

Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях

Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085

Рассмотрены современные модификации традиционных рентгеновских методов физико-химического анализа (рентгеновская и электронная спектроскопия, дифракционные методы и др.), а также новые комбинированные методики с применением рентгеновского синхротронного излучения. Отмечены уникальные характеристики синхротронного излучения — непрерывный спектр, исключительно высокая интенсивность, поляризация, когерентность, импульсная природа и др. Обсуждены ключевые направления использования комплексных инструментальных методов в химии и материаловедении — для исследования веществ в экстремальных условиях, быстротекущих процессов, объектов с высоким пространственным разрешением. Достижения в области приложений синхротронного излучения проиллюстрированы на примерах из разных областей химии и смежных дисциплин.

Библиография — 405 ссылок.

Оглавление

I. Введение	429
II. Накопительное кольцо и параметры синхротронного излучения	431
III. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом	436
IV. Рентгеновские методы исследования вещества	437
V. Основные направления прикладных синхротронных исследований	452
VI. Заключение	456

I. Введение

Развитие современной науки во многом зависит от набора инструментальных средств, имеющихся в распоряжении исследователей. Многие методы, применяемые в химии, основаны на взаимодействии вещества изучаемого объекта с электромагнитным излучением разных спектральных диапазонов. Выделяют группы методов, в которых используют радиочастотное, инфракрасное, видимое, ультрафиолетовое, рентгеновское излучение. Чтобы получить нужный диапазон излучения в классических вариантах каждого метода, как правило, используют специализированные источники излучения (газоразрядные трубки, лампы, лазеры, рентгеновские трубки и т.п.). При этом для каждого

типа источника необходима и собственная техника эксперимента, учитывающая специфику взаимодействия излучения данного вида с веществом.

В последние десятилетия XX в. интеграция естественных наук затронула и физические методы, породив их унификацию. Единый подход к генерированию электромагнитного излучения разных спектральных диапазонов основан на одном из базовых принципов электродинамики: электромагнитное излучение возникает при ускоренном движении заряженных частиц. В частности, электроны или позитроны, движущиеся по искривленной орбите в постоянном магнитном поле со скоростью, близкой к скорости света, порождают потоки фотонов в широком диапазоне энергий — синхротронное излучение (СИ) (рис. 1).

Мощными источниками СИ служат ускорители элементарных заряженных частиц (как правило, электронов или позитронов), работающие в стационарном режиме накопительного кольца. В таких крупномасштабных установках

Я.В.Зубавичус. Младший научный сотрудник лаборатории структурных исследований полимеров ИНЭОС РАН.
Телефон: (095)135 – 9304, e-mail: yan@xafs.ineos.ac.ru

Ю.Л.Словохотов. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135 – 9304, e-mail: slov@xafs.ineos.ac.ru

Область научных интересов авторов: структурные исследования немонокристаллических и частично упорядоченных систем (производные фуллеренов, интеркаляционные соединения дихалькогенидов переходных металлов, металлические нанокластеры и др.) рентгенодифракционными и рентгеноспектральными методами; химические приложения инструментальных синхротронных методов.

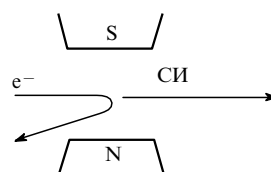


Рис. 1. Схема возникновения СИ при движении электрона в постоянном магнитном поле.



Рис. 2. Спектральные диапазоны электромагнитного излучения, получаемого в синхротронных центрах.

ультрарелятивистские электроны,[†] двигаясь по замкнутой орбите в вакуумной камере накопительного кольца диаметром в несколько десятков метров, испускают исключительно интенсивное электромагнитное излучение с непрерывным спектром от дальнего инфракрасного до жесткого рентгеновского (рис. 2). Энергии электронов в ускорителях различной конструкции могут меняться от сотен мегаэлектронвольт до нескольких гигаэлектронвольт. Максимальная интенсивность СИ, вырабатываемого накопительным кольцом, по мере возрастания энергии электронов приходится на ультрафиолетовый, жесткий ультрафиолетовый (или вакуумный ультрафиолетовый), мягкий рентгеновский либо рентгеновский диапазоны.^{1–8}

Вокруг современных источников СИ формируются научные центры коллективного пользования. В таких центрах размещается до нескольких десятков исследовательских установок — станций, использующих электромагнитное излучение. Многие из таких экспериментальных станций действуют непрерывно и на них посменно работают специалисты в различных отраслях знания — от ядерной физики до молекулярной биологии и материаловедения. Наряду с «синхротронными» вариантами обычных методов, разработанных для классических источников излучения, на основе СИ создаются уникальные специализированные методики. Все чаще СИ используют в промышленности, в частности, для производства устройств микроэлектроники (печатных плат, элементов микросхем) и миниатюрных электромеханических устройств — микронасосов, микроэлектродвигателей и т.д. В связи с этим бурно развиваются такие прикладные методы, как глубокая рентгеновская литография и LIGA-технология (Lithographic Galvanoformung und Abformung — трехстадийный процесс, включающий литографию, гальванопластику и штамповку).⁹ Синхротронное излучение широко применяют

в медицине для ранней диагностики и радиотерапии различных заболеваний, включая онкологические (маммография, ангиография, радиография),¹⁰ а также для получения высококонтрастных увеличенных изображений внутренних органов и тканей человека. Синхротронные методы используют и в исследованиях, связанных с охраной окружающей среды, например для детектирования следовых количеств тяжелых металлов в промышленных отходах, аэрозолях, почвах, а также биологических объектах — растениях, живых тканях и др.¹¹

В настоящее время в мире работает около 40 источников СИ и ведется строительство более 10 новых источников. В России с конца 1970-х годов постоянно действует Сибирский центр синхротронного излучения (СЦСИ) на базе накопительного кольца ВЭПП-3[‡] (2 ГэВ) в Институте ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН в Новосибирске.¹² В СЦСИ введено в строй модернизированное накопительное кольцо ВЭПП-4 с энергией электронов 6 ГэВ. Завершено строительство накопительного кольца «Сибирь-2» на 2.5 ГэВ в Курчатовском источнике синхротронного излучения (КИСИ) Российского научного центра «Курчатовский институт» в Москве;¹³ строятся новые центры СИ в Зеленограде и Дубне.

Достоинством источников СИ является их экологическая безопасность,[§] выгодно отличающая такие центры, например, от источников нейтронов — ядерных реакторов. Даже большая авария на электронном накопителе не может привести к радиационному заражению местности. Работа на оборудовании с использованием СИ также не требует от исследователей специальных предосторожностей помимо соблюдения обычных мер техники безопасности и санитарных норм.

В современных синхротронных центрах представлены все основные методы, использующие электромагнитное излучение. Существенным организационным преимуществом источников СИ по сравнению с традиционными источниками электромагнитного излучения является еще и то, что перспективные методы и современная инструментальная база обычно сконцентрированы в одном центре и даже в одном здании. Это позволяет проводить комбинированные исследования, привлекая широкий спектр комбинированных методик, а также стимулирует взаимное влияние и интеграцию различных экспериментальных подходов и идей.

