивность рефлексов моноалюмината никеля растёт И достигает максимума. Вероятнее всего на этой стадии происходит частиц никеля с взаимодействие твердых расплавленным алюминием. Изменение интенсивности никеля составляет 46 % от исходной интенсивности. Диффузный фон продолжает увеличиваться (Рис. 2).



70000 мс). Четвёртая стадия (70 – Интенсивности рефлексов исходных реагентов уже отсутствуют. Интенсивность конечного продукта не меняется со временем. Дебаевские рентгенограммы кольца распадаются на отдельные рефлексы от отдельных кристаллитов, что свидетельствует 0 протекании процесса рекристаллизации. Интенсивность этих рефлексов увеличивается. Одновременно происходит рост кристаллитов, о свидетельствует геометрический чем рост рефлексов. Диффузный площади фон уменьшаться и практически исчезает.

Вывод: современный уровень развития техники на пучках синхротронного излучения позволяет исследовать изменения структуры вещества во время процесса СВС с временным разрешением порядка 5 мс и получать принципиально новую, недоступную ранее информацию: о кинетике химической реакции, , о появлении или отсутствии промежуточных фаз [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Исследование детонации

В ИЯФ СО РАН для взрывных экспериментов используется коллайдер ВЭПП-4 при энергии Е = 4,5 ГэВ и 9-полюсный вигглер с полем 2 Т (Рис. 3.). Ток одного сгустка составляет 20 мА. Количество сгустков от 1 до 16. Длина сгустка составляет 73 пс. Реализованный минимальный интервал между сгустками составляет 20 нс. Рентгеновская оптика. Рефракционная оптика изготавливается по технологии LIGA. Одна линза состоит из 150000 микропризм из СУ-8. однокоординатный Детекторы. Быстрый рентгеновский детектор был разработан для экспериментов с одной группой. Детектор обеспечивает быструю запись 100 дифракционных кадров с временем экспозиции 73 пс, пространственным разрешением 50 микрон и периодичностью 20 нс. Таким образом, мы можем записывать рентгеновские «фильмы» с высоким временным разрешением, которые хранят информацию о динамике изменения структуры объекта под воздействием внешних факторов.

Взрывная камера и газодинамическая пушка.. В настоящее время используются две взрывные камеры, которые имеют диаметр 60 см и 120 см соответственно. В них можно взрывать заряд взрывчатого вещества 15 г и 200 г соответственно.

Для исследования ударных волн изготовлена пушка, имеющая следующие параметры: скорость пули - 600 м/с, диаметр пули - 20 мм, масса пули - 500 г.

Методы исследования. Три режима исследования были реализованы в режиме одного сгустка: рентгеновскоя интроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние И дифракция. Рентгеновская рентгеновская визуализация используется лля томографической реконструкции распределения плотности продуктов детонации во время взрыва (особый интерес представляют зона реакции и структура фронта детонации), для изучения распределения ударных волн и плотности продуктов детонации. Малоугловое рентгеновское рассеяние используется для изучения зарождения и роста наночастиц твердых продуктов химической реакции при летонации (например. наноалмазов). используется для анализа размеров частиц, образующихся в процессах откола. Дифракция

рентгеновских лучей используется для изучения изменения кристаллической структуры материала первой стенки термоядерного реактора при разряде ELM, моделируемого нагревом лазерного импульса с параметрами: Е = 100 Дж, длительностью импульса 120 мкс.



Детонационный синтез наноалмазов из взрывчатых веществ

При использовании тротила в качестве ударноволнового прекурсора (система тротилгексоген 50/50 в цилиндрическом заряде), наблюдалось появление мощного сигнала в области малых углов [8].

Сигнал МУРР появляется и при детонации ТНТ без добавок гексогена. Рост сигнала МУРР начинается во время сжатия в детонационной волне, когда пучок СИ попадает в зону химической реакции и продолжается в течение ≈ 2 мкс. Спад длится в течение сотен микросекунд. Максимальное значение сигнала МУРР в 2-3 раза превосходит сигнал от конечного продукта – шихты.

Сделано преположение, что МУРР при детонации исследованных ВВ обусловлен частицами конденсированного углерода. Это подтверждается фактом увеличения МУРР с ростом отрицательного кислородного баланса у индивидуальных ВВ. Значения максимальных сигналов МУРР для исследованных ВВ хорошо коррелируют с выходом ультрадисперсных алмазов из этих ВВ.

Были проведены контрольные эксперименты с плоскими зарядами из ТГ 50/50. В этих экспериментальных условиях число частиц N остается в первый момент постоянным, т.к. на пучок СИ движется плоская детонационная волна, а не цилиндрическая, как в предыдущих экспериментах. Тем не менее, сигнал МУРР все равно растет в течение ≈ 2 мкс.

DIMEX Использование детектора информацию позволило получить 0 распределении малоуглового излучения по углу с экспозицией 1 нс. Обработка снятых во время детонации серии кривых МУРР с интервалом 250 нс позволило получить информацию о линамике роста размера наночастиц. Обнаружено, что в течении 4 мкс средний размер наночастиц алмаза меняется от 50 А до 80 A [9].

Построена 3-х мерная модель, предполагающая существование зоны, где наиболее интенсивно происходит образование наночастиц алмаза. Предложенная модель потребовала проведения дополнительных экспериментов, осуществление которых подтвердило основные положения модели [10, 11, 12].

Синтез алмазов из органических веществ

Аналогично детонации, возникновение сигналов МУРР наблюдается при прохождении мощных ударных волн по органическим веществам, богатым углеродом. В этом случае ударная волна обеспечивает как высокое давление, так и сильный разогрев, достаточный для глубокого распада исходной органики. Поводом для таких исследований явилось обнаружение алмазной фазы в смесях мощных ВВ с органическими веществами - бензол, ацетон, парафин, гексан, этанол [13].

132

Определенный интерес исследованию ударного сжатия придает возможность сравнить с классическими ВВ обычные (не взрывчатые) богатые углеродом соединения и те ВВ, нормальная детонация которых в условиях эксперимента невозможна из-за экстремально больших критических диаметров.



С другой стороны, исследования механизма образования свободного углерода и его конденсации может пролить свет на физику ряда явлений в ударно волновых и детонационных процессах.

Вид экспериментальной сборки заряда изображен на рисунке (Рис. 4). В данных экспериментах регистрировались изменение интенсивности проходящего через сжимаемое ударной волной вещество пучка СИ и величина МУРР. Причем в ряде экспериментов сигнал МУРР фиксировался двумя детекторами для двух областей спектра. Детектор из кремния регистрировал «мягкую» компоненту (примерно 7-15 кэВ), а детектор из германия – «жесткую» (15-30 кэВ).

При подготовке эксперимента исследуемое вещество отливалось в виде столбика высотой 12 мм на прессованную (до плотности 1,64 г/см³- кроме особо оговоренных случаев) шашку диаметром 12,5 мм и высотой 12 мм мощного BB из октогена, гексогена или тэна. Инициирование шашки прессованного BB осуществлялось высоковольтным детонатором через заряд насыпного октогена.

Для усиления сжатия и замедления разгрузки, к столбику исследуемого вещества приплавлялась преграда, представляющая собой латунный цилиндр длиной 25 мм и диметром 12,5 мм, формировавшая вторичную (отраженную) ударную волну. Пучок рентгеновского излучения проходил по средине столбика исследуемого вещества и регистрировался детектором прямого пучка, детекторы МУРР располагались выше и ниже под углами $\approx 10^{-3}$ рад.

Ниже приведены результаты экспериментов измерения плотности по интенсивности изменению проходящего рентгеновского пучка СИ через сжимаемое ударной волной вещество и величины МУРР, конденсированной даваемого частицами плотной фазы. В качестве сжимаемых сред был выбран ряд ароматических соединений с различным числом нитрогрупп в молекуле: нафталин, изомерные смеси моно-, ди-, и тринитронафталинов, динитротолуола, динитробензола, из которых нафталин и его мононитропроизводные не являются взрывчатыми веществами, а остальные - слабые ВВ с большими критическими диаметрами. Кроме того, в этих же условиях были проведены эксперименты с прессованными пикриновой образцами кислоты. нитрогуанидина и смеси фторопласта-4 с алюминием (27% Al). Дополнительно было проведено исследование при ударном сжатии очищенного порошка УДА и аналогичного порошка, смоченного водой.

Для синтеза наноалмазов использовались прекурсоры: адамантан, стеариновая кислота, карбоксилаты металлов и традиционно используемый прекурсор для синтеза наноалмазов - тринитротолуол (ТНТ).

Поведение наноалмазов искуственно введенных в детонационную волну

Порошок наноалмазов был (HA) ударной подвергнут волны воздействию имеющей те же параметры, что И детонационный фронт в заряде 50/50 тротилгексоген (ТГ) - основной состав для получения НА. Эксперимент проводился в различной среде: в воздухе, воде, бензине, а также порошок НА впрессовывался в различные ВВ. Регистрация МУРР осуществлялась одновременно с регистрацией интенсивности прошедшего через образец пучка СИ.

При проведении эксперимента в атмосфере воздуха наблюдается резкое уменьшение (до нуля) рентгеновского рассеяния от НА в момент воздействия ударной волны на наноалмазы. Вероятно HA претерпевает колоссальное воздействие давления, температуры, что приводит к химическому взаимодействию с воздухом - к горению. Во время воздействия ударной волны на НА, находящихся в воде никаких изменений с сигналом МУРР не происходит, т.е.

соответственно никаких изменений с наночастицами алмаза также не происходит.

Когда частицы НА были помещены в различные ВВ, временная зависимость сигнала МУРР в разных ВВ вела себя по разному (Рис. 7). В тротиле (ТНТ) сигнал МУРР увеличивался также как МУРР от чистого тротила. От смеси НА/октаген временная зависимость имеет более сложной вид: сразу за детонационным фронтом амплитуда сигнала падает, а потом начинает расти, но менее интенсивно, чем в системе ТГ 50/50, а через 1 мкс сигнал снова падает.

Эти эксперименты несут уникальную информацию о поведении НА в зоне их нуклеации во время детонации. И это поведение различно в различной среде, в том числе в различных ВВ – нуклеация в одних ВВ возможно, а в других нет. Например в октагене они сгорают. Кроме того оказалось, что НА можно использовать как датчики концентрации кислорода: если кислород есть, то НА сгорают, если нет – то сохраняются.



времени при детонации зарядов из TNT(В) и RDX (D) с добавками 8% ультра дисперсных алмазов, а также у TГ 50/50 (С).

Изменение гидродинамических условий разлета продуктов детонации как инструмент для управления кинетикой роста наноалмазов

Предположение о том, что начало образования кристаллов наноалмазов разгрузки, происходит BO время можно экспериментально проверить. При подготовки эксперимента использовали тот факт, что газодинамические процессы, происходящие в ПД, существенным образом зависит от условий разлёта ПД: разлёт в вакуум происходит наиболее быстро, а если ВВ окружено оболочкой - медленнее. Скорость разгрузки зависит также от материала оболочки. Условия разгрузки ПД напрямую зависят от условий разлёта. Следовательно, меняя материал оболочки и её толщину, можно управлять соответственно, условиями разгрузки И, кинетикой образования наноалмазов. Это предположение и было проверено МУРР экспериментально методом c использованием СИ [14].

