

УДК 548.73: (539.26 + 543.427.2)

ББК 22.34

Ф 45

Фетисов Г. В. **Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ.** / Под редакцией Л.А. Асланова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 672 с. — ISBN 978-5-9221-0805-8.

Что такое синхротронное излучение (СИ), как оно получается и какими уникальными свойствами обладает? Что нового по сравнению с рентгеновскими лучами из рентгеновских трубок могут дать рентгеновские лучи из источников СИ для исследования атомной структуры веществ? Какие генераторы СИ уже есть в настоящее время и какие могут появиться в ближайшем будущем, где их можно найти и каковы их основные характеристики? Чем отличается проведение рентгеноструктурных и рентгеноспектральных экспериментов на СИ от измерений на лабораторных источниках рентгеновских лучей и какие специальные устройства требуются и уже существуют для таких экспериментов? Какие рентгеновские дифракционные и спектральные измерения стали возможны в последнее время только благодаря появлению доступного СИ и как их проводить, а также что принципиально нового можно узнать о веществе из результатов этих измерений? Именно об этом рассказывается в шести главах данной книги.

Допущено УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов старших курсов, обучающихся по специальности 020101 (011000) — Химия.

Рецензенты:

д.ф.-м.н., профессор А.М. Балагуров, ЛНФ ОИЯИ;

д.ф.-м.н., профессор А.В. Виноградов, ОКРФ ФИАН;

д.ф.-м.н., В.Г. Тункин, Международный лазерный центр, МГУ

Учебное издание

*ФЕТИСОВ Геннадий Владимирович*

## **СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВ**

Редактор: *Ярунин В.С.*

Оригинал-макет: *Граменицкая Е.М.*

Оформление переплета: *Алехина А.Ю.*

Подписано в печать 29.01.07 Формат 70х100/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 54,6.

Уч.-изд. л. 59. Тираж 1000 экз. Заказ № 632

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ППП «Типография «Наука»

121099, г. Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-9221-0805-8



9 785922 108058

ISBN 978-5-9221-0805-8

© ФИЗМАТЛИТ, 2007

© Г. В. Фетисов, 2007

## От редактора

Экспериментальные методы и теоретические модели исследования двух из трех аспектов химической науки — термодинамики и кинетики — уже вошли в обиход химиков-синтетиков, значительно усилив их исследовательские возможности. К сожалению, дифракционные методы структурной химии стали широко применяться в практике химико-синтетических исследований лишь с 90-х годов XX века. Такое отставание объясняется существенными отличиями дифракционных (физических) методов исследования от химических, как по сути вовлекаемой теории, так и по своеобразию эксперимента, что требует от химика специальных дополнительных знаний.

Нужда в рентгеноструктурном анализе для химиков-синтетиков особенно возросла в последнее время с приходом нанотехнологий и биотехнологий, которые реально позволяют конструировать и создавать материалы с заданными уникальными физическими и химическими свойствами. Однако химикам, интенсивно занятым гонкой за новыми материалами и технологиями в своей области, трудно уследить за не менее стремительным развитием рентгеновских методов исследования. А здесь за последние два десятилетия произошли огромные изменения, как в разработке новых источников излучения и измерительных систем, так и в развитии самих методов исследования.

Например, с приходом синхротронного излучения и координатных рентгеновских детекторов, стало реальностью решение структуры новых веществ по рентгенограммам порошков, расшифровка структуры макромолекулярных веществ, исследование структуры по образцам микронных размеров и определение структур короткоживущих состояний. Наконец, развитие методов спектроскопии поглощения (XAFS)<sup>1)</sup> поставило их в один ряд с традиционными дифракционными методами структурного анализа и расширило поле доступных для структурного анализа объектов на аморфные, жидкие и газообразные материалы. И все это продолжает развиваться и совершенствоваться, постоянно предоставляя все новые возможности для исследования веществ и материалов. В результате возникли «ножницы» между реальными возможностями методов рентгеновского анализа структур и содержанием учебной литературы, в которой современные физические методы исследования излагались бы в достаточно доступной для химика-синтетика форме.