Данный обзор посвящен использованию СИ в химии и смежных дисциплинах — химическом материаловедении, биохимии, молекулярной биологии. Ввиду невозможности подробно рассмотреть все современные направления применения СИ, мы ограничились обсуждением инструментальных методов, в которых используется лишь рентгеновская часть спектра. По той же причине не освещены такие технологические области применения, как рентгеновская литография, а также методики химии и материаловедения с применением СИ для инициирования физико-химических процессов в веществе, в частности, радиационной дегградации и фотохимических реакций (для ознакомления с данной областью см., например, статью,¹⁴ в которой описан синтез аминокислот из газовой смеси азота, воды и углекислого газа при атмосферном давлении под воздействием фотонных пучков). Подробному обзору современных технологических приложений СИ посвящен обзор¹⁵. Среди большого числа методов с применением нерентгеновской части спектра СИ можно упомянуть различные виды УФ-спектроскопии,⁵ а также активно развиваемую в последние годы ИК-

[†] Ультрарелятивистскими называют частицы, кинетическая энергия которых $E \gg m_0 c^2$, где m_0 — масса покоя частицы, c — скорость света. Приблизительно можно считать, что скорости таких частиц постоянны и неограниченно близки к скорости света, любое приращение кинетической энергии ультрарелятивистской частицы приводит к увеличению ее релятивистской массы.

[‡] Встречные электрон-позитронные пучки.

[§] В этом смысле показательно, что некоторые накопительные кольца расположены в жилых кварталах крупных городов: BESSY (Берлин), КИСИ (Москва).

спектроскопию — в частности, ее разновидности с исключительно высоким разрешением в пространстве (микроспектроскопия)¹⁶ и во времени.¹⁷

К наиболее важным для химических исследований инструментальным рентгеновским методам относят методы рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгеновской дифракции, а также рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии. В «классических» лабораторных вариантах этих методов, позволяющих детально исследовать атомную и электронную структуру веществ, используют традиционные источники рентгеновского излучения — рентгеновские трубки. Источники СИ имеют ряд значительных преимуществ по сравнению с ними. Интенсивность СИ в рентгеновском диапазоне на несколько порядков выше, чем интенсивность излучения самых современных и мощных рентгеновских трубок с вращающимся анодом. Это позволяет сократить время, необходимое для сбора данных, а также исследовать тонкие эффекты, для регистрации которых с применением традиционных источников потребовались бы очень длительные эксперименты. Значительная часть энергии, излучаемой рентгеновской трубкой, приходится на узкий спектральный диапазон (характеристическое излучение анода), а высокая интенсивность пучка СИ непрерывно распределена во всем рентгеновском диапазоне. «Белый» спектр СИ позволяет в каждом конкретном случае подбирать оптимальную длину волны или варьировать ее в ходе эксперимента, что значительно расширяет возможности классических рентгеновских методов. Еще одним достоинством СИ является сравнительно малое поперечное сечение и высокая параллельность рентгеновских пучков, а также возможность дополнительно коллимировать и фокусировать их с помощью рентгеновской оптики. Такой подход успешно используют для микронных исследований и для работы с образцами в экстремальных[¶] условиях (следует отметить, что в последние годы фокусирующую рентгеновскую оптику все шире применяют и в лабораторных установках). Кроме того, успешно используют такие свойства СИ, как импульсная природа, поляризация и когерентность.

II. Накопительное кольцо и параметры синхротронного излучения

1. Конструктивные элементы накопительного кольца

Накопительное кольцо представляет собой ускоритель легких заряженных частиц (электронов или позитронов), в котором ультрарелятивистские частицы перемещаются по замкнутой траектории со скоростью, близкой к скорости света, испуская при этом интенсивные потоки фотонов. Энергия, теряемая в виде СИ за каждый период обращения частиц, возмещается в специальной электромагнитной системе ускорения — радиочастотном резонаторе. Накопительное кольцо предназначено для поддержания стационарного режима движения частиц в пучке, а не для получения частиц с максимальной энергией (как на ускорителях элементарных частиц в ядерной физике).

Накопительное кольцо включает следующие обязательные конструктивные элементы (рис. 3).

Источник электронов (1) — как правило, это обычная электронная пушка большой мощности, действие которой основано на эффекте термоэлектронной эмиссии.

[¶] Экстремальными считают условия, характеризующиеся предельно достижимыми (высокими или низкими) температурами, а также сверхвысоким давлением.

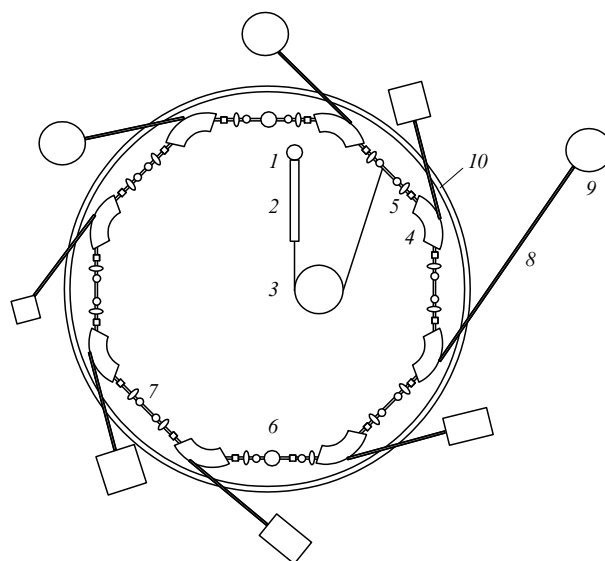


Рис. 3. Общее устройство накопительного кольца — источника СИ. 1 — электронная пушка, 2 — линейный предускоритель (лиак), 3 — кольцевой предускоритель (бустер), 4 — поворотный магнит, 5 — система магнитных линз, 6 — радиочастотный резонатор, 7 — линейный участок камеры для размещения специализированных магнитных (встроенных) устройств, 8 — канал, 9 — экспериментальная станция, 10 — бетонная стена биозащиты.

Система предварительного ускорения и инъекции электронов: линейный — лиак (linear accelerator) (2) или кольцевой — бустер (booster) (3) предускоритель.

Полая замкнутая камера ускорителя, внутри которой создается пучок ультрарелятивистских электронов. В этой камере необходимо поддерживать высокий вакуум (10^{-9} – 10^{-10} Торр) для минимизации энергетических потерь электронов от столкновений с молекулами среды.

Система поворотных магнитов (магнитных диполей) (4), задающих замкнутую круговую орбиту движения электронов. На участках между поворотными магнитами пучок электронов движется прямолинейно. Именно в поворотных магнитах возникает синхротронное излучение, направленное по касательной к траектории движения пучка (см. рис. 1).

Система магнитных линз (5) — магнитных квадруполов и магнитов более высокого порядка — служит для фокусировки электронного пучка.

Электромагнитная система (6) служит для ускорения электронов до ультрарелятивистских скоростей, а также для возмещения потерь энергии электронов из-за испускания СИ (радиочастотный резонатор).

Специализированные магнитные устройства (7) — ондуляторы (undulator — образующий волны) и виглеры (wiggler — «змейка»), — устанавливаемые в прямолинейных участках камеры между поворотными магнитами, позволяют получать СИ с улучшенными характеристиками по сравнению с излучением из поворотного магнита. Эти устройства не являются обязательными элементами накопительного кольца, но устанавливаются в большинстве современных центрах.

Бетонная стена биологической защиты (10) поглощает фоновое излучение ускорителя. По вакуумированным каналам (8) пучки фотонов выводятся из камеры ускорителя сквозь биозащиту в экспериментальный зал. В экспериментальном зале находятся станции-приборы (9) для исследований и других работ с использованием СИ.

2. Параметры накопительного кольца и характеристики синхротронного излучения

Основными параметрами накопительного кольца как источника СИ являются: радиус орбиты движения электронов R (в современных ускорителях он составляет, как правило, 10–30 м), энергия электронов E (1–6 ГэВ), магнитная индукция в поворотных магнитах B (1–2 Тл) и их число, а также интегральный показатель количества электронов в камере — электронный ток I (50–500 мА). Эти параметры связаны между собой соотношениями^{4–7}

$$R = \frac{E}{eB}, \quad (1)$$

(e — заряд электрона) и

$$I = \frac{2\pi e N_e R}{c}, \quad (2)$$

где c — скорость света, N_e — число электронов в пучке.