Для постановки этого эксперимента необходимо, чтобы материал оболочки удовлетворял следующим требованиям: 1) прозрачность для рентгеновского излучения; 2) отсутствие МУРР от этого материала как во время воздействия ударной волны так и во время разрушения и разлёта; 3) отсутствие токсичных материалов после воздействия экстремальных условий детонации; 4) относительная дешевизна приобретения и изготовления. Использование бериллия идеально удовлетворяет условиям 1 и 2, но противоречит условиям 3 и 4. После выполнения расчётов и серии тестовых остановились экспериментов МЫ на полиметилметакрилате (ПММА).

Схема эксперимента показана на рисунке (Рис. 6). Было проведено 3 серии экспериментов с использованием оболочек толщиной 1.5 мм, 3 мм и 6 мм. В качестве BB использовалась смесь TNT/RDX (1:1).



Рис. 6. Схема эксперимента по влиянию гидродинамических условий разлета продуктов детонации на кинетику образования детонационных наноалмазов: детонатор – (2), взрывчатка – (2), оболочка из ПММА – (3), первичный пучек СИ – (4), МУРР – (5).

Экспериментально обнаружено, что как и ожидалось, установка оболочки существенным образом влияет на динамику развития интегрального сигнала МУРР: оболочка толщиной 1.5 мм уменьшает производную dI/dt от 6000*10⁹ имп/с (BB без оболочки) до 3200*10⁹ имп/с, а оболочки толщиной 3 мм и 6 мм до 2400*10⁹ имп/с и 1500*10⁹ имп/с соответственно (Рис. 7).

что установки оболочки Учитывая, приводит к дополнительному поглощению первичного СИ рассеянного пучка И излучения МУРР, необходимо сделать коррекцию кривых зависимости МУРР от рентгеновского времени. Поглощение излучения с энергией 20 кэВ для оболочек толщиной 1.5 мм, 3 мм и 6 мм составляет 10%, 19% и 34 % соответственно.

Таким образом, экспериментально показано, что изменение условий разгрузки ПД (замедление) приводит к изменениям условий образования наноалмазов, а именно - к замедлению кинетики этого процесса.

Построив график зависимости dI/dt от толщины оболочки, можно сделать экстраполяцию экспериментальной кривой в область больших толшин муфты. Экстраполированная кривая пересекает ось абсцисс около значения 15 мм. Следовательно, можно сделать вывод – при толщине порядка 15 мм наноалмазы не будут образовываться в СИ. области прохождения пучка Такой формальный имеет конкретное вывод физическое объяснение – установка оболочки приводит к смещению фронта разгрузки ПД и следовательно, удаляет область образования от фронта детонации на наноалмазов расстояния, сравнимые с диаметром заряда.



Рис. 7. Поведение сигнала МУРР во время детонации системы тротил – гексоген (50/50) при использовании оболочек из ПММА различной толщины: без оболочки - (1), 1,5 мм - (2), 3 мм - (3), 6 мм - (4).

Таким образом, исследуя процесс детонационного синтеза наноалмазов, обнаружено, что увеличивая время нахождения реагента в экстремальных условиях скорость образования зародышей алмаза замедляется, несмотря на то что при этих физических условиях углероду выгоднее формировать алмазную структуру. Меняя условия эксперимента удалось научиться регулировать скорость зародышеобразования алмазов в широких пределах.

Экстраполируя полученные данные, показано, что можно полностью остановить процесс зарождения наноалмазов.

Ударноволновой синтез наночастиц Ag, Bi, Co, Pb

Проведены эксперименты по термическому разложению органических солей карбоксилатов Ад. Ві, Со и Рь - B экстремальных условиях высоких температур (до 5000 °C) и давлений (300 кбар) [15]. Экстремальные условия были достигнуты при ударно-волновом нагружении этих карбоксилатов. Информация об образовании наночастиц была получена в режиме *in situ* на пучке СИ методом МУРР с наносекундным временнЫм разрешением.

Методом МУРР обнаружено, что через несколько наносекунд после ударноволнового карбоксилаты воздействия на появляется малоугловое рассеяние, наночастиц, от образовавшихся при разложении карбоксилатов. Процесс образования наночастиц металлов длится несколько микросекунд.

Ожидалось, что раскалённые частицы металла окислятся при контакте с воздухом во время разлёта в течении первых микросекунд. К нашему удивлению, это не происходило сигнал МУРР не уменьшался со временем (до 14 мкс), как это происходило при образовании алмаза в системе тротил – гексоген, когда сигнал начинал уменьшаться через 3 мкс.

Анализ продуктов разложения карбоксилатов методами рентгеновской дифракции И электронной микроскопии подтвердил факт образования наночастиц металла (Ag, Bi, Co, Pb). Одновременно был обнаружен интересный факт – наночастицы металла в продукте разложения имеют идеальную сферическую форму и покрыты тонким (порядка 20 А) слоем аморфного углерода. Наличие защитного аморфного покрытия наночастиц металла объясняет нетривиальное поведение сигнала МУРР во время воздействия ударной волны - они не взаимодействуют с газами, не уменьшаются в размерах, и не исчезают.

Обнаружено также, что во время воздействия ударной волной в карбоксилатах, на два порядка возрастает проводимость. Определено, что это электронная проводимость. Этот факт также свидетельствует о том, что в карбоксилатах активно происходят восстановительные процессы, сопровождающиеся интенсивными процессами переноса электронов и ионов.

Характерный размер наночастиц, полученных из стеарата серебра, (AgSt), около 30 – 200 Å. Аналогичные результаты получены при воздействии УВ на стеараты висмута, кобальта, железа и свинца. Ударно-волновое воздействие на стеарат цинка привело к образованию ультрадисперсного оксида цинка (ZnO). Разработана физико-химическая модель образования металлических наночастиц и ультрадисперсных алмазов из карбоксилатов металлов при ударно-волновом воздействии.

Авторы считают, что для формирования металлических наночастиц за характерное время $au_{
m r}$ необходима высокая плотность вещества высокой подвижности при металлосодержащих соединений, из которых формируются Высокая наночастицы. подвижность в плотном веществе (плотность ВВ около 1,6·10³ кг/м³) обеспечивается высокой температурой реакционной смеси (Т~2000 К). Рост металлических кластеров лолжен происходить по диффузионному механизму. Полученное значение коэффициента диффузии $D \sim 10^{-1}$ 10 м²/с близко к значению коэффициента диффузии жидкости в $D_{\rm lin}$ ~ 10⁻⁹ м²/с. Поэтому свойства среды, в которой образуются металлические частицы, ближе к жидкому состоянию вещества, чем к твёрдому или газообразному состояниям.

Неустойчивость Релея-Тейлора: Пыление.

При исследовании воздействия ударноволнового нагружения на различные материалы обнаружен эффект, известный как пыление [16]. Суть его заключается в образовании облака (потока) микро-И наночастиц при выходе сильной ударной волны на свободную поверхность (СП). Откольные разрушения на границе СП происходят из-за больших напряжений (как растягивающих, так и сжимающих), которые возникают в результате взаимодействия падающих и отраженных ударных волн. Ситуация осложняется тем, что поверхность границы вещества (СП) не является плоской (на ней есть неровности (возмущения) размерами $1 \div 100$ мкм). Регистрация динамики облака микрочастиц дисперсной фазы вещества в быстропротекающих газодинамических процессах представляет собой сложную научнотехническую задачу.

Эксперименты проводились на станции «Экстремальное состояние вещества» на коллайдере ВЭПП-3. Энергия электронов составляла 2 ГэВ, а спектр СИ из 3-полюсного вигглера находится в пределах 8 ÷ 30 кэВ.







Излучение СИ формировалось коллиматором в виде полосы шириной 20 мм и высотой 0.2 мм. Положение СП оловянного диска с канавками и детектора относительно пучка СИ показано на Рис. 8. Ускоренный взрывом диск двигался вдоль детектора DIMEX [17, 18, 19, 20], поперек пучка СИ. Регистрирующая часть детектора состоит из каналов размеров (ширина, высота и глубина) $0.1 \times 1.0 \times 30$ мм. Всего в детекторе 512 каналов, т. е. длина зоны регистрации равна 51 мм, линейное разрешение 0.1 мм. Для калибровки использовалась медная фольга толщиной 15, 30 и 50 мкм. В экспериментах с помощью DIMEX измерялось распределение проходящего излучения СИ, на основании которого рассчитывалось распределение

линейной массы (количество вещества вдоль луча СИ ρd , $\Gamma \cdot cm^2$) вдоль детектора. Регистрация распределения линейной массы (512 каналов, которые составляют один кадр) проводилась с шагом 0.5 мкс с экспозицией 1 нс. Всего DIMEX может записывать 100 кадров. Диск из олова ускорялся в результате взрыва прессованного октогена диаметром 20 мм и длиной 20 мм. Заряд инициировался взрывной линзой через промежуточный заряд из октогена. Общая масса взрывчатого вещества в сборке (с детонатором) не превышала 12 г. Взрывной узел помещался в камеру, которая откачивалась перед экспериментом до давления 0.01 атм. Часть опытов выполнена при начальном атмосферном давлении. Во всех экспериментах запуск детектора И осциллографа, регистрирующего сигнал пьезодатчика, проводился проволочного датчика, ОТ расположенного во взрывной линзе. Пьезоэлектрический датчик 7 регистрировал давление пылевого потока, налетающего на него. Датчик (диаметр приемной части 5 мм) располагался на расстоянии H = 18, 28 и 62 мм от СП. СП образца из олова фрезеровали для нанесения шероховатости, которая варьировалась от опыта опыту. к Шероховатость представляла собой канавки с шагом λ и глубиной А. Шероховатость сделана в виде полосы шириной L, а остальная часть СП образца была заполирована. Толщина всех образцов из олова составляла 3 мм, диаметр 20 MM.



Эксперименты проводились при условиях: Rz = 6 мкм, A0/ λ /L = 6/50/20. В этих экспериментах кадры в детекторе (один кадр это регистрация распределения проходящего излучения вдоль движения струи) снимались через 1 мкс, поэтому для удобства сопоставления осциллограмм кадров И детектора номера кадров соответствуют числу микросекунд от начала движения СП (диска). На Рис. 9. приведена запись детектора DIMEX, в которой 17-й кадр выбран в качестве нулевого отсчета времени (в этом кадре начинается движение СП (диска)). На рисунке этот кадр обозначен как t = 0. Пьезодатчик находится на расстоянии 18 мм от диска. Начальные скорости потока частиц и диска составляли 3.86 и 2.8 км/с, что хорошо совпадает с расчетом. Поток пылевого облака (струя) достигает датчика на 5й микросекунде. На Рис. 10 приведено распределение линейной массы в первые микросекунды после начала движения СП. Калибровка поглощения детектора для учета полихроматичности спектра СИ сделана по медной фольге с пересчетом для олова. Видимое распределение массы неоднородно и меняется со временем.