Представляемая читателю книга Г.В.Фетисова на ближайшие годы устраняет сложившийся разрыв. Она ориентирована на студентов химических специальностей 4–5 курсов. Химик-синтетик может, а ныне, лучше сказать, должен быть осведомлен о современных возможностях структурного анализа и должен быть готов к их использованию. Эта книга рассматривает не только существующие методы, но и те, которые еще разрабатываются и появятся в ближайшей перспективе. Тем самым неизбежное старение учебного пособия несколько отодвигается во времени.

Книга ограничивается методами, исследующими атомное и молекулярное строение веществ, т.е. работающими с очень высоким пространственным разрешением. При этом не затрагиваются более «грубые» по разрешению методы. Тем не менее, такой выбор позволил дать химикам-синтетикам достаточно полное первое представление о возможностях рентгеновских методов исследования структуры создаваемых ими веществ, не нарушая при этом целостный характер учебного пособия.

---

<sup>1)</sup> XAFS — X-ray Absorption Fine Structure — тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей.

Специфика исследований с использованием синхротронного излучения — их сосредоточение в крупных центрах коллективного пользования. Для доступа к этим методам необходимо ориентироваться в этом сложном мире услуг. Книга Г.В. Фетисова предоставляет и эту информацию. У читателя может возникнуть обманчивое впечатление недоступности для него экспериментальных установок меганауки. На самом деле, для доступа к ним достаточно найти тех специалистов, работающих на нужной ему экспериментальной станции, которые интересуются теми же проблемами или похожими объектами, и кооперироваться с ними. Интернет и электронная почта делают эту работу совсем не обременительной.

Книга Г.В. Фетисова — несомненно удачная во всех отношениях, и пусть она послужит дальнейшему расширению круга пользующихся современными дифракционными методами.

Профессор *Л. А. Асланов*  
Химический факультет  
МГУ им. М. В. Ломоносова

## Предисловие

При написании этой книги предпринимались усилия для упрощения изложения, чтобы все было понятно широкому кругу читателей, среди которых могут быть и те, кто не сталкиваются с физикой и математикой ежедневно.

При чтении книги часто приходится иметь дело со свойствами рентгеновских лучей и физико-математическим описанием их взаимодействия с веществом. Эти процессы неизбежно и постоянно вовлекают понятия из физики электромагнитного излучения, причем в разной форме и с разной степенью сложности, часто выходящей за пределы физики, изучаемой в средней школе. Чтобы не заставлять читателя постоянно отвлекаться на обращение к специальной или справочной литературе за поиском объяснений тех или иных терминов и понятий, встречающихся в тексте, часть этих понятий и определений разъясняется прямо по тексту. Однако, при подготовке рукописи оказалось, что такие пояснения по свойствам волн и рентгеновского излучения приходится приводить так часто и в таких количествах, что они могут отвлекать от чтения об основном предмете — синхротронном излучении и его применениях. Чтобы не разбрасывать эти сведения по разным главам и не утруждать читателя постоянными поисками по многим параграфам и сноскам в этих параграфах, было решено собрать всю информацию о свойствах рентгеновских лучей и описании волн в одной вводной главе. Приводимая в этой главе информации относится к предметам, вынесенным в заголовок главы, и ни в коем случае не является полным изложением этих предметов. Даны лишь минимальные сведения, без которых могут возникать затруднения с пониманием материала в основных разделах.

Читатели, которые помнят университетские курсы волновой оптики и электродинамики, или уже хорошо знакомы с техникой рентгеновских исследований, могут смело пропустить первую главу, поскольку в ней не содержится ничего нового по сравнению с этими курсами. Те, кто сталкивается с рентгеновскими методами исследования структуры веществ впервые, могут найти здесь некоторые начальные сведения, достаточные для восприятия всех последующих тем.

Если кому-либо будет интересно изучить более полно и систематически вопросы, кратко рассматриваемы в этой вводной главе, то они могут сделать это самостоятельно, обратившись к любым университетским курсам электродинамики, физики твердого тела или теории и практики дифракции рентгеновских лучей. Для начала можно рекомендовать, например: Иверонова и Ревкевич (1978), Асланов (1983), Асланов и Треушников (1985), Русаков (1987) или Физическая энциклопедия (т. 4, 1994).