Стабильность электронного (или позитронного[†]) пучка в накопительном кольце характеризуется временем жизни пучка, за которое электронный ток уменьшается в ~ 2.7 раз (т.е. $\ln I$ уменьшается на единицу). Время жизни пучка в первую очередь зависит от глубины вакуума в канале и может составлять от нескольких часов до нескольких десятков часов; время жизни пучка определяет частоту перенаполнения электронов в канале кольца для поддержания СИ достаточной интенсивности.

От параметров накопительного кольца зависят основные характеристики вырабатываемого СИ. Спектральный состав СИ принято характеризовать критической длиной волны λ_c или критической энергией

$$E_c = \frac{hc}{\lambda_c},$$

(h — постоянная Планка); λ_c выбирается таким образом, чтобы суммарная энергия СИ, излучаемая источником на всех длинах волн больше критической, была равна суммарной энергии излучения на всех длинах волн меньше критической.

Размерные параметры источника СИ определяют эмиттансом (ϵ) — величиной, равной произведению размера поперечного сечения излучающей области электронного пучка на угол расходимости пучка фотонов. Типичные значения вертикального и горизонтального эмиттанса современных источников СИ составляют соответственно 10^{-10} – 10^{-8} и 10^{-8} – 10^{-6} м·рад.

Интенсивность СИ характеризуют яркостью, которая определяется числом фотонов, испускаемых за 1 с в диапазоне энергий (ДЭ) ΔE с единичной площади поверхности излучающей области в единицу телесного угла расходимости фотонного пучка. Обычно ΔE выбирается равным 0.1% от E_p (E_p — энергия фотонов), так называемый 0.1% ДЭ. Поэтому яркость имеет размерность фотон·с⁻¹·мм⁻²·рад⁻² на 0.1% ДЭ. Характеристиками интенсивности источника СИ являются также спектральный поток, равный яркости, умноженной на горизонтальный и вертикальный эмиттанс, и полный фотонный поток, получаемый интегрированием спектрального потока по всем испускаемым длинам волн.

Полная мощность W , излучаемая электронным пучком за оборот по орбите, и критическая длина волны зависят от

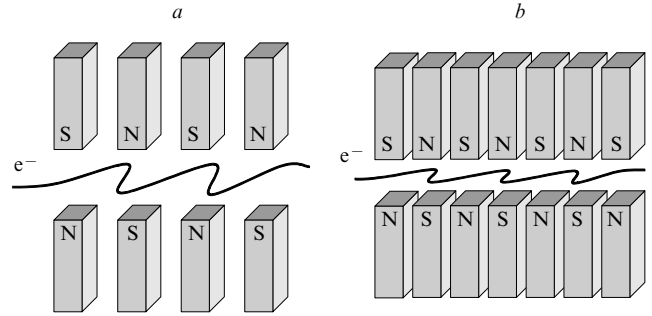


Рис. 4. Специализированные магнитные устройства — виглер (a) и ондулятор (b).

энергии электронов в пучке, электронного тока и радиуса орбиты

$$W \sim \frac{I\gamma^4}{R}, \quad (3)$$

где $\gamma = E/m_0c^2$ — лоренц-фактор электрона (m_0 — масса покоя электрона), а

$$\lambda_c = \frac{4\pi e R}{3\gamma^3}. \quad (4)$$

В качестве встроенных устройств в накопительном кольце используют ондуляторы и виглеры. Они представляют собой многополюсные магнитные системы с высокой магнитной индукцией (от 0.1 до 10 Тл в зависимости от типа устройства) и чередующейся полярностью. В магнитном поле встроенных устройств траектории электронов сильно искривляются и генерируется электромагнитное излучение с целенаправленно избранными характеристиками (рис. 4). Спектры излучения поворотного магнита, виглера и ондулятора представлены на рис. 5, для сравнения приведен спектр излучения «классических» рентгеновских трубок. К специализированным магнитным устройствам относят также источники когерентного монохроматического СИ — длинные ондуляторы, или лазеры на свободных электронах (free-electron lasers (FEL)). К настоящему времени на накопительных кольцах работает во всем мире более 100 встроенных устройств.

Различные криволинейные участки траектории электронов в виглере с N полюсами (вблизи полюсов) излучают

Яркость, фотон·с⁻¹·мм⁻²·рад⁻² на 0.1% ДЭ

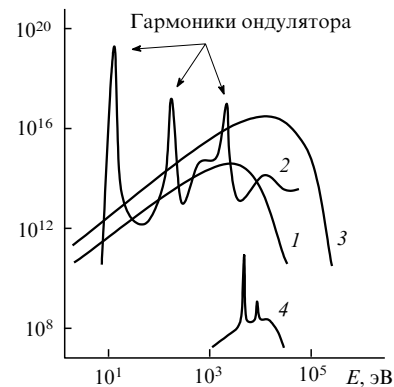


Рис. 5. Спектры излучения, генерируемого поворотным магнитом (1), ондулятором (2) и виглером (3), а также спектр излучения рентгеновской трубки (4).

[†] На позитронных пучках работает, например, накопительное кольцо DCI (Орсэ, Франция). Конструкция ускорителей в СЦИ позволяет проводить физические эксперименты на встречных электрон-позитронных пучках, ускоряемых в противоположных направлениях внутри одной камеры. Тот же принцип использован и в ускорителе PETRA (Гамбург, Германия).

независимо друг от друга, что приводит к росту интенсивности СИ примерно в N раз по сравнению с излучением из поворотного магнита. Другим преимуществом виглера является возможность создавать более сильные магнитные поля (5–10 Тл), чем в поворотном магните (в последнем величина B связана с радиусом орбиты (см. уравнение (1)), что приводит к сдвигу критической длины волны СИ в коротковолновую область. Для этого применяют сверхпроводящие магниты, генерирующие поперечные «биения» траектории пучка с амплитудой до десятых долей миллиметра. Число полюсов виглера может достигать нескольких десятков.

Ондулятор отличается от виглера увеличенным числом полюсов и их более тесным расположением, а также сравнительно более слабыми магнитными полями (~ 1 Тл). Параметры ондулятора подбирают таким образом, чтобы достичь интерференции излучения от соседних участков искривленной траектории пучка. Вследствие интерференции в спектре СИ на определенных длинах волн появляются максимумы интенсивности — гармоники ондулятора. Интенсивность гармоник (пропорциональная N^2) много выше интенсивности излучения как из поворотного магнита, так и из виглера. Кроме того, излучение ондулятора более направленно, т.е. его эмиттанс уменьшен.¹⁸ В физике высоких энергий различают «синхротронное» и «ондуляторное» излучения, поскольку физический формализм при описании ондулятора и поворотного магнита несколько различен.

Важным свойством СИ является поляризация, т.е. существование выделенных направлений вектора напряженности его электрического поля. Различают два вида «чистой» поляризации — линейную (вектор электрического поля осциллирует в определенной плоскости) и круговую (вектор поля вращается в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны, по или против часовой стрелки). В отличие от неполяризованного характеристического излучения рентгеновских трубок, СИ всегда полностью поляризовано. Излучение поворотного магнита в плоскости орбиты электронов поляризовано линейно, а при отклонении от этой плоскости вверх или вниз становится частично поляризованным по кругу (эллиптическая поляризация). Синхротронное излучение, генерируемое в виглерах или ондуляторах, также обладает плоской или круговой поляризацией в зависимости

от конструкции соответствующего магнитного устройства (например, для генерации СИ с круговой поляризацией можно использовать спиральные ондуляторы или эллиптические многополюсные виглеры).