Были проведены эксперименты с целью определения возможности регистрации наночастиц, инжектированных ИЗ металла впереди летящих пластины, ускоряемой детонационной волной. Для диагностики мало-углового использовался метол рентгеновского рассеяния (МУРР) СИ на накопителях ВЭПП-3 (энергия 2 ГэВ) и ВЭПП-4 (энергия 4,5 ГэВ). Схема экспериментальной сборки приведена на Рис. 11. Исследовались фольги металлов: олово (р=7,31 г/см³) и тантал (ρ=16,65 г/см³), алюминий (ρ=2,71 г/см³). Регистрация МУРР осуществлялась детектором DIMEX-3.



не. п. сама измерения из гг. Кг и К2 – ножи, формирующие пучок SR размером 20 х 0,5 мм, R3 – нож, закрывающий прямой пучок SR, SAXS – рассеянное излучение SR, D – детектор DIMEX-3. h – расстояние между пучком SR и метаемой пластиной. 1 – исследуемая пластина; 2 – ускоряющий заряд; 3 – плосковолновая линза; 4 –порошковый тэн.

Расстояния от оси заряда ВВ до детектора на станции на ВЭПП-3 составляло L1 = 980 мм, шаг между стрипами детектора равно 0,1 мм, на станции ВЭПП-4 расстояния L2= 3432 мм, детектор использовался тот же.. Таким образом, один канал детектора DIMEX в этих опытах на ВЭПП-3 соответствовал углу рассеяния 2 teta следующим образом: 1 канал детектора = 0.1 мрад. На ВЭПП-4, соответственно, 1 канал детектора = 0.02914 мрад.



из олова. Черный – исходный МУРР, красный от инжектированных наночастиц олова. Время между кадрами – 600 нс.

В качестве калибровочных наночастиц использовались ультра дисперсные наноалмазы (производства НПО АЛТАЙ) с размерами 2-6 нм. Насыпной слой наноалмазов (толщиной от 0.3 до 2 мм) наносился на верхний слой ВВ. На записях хорошо видно увеличение сигнала МУРР при появлении облака наночастиц.

На Рис. 12 приведена динамика МУРР при метании фольги из олова толщиной 44 мкм. Видно трехкратное увеличение амплитуды МУРР (больше чем от наноалмазов). Увеличение МУРР было зафиксировано во всех экспериментах.

Выбросы микрочастиц наблюдались ранее при ускорении пластин из свинца [21]. Размеры регистрируемых микрочастиц зависели от степени обработки поверхности пластин. Минимальный предел регистрации составлял порядка 3 мкм. Образовавшиеся наночастицы олова имели размеры от 90 нм, что заметно меньше, чем в экспериментах со свинцом.

В опытах с танталом число регистрируемых наночастиц заметно меньше. Это можно объяснить большей твердостью и меньшей склонностью к пылеобразованию. Средний размер наночастиц составляет 40 нм (рис. 5.20)..

Заключение

В центре коллективного пользования СЦСТИ разработан мощный комплекс аппаратуры, позволяющий проводить рентгеновский дифракционный эксперимент с временным разрешением с использованием СИ в основном для институтов СО РАН.

Разработаны и впервые в мире реализованы методики, позволяющие исследовать динамику зарождения и образование наночастиц во время взрыва и ударноволнового воздействия с наносекундным временным разрешением (время экспозиции рентгенограммы 73 пикосекунды), исследовать динамику структурных превращений во время химических реакций, исследовать кинетику химических превращений по время безгазового горения (СВС) с миллисекундным временным разрешением, получать структурную информацию и состоянии катализаторов и др.

СЦСТИ развивается, что позволяет институтам РАН планировать постановку новых уникальных экспериментов.

Благодарности

Работа выполнена в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения». Работа поддержана грантом РФФИ № 19-29-12045.

Литература

^[1] Sharafutdinov, M., Alexandrov, V., Evdokov, O., Naumov, D., Pirogov, B., Pismenskaya, E., Rogachev, A., Tolochko, B. // (2003) Journal of Synchrotron Radiation, 10 (5), pp. 384-386.

^[2] Sharafutdinov, M.R., Korchagin, M.A., Shkodich, N.F., Tolochko, B.P., Tsygankov, P.A., Yagubova, I.Yu. // (2007) NIM, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 575 (1-2), pp. 149-151.

^[3] Rogachev, A.S., Gachon, J.-C., Grigoryan, H.E., Illeková, E., Kochetov, N.F., Nosyrev, F.N., Sachkova,

N.V., Schuster, J.C., Sharafutdinov, M.R., Shkodich, N.F., Tolochko, B.P., Tsygankov, P.A., Yagubova, I.Y. //

(2007) NIM, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 575 (1-2), pp. 126-129.

[4] Shkodich, N.F., Kochetov, N.A., Rogachev, A.S., Grigoryan, A.E., Sharafutdinov, M.R., Tolochko, B.P. // (2007) Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 71 (5), pp. 650-652.

[5] Yagubova, I.Yu., Grigoryan, A.E., Rogachev, A.S., Sharafutdinov, M.R., Tolochko, B.P., Tsygankov, P.A., Nosyrev, A.N. // (2007) Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 71 (2), pp. 270-271.

[6] Rogachev, A.S., Tolochko, B.P., Lyakhov, N.Z., Sharafutdinov, M.P., Popkov, N.A., Pirogov, B.Ya., Pis'menskaya, E.B. //(2003) Crystallography Reports, 48 (3), pp. 466-468.

[7] Rogachev, A.S., Tolochko, B.P., Lyakhov, N.Z., Sharafutdinov, M.P., Popkov, N.A., Pirogov, B.Ya., Pis'menskaya, E.B. // (2003) Kristallografiya, 48 (3), pp. 511-514.

[8] Evdokov, O.V., Fedotov, M.G., Kulipanov, G.N., Luckjanchikov, L.A., Lyakhov, N.Z., Mishnev, S.I.,

Sharafutdinov, M.R., Sheromov, M.A., Ten, K.A., Titov, V.M., Tolochko, B.P., Zubkov, P.I. // NIM, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, (2001) 470 (1-2), pp. 236-239.

[9] Рубцов И.А., Тен К.А., Титов В.М., Прууэл Э.Р., Кашкаров А.О., Толочко Б.П., Жуланов В.В.,

Шехтман Л.И. КОНДЕНСАЦИЯ УГЛЕРОДА ПРИ ДЕТОНАЦИИ ЗАРЯДОВ ТГ РАЗНОГО ДИАМЕТРА. В книге: Забабахинские научные чтения сборник материалов XIII Международной конференции. 2017. С. 94-95.

[10] Tolochko, B.P., Titov, V.M., Chernyshev, A.P., Ten, K.A., Pruuel, E.R., Zhogin, I.L., Zubkov, P.I., Lyakhov, N.Z., Lukyanchikov, L.A., Sheromov, M.A. (2007) Diamond and Related Materials, 16 (12), pp. 2014-2017.

[11] Ten, K.A., Aulchenko, V.M., Lukjanchikov, L.A., Pruuel, E.R., Shekhtman, L.I., Tolochko, B.P., Zhogin, I.L., Zhulanov, V.V. // NIM, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009. 603 (1-2), pp. 102-104.

[12] Ten, K.A., Titov, V.M., Pruuel, E.R., Lukyanchikov, L.A., Tolochko, B.P., Zhogin, I.L., Aminov, Y.A., Filin, V.P., Loboyko, B.G., Muzyrya, A.K., Smirnov, E.B. // (2010) Proceedings - 14th International Detonation Symposium, IDS 2010, pp. 387-391.

[13] Fedotov, M.G., Kulipanov, G.N., Luckjanchikov, L.A., Lyakhov, N.Z., Sharafutdinov, M.R., Sheromov, M.A., Ten, K.A., Titov, V.M., Tolochko, B.P., Zubkov, P.I. // (2001) NIM, Section A: Accelerators,

Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 470 (1-2), pp. 245-248.

[14] Titov, V.M., Tolochko, B.P., Ten, K.A., Lukyanchikov, L.A., Pruuel, E.R. // (2007) Diamond and Related Materials, 16 (12), pp. 2009-2013.

[15] Tolochko, B.P., Chernyshev, A.P., Ten, K.A., Pruuel, E.R., Zhogin, I.L., Zubkov, P.I., Lyakhov, N.Z., Luk'yanchikov, L.A., Sheromov, M.A. // (2008) Physics of Metals and Metallography, 105 (2), pp. 134-140.
[16] Михайлов А. Л., Огородников В. Л., Сасик В. С., Раевский В. А. и др. М. О., Игонин В. В. //ЖЭТФ.—2014.—Т. 145, вып. 5. — С. 892–905.

[17] Aulchenko V. M., Bondar A. E., Kudryavtsev V. N., Nikolenko D.M., Papushev P. A., Pruuel E. R., Rachek I. A., Ten K. A., Titov V. M., Tolochko B. P., Zhilich V. N., Zhulanov V. V. GEM-based detectors for SR imaging and particle tracking // J. Instrum.—2012.— V. 7, iss. 3. — P. 1–18.

[18] Shekhtman L., Aulchenko V., Kudashkin D., Kudryavtsev V., Pruuel E., Ten K., Tolochko B., Zhulanov V. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2019. № 6/н. С. 162655.

[19] Аульченко В.М., Жуланов В.В., Кулипанов Г.Н., Тен К.А., Толочко Б.П., Шехтман Л.И. Успехи физических наук. 2018. Т. 188. № 6. С. 577-594.

[20] Aulchenko V., Shekhtman L., Zhulanov V., Tolochko B., Pruuel E., Ten K. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2017. T. 845. C. 169-172.

[21] А.Л. Михайлов. В. Л. Огородников, В. С. Сасик, и др. Экспериментальное исследование процесса выброса частиц с ударно-нагруженной поверхности. // XV Международная конференция Харитоновские научнотематические чтения «Экстремальное состояние вещества. Детонация. Ударные волны», г. Саров, 18-22 марта 2013 г. Стр. 279

ON INVERSE REFLECTION PROBLEM FOR INCLINED SURFACES IN PARABOLIC APPROXIMATION

R. M. Feshchenko

P.N. Lebedev Physical Institute of RAS, 53 Leninski Prospect, Moscow, 119991, Russia e-mail: rusl@sci.lebedev.ru

The inverse problem for the 2D parabolic equation on an inclined line, which is finding the initial values of the amplitude based on its values on a semi-line orthogonal to the beam's propagation direction, is considered. A singular Cauchy type integral equation for its solution is obtained. This integral equation is studied and some conclusions regarding the existence and uniqueness of its solution are arrived at. A method for numerical solution of the obtained integral equation is developed and several numerical examples are considered.

The parabolic wave equation (PWE), which was first introduced by Leontovich and Fock more than 60 years ago [1], is widely used in computational physics and engineering to describe the propagation of paraxial or quasi-paraxial electromagnetic [2] and acoustics [3] beams in free space as well as in inhomogeneous media. It was successfully applied for solution of complex problems in laser physics [4], electromagnetic radiation propagation [2], underwater acoustics [3, 5], X-ray optics [6], microscopy and lenseless imaging [7, 8].

One of the underutilized mathematical properties of the PWE is a possibility to express the field amplitude in a part of free space through the initial values of the amplitude specified on an inclined line or plane (depending on the dimension of the space), which is not necessary orthogonal to the beam propagation direction.(See [9, 10, 11] for further details.)