Автор выражает глубокую признательность тем из научного сообщества, кто любезно откликнулся на просьбу прислать для рассмотрения некоторые статьи: профессору Джону Рэру (Prof. John J. Rehr, Department of Physics, University of Washington, USA), А. Н. Попову (Dr. Alexander N. Popov, EMBL Hamburg Outstation, European Molecular Biology Laboratory, Hamburg, Germany) и А. А. Левченко (Dr. Andrey Levchenko, The Thermochemistry Facility at the University of California at Davis, USA).

## Введение

Данная книга дает обзор новейшего поколения источников рентгеновских лучей — источников синхротронного излучения (СИ), а также их применения для исследования атомной структуры веществ. Синхротронное излучение, которое, в узком значении этого термина, является магнитотормозным электромагнитным излучением релятивистских частиц (электронов или позитронов) в циклических ускорителях, обладает чрезвычайно высокой спектральной яркостью в широком диапазоне длин волн, импульсным характером, сильнейшей поляризацией, а в ряде случаев высокой пространственной когерентностью. Источники СИ для прикладного использования, появившиеся сравнительно недавно, стали очень существенным дополнением к генераторам рентгеновских лучей с рентгеновскими трубками, которые славно служат человечеству уже более сотни лет.

Приход чрезвычайно яркого СИ в дополнение к излучению рентгеновских трубок очень сильно расширяет область применения рентгеновских лучей и сказывается на всех методах исследования материи. Сравнить это излучение с рентгеновскими лучами из рентгеновских трубок все равно, что сравнить излучение оптических лазеров со светом электрической лампочки накаливания. Хотя СИ стало доступно для широкого прикладного использования лишь в 1980-х годах, уже этот сравнительно короткий опыт работы с ним полностью подтверждает приведенное выше его сравнение по степени влияния на все области человеческой деятельности с приходом оптических лазеров. Возможно, что это сравнение окажется даже слабым, поскольку еще малая часть потенциала источников СИ освоена, постоянно появляются все новые технологии генерирования этого излучения, повышающие его потребительские свойства и доступность, и пока лишь сравнительно небольшая область его возможных применений реализована.

Не очень долгая история прикладного использования СИ в разных областях исследований не только привила потребителям вкус к замене обычных рентгеновских лучей более ярким синхротронным излучением, но выявила ряд направлений, в которых результаты могут быть получены только с помощью этого излучения. Такими областями стали исследования физических и химических процессов в реальном времени и изучение структуры объектов суб-микронных размеров, а также практическое применение синхротронного излучения в технологии материалов и в приборостроении.

Благодаря синхротронному излучению фантастически возросла чувствительность и разрешающая способность большинства аналитических методов, использующих в качестве зонда рентгеновские лучи, ультрафиолетовое или инфракрасное излучение. Практически рутинными стали исследования структуры и состава тончайших поверхностных слоев, межфазных и межслойных границ раздела в кристаллических материалах. Удалось поставить на поток расшифровку структур белков и биологических молекул, решение которых либо вообще было невыполнимо, либо являлось подвигом при работе с рентгеновскими трубками. С помощью рентгеновских лучей из источников СИ стали возможны исследования магнитных структур и магнитных превращений, сечение взаимодействия которых с рентгеновскими лучами чрезвычайно мало. Все это сделало СИ очень важным подспорьем, а зачастую необходимым инструментом для развития многих высокотехнологических областей человеческой деятельности, таких как материаловедение, химия, электроника, биология и т. п.

К сожалению, последние 20 лет развития этого мощнейшего средства исследования и контроля материалов, которое все больше становится еще и прикладным

инструментом в микроприборостроении и технологии наноматериалов, прошло мимо большинства российских исследователей. Цель данной книги восполнить этот пробел для русскоязычных пользователей структурного анализа. Однако описание всех прикладных применений синхротронного излучения не может уместиться ни в какой книге разумной толщины. Например, довольно беглый обзор применения СИ для исследований только в химии занимает более 1300 страниц в коллективной монографии под редакцией К.Шама (Sham, 2002). Наш менее объемистый обзор охватывает сами источники излучения и рентгеновскую технику для работы с ними, но ограничен рассмотрением лишь одной частной проблемы его практического применения, связанной с исследованием атомного строения веществ в твердой фазе, а главным образом веществ в кристаллическом состоянии.