Еще одной характеристикой СИ является когерентность — согласованность колебаний электромагнитного поля в разных точках пространства в различные моменты времени. Когерентностью излучения определяется его способность к интерференции: проектируемые источники СИ четвертого поколения по этой характеристике приближаются к лазерам. Выделяют два типа когерентности — временную (продольную), которая зависит от степени монохроматичности пучка и характеризуется продольной длиной когерентности, и пространственную (поперечную), которая в первую очередь определяется эмиттансом источника.

Синхротронное излучение имеет импульсную природу. Из-за релятивистских эффектов поток электронов в накопительном кольце разбивается на отдельные сгустки — банчи (bunch) протяженностью в несколько сантиметров. По этой причине электронный ток через поворотный магнит является прерывистым, а генерируемое СИ состоит из периодических импульсов (вспышек) длительностью в несколько десятков пикосекунд с наносекундными интервалами. При определенных условиях накопления можно создать режим работы, в котором по каналу накопительного кольца перемещается единственный сгусток электронов (однобанчевый режим). В таком режиме длительности импульсов и интервалы между ними имеют высокую регулярность, что позволяет исследовать динамику быстрых процессов.

Ключевой характеристикой источника СИ является его эмиттанс. Именно эта величина, зависящая от степени совершенства магнитной системы источника, наиболее полно отражает уровень промышленной технологии, использованной при создании накопительного кольца. Как правило, эмиттанс коррелирует с яркостью источника: чем меньше эмиттанс, тем выше яркость; но кроме этого, яркость сильно зависит от электронного тока. По величине эмиттанса пучка условно можно выделить несколько поколений существующих синхротронных центров (табл. 1). К первому поколению относят ускорители с эмиттансом 100–500 нм·рад, построенные в 60-е годы. Такие установки проектировали в рамках ядерно-физических программ, и они не

Таблица 1. Характеристики некоторых накопительных колец.

Название накопительного кольца (город, страна)	Длина орбиты, м	Энергия, ГэВ	Максимальный ток, мА	Эмиттанс, нм·рад	Число станций	Год пуска ^a
DORIS III (Гамбург, Германия)	289.2	4.5	120 (e ⁺)	404	42	1974 (1995)
ВЭПП-3 (Новосибирск, Россия)	74.4	2.0	250 (e ⁺)	270	9	1975
SRS (Дарсбери, Великобритания)	96	2.0	250 (e ⁺)	104	39	1980
DCI (Орсэ, Франция)	94.6	1.85	300 (e ⁺)	1600	21	1980
Photon Factory (Цукуба, Япония)	187	2.5	770 (e ⁺)	36	21	1982 (1997)
NSLS (Стони Брук, США)	170.1	2.6	300 (e ⁺)	100	70	1982
ВЭПП-4 (Новосибирск, Россия)	366	6.0	80 (e ⁺ , e ⁺)	1200	7	1979 (1992)
BEPC (Пекин, Китай)	65	2.2	100 (e ⁺ , e ⁺)	76	7	1988
ALS (Беркли, США)	196.8	1.9	400 (e ⁺)	6	19	1993
PLS (Поханг, Южная Корея)	280.6	2.0	100 (e ⁺)	12	7	1994
MAX II (Лунд, Швеция)	90	1.5	200 (e ⁺)	8.8	7	1994
SRRC (Хсиньчу, Тайвань)	120	1.5	240 (e ⁺)	19	8	1994
ESRF (Гренобль, Франция)	844	6.0	200 (e ⁺)	4	50	1994
ELETTRA (Триест, Италия)	259.2	2.0	300 (e ⁺)	7	9	1995
APS (Чикаго, США)	1104	7.0	300 (e ⁺)	8.2	68	1996
LNLS (Кампинас, Бразилия)	93.2	1.37	160 (e ⁺)	100	9	1996
SPRING-8 (Харима, Япония)	1436	8.0	100 (e ⁺)	5.6	61	1997
Сибирь-2 (Москва, Россия)	124.1	2.5	300 (e ⁺)	76	4	1999

^a В скобках указан год последней модернизации.

были предназначены для синхротронных приложений, так что исследования с использованием СИ занимали лишь небольшую часть всего «пучкового времени». На накопительных кольцах первого поколения подобные исследования часто проводили параллельно с основными работами по физике высоких энергий на электронных, позитронных или встречных электрон-позитронных пучках (так называемый «паразитный» режим). В 1980-х годах появились накопительные кольца второго поколения с эмиттансом $50 - 150 \text{ нм} \cdot \text{рад}$, предназначенные исключительно для синхротронных исследований, поэтому их часто называют специализированными источниками. К данному поколению относится большинство действующих накопительных колец. К третьему поколению относятся центры СИ, сооруженные в 1990-е годы. Эмиттанс таких источников составляет $1 - 10 \text{ нм} \cdot \text{рад}$, а их характерной конструктивной особенностью является большое число протяженных прямолинейных участков канала между поворотными магнитами, используемых для размещения встроженных устройств. Яркость источников каждого нового поколения выше яркости источников предыдущего поколения на 2–3 порядка.¹⁹ Например, яркость ($\text{фотон} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{мм}^{-2} \cdot \text{рад}^{-2}$ на 0.1% ДЭ) таких источников СИ, как рентгеновские трубки с вращающимся анодом и обычные рентгеновские трубки, составляет $10^6 - 10^7$; источников первого поколения — $10^9 - 10^{12}$; источников второго поколения — $10^{12} - 10^{15}$; источников третьего поколения — $10^{18} - 10^{23}$; лазеров на свободных электронах — $> 10^{24}$.

Современные источники СИ «ярче» рентгеновских трубок в $10^8 - 10^{14}$ раз. Однако дальнейшая модернизация накопительных колец третьего поколения приближает их к «дифракционному пределу» эмиттанса (ϵ_0) одиночного электрона

$$\epsilon_0 = \frac{\lambda}{2\pi}$$

(λ — длина волны испускаемого фотона), равному 16 пм для $\lambda = 1 \text{ \AA}$ ($E = 12 \text{ кэВ}$). Таким образом, действующие накопительные кольца приблизились к предельной для них яркости $10^{24} \text{ фотон} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{мм}^{-2} \cdot \text{рад}^{-2}$ на 0.1% ДЭ. Появление источников четвертого поколения с эмиттансом порядка $0.01 \text{ нм} \cdot \text{рад}$ связывают с новыми технологическими схемами, предусматривающими использование линейных ускорителей либо ускорителей-рекуператоров и лазеров на свободных электронах.¹²

3. Элементы экспериментальных станций

От источников СИ в накопительном кольце (поворотных магнитов, ондуляторов или виглеров) отходят каналы, подводящие излучение к экспериментальным станциям (см. рис. 3). В этих каналах, так же как и в основной камере накопительного кольца, поддерживается высокий вакуум для минимизации потерь и радиационного фона из-за поглощения фотонов молекулами газов. Оборудование конкретных станций во многом зависит от специфики применяемого метода, однако подавляющее большинство станций оснащено рентгенооптическими элементами, рентгеновскими монохроматорами и детекторами рентгеновского излучения.²⁰

Для использования рентгеновского излучения практически всегда требуется преобразование первичного пучка СИ: коллимирование (преобразование расходящегося пучка в параллельный) и фокусировка (преобразование расходящегося или параллельного пучка в сходящийся). Рентгеновские пучки малого поперечного сечения используют в микрондодовых методах рентгеновской микроскопии, микроспектроскопии и т.д. К рентгенооптическим элементам можно отнести монохроматоры, которые «вырезают» из первоначально «белого» пучка узкую спектральную полосу излучения с определенной (и обычно варьируемой) длиной волны.