Another remarkable property of the PWE is its reversibility. For instance, it is always possible to find the initial values of the field amplitude on an infinite line or plane orthogonal to the beam's direction based on the values of the amplitude on another infinite orthogonal line or plane. However the inverse problem in case when the field amplitude is sought on an inclined line or plane based on its values on some orthogonal semi-line or semi-plane i.e. the inversion of the direct problem mentioned in the previous paragraph has not been thoroughly considered yet although we obtained an integral equation for the case of 2D PWE in one of our previous works [10, 12].

In this contribution we re-derive an integral equation for the 2D inverse problem mentioned above (inclined parabolic inverse problem – IPIP) and analyze its essential properties including the existence and uniqueness of its solutions. We develop a numerical method to solve IPIP based on a linear piecewise approximation of the amplitude being sought, which allows us to approximate the singular integral numerically and to reduce the integral equation to a linear

algebraic system. We demonstrate how the method works for a number of model initial amplitudes.

1 Integral equation and its solution

Let us consider the 2D parabolic wave equation[2]

$$2ik\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0, \qquad (1)$$

when the initial wave field amplitude u_0 is specified on an inclined line defined as $x + \tan \theta z = 0$, $u_0(z) = u(\tan \theta z, z), z < 0$ where θ is the angle between this inclined line and axis $z, k = 2\pi/\lambda$ is the wave number, z is the coordinate along the beam propagation direction and x is the transversal coordinate. Then the field amplitude in the domain $x > -z \tan \theta$ can be expressed as [10]

$$u(x,z) = (x\cos\theta + z\sin\theta)\sqrt{\frac{k}{2\pi i}} \times \int_{-z/\cos\theta}^{\infty} \frac{u_0(-s\cos\theta)}{(z+s\cos\theta)^{3/2}} \exp\left[\frac{ik(x-s\sin\theta)^2}{2(z+s\cos\theta)}\right] ds.$$
(2)

Let us assume that the field amplitude u(x,z) is known on the semi-line $x \ge 0$, z = 0. The inverse problem is to find the field amplitude u at the semi-infinite inclined line defined above. The integral equation for the simplified case when $\theta = 0$, which was obtained earlier [10], is

$$u_{0}(z'') - \frac{i}{\pi} \sqrt{z - z''} \iint_{-\infty}^{z} \frac{u_{0}(\zeta)}{z'' - \zeta} \frac{d\zeta}{\sqrt{z - \zeta}} = \sqrt{\frac{2ki}{\pi(z - z'')}} \int_{0}^{\infty} u(x', z) \exp\left[-\frac{ikx'^{2}}{2(z - z'')}\right] dx', \quad (3)$$

where the integral in the second term on the left side of (3) is understood as the Cauchy principal value.

Equation (3) can be further simplified by assuming z = 0 and introducing a new integration variable $\mu = -\zeta$, a new independent variable t = -z'' > 0 and a new function $v(t) = u_0(-t)/\sqrt{t}$, which we will also call the amplitude. Then equation (3) can be rewritten as

$$v(t) + \frac{1}{\pi i} P \int_{0}^{\infty} \frac{v(\mu)}{\mu - t} d\mu = \sqrt{\frac{2ki}{\pi}} \frac{1}{t} \int_{0}^{\infty} u(x', 0) \exp\left[-\frac{ikx'^{2}}{2t}\right] dx' = H(t), \quad (4)$$

which is a singular integral equation of Cauchy type [13].

From equation (4) it directly follows that in two special cases – when the field amplitude is *a priori* known to be either a real or imaginary function, the inverse problem can be solved exactly by applying complex conjugation to (4) and adding or subtracting the result from the initial equation. For instance, in the real case this gives us the following expression for the field amplitude at the semi-line x = 0, z < 0

$$v(t) = \frac{1}{2} [H(t) + H^*(t)] = \operatorname{Re} H(t).$$
 (5)

Let us consider variable t to be a complex number. Then the sum of the principle value integral and the amplitude value at point t in (4) can be combined into one complex path integral where the path is taken around the pole from the below. Then equation (4) will take the following form

$$\frac{1}{\pi i} \int_{0}^{\infty} \frac{v(\mu)}{\mu - t} d\mu = H(t).$$
(6)

From the general theory of Cauchy singular equations it is known (see [13]) that a solution of (6) exists if and only if its right side H(t) is a sectionally analytical function with a branch cut along the positive semi-axis. In addition, if a solution of (6) exists it is necessary unique [13]. From the same theory it is also known that the solution, if it exists, is equal to the jump of function H(t) across its branching cut [13]

$$v(t) = H^{+}(t) - H^{-}(t), \tag{7}$$

where $H^{\pm}(t)$ are the values of H(t) on the upper/lower sides of the cut. Therefore, if an analytical expression for function H(t) is known, finding the solution or proving that it does not exist is a trivial task although in practice it is not that simple.

2 Numerical experiments

Numerical solution of singular integral equations (e.g. of Cauchy type) is possible using a multitude of methods (see [14] for a review). They are different among other things in how the singular integral



Figure 1: The squared module of the initial field amplitude as function of *z* for three model fields: Gaussian beam – *a*, parabolic beam – *b* and step like profile – *c*. Dash lines are initial amplitudes and solid lines are reconstructions using equation (8). The following parameters were used: $z_{min} = 90$, $z_{max} = 100$, $\tau = 0.00398$, $\lambda = 0.01$, $\Lambda = 1$ (the period of oscillations), $x_{min} = 2.8284$, $x_{max} = 28.284$, $N_x = 2828$, N = 2514, h = 0.01, L = 20 (Rayleigh length of the Gaussian beam) and a = 4.8 (semi-width of the parabolic and step-like profiles).

is approximated. Among the popular methods are the use of Gaussian quadrature rules with various polynomials although Jacobi polynomials are used most often. We, however, will use a simple linear piecewise approximation method first proposed in [15].

Let us assume that the field amplitude in the image plane at z = 0 is known in $N_x + 1$ points $\{x_i\}$, where $i = 0, ...N_x$, $x_i - x_{i-1} = h$ and that outside the interval $[x_0, x_{N_x}]$ the amplitude is zero. Then the right hand side of equation (4) can be approximated using an appropriate summation (for instance, trapezoidal) rule.

To approximate the principle value integral in the left hand side of (4) one can assume that initial amplitude u_0 deviates from zero only in an interval of z: $z_{max} \ge z \ge z_{min}$, which is then split into N parts and the value of the integral at $\{z_n\}$ is approximated as a sum of integrals over intervals $[z_m, z_{m+1}]$, where $n, m = 0, ...N, z_m = z_{min} + \tau m$ and $\tau = (z_{max} - z_{min})/N$.

Eventually the following system of linear algebraic equation can be obtained

$$\left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{M}}{\pi i}\right) \overrightarrow{\mathbf{u}_0}^T = \overrightarrow{\mathbf{g}}^T, \tag{8}$$

where **M** is a matrix $m \times n$, **I** is a unity matrix, $\overrightarrow{u_0}$ is a row vector made of values $u_0(z_n)$ and \overrightarrow{g} is a row vector made of values g_n of the approximated right hand side integral in (4). The expressions for elements of matrix **M** and vector \overrightarrow{g} can be found in [16].

Let us now demonstrate practical utilization of equations (4) and (8) by a number of numerical experiments involving a Gaussian beam, a parabolic beam and a step like initial amplitude $u_0(z)$.

The Gaussian beam is defined as

$$u(x,z) = \frac{1}{\sqrt{1 + 2i(z - z_c)/kw^2}} \times \exp(-i\xi x + i\xi^2 (z - z_c)/2k) \times \exp\left[-\frac{(z - \xi(z - z_c)/k)^2}{w^2 + 2i(z - z_c)/k}\right], \quad (9)$$

where $w = \sqrt{2L/k}$ is the Gaussian beam waist radius, *L* is its Rayleigh length, z_c is the location of the beam waist along axis *z* and ξ is the spatial frequency of the transversal oscillations.

The parabolic beam in turn is defined as

$$u(x,z) = \exp(iKz) \left(a^2 - (z - z_c)^2\right) \theta(a^2 - (z - z_c)^2), \quad (10)$$

where $\theta(z)$ is theta (step) function, *a* is the beam's longitudinal semi-length on *z* axis and $K = 2\pi/\Lambda$ is the spatial frequency of the longitudinal oscillations. It will be assumed that $z_c = (z_{max} + z_{min})/2$ and $a < (z_{max} - z_{min})/2$. The parabolic beam was specifically chosen to vanish at the boundaries of the interval $[z_{min}, z_{max}]$, which will make the reverse problem solution more stable.

The last example that we will consider is a steplike initial amplitude profile

$$u(x,z) = \exp(iKz)\theta(a^2 - (z - z_c)^2), \quad (11)$$

which as we will show below does not demonstrate a good reversibility.

To obtain the field amplitude in the image plane at z = 0 we will need to solve the direct problem by propagating the field amplitude from z axis using general expression (2). We will do this by using the trapezoidal integration rule with step τ defined in the caption of figure 1. After that the inverse problem can be solved by using the calculated amplitude.

In figures 1a–1c the squared modules of the prespecified initial amplitudes are shown together with their reconstructed values obtained using linear system (8). It can be seen that the reconstructed amplitudes for the Gaussian and parabolic beams closely approximate the respective pre-specified initial values although in all three models matrices **M** are near singular and their condition numbers are high – about $8 \cdot 10^{12}$ (matrix **M** does not depend on the model used). However in the case of step-like initial amplitude there exists a significant difference with the prespecified initial amplitude especially near the borders of the computational domain [z_{min}, z_{max}].

The general stability/instability of numerical solutions is further illustrated by figure 2 where the square difference function $D(\tau) = \sum_{n=0}^{N} |u_0^1(z_n) - u_0^2(z_n)|^2/|u_0^1(z_n)|^2$ is plotted against the longitudinal step τ for the solutions of (8) $(u_0^2(z_n))$ and the initial amplitude $(u_0^1(z_n))$.

It should be noted that when calculating curves in figures 1 and 2 we chose the computational domain $[z_{min}, z_{max}]$ to be wider than the interval where the step-like amplitude deviates from zero, which made the solution noticeably better. However it is clear that step-like initial profiles may still not be suitable for the reconstruction.

3 Conclusions

Using the parabolic approximation we solved IPIP by reversing the the expression for the field amplitude propagating from an inclined line. We demonstrated that IPIP is reduced to solution of a singular Cauchy type integral equation in a semi-infinite domain. The necessary and sufficient conditions for the existence of solutions of this integral equation were determined and it was shown that if a solution exists it is necessary unique. We demonstrated that IPIP can be efficiently solved numerically by reducing the obtained singular integral equation to a system of linear algebraic equations. We conducted several numerical experiment using a Gaussian beam, a paraboliclike initial amplitude and a step-like initial amplitude as examples. We demonstrated that for smooth initial field amplitudes of Gaussian and parabolic beams vanishing at the computational domain borders a good numerical numerical solution of IPIP can be obtained by appropriate selection of the longitudinal step, the image plane integration interval and other parameters.