Данный обзор больше нацелен на читателей, которые только намереваются приспособить синхротронное излучение для своих исследований, а не на тех, кто уже с этим излучением работает. К сожалению, первых в России большинство, а литература, описывающая современное состояние этого инструмента исследования на русском языке, практически отсутствует. Такая ситуация приводит к необходимости расширения объема описаний техники, поскольку приходится рассматривать не только принципы методов и современные методики работы с ними, но делать это более подробно, указывая перспективу развития существующего инструментария и методик.

Книга состоит из 6 глав, две из которых (глава 1 и глава 6) являются вспомогательными. Первая из этих глав содержит общую информацию об электромагнитном излучении, его математическом описании и некоторых свойствах, а также минимальные сведения об основах рентгеноструктурного анализа, без которых читателю, не имеющему специальной подготовки, было бы трудно понять содержание основных глав книги. Последняя глава содержит некоторую сводку определений, современных фактических данных, формул и таблиц, которые, по мнению автора, могут быть полезны вездливым читателям. Там же содержится краткое описание наиболее интересных из существующих и строящихся источников СИ.

Первые две из основных глав полностью посвящены технике генерирования СИ и приборам для работы с ним. Глава 2 рассматривает свойства СИ и источники для его генерирования, причем, как уже существующие, так и те, которые могут появиться и появятся в ближайшее время. Здесь довольно подробно, но в виде доступном широкому кругу читателей, интересующихся методами глубокого исследования атомного строения вещества, рассмотрены свойства СИ, его природа и различные генераторы, включая синхротроны различных поколений, компактные источники СИ, комптоновские источники рентгеновских лучей, а также рентгеновские лазеры на свободных электронах.

В главе 3 даются сведения о современной технике оборудования пучков СИ для проведения собственных исследований. Здесь рассмотрены свойства, как традиционных, так и новейший рентгеновских детекторов, в том числе таких необычных для «рентгенщиков», с помощью которых можно измерять интенсивность и положение пучков СИ с огромным потоком фотонов. Описание средств формирования и контроля пучков СИ включает, как простейшие элементы рентгеновской оптики, например, заслонки, коллимирующие щели и поглощающие фильтры, так и гораздо более сложные: монокристалльные монокроматоры и полихроматоры разного типа, рентгеновские зеркала полного внешнего отражения, а также появившиеся в последнее время уникальные элементы фокусирующей рентгеновской оптики — фокусирующие и преломляющие рентгеновские линзы и многослойные тонкопленочные синтетические зеркала высокоуглового отражения.

Следующие две основные главы (главы 4 и 5) посвящены рассмотрению методов структурного анализа с использованием уникальных возможностей СИ, соответственно: методам рентгеноструктурного анализа (РСА), и сравнительно молодому методу экспериментального определения структуры веществ — исследованию тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS). Все эти методы в последнюю четверть века испытали очень серьезную модификацию, благодаря появлению источников СИ с уникальной яркостью и свойствами, которое сильно расширило их аналитические возможности.

Приведенный в главах 4 и 5 обзор методов включает описание их главных принципов с разной степенью подробности. Более подробно излагаются те методы и возможности, которые реализуются только благодаря уникальным свойствам СИ. Методы, которые одинаково успешно работают на излучении рентгеновских трубок (монокристаллическая и порошковая дифрактометрия на монохроматическом излучении), рассмотрены тоже, но в более общих чертах. Много внимания уделено рассмотрению дифракционных методов рентгеноструктурного анализа на полихроматическом излучении (метод Лауэ и энергодисперсионная дифрактометрия), методов с использованием эффекта аномального рассеяния, дифрактометрии на микропучках и с разрешением по времени, а также методов структурного анализа с помощью XAFS, которые могут эффективно работать только на СИ. Изложены не только принципы использования экспериментальных результатов для РСА и алгоритмы для реализации этих принципов, но и инструментальные схемы экспериментов и методики их проведения на пучках СИ.

Все изложение сопровождается отсылками к литературным источникам, где можно познакомиться с рассматриваемой темой подробнее. В основном это статьи обзорного характера или монографии общим числом более 500 подробных ссылок.

Несмотря на то, что книга исходно нацелена на специалистов в структурной химии, она может быть полезна широкому кругу исследователей, работающих в области физического и химического материаловедения, молекулярной биологии, геологии и геохимии, а также студентам и аспирантам, осваивающим экспериментальные методы современного рентгеноструктурного анализа.