Основными задачами развития технологии рентгенооптических элементов являются повышение пространственного и энергетического разрешения, а также снижение потерь интенсивности при взаимодействии этих элементов с пучком СИ. Действие оптических систем, предназначенных для фокусировки и монохроматизации световых пучков видимого диапазона (а также, в значительной степени, ИК- и мягкой УФ-области), линз, призм и т.п., основано на явлении дисперсии — зависимости коэффициента преломления от длины волны. Однако коэффициент преломления рентгеновских лучей в большинстве материалов близок к единице и почти не зависит от длины волны (см. ниже). Кроме того, в мягкой рентгеновской области практически все вещества (включая воздух) сильно поглощают излучение. Поэтому в оптических элементах для рентгеновского диапазона широко используют другие явления, такие как полное внешнее отражение при скользких углах менее 0.1° (скользящее падение пучка), френелевское рассеяние и брэгговская дифракция.

Основными оптическими системами для фокусировки рентгеновского СИ являются вогнутые зеркала скользящего падения (тороидальные, сферические, цилиндрические и др.), изогнутые монокристаллы, френелевские зонные пластинки, брэгг-френелевские линзы, а также сужающиеся микрокапилляры (рис. 6). Минимальные поперечные размеры рентгеновского пучка, достигнутые в современных синхротронных центрах с использованием микрокапиллярной техники, составляют 20–50 нм. Недостатком микрокапилляров является довольно высокая расходимость пучка за областью фокуса, поэтому они должны подводиться вплотную к исследуемому объекту. Френелевские зонные пластинки и брэгг-френелевские линзы позволяют получать почти строго параллельные пучки с поперечным размером порядка 1 мкм. В приложениях, не требующих высокого пространственного разрешения, более всего распространены изогнутые рентгеновские зеркала, которые представляют собой подложку (например, кремниевую или стеклянную) с нанесенным на нее тонким и очень гладким покрытием (как

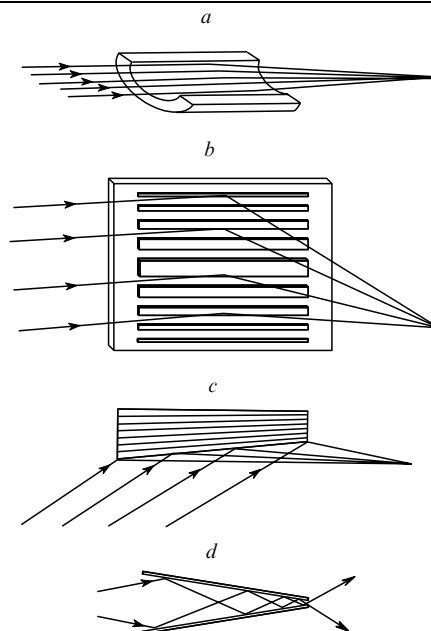


Рис. 6. Основные типы рентгенооптических элементов для коллимации и фокусировки СИ.

a — рентгеновское зеркало, b — брэгг-френелевская линза, c — фокусирующее многослойное зеркало, d — сужающийся микрокапилляр.

правило, из неокисляющихся благородных металлов — Rh, Pt или Au). Фокусирующее зеркало увеличивает интенсивность рентгеновского пучка на 1–2 порядка за счет уменьшения его поперечного сечения.

Некоторые из перечисленных рентгенооптических элементов (изогнутые кристаллы, френелевские зонные пластинки, брегг-френелевские линзы) могут выполнять также функции монохроматоров. Кроме них в качестве монохроматоров для мягкой рентгеновской области часто используют многослойные периодические структуры и покрытия, а также отражающие и пропускающие дифракционные решетки. Многослойные рентгеновские зеркала дают достаточно высокую интенсивность отражения при обычных скользящих углах падения и одновременно обеспечивают монохроматизацию и фокусировку пучка.

Для жесткой рентгеновской области чаще всего применяют монокристалльные монохроматоры, использующие брегговское отражение от определенных кристаллографических плоскостей. Среди таких монохроматоров широко известны, например, плоские монокристалльные пластины, монохроматоры-«бабочки» из монокристалла с прорезью, создающей две параллельные отражающие плоскости, а также более совершенные монохроматоры из нескольких монокристаллов на независимых подвесках. Ось пучка, выходящего из монохроматора-«бабочки», при изменении длины волны может смещаться на несколько миллиметров, а независимая подвеска монокристаллов позволяет фиксировать выходящий пучок в пространстве.

Основной характеристикой монохроматора является разрешение по энергии $\Delta E/E$ (либо разрешение по длине волны $\Delta \lambda/\lambda$). Например, у графитового монохроматора, использующего отражение от плоскости [002], эта величина составляет $\sim 10^{-2}$, а разрешение двухкристалльного монохроматора на отражении от плоскости [111] монокристаллов кремния достигает $\sim 10^{-4}$. Более высокого разрешения добиваются при использовании относительно слабых отражений от плоскостей высокого порядка по направлениям, почти перпендикулярным к поверхности кристалла (так называемых обратных отражений). Например, на отражении от дифракционной плоскости Si [13 13 13] достигается $\Delta \lambda/\lambda \approx 10^{-8}$. В исследованиях, требующих высокого разрешения по энергии, часто применяют системы из нескольких вложенных друг в друга монохроматоров (рис. 7). Перспективным направлением в области монохроматизации рентгеновских пучков СИ является использование явления резонансной ядерной дифракции, при котором возможно энергетическое разрешение до 10^{-10} . Следует отметить, что «вырезание» узкой спектральной полосы из «белого» СИ всегда приводит к значительным потерям интенсивности.

Недостатком рентгеновского пучка, монохроматизированного брегговским отражением от кристалла, является присутствие в его спектре высших гармоник — компонент излучения с энергиями, кратными энергии основной компоненты. Для подавления таких гармоник часто используют

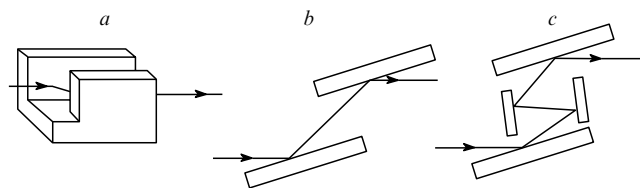


Рис. 7. Примеры рентгеновских монохроматоров.

а — монохроматор-бабочка (монокристалл с прорезью), б — двухкристалльный монохроматор с независимой подвеской монокристаллов, в — система вложенных двухкристалльных монохроматоров.

зеркала скользящего падения, параметры которых подобраны так, чтобы условия полного внешнего отражения выполнялись только для основной компоненты; высшие гармоники при этом проходят через оптический элемент, не меняя направления. В монохроматорах с двумя независимыми кристаллами подавить гармоники можно за счет небольшого разъюстирования двух отражающих плоскостей (однако это сопровождается заметными потерями интенсивности основной компоненты).

В некоторых методах (например, в энергодисперсионном варианте спектроскопии XAFS (см. ниже)) аналогичные рентгенооптические элементы, действие которых основано на явлении брегговской дифракции (в частности, изогнутые монокристаллы), используют не для монохроматизации, а для разложения «белого» СИ и задания определенного распределения фотонов с различной энергией по направлениям в пространстве (кристаллы-полихроматоры).

Для контроля и модифицирования поляризационных свойств СИ применяют специальную поляризационную оптику: кристаллы-поляризаторы, четвертьволновые рентгеновские пластинки, фазовые преобразователи и др. Современное состояние исследований в области рентгеновской оптики отражено в ряде обзоров (см., например, ^{1–4, 20–22}).

В большинстве методов, в которых используется рентгеновское излучение, необходимо измерять его интенсивность (первичного, отраженного, прошедшего через образец, рассеянного, флуоресцентного и т.д.). Для этой цели служат детекторы, основными параметрами которых являются чувствительность, область линейности, максимальная нагрузка и скорость счета, а также пространственное и временное разрешение. В синхротронных центрах применяют главным образом следующие типы детекторов: фотографические пленки и пластинки, ионизационные камеры, пропорциональные счетчики, сцинтилляционные детекторы, твердотельные полупроводниковые детекторы, детекторы с зарядовой связью.