The developed numerical method for solving IPIP can be used to determined the coherent field am-



Figure 2: The difference measure $D(\tau)$ as function of the longitudinal step τ for three model fields: Gaussian beam – solid curve, parabolic beam – dash curve and step like profile – dash-dot curve. The same parameters as in Fig.1 were used.

plitude on the surface of an inclined object based on its image measured within a finite interval. In our future work we intend to apply the developed inversion problem solution method to coherent imaging problems arising in the X-ray optics.

The work was supported by the Basic Research Programme of the Presidium of the Russian Academy of Sciences Actual problems of photonics, probing inhomogeneous mediums and materials.

- [1] V A Fock. *Electromagnetic diffraction and propagation problems*. Pergamon Press, 1965.
- [2] M Levy. Parabolic Equation Methods for Electromagnetic Wave Propagation. IEE Publication Series. Institution of Electrical Engineers, 2000.
- [3] D Lee and A D Pierce. Parabolic equation development in recent decade. J. Comput. Acoust., 3(02):95–173, 1995.
- [4] M S Sodha, A K Ghatak, and V K Tripathi. V self focusing of laser beams in plasmas and semiconductors. *PROG OPTICS*, 13:169–265, 1976.
- [5] M Spivack. Coherent field and specular reflection at grazing incidence on a rough surface. J. Acoust. Soc. Am., 95(2):694–700, 1994.
- [6] A Sakdinawat and D Attwood. Nanoscale x-ray imaging. *Nat. photonics*, 4(12):840–848, 2010.
- [7] H N Chapman and K A Nugent. Coherent lensless x-ray imaging. *Nat. photonics*, 4(12):833– 839, 2010.
- [8] Pierre Thibault and Veit Elser. X-ray diffraction microscopy. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 1(1):237–255, 2010.
- [9] I A Artyukov, A S Busarov, N L Popov, and A V Vinogradov. Optical transforms related to coherent imaging of inclined objects. In *X-Ray Lasers* 2012, pages 19–27. Springer, 2014.

- [10] I A Artyukov, R M Feshchenko, N L Popov, and A V Vinogradov. Coherent scattering from tilted objects. J. Opt., 16(3):035703, 2014.
- [11] I A Artyukov, A C Busarov, A V Vinogradov, and N L Popov. X-ray reduction imaging of inclined reflective masks at critical angles. *Quantum Electronics*, 46(9):839, 2016.
- [12] R M Feshchenko. On inverse problem for propagation of waves from inclined surfaces. In X-ray lasers: Proceedings of the 16th International Conference on X-Ray Lasers, pages 181–186. Springer, 2020.
- [13] R Estrada and Ram P Kanwal. Singular integral equations, pages 71–116. Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] MA Golberg. Introduction to the numerical solution of cauchy singular integral equations. In *Numerical solution of integral equations*, pages 183–308. Springer, 1990.
- [15] A Gerasoulis and RP Srivastav. A method for the numerical solution of singular integral equations with a principal value integral. *International Journal of Engineering Science*, 19(9):1293– 1298, 1981.
- [16] R M Feshchenko. On inverse problem for an inclined line in the parabolic approximation. arXiv preprint arXiv:1804.04718, 2018.
Метод логистической регрессии для бинаризации томографических изображений пористых объектов

А.В. Хафизов^{1, 2}, М.В. Григорьев³

 ¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
 «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский проспект, 59
 ² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Россия, Москва, Каширское ш., 31

³ Институт технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Россия, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6

grimax@iptm.ru

The article presents the results of binarization of porous objects simulated tomographic images by the method of logistic regression.

In the study of porous materials by tomography, one of the first questions is the correct binarization of the resulting image (voxels classification into matrix and pores). The noise arising during the registration of projections and the reconstruction algorithms makes it impossible to use threshold binarization to obtain a reliable result. Usually, preliminary filtering of the image is used to solve this problem, but due to the fact that the filters used are parametric, this leads to the problem of choosing these parameters, which is carried out either by eye or with complex algorithms for finding optimal parameters.

The proposed method of image binarization by logistic regression allows to obtain results superior in quality to standard methods, and in terms of computing power, it is comparable to the cost of preliminary filtering the image.

В данной работе представлены результаты бинаризации смоделированных томографических изображений пористых объектов методом логистической регрессии.

При исследовании пористых материалов методом томографии одним их первых встаёт вопрос о корректной сегментации, а в данном случае бинаризации, полученного изображения (разделении вокселей томографического изображения на матрикс и поры) [1-3]. Шум, возникающий в процессе регистрации проекций и работы алгоритмов реконструкции, делает невозможным использование пороговой бинаризации для получения достоверного результата. Обычно для решения этой проблемы используется предварительная фильтрация изображения [4-6], но вследствие того, что применяемые фильтры являются параметрическими, это приводит к проблеме выбора этих параметров, что осуществляется либо «на глазок», либо сложными алгоритмами поиска оптимальных параметров [7]. В первом случае мы имеем субъективный результат, а во втором — результат требующий значительных компьютерных мощностей. В данной работе мы демонстрируем бинаризацию томографических

изображений пористых объектов методом логистической регрессии, что позволяет уйти и от субъективности и от высоких требований к компьютерным мощностям.

Логистическая регрессия [8,9] относится к линейным классификаторам, в которых обученная статистическая модель по набору признаков даёт предсказание вероятности *P*, с которой данный набор относится к одному из двух классов:

$$P = 1 / (1 + e^{-z}),$$

$$z = b_0 + b_1 x_1 + \dots + b_n x_n,$$

где P — вероятность принадлежности к классу 1, b_i — коэффициенты регрессии, а x_i — признаки. В процессе обучения коэффициенты регрессии подбираются такими, чтобы максимизировать функцию правдоподобия на обучающей выборке, в которой нам известны не только признаки, но и то, к какому классу относится каждый набор. Впоследствии эти коэффициенты используются для вычисления предсказания принадлежности тестового набора признаков одному или другому классу.



Рисунок 1. Горизонтальные срезы сгенерированного объекта для обучения и распределение признаков обучающей выборки: а) исходная структура, б) изображение объекта после моделирования томографического эксперимента, в) распределение признаков: по горизонтальной оси — значение интенсивности вокселей реконструированного изображения, по вертикальной — среднее значение интенсивностей их соседей, синим цветом обозначены поры, красным — матрикс в соответствии с исходной структурой объекта.

Для демонстрации работы метода были сгенерированы два пористых объекта одинакового размера (100³ вокселей) с пористостью 50%, первый — для обучения модели, второй для её тестирования. Оба объекта были пропущены через алгоритм моделирования томографического эксперимента: получение проекционных изображений, их зашумление (пуассоновский шум, интенсивность излучения 3•10² отсчётов), реконструкция 3d-изображения из полученных синограмм. На Рисунке 1а и 1б показаны горизонтальные срезы первого объекта до и после моделирования эксперимента.

Обучение модели логистической регрессии проводилось с помощью программного пакета scikit-learn [10]. В нашем случае классом результата логистической регрессии является принадлежность вокселя матриксу или порам. В качестве признаков использовались наборы из значения интенсивности вокселя и среднего значения интенсивностей его соседей реконструированного изображения. Класс вокселя (матрикс или пора) определялся по исходной картинке. На Рисунке 1в изображены значения признаков в виде точечного графика, цветом обозначена принадлежность вокселя матриксу или порам на исходном изображении. Первый образец и полученные на нём вышеупомянутые данные использовались для обучения модели, после чего второй образец и аналогичные данные использовались для тестирования работы модели. Результаты сравнения бинаризации тестового образца пороговым методом и логистической регрессией приведены на Рисунке 2.

Данный метод был также опробован на модельных объектах с другим уровнем шума. Для сравнения кроме простой пороговой бинаризации использовался метод пороговой бинаризации с предварительной фильтрацией изображения для уменьшения влияния шума. Оценка качества проводилась с использованием коэффициента Жаккара:

$$J(A, B) = |A \cap B| / |A \cup B|,$$

где *А* — исходный образец, *В* — полученный после бинаризации реконструированного объёма. Сводные результаты приведены в Таблице 1. Как видно, логистическая регрессия даёт лучший результат по сравнению как с обычной пороговой бинаризацией, так и с бинаризацией с предварительной фильтрацией.

Предложенный метод бинаризации изображений логистической регрессией позволяет получать результаты превосходящие по качеству стандартные методы, а по требованиям к вычислительным мощностям он сравним с затратами на предварительную фильтрацию изображения. Для использования предложенного метода в работе с реальными образцами необходимо научится генерировать фантомы со схожими параметрами пористости, относительного размера матрикс/поры и уровня шума, чтобы на них обучать модель логистической регрессии, а потом обученной моделью бинаризовать реальные экспериментальные данные. Работа над этой задачей ведётся в настоящее время.



Рисунок 2. Результаты бинаризации тестового образца: а) горизонтальный срез реконструированного объёма, б) карта распределения признаков и соответствующие классы (значения по осям аналогичны Рисунку 1в), в) результат бинаризации по порогу методом Отцу, г) карта распределения признаков и классы согласно пороговой бинаризации, д) результат бинаризации логистической регрессией, е) карта распределения признаков и классы согласно бинаризации логистической регрессией.

Интенсивность	Пороговая бинаризация	Фильтрация + пороговая бинаризация	Бинаризация логистической регрессией
100	0.632	0.881	0.899
300	0.811	0.926	0.941
1000	0.951	0.950	0.971
10000	0.997	0.962	0.997

Таблица 1. Коэффициент Жаккара для разных модельных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-26019 мк.

[1] Iassonov, P., Gebrenegus, T., & Tuller, M. (2009). Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures. Water Resources Research, 45(9), 1–12. https://doi.org/10.1029/2009WR008087

[2] Thomson, P.-R., Aituar-Zhakupova, A., & Hier-Majumder, S. (2018). Image Segmentation and Analysis of Pore Network Geometry in Two Natural Sandstones. Frontiers in Earth Science, 6(June), 1–14. https://doi.org/10.3389/feart.2018.00058

[3] Van Eyndhoven, G., Kurttepeli, M., Van Oers, C. J., Cool, P., Bals, S., Batenburg, K. J., & Sijbers, J. (2014). Pore REconstruction and Segmentation (PORES) method for improved porosity quantification of nanoporous materials. Ultramicroscopy, 148, 10–19. https://doi.org/ 10.1016/j.ultramic.2014.08.008

[4] Kaestner, A., Lehmann, E., & Stampanoni, M. (2008). Imaging and image processing in porous media research. Advances in Water Resources, 31(9), 1174–1187. https://doi.org/10.1016/ j.advwatres.2008.01.022 [5] Tuller, M., Kulkarni, R., & Fink, W. (2015). Segmentation of X-Ray CT Data of Porous Materials: A Review of Global and Locally Adaptive Algorithms. https://doi.org/10.2136/sssaspecpub61.c8

[6] Sheppard, A. P., Sok, R. M., & Averdunk, H. (2004). Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials. Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications, 339(1–2), 145–151. https://doi.org/ 10.1016/j.physa.2004.03.057

[7] Kokhan, V., Grigoriev, M., Buzmakov, A., Uvarov, V., Ingacheva, A., & Shvets, E. (2020). Segmentation criteria in the problem of porosity determination based on CT scans. In W. Osten & D. P. Nikolaev (Eds.), Twelfth International Conference on Machine Vision (ICMV 2019) (Vol. 11433, p. 61). https://doi.org/10.1117/12.2558081

[8] https://en.wikipedia.org/wiki/ Logistic_regression

[9] https://scikit-learn.org/stable/modules/ linear_model.html#logistic-regression

[10] Varoquaux, G., Buitinck, L., Louppe, G., Grisel, O., Pedregosa, F., & Mueller, A. (2015). Scikit-learn. GetMobile: Mobile Computing and Communications, 19(1), 29–33. https://doi.org/ 10.1145/2786984.2786995

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ СИГНАЛА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ В РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ И ТОМОГРАФИИ

М.В. Чукалина

ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, Россия ИППИ РАН, г. Москва, Россия Смарт Энджинс Сервис, г. Москва, Россия <u>chukalinamarina@gmail.com</u>

Использование рентгеновского излучения для зондирования объекта позволяет извлекать разномасштабную информацию об этом объекте. Какого типа информацию ожидают от режима сканирования зависит И используемого оборудования, регистрирующего сигналы. Пусть состав объекта нам известен, тогда при сканировании по энергии с некоторым шагом в области, близкой к краю поглощения одного из типов входящих в состав изучаемого объекта атомов, можно получить информацию о природе, количестве И расположении соседних атомов по отношению к исследуемому атому. Т.е. цель применения **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure) метода [1] - получить информацию об атомной структуре на масштабе межатомных расстояний. Метод не является локальным в том смысле, что восстанавливаемая из измеренных сигналов информация является усредненной по зондируемой всей области. Уменьшая пространственные размеры используемых для сканирования рентгеновских зондов [2], устанавливая коллиматоры перед окном регистрирующего оборудования [3], или используя регистрации позиционно для чувствительное оборудование, а также вводя наблюдение объекта под несколькими углами [4], локальное изучение объема становится возможным. Геометрия измерительной схемы, элементы оптического тракта, размер зонда и размер ячеек позиционно-чувствительного оборудования являются параметрами, определяющими пространственное разрешение Выражение, метода. которое связывает измеряемую величину с пространственным параметрическим описанием объекта И описанием условий измерения, будем далее называть моделью формирования сигнала.

В работе представлены модели формирования сигналов сканирующей рентгеновской И рентгено-флуоресцентной микроскопии [5], рентгеновской и рентгенофлуоресцентной томографии, а также EXAFSспектроскопии. Сформулированы условия перехода последнего метода томографический.

Для каждого из перечисленных выше методов записаны несколько примеров прямых

задач (в частности реконструкция скрытой границы раздела пленка-подложка [6]), для которых сформулированы обратные задачи и рассмотрены существующие подходы к их решению. Сформулированы общие подходы при решении обратных задач для случаев использования полихроматического излучения лабораторного рентгеновского источника для зондирования в метолах микроскопии и томографии.

Использование аппарата фурье и вэйвлетанализа для решения обратных задач анализируется в деталях. В задаче анализа EXAFS спектров особое внимание уделяется построению материнского вэйвлета на основе самой модели формирования сигнала.

Все аспекты доклада излагаются как с использованием модельных случаев, так и с привлечением результатов реальных измерений [7].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 19-01-00790, 17-29-03492).

[1] Sayers, D. E., Stern, E.A., Phys. Rev. Lett., **27**, 1204 (1971).

[2] Аристов, В.В., Басов, Ю.А., Снигирев, А.А., Письма в ЖТФ, **13**(**2**), 114 (1987).

[3] Зайцев, С.И., Чукалина, М.В., Мастрипполито, Р., Матер. Совещ. по рентгеновской оптике, Нижний Новгород, 18-23 марта 2002, 293(2002).

[4] Kieffer, J., Amer. J. Rentgenol., **39(4)**, 497(1938).

[5] Чукалина М., Щелоков И., Николаев Д., Труды конф. AIS'06, CAD-2006,II том. Москва, Физматлит. 406(2006).

[6] Зайцев, С.И., Ушаков, Н.Г., Чукалина, М.В. Изв. академии наук, сер.физ., **61(10)**,2003(1997).

[7] Бузмаков, А.В., Асадчиков, В.Е, Золотов, Д.А., Рощин, Б.С., Дымшиц, Ю.М., Шишков, В.А., Чукалина, А. С. Ингачева, Д. Е. Ичалова, Ю. С. Кривоносов, И. Г. Дьячкова, М. Балцер, М. Касселе, С. Чилингарян, М.В., Копманн, А., Кристаллография, **63(6)**, 1007(2018).

ВОЗМОЖНОСТИ КОНФОКАЛЬНЫХ И СОСТАВНЫХ КОЛЛИМАТОРОВ И ИХ СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИЯМИ 3D ПЕЧАТИ

<u>Я.Л. Шабельникова</u>, С.И. Зайцев

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.6. janeshabeln@yandex.ru

In radionuclide diagnostics (for medicine), emission tomography and X-ray fluorescence analysis one of the approaches to gain the information about spatial distribution of radiation sources is the usage of special device limiting detector's field of view, – a collimator. The advantages of confocal and combined (central part is confocal and other channels are parallel) collimators are discussed. As well our work demonstrates the ability of 3D printing to fabricate the confocal collimators. The 3D printed confocal collimator is introduced and its sensitivity profiles are measured.

В таких метолах. рентгеновский как флуоресцентный анализ (XFA), эмиссионная томографии и радионуклидная диагностика (в задачей медицине) исследования является восстановить распределение источников излучения (вторичного, в случае XFA) в образце. В этих методах одним из способов получить информацию о локализации источников является использование прибора, коллиматора, специального ограничивающего область исследуемого образца, из которой сигнал попадает в детектор. В XFA в качестве коллиматоров чаще всего используются объекты поликапиллярной оптики [1]. B эмиссионной томографии И радионуклидной диагностике наряду с коллиматорами в виде большого числа каналов в материале-поглотителе (параллельных, сходящихся в одну точку в случае конфокального коллиматора или, наоборот, расходящихся). широко используются одноканальные шилинлрические И конические (фокусирующие и расфокусирующие) коллиматоры [2].

При использовании одноканальных коллиматоров заметной проблемой является то, что их пространственное разрешение и чувствительность являются связанными параметрами. Действительно, достигаемое разрешение можно повысить путем уменьшения диаметра канала, но при этом ухудшится чувствительность, задаваемая телесным углом, под которым виден задний торец коллиматора из точки нахождения источника. От этого недостатка свободен конфокальный коллиматор, разрешение которого можно повысить уменьшением диаметра одного канала, а чувствительность – увеличением их числа [3]. Кроме того, поле чувствительности конфокального коллиматора в направлении вдоль оси прибора имеет максимум вблизи точки фокуса, что было показано в [3] с помощью моделирования. Поэтому при использовании конфокального коллиматора можно определять глубину залегания источника излучения и таким образом получать трехмерную картину распределения источников в исследуемом объекте.

Комбинированный коллиматор, центральная часть которого состоит из конфокального массива, а на периферии расположены параллельные каналы, дает возможность быстро выявлять области интереса в исследуемом объекте и затем подробно их исследовать путем сканирования фокусом конфокальной части прибора.

Однако изготовление коллиматора с большим числом сходящихся строго в одну точку узких и длинных каналов сложная довольно и дорогостоящая технологическая задача. Предложенные ранее способы создания конфокальных коллиматоров описаны в работах [4-7]. В [4] конструкция коллиматора состоит из набора металлических пластин с массивом протравленных отверстий. повышения Для разрешения такого прибора диаметр отверстий должен быть предельно малым, что из-за невозможности протравить отверстия с большим аспектным отношением требует уменьшения толщин пластинок и, как следствие, увеличения их числа. Это обусловливает высокую сложность технологии, большое время и высокую стоимость изготовления прибора.

В [5-7] описано формирование коллиматора послойной сшивкой молекул фотополимеризуемой композиции, то есть методом стереолитографии. В работах [6, 7] рассмотрено создание прибора как путем выращивания матрицы с полыми каналами из фотоотверждаемого полимера, в который добавлено вещество-поглотитель, так и путем формирования каналов из полимера с последующим заполнением пространства между ними поглотителем. Каналы прохождения излучения в этих работах предложено соединять дополнительными жесткими связками. Изготовление коллиматора методом стереолитографии не столь технологически сложно, как в [4], но все же весьма времязатратно и дорого. Поэтому авторами было предложено [8] для создания коллиматоров использовать метод 3Dпечати, который надежен, широко доступен и а значит, может сравнительно лешев. быть использован лля серийного изготовления многоканальных коллиматоров.

В докладе будет представлен изготовленный на 3D принтере прототип конфокального коллиматора для радионуклидной диагностики (рис.1). Также будут приведены его измеренные профили поля чувствительности (рис.2), которые дают возможность определить продольное (вдоль оси прибора) и поперечное разрешение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-01-00790, 17-29-03492, 18-29-26019).

[1] L. Vincze, B. Vekemans, F. E. Brenker, G. Falkenberg, K. Rickers, A. Somogyi, M. Kersten and F. Adams. Three-Dimensional Trace Element Analysis by Confocal X-ray Microfluorescence Imaging //Anal. Chem. – 2004—V.76—P. 6786–6791.

[2] Линденбратен Л.Д., Лясс Ф.М. Медицинская радиология – М.: Книга по Требованию, 2012. – 385с. [3] Шабельникова Я.Л., Чукалина М.В. Сравнение функции сбора рентгенофлюоресцентного сигнала для двух типов коллиматоров // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 10. С. 6.

[4] Richard A.D. US Patent 4288697. 1981.

[5] Комардин О.В., Альберт Ф.Л., Лазарев П.И. Патент № RU 2119659. // Изобретения. 1998.

[6] Зайцев С.И., Галиулин Э.А., Евсеев А.В. Патент № RU 46109 U1 // Полезные модели. 2004. .

[7] Зайцев С.И., Галиулин Э.А., Евсеев А.В. Патент № RU 2 248 635 С2. // Изобретения. 2002.

[8] Зайцев С.И., Трофимов О.В., Шабельникова Я.Л., Чукалина М.В. Конфокальный коллиматор для радионуклидной диагностики и рентгенофлоресцентного анализа // Приборы и техника эксперимента. 2020. №3. С. 1-5.



Рис.1. Прототип конфокального коллиматора: диаметр канала 2мм, расстояние между краями каналов на переднем торце 1мм, длина прибора и фокусное расстояние 100мм, 85 каналов расположены в виде шестиугольной решетки.