В зависимости от пространственного разрешения детекторы можно разделить на точечные и координатные: линейные (1D) или двумерные (2D). Координатные детекторы позволяют регистрировать распределение интенсивности рентгеновского излучения в некоторой области пространства. Наибольшее распространение среди них получили многоканальные (многонитевые) пропорциональные счетчики, детекторы типа Image Plate (преобразующие рентгеновское излучение в оптическое в циклах «запасание энергии рентгеновского излучения в виде дефектов кристаллической решетки — вынужденное испускание света в оптическом диапазоне при облучении лазером»), а также CCD-детекторы, или детекторы с зарядовой связью.

Классическими рентгеновскими детекторами являются сцинтилляционные счетчики и ионизационные камеры. Сцинтилляционные детекторы и газоразрядные счетчики отличаются высокой чувствительностью (вплоть до регистрации единичных фотонов). В качестве мониторов первичных пучков и пролетных детекторов часто используют ионизационные камеры, обладающие широкой областью линейности сигнала и способные работать при большой плотности рентгеновского пучка. Для решения ряда задач (например, для получения изображений, в исследованиях малоуглового рассеяния, при юстировке образцов в пучке) нередко применяют фотопленку и фоточувствительную бумагу.

Полупроводниковые твердотельные детекторы характеризуются высоким энергетическим разрешением. Их применяют, если необходим анализ спектра детектируемого рентгеновского излучения. Наиболее скоростными детекторами являются так называемые лавинно-пролетные фотодиоды: каждый рентгеновский фотон, попавший в такой диод, генерирует каскад электрон-дырочных пар. Подобные

детекторы позволяют измерять интенсивность исключительно коротких импульсов СИ (~ 0.1 нс), поэтому они распространены в исследованиях быстрых процессов.

III. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

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

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

При обычной энергии первичного рентгеновского пучка ~ 10 кэВ потери на возбуждение коллективных колебаний ядер составляют несколько миллиэлектронвольт, плазмонные потери и потери на возбуждение электронов в валентной зоне — 0.5 – 10 эВ, а потери на ионизацию остовных уровней могут составлять несколько десятков или сотен электронвольт (в зависимости от энергии связи соответствующих электронных уровней). Для очень жесткого рентгеновского излучения с энергией фотонов, значительно превышающей энергию связи электронов в веществе, основным механизмом неупругого рассеяния является комптоновское рассеяние рентгеновских фотонов на квазисвободных электронах (без квантовых ограничений на величины передаваемых импульса и энергии). Жесткое γ -излучение с энергией от нескольких мегаэлектронвольт (которое не вырабатывается в обычных источниках СИ и, соответственно, не рассматривается в этом обзоре[‡]) взаимодействует с веществом по механизму превращения элементарных частиц, порождая электрон-позитронные пары.

Упругое (когерентное) рассеяние рентгеновских фотонов определяется в первую очередь их взаимодействием с электронными оболочками атомов (томсоновское рассеяние). Поскольку энергия (а значит, и длина волны) у всех рассеянных фотонов одинакова, упругое рассеяние порождает дифракцию — пространственное перераспределение интенсивности рассеянного излучения в результате интерференции лучей от разных атомов. При наличии трансляционной симметрии в расположении атомов (например, в кристаллах) в определенных направлениях возникают острые максимумы интенсивности рассеянной волны — дифракционные рефлексы. Кроме того, ближний порядок в окружении атомов, который имеется даже в аморфных средах, порождает синусоидальные колебания гладкого (без острых максимумов) упруго рассеянного фона при увеличении угла рассеяния. На явлениях дифракции базируется ряд методов, позволяющих получать важную информацию об атомной структуре вещества — локальном окружении атомов, надмолекулярной организации и элементах периодичности (типах частичной упорядоченности).^{23, 24}

[‡] В последние годы в ряде синхротронных центров разработаны методы генерации жесткого γ -излучения при обратном комптоновском рассеянии лазерного луча на пучке ультрарелятивистских электронов (см., например,¹²).

Поглощение рентгеновских фотонов, ослабляющее интенсивность фотонного пучка при его распространении в среде, связано в первую очередь с фотоионизацией — «выбыванием» из атомов остовных электронов. При этом генерируются вакансии (дырка) на соответствующем электронном уровне атома и свободный фотоэлектрон. Все методы рентгеновской спектроскопии поглощения основаны на анализе зависимости коэффициента рентгеновского поглощения от энергии фотонов в падающем пучке; в методах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии используют анализ энергетического и пространственного распределения фотоэлектронов.²⁵

Возбужденное состояние с вакансией на остовном уровне (рентгеновский терм), в которое атом переходит при поглощении кванта рентгеновского излучения, является метастабильным с временем жизни не более 10^{-15} – 10^{-16} с: фотоионизированный атом стремится перейти в энергетически более выгодное состояние, заполнив остовную дырку электроном, перешедшим с более высокого уровня. Заполнение может происходить с испусканием рентгеновского фотона меньшей энергии (рентгеновская флуоресценция) либо за счет безызлучательного двухэлектронного процесса, включающего переход одного электрона с верхней орбитали на остовную вакансию с одновременным отрывом второго электрона (оже-процесс). Рентгеновская флуоресценция является преимущественным направлением распада термов с дыркой в K -оболочке (K -термов) для атомов с порядковыми номерами $Z > 20$ и L -термов для атомов с $Z > 90$ (рис. 8).

Рентгеновская флуоресценция и оже-процесс приводят к возникновению новых дырок и, таким образом, вызывают каскад вторичных процессов — испускание вторичных электронов, флуоресценцию в более мягкой области и т.п. В частности, вторичные процессы могут приводить к возникновению люминесценции в оптическом диапазоне. На этом, например, основан метод XEOL (X-ray excited optical luminescence — оптическая люминесценция, возбуждаемая рентгеновским излучением). Энергия, сообщенная системе в виде поглощенного рентгеновского кванта, может также приводить к разрыву химических связей и отщеплению молекулярных фрагментов (фотостимулированная десорбция ионов). Поглощение рентгеновского излучения полупроводниковыми материалами сопровождается повышением концентрации носителей заряда в зоне проводимости, т.е. увеличением электропроводности. На вторичных процессах, вызываемых поглощением кванта рентгеновского излучения, основаны различные виды спектроскопии: рентгенофлуорес-

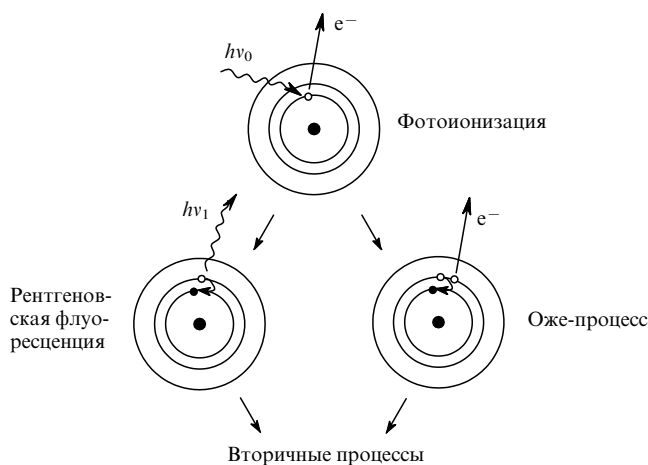


Рис. 8. Основные процессы, протекающие в веществе при поглощении рентгеновского фотона.