Рис.2. Поперечное (вверху) и продольное (вдоль оси коллиматора) (внизу) сечение поля чувствительности конфокального коллиматора. у = 100 мм – расстояние от точки фокуса до переднего торца коллиматора

Рентгеновский абсорбционный и фазово-контрастный методы визуализации пор в материалах и изделиях

И.А. Щелоков¹, А.В. Виноградов²

¹Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.б., Россия ²Физический институт им П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

The presence of pores (porosity) changes various characteristics of materials. It can be natural and created artificially, useful and harmful. For a number of studies and applications, it is necessary to saturate the material with pores, for others, on the contrary, get rid of them. Thus, research and measurement of pores has a fundamental and practical meaning. X-ray based porosimetry can be considered as a common branch of the "mature science" – porosimetry and the fast developing field of X-ray small angle scattering and imaging technologies. It makes use of advance in sources (FELs synchrotrons and compact sources) as well as of

Наличие пор (пористость) меняет различные характеристики материалов и твёрдых тел. Она может быть естественной и созданной искусственно, полезной и вредной. Для ряда исследований и применений необходимо насытить материал порами, для других, наоборот, избавиться от них. Таким образом, исследование и измерение пор имеет фундаментальное и практическое значение. Рентгеновская порозиметрия-метод, возникший на стыке «зрелой», давно сложившейся дисциплины – порозиметрии и быстро развивающихся технологий малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгеновской микроскопии. Он использует прогресс современных источников рентгеновского излучения (синхротронов, ЛСЭ и компактных источников), а также в современных методах рентгенографии, таких как фазовая томография и томографическая птихография.

Цель этой работы – дать простую физическую картину двух подходов к рентгеновской визуализации пор: на основе поглощения и фазового контраста. Упрощённая модель пористого объекта позволяет сформулировать и оптимизировать довольно универсальные требования к источнику, размеру образца и геометрии измерения. Будет представлено применение нашего подхода к проблеме обнаружения и контроля пор в лазерных керамических материалах. modern X-ray imaging methods, such as phase tomography and tomographic ptychography. The goal of this work is to give a simple physical picture of two approaches to X-ray imaging of pores: based on absorption and phase contrast. A simplified model of a porous object makes it possible to formulate and optimize fairly universal requirements for the source, sample size, and measurement geometry. Application of our approach will be presented for poresdetection and controlin laser ceramic materials.

Метод для моделирования дифракции рентгеновского излучения в больших полях зрения

И.А. Щёлоков, А.В. Виноградов

¹Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.б., Россия ²Физический институт им П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

В рентгеновском диапазоне длин волн моделирование обладает рядом специфических особенностей. С одной стороны, крайне малая длина волны позволяет проводить исследования микро- и наноразмерных объектов. А с другой, крайне высокая проникающая способность представляет интерес при диагностике макрообъектов, таких как, например, флюорография грудной клетки или сварочные швы на стыке труб. Возможно ли в моделировании сочетать ангстремную длину волны с миллиметровыми, сантиметровыми, а может и дециметровыми, или даже больше, областями исследования? Метод моделирования дифракции рентгеновского излучения способный гибко настраивать численную схему в зависимости от поставленной задачи представляется в данной работе.

При использовании стандартного подхода, область моделирования дифракции ограничивается шагом разбиения пространственной сетки, на которой производится вычисление операции свертки интегралов Френелевского типа. В явном виде эта связь определяется размером последней зоны Френеля, умещающейся в апертуре пучка. Т.е. шаг разбиения сетки обусловлен точностью вычисления интеграла свертки и никак не связан с пространственным разрешением оптической схемы. В разрабатываемом подходе операция свертки в обычном пространстве заменяется расчетом сдвиговой деформации функции неопределенности в фазовом пространстве. При этом шаг разбиения пространственной сетки определяется пространственным разрешением оптической схемы. Он может различаться для разных направлений из-за анизотропии источника. В рамках данного подхода было выполнено моделирование исходных изображений задаче рентгеновской В Тальботинтерферометрии, что может быть использовано для

оптимизации используемых в ней методов постобработки.

К основным полученным результатам относятся:

• Сдвиговая деформация функции неопределенности в области 4D параллелепипеда фазового пространства в двух попарнозависимых направлениях используется для расчета оптических изображений

• В рамках разработанного подхода, предложен метод (пофрагментного) моделирования «фрагмент за фрагментом» больших полей зрения, подобно тому, как это делается в электроннолучевой литографии со стыковкой отдельных полей при создании общего большого рисунка.

• Получено аналитическое выражение для распределения интенсивности излучения в эффекте Тальбота в условиях частичнокогерентного освещения

Приложения:

- 1D и 2D Тальбот-интерферометрия, включая лабораторные источники излучения, а также схемы с проекционным увеличением изображений;

 проектирование оптических схем всех типов рентгеновских микроскопов и томографов;

- моделирование оптических сигналов в обратных задачах распознавания изображений.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

РОССИЙСКИЕ И ЗАРУБЕЖНЫЕ УЧАСТНИКИ

N⁰	Фамилия, И.О. страница	Организация
1	Антонов Е.В. – 13	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
2	Асадчиков В.Е. – 15, 17, 19, 21, 23, 28, 61, 65, 77, 93	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, Россия
3	Астафьев С.Б. – 32	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
	1	Россия
4	Алексеева О.А. – 111	Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
		Великого, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, 195251, Россия
5	Ангелуц А.А. – 82	Физический факультет и Международный лазерный центр МГУ имени М. В. Ломоносова, 19991, Москва, Ленинские
		горы, дом 1, строение 2, МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия
6	Аульченко В.В. – 130	Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, ул. Лаврентьева, 11, Россия
7	Багдасярян А.В. – 99	Национальный исследовательский центр «Курчатовский
		институт», Москва, Россия
8	Барыков И.А. – 13	Троицкий институт инновационных и термоядерных
	Г	исследовании», 142190, Москва, Троицк, Россия
9	ьикмулина 11.Ю. – 61	М. Поминистра Поминистра - 2001 година - 2001
		ил. Б. ЛОМОНОСОВА, ЛЕНИНСКИЕ ГОРЫ 1, 119991, РОССИЯ Институт регенератирной медицини Поррий МГМУ
		И М. Сеценора. Москва
10	$F_{ODULER} O B = 97$	Институт синтетинеских полимерных материалов РАН
10		Москва Россия
11	Бузмаков А.В. – 19, 21, 23, 28,	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. г. Москва.
•••	65, 77, 93	Россия
12	Букреева И.Н. – 77, 93	Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва
		Institute of Nanotechnology- CNR, Rome, Piazzale Aldo Moro
		5, Italy
13	Бункин Н.Ф. – 17	Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва,
		ул. Вавилова, 38, Россия
14	Бушуев В.А. – 38, 125	Московский государственный университет им.
15		М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991, Россия
15	Банина П.Ю. – ПП	Санкт-петероургский политехнический университет петра
		195251 Россия
16	Васильев А.Л. – 40	ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. г. Москва.
10		Россия
		Национальный исследовательский центр «Курчатовский
		институт», Москва, Россия
17	Веневцев И.Д. – 102	Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра
		Великого, Санкт-Петербург, Россия
18	Виноградов А.В. – 151, 152	Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия
19	Волков В.В. – 21, 45, 61, 95	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, Россия
20	Волков Ю.О. – 15, 17, 19, 46	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, Россия
21	Волошин Э.Л. – 82	ФНИП "Кристаллография и фотоника" РАН. г. Москва
		Россия
22	Гаврилюк А.Г. – 72	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, г.
	•	Москва, Ленинский пр-т, д.59, Россия
		Институт ядерных исследований РАН, 108840, г. Троицк, г.
		Москва, Физическая ул., вл.27, Россия
23	Горай Л.И. – 48, 53	Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021,
		Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8/3, лит. А, Россия
		Институт аналитического приборостроения РАН, 190103,
		Санкт-петероург, Рижскии пр., д. 26, Россия

24	Григорьев В.А. – 61	НИЯУ "МИФИ", Москва, Россия
		ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
25	Гоголев А.С. – 89	Национальный исследовательский Томский
26	Enurope on M.D. 144	политехнический университет, 1 омск, Россия
20	Григорьев М.В. – 144	институт проолем технологии микроэлектроники и
		Черноголовка ул Акалемика Осильяна д 6 Россия
27	Гребенев В.В. – 114	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. г. Москва.
	L	Россия
28	Гулимова В.И. – 93	ФГБНУ НИИ Морфологии человека, 117418, Москва, улица
		Цюрупы, 3, Россия
29	Дашков А.С. — 53	Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021,
		Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8/3, лит. А, Россия
		Институт аналитического приооростроения РАН, 190103,
30	Лулчик Ю.И. – 65	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН 119333
50		г.Москва, Ленинский пр-т, д.59, Россия
31	Дунаев А.Г. – 28	Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и
		фотоника" РАН, Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул.
		Пионерская, д.2, Россия
32	Дьячкова И.Г. – 21, 23, 28	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, Россия
33	Ермаков Ю.А. – 15	Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.
		Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31,
		корп. 4, Россия
34	Жуланов В.В. – 130	Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, ул.
25	Райиар Р И 12	Лаврентьева, П, Россия
55	заицев Б.и. – 13	гроицкии институт инновационных и термоядерных исследований». Москва Троицк 142190 Россия
36	Зайцев С.И. – 70, 149	Институт проблем технологии микроэлектроники и
		особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл.,
		Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.б., Россия
37	Зайнуллин О.Б. – 67, 114	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
20	D	Россия
38	Золотов Д.А. – 21, 28, 77	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
30	Иванова А Г — 72 77	оссия ФНИЦ "Кристациография и фотоника" РАН г. Москва
57	11bu110bu 11.1	Россия
40	Илюшин А.С. – 111	Физический факультет Московского государственного
		университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1,
		119991, Россия
41	Каневский В.М. – 102	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
40	Коздова Н.Н. 67.92	Госсия ФНИЦ "Кристаннография и фотоника" DAU в Москва
+2	Козлова II.II. — 07, 62	чтинц присталлография и фотоника г Ан, т. июсква, Россия
43	Коморников В.А. – 67. 114	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. г. Москва.
	L /	Россия
44	Конарев П.В. – 21, 45, 61, 84,	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
	95	Россия
		Национальный исследовательский центр «Курчатовский
15	Кривоносов Ю.С. 22.28.77.02	институт», москва, госсия ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в Москва
+J	Тривопосов ю.с. – 25, 26, 77, 95	Россия
46	Крюкова А.Е. – 95	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
		национальный исследовательский центр «Курчатовский
<i>Δ</i> 7	Кулишов А.А. — 97	институт», иносква, госсия ФНИЦ "Кристациография и фотоника" РАН г. Москра
-T/		Россия
48	Лубов М.Н. – 48	Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021,
		Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8/3, лит. А, Россия