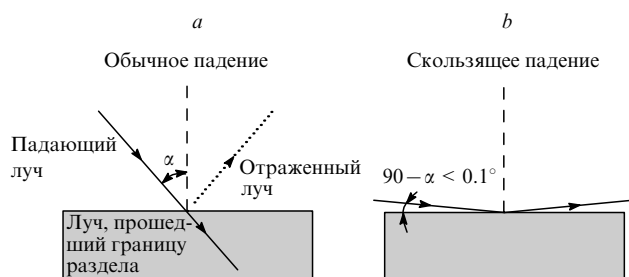


Рис. 9. Отражение рентгеновского пучка от поверхности в условиях обычного (a) и скользящего (b) падения.

центной, оже-электронной, спектроскопии вторичных электронов и др.

Поглощение рентгеновских фотонов веществом может происходить и за счет перехода атомных ядер в возбужденные состояния. На этом явлении основана гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия. Как правило, этот вид спектроскопии не относят к рентгеновской, выделяя ее в отдельную область — гамма-спектроскопию. Однако такое выделение условно: энергия ядерного перехода для изотопа ^{57}Fe , наиболее широко используемого в мёссбауэровской спектроскопии (14.4 кэВ), близка (и даже чуть ниже) энергии характеристического Mo K_α -излучения самой распространенной в дифрактометрии рентгеновской трубки (17.4 кэВ). Энергии ядерных возбуждений многих других изотопов, применяющихся в мёссбауэровской спектроскопии, также лежат в области 10–100 кэВ, доступной для современных источников СИ. Как и в случае электронных возбуждений, ядерно-возбужденные состояния неустойчивы, но время их жизни значительно больше — $\sim 10^{-7}$ с; возбужденное ядро возвращается в основное состояние с испусканием рентгеновского фотона соответствующей энергии. Энергия испускаемого фотона может точно соответствовать энергии возбуждающего излучения (упругое или когерентное ядерное рассеяние) или быть чуть меньше (неупругое рассеяние). Благодаря большому времени жизни ядерно-возбужденных состояний, полосы поглощения и испускания при ядерных переходах очень узкие.²⁶

Попадая на границу раздела фаз, рентгеновское излучение отражается от нее, при этом угол падения луча равен углу отражения. Однако, в отличие от видимого света, с ростом угла между падающим лучом и поверхностью вероятность отражения резко уменьшается, и при больших углах, характерных для обычной оптики, пучок проходит через границу раздела. Заметное отражение рентгеновских лучей наблюдается при очень малых скользящих углах падения ($\sim 0.1^\circ$) — эффект полного внешнего отражения. Глубина проникновения излучения в вещество при этом составляет лишь несколько атомных слоев (рис. 9). Конструкция рентгеновских зеркал и микрокапилляров выбирается с учетом данного эффекта, на нем основан ряд методов исследования поверхностей.

IV. Рентгеновские методы исследования вещества

Рентгеновские методы можно классифицировать, взяв за основу различные процессы, сопровождающие взаимодействие излучения с веществом. Придерживаясь такого принципа, можно выделить следующие группы методов: рентгеновскую спектроскопию, рентгеноэлектронную спектроскопию, методы на основе дифракции и неупругого рентгеновского рассеяния. Отдельные группы могут составлять методы, использующие эффект резонансного ядерного рассеяния (мёссбауэровская спектроскопия), и методы получения изображений.

1. Рентгеновская спектроскопия

а. Рентгеновская спектроскопия поглощения

В методах рентгеновской спектроскопии поглощения измеряется зависимость коэффициента рентгеновского поглощения (μ) от энергии рентгеновских фотонов $\mu = \mu(E)$. При использовании наиболее распространенной схемы съемки на пропускание линейный коэффициент рентгеновского поглощения определяют по формуле

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_t}, \quad (5)$$

где I_0 и I_t — соответственно интенсивность падающего излучения и излучения, прошедшего через образец. Приведенная формула совпадает с формулами, определяющими линейный коэффициент поглощения в других спектральных диапазонах (УФ, видимой области, ИК), поскольку для рентгеновской области также справедлив закон Бутера–Ламберта–Бера, связывающий степень ослабления излучения с толщиной образца. Основная часть современных исследований в области спектроскопии рентгеновского поглощения проводится с использованием СИ, так как в таких исследованиях требуется варьирование энергии падающего излучения в широком диапазоне.

В спектрах рентгеновского поглощения на фоне монотонного снижения $\mu(E)$ с ростом энергии пучка при определенных энергиях коэффициент рентгеновского поглощения резко возрастает. Это резонансное поглощение, вызываемое фотоионизацией атомов определенного элемента (см. выше), обуславливает «треугольную» форму рентгеновских полос (рис. 10, a). Вблизи края поглощения зависимость $\mu(E)$ обладает тонкой структурой. Выделяют два типа тонкой струк-

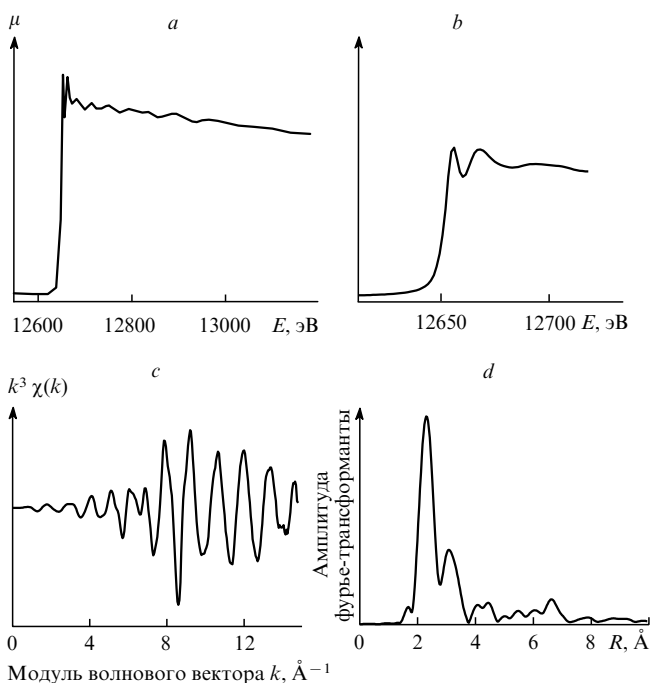


Рис. 10. Этапы обработки EXAFS-спектра.

a — экспериментальный спектр рентгеновского поглощения; b — область XANES; c — кривая нормализованного EXAFS (осциллирующая часть коэффициента рентгеновского поглощения); d — фурье-трансформанта кривой нормализованного EXAFS, максимумы соответствуют координационным сферам вокруг центрального атома.

туры рентгеновского поглощения: околокраевую XANES (X-ray absorption near-edge structure) (рис. 10, *b*) и протяженную осцилляционную структуру EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), выражаемую функцией $\chi(k)$ (рис. 10, *c*). Структура XANES занимает энергетическую область от ~ 50 эВ перед краем поглощения до 100–150 эВ после края. Она представляет собой набор относительно узких резонансных полос, порождаемых переходами электрона с основного на вакантные уровни вплоть до его полного отрыва от атома (т.е. фотоионизации), и более уширенные полосы за краем поглощения, отвечающие электронным переходам в квазисвязанные состояния. Осцилляционная структура EXAFS, обусловленная рассеянием фотоэлектронов на атомах локального окружения, обычно наблюдается в интервале энергий 100–1000 эВ выше края поглощения.