		Институт аналитического приборостроения РАН, 190103,
		Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26, Россия
49	Любутин И.С. – 72	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333,
		г.Москва, Ленинский пр-т, д.59, Россия
50	Макарова И.П. – 114	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
51	Манцызов Б.И. – 38	Московский государственный университет им.
		М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991, Россия
52	Мариянац А.О. – 28	Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и
		фотоника" РАН, Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул.
		Пионерская, д.2, Россия
53	Маноменова В.А. – 82	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
54	Муслимов А.Э. – 102	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
55	Нуждин А.Д. – 15, 17, 19	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
56	Оболенский В.Б. – 70	Институт проблем технологии микроэлектроники и
		особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл.,
		Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.б., Россия
57	Ожередов И.А. – 82	Физический факультет и Межлународный лазерный центр
	I WAR I I I	МГУ имени М. В. Ломоносова, 19991. Россия. Москва.
		Ленинские горы, лом 1. строение 2. МГУ им. М. В.
		Ломоносова. Россия
		Институт проблем дазерных информационных технологий
		РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
		140700. г. Шатура, ул. Святоозерская, лом 1. ИПЛИТ РАН.
		Россия
58	Пантющов В В – 23	Городская клиническая больница № 1 им. Н.И. Пирогова
20		117049, Москва, Ленинский просп.,8, Россия
59	Петухов М.В. – 45	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
60	Попов В.К. – 28	Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография
		и фотоника» РАН, Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул.
		Пионерская, д.2, Россия
61	Политова Г.А. – 111	Институт металлургии и материаловедения им. А.А.
		Байкова РАН, Москва, Ленинский пр-т 49, 119334, Россия
		Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
		Великого, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая,
		д. 29, Россия
62	Постников В.А. – 97	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
62	Преснякова В.С. – 61	Московский государственный университет им.
		М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991, Россия
		Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им.
L		И.М. Сеченова, Москва, Россия
63	Рощин Б.С. – 15, 17, 19	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
64	Рубцов И.А – 130	Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г.
		Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5, Россия
65	Руднева Е.Б. – 82	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
66	Савельев С.В. – 77, 93	ФГБНУ НИИ Морфологии человека, г. Москва 117418,
		улица Цюрупы, 3, Россия
67	Сайфутдинов Р.Г. – 23	КГМА – филиал ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава
		420012, Россия, Казань, ул. Бутлерова, 36, России,
68	Селезнева Е.В. – 114	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
69	Смирнова И.А. – 109	Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка,
		Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2, 142432,
		Россия
70	Солянкин П.М. – 82	Физический факультет и Международный лазерный центр

		МГУ им. М. В. Ломоносова, 19991, Москва, Ленинские
		горы, дом 1, строение 2, МГУ им. М. В. Ломоносова,
		и оссия, Институт проблем назарни и информационни и тахиологий
		РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
		140700 p Шатира ил Сратоозарская дом 1 ИППИТ РАН
		Россия
71	Conorgius H M 67.82	тоссия, ФНИЦ "Уристандография и фотоцика" РАН в Москра
/1	Сорокина п.и. – 07, 82	ФПИЦ Кристаллография и фотоника РАП, Г. Москва,
72	Степина Н Л – 17	ФНИЦ "Кристациография и фотоника" РАН г. Москра
12		Россия
73	Суворов Э.В. – 109	Институт физики твердого тела РАН. Черногодовка.
15		Московская обл. ул Акалемика Осильяна д.2. 142432
		Россия
74	Таргонский А.В. – 99	Национальный исследовательский центр «Курчатовский
		институт», Москва, Россия
75	Тен Т.А. – 130	Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г.
		Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5, Россия
76	Терешина И.С. – 111	Физический факультет Московского государственного
		университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1,
		119991, Россия
77	Тимаков И.С. – 67, 114	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
78	Тимашев II.С. – 61	Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им.
70	T ANG 15 17 10 4(И.М. Сеченова, Москва
/9	1ихонов А.М. $-$ 15, 17, 19, 46	Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН,
		Москва, Россия
		ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
		Институт физики твердого тела РАН, 142432 Россия, г.
80	Tuon DA 122 125	Филиод А.О., ШПИ, сСПП, в Водином Цорговодо
80	1 Kallb D.A. = 122, 123	Филиал АО «ППК «СПП» в Великом повгороде (Доагоанаа), 172002. Валичий Царкарал, Цаб, рани Гаан, О
		Поскоемос), 175005, Великии Повгород, Пао. реки 1 зень, 9,
81	Толочко В Б – 130	Институт химии тверлого тела и механохимии СО РАН г
		Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия
82	Троян И.А. – 72	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, г.
		Москва, Ленинский пр-т, д.59, Россия
		Институт ядерных исследований РАН, 108840, г. Троицк, г.
		Москва, Физическая ул., вл.27, Россия
83	Филимонов А.В. – 111	Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
		Великого, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29,
		195251, Россия
84	Федоров В.А. – 13	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
0.7	E	Россия
85	Фещенко Р.М. – 140 Услания А. Р. – 144	ФИЗИЧЕСКИИ ИНСТИТУТ ИМ 11.Н. ЛЕОЕДЕВА РАН, МОСКВА
86	Хафизов А.В. – 144	НИЯ У "МИФИ", Москва, Россия
		ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
07	И- аниан П.М. 29	Россия
0/	цветков д.м – 58	Московский государственный университет им.
88	Чукалина М В – 28 148	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН г. Москва
00	19 Manina 111.D. 20, 110	Россия
		ИППИ РАН, г. Москва. Россия
		Смарт Энджинс Сервис, г. Москва, Россия
89	Чуховский Ф.Н. – 21	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. г. Москва.
		Россия
90	Шабельникова Я.Л. – 70, 149	Институт проблем технологии микроэлектроники и
		особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл.,
		Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.б., Россия, Россия
91	Шкуринов А.П. – 82	Физический факультет и Международный лазерный центр
		MEV un M. P. Henderson 10001 Measure Henderson

		горы, дом 1, строение 2, МГУ им. М. В. Ломоносова,
		Россия,
92	Шпичка А.И. – 61	Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им.
		И.М. Сеченова, Москва, Россия
93	Шехтман А.И. – 130	Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, ул.
		Лаврентьева, 11, Россия
94	Щелоков И.А. – 151, 152	Институт проблем технологии микроэлектроники и
		особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл.,
		Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.б., Россия
95	Юнеман О.А. – 77	ФГБНУ НИИ Морфологии человека, 117418, Москва, улица
		Цюрупы, 3, Россия
96	Янусова Л.Г. – 32	ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва,
		Россия
	Зарубежные участники	
97	Атанесян А.К. – 35	Институт прикладных проблем физики НАН Армении,
		Ереван, Армения
98	Балаян Л.С. – 35	Ереванский государственный университет, Ереван, Армения
99	Бланко М. – 19	European Synchrotron Research Facility, 38000 71 Avenue des
		Martyrs, Grenoble, France
100	Букреева И.Н. – 79	Institute of Nanotechnology- CNR, Rome, Piazzale Aldo Moro
		5, Italy
101	Дудчик Ю.И. – 67	НИУ «Институт прикладных физических проблем имени
		А.Н. Севченко» Белорусского государственного
		университета, 220045, ул. Курчатова, 7, Минск, Республика
		Беларусь
102	Конотоп В.В. – 38	Centro de Física Teórica e Computacional and Departamento de
		Física, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa
		1749-016, Portugal
103	Кочарян В.Р. – 89, 99	Институт прикладных проблем физики НАН Армении,
		Ереван, Армения
104	Мовсисян А.В. – 89	Институт прикладных проблем физики НАН Армении,
		Ереван, Армения
105	Мурадян Т.Р. – 89, 99	Институт прикладных проблем физики НАН Армении,
		Ереван, Армения
106	Хонкимаки В. – 19	European Synchrotron Research Facility, 38000 71 Avenue des
		Martyrs, Grenoble, France

ОРГАНИЗАЦИИ – УЧАСТНИКИ ДЕВЯТОГО НАЧНОГО СЕМИНАРА И СЕДЬМОЙ МОЛОДЕЖНОЙ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ-СЕМИНАРА

Институты Российской академии наук

1	Институт аналитического приборостроения РАН, 190103, Санкт-
	Петербург, Рижский пр., д. 26, Россия
2	Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г.
	Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5, Россия
3	Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
	Москва, Ленинский пр-т, 49, 119334, Россия
4	Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38,
	Москва, 119991, Россия
5	Институт проблем лазерных информационных технологий РАН –
	филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 140700, Россия,
	Шатура, ул. Святоозерская, дом 1, ИПЛИТ РАН
6	Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых
	материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул.
	Академика Осипьяна, д.б., Россия
7	ИППИ РАН, г. Москва, Россия
8	Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
	Москва, Россия
9	Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия
10	Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва
11	Институт физики твёрдого тела РАН, 142432 Россия, г. Черноголовка,
	ул. ак. Осипьяна, 2, Россия
12	Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2,
	стр. 4, Москва, 119334, Россия
13	Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
	Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071, Россия
14	Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и
	фотоника» РАН, Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская,
	д.2, Россия
15	Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.
16	Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия
16	Институт ядернои физики СО РАН, г. Новосибирск, ул. Лаврентьева,
17	П, Россия
Γ/	Институт ядерных исследований РАН, 108840, г. Троицк, г. Москва,
10	Физическая ул., вл.27, Россия
18	Гроицкий институт инновационных и термоядерных исследований»,
10	Москва, троицк, 142190, Россия
19	Физическии институт им П.Н. Леоедева РАН, Москва, Россия
20	ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия
1	

Учебные заведения России

1	Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021, Санкт-
	Петербург, ул. Хлопина, д. 8/3, лит. А, Россия
2	Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
	Ленинские горы 1, 119991, Россия
3	Национальный исследовательский Томский политехнический
	университет, Томск, Россия
4	НИЯУ "МИФИ", Москва, Россия
5	Физический факультет и Международный лазерный центр МГУ имени
	М. В. Ломоносова, 19991, Россия, Москва, Ленинские горы, дом 1,
	строение 2, МГУ им. М. В. Ломоносова

Научные и производственные организации

1	Городская клиническая больница № 1 им. Н.И. Пирогова, 117049,
	Россия, Москва, Ленинский просп.,8, Россия
2	Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им. И.М.
	Сеченова, Москва, Россия
3	КГМА – филиал ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России, 420012,
	Россия, Казань, ул. Бутлерова, 36, Россия
4	Филиал АО «Научно-производственная корпорация «Системы
	прецизионного приборостроения» в Великом Новгороде (Роскосмос),
	Великий Новгород, Наб реки Гзень, 9, Россия
5	Смарт Энджинс Сервис, г. Москва, Россия
6	ФГБНУ НИИ Морфологии человека, г. Москва 117418, Москва, улица
	Цюрупы, 3, россия

Зарубежные научные и учебные центры

1	Ереванский Государственный Университет Республика Армения,
	Ереван, 0025, А. Манукяна 1, Армения
2	Институт Прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван,
	Армения
3	Институт фотоники и нанотехнологий, ИНСИ, Рим, Италия
4	НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н.
	Севченко» Белорусского государственного университета, 220045, ул.
	Курчатова, 7, Минск, Республика Беларусь
5	Centro de Física Teórica e Computacional and Departamento de Física,
	Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa 1749-016, Portugal
6	European Synchrotron Research Facility, 38000 71 Avenue des Martyrs,
	Grenoble, France
7	Institute of Nanotechnology- CNR, Rome, Piazzale Aldo Moro 5, Italy

Научное издание

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

Сборник материалов Девятого международного научного семинара и Седьмой международной молодежной научной школы-семинара Москва, Санкт-Петербург 01.07.–11.07.2020 года

> Составители: Асадчиков Виктор Евгеньевич Ткаль Валерий Алексеевич

Материалы публикуются в авторской редакции. Оригинал-макет подготовлен Лабораторией рефлектометрии и малоуглового рассеяния ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН г. Москва

Подписано в печать 22.06.2020. Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,9. Уч.-изд. л. 17,4. Тираж 500 экз. Заказ № 474.

Отпечатано в ЗАО «Новгородский технопарк», 173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-петербургская, 41, Тел. (8162) 731705