Методом XANES исследуют электронное строение вещества — определяют симметрию и энергии вакантных молекулярных орбиталей в молекулах или электронных зон, лежащих выше уровня Ферми в твердых телах. В частности, используя этот метод, можно получить информацию о степени окисления поглощающего атома и о симметрии его координационной сферы.^{27, 28} Анализ EXAFS дает более обширную информацию о локальном окружении поглощающего атома, а именно о типе и числе ближайших соседей, а также о межатомных расстояниях в сфере радиусом 5–6 Å (см. рис. 10, *d*).^{29, 30} Помимо межатомных расстояний, данные EXAFS с учетом многократного рассеяния фотоэлектронов, а также одновременная обработка данных для краев поглощения нескольких различных элементов в исследуемом соединении позволяют получить информацию и о валентных углах. В современной рентгеновской спектроскопии поглощения часто используют общий термин XAFS (или XAS), включающий EXAFS и XANES.

Ввиду того, что интенсивность всех вторичных процессов определяется числом поглощенных рентгеновских фотонов, т.е. числом возникших в результате поглощения основных дырок, квантовые выходы этих процессов пропорциональны коэффициенту рентгеновского поглощения и их зависимость от энергии излучения также обладает XAFS-подобной тонкой структурой. В частности, такую структуру имеет зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции I_f от энергии поглощающих фотонов. Выход флуоресценции, определяемый как отношение I_f к интенсивности возбуждающего излучения I_0

$$\mu(E) = \frac{I_f}{I_0},$$

за счет более низкого уровня фонового излучения в 10–100 раз чувствительнее к состоянию и окружению фотовозбуждаемых атомов, чем обычный коэффициент пропускания.

Анализ XAFS по выходу рентгеновской флуоресценции можно использовать в исследованиях валентного состояния и координации примесных атомов (концентрация таких атомов от 0.1–0.2%).³¹ Регистрация выхода электронов из исследуемого образца — полного электронного тока или оже-электронного тока

$$\mu(E) = \frac{i_e}{I_0},$$

(i_e — электронный ток) позволяет повысить чувствительность метода XAFS к поверхностным слоям образца благодаря тому, что глубина выхода электронов не превышает 50–100 Å.³² Аналогично можно использовать выход оптической люминесценции (XEOL)³³ или выход ионов в фото-стимулированной десорбции.³⁴

Методом XAFS можно исследовать вещества в любых агрегатных состояниях, поэтому он применим для решения широкого круга структурно-химических задач, в которых

важна информация об электронном состоянии и о локальном окружении атомов определенного типа.

Методы рентгеновской спектроскопии поглощения эффективны при изучении полупроводников,³⁵ сверхпроводников,³⁶ аморфных стекол и сплавов,³⁷ полимерных электролитов,³⁸ керамических материалов,³⁹ металлоцентров биологических молекул,^{40–42} нанесенных катализаторов,^{43–45} металлических нанокластеров^{46–48} и др. В исследованиях растворов с привлечением рассмотренных методов получают информацию о структурных перегруппировках молекул,⁴⁹ о механизмах сольватации и строении сольватных оболочек ионов,^{50, 51} а также осуществляют структурный мониторинг химических реакций в растворе (например, электрохимических процессов).⁵² Структурные исследования расплавов дают важную информацию о природе межатомных взаимодействий.⁵³

В мягкой рентгеновской области на краях поглощения легких атомов, таких как B, C, N, O и F (энергия возбуждения 100–1000 эВ), тонкую структуру края поглощения обозначают термином NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure).⁵⁴ Мягкое рентгеновское излучение сильно поглощается веществом (длина свободного пробега фотонов составляет всего несколько десятков нанометров), поэтому метод NEXAFS используют для исследования поверхности. Такие спектры обычно регистрируют в вакууме или в атмосфере гелия по выходу полного фототока. Спектроскопию NEXAFS широко используют в исследованиях полимеров,⁵⁵ хемосорбированных молекул,⁵⁶ адсорбированных мономолекулярных слоев,⁵⁷ пленок Ленгмюра–Блоджетт и др. Этим методом, например, были охарактеризованы тонкие пленки высших фуллеренов, доступных лишь в микроколичествах.⁵⁸ Осцилляционная компонента тонкой структуры в спектрах NEXAFS проявляется слабо, однако эти спектры чувствительны к дальнему атомному окружению, что позволяет идентифицировать, например, конформации длинных углеводородных фрагментов⁵⁷ и индивидуальные углеродные кластеры C_n с $n \leq 96$ (рис. 11).⁵⁸

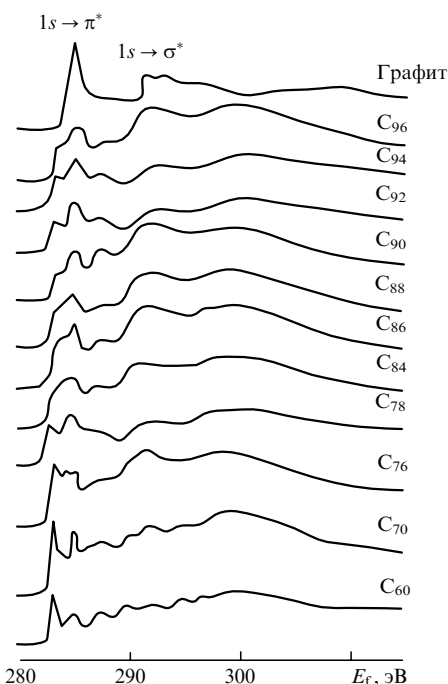


Рис. 11. Спектры NEXAFS на *K*-крае атома углерода для ряда фуллеренов C_n ($n = 60–96$). Указаны электронные переходы, вносящие основной вклад в соответствующие спектры поглощения.⁵⁸

В последнее время повысился интерес к методам, в которых используется рентгеновское излучение с энергией 1.5–3 кэВ, пограничной между областями жесткого (> 5 кэВ) и мягкого (< 1 кэВ) рентгеновского излучения.⁵⁹ Для данных методов необходимо дорогостоящее высоковакуумное оборудование, применяемое для работы в области мягкого рентгеновского излучения, однако при этом можно использовать методические подходы, развитые для работы с жестким рентгеновским излучением. Примером служит так называемый мягкий EXAFS или SOEXAFS (soft EXAFS). В указанном диапазоне энергий лежат, в частности, *K*-края поглощения таких важнейших элементов, как магний (~1.30 кэВ), алюминий (~1.56 кэВ) и кремний (~1.84 кэВ), составляющих основу многих конструкционных и композиционных материалов, природных минералов, подложек для нанесенных катализаторов, металлоорганических реагентов и др.^{60–62} В этой же области лежат края поглощения фосфора (2.14 кэВ) и серы (2.47 кэВ), входящих в состав многих органических веществ.⁶³

6. Методы рентгеновской флуоресцентной спектроскопии

Методы рентгеновской флуоресцентной (эмиссионной) спектроскопии (РФС) основаны на регистрации и анализе спектра вторичного флуоресцентного излучения, возникающего при поглощении веществом монохроматического или «белого» пучка СИ. Такие методы широко применяют для анализа элементного состава образцов различного происхождения.⁶⁴ Спектр рентгеновской эмиссии в РФС, который обычно регистрируют в широком интервале энергий (до нескольких десятков килоэлектронвольт), представляет собой набор характеристических линий, отвечающих переходам электронов с заполненных оболочек на остовные дырки. Современный рентгенофлуоресцентный анализ с использованием СИ является одним из наиболее чувствительных и точных неразрушающих методов определения концентрации примесных элементов. Так, нижний предел определения элементов от кальция до актиноидов достигает 0.1 ppm (т.е. 10^{-7} г·г⁻¹);⁶⁵ для анализа требуется ~0.1 мг вещества, а время съемки спектра равно нескольким минутам. Это позволяет исследовать составы веществ, доступных лишь в малых количествах, например найти распределения микроэлементов в образцах лунного грунта (рис. 12).⁶⁶ При специализированном определении концентрации одного или нескольких элементов можно повысить чувствительность до 1 ppb (т.е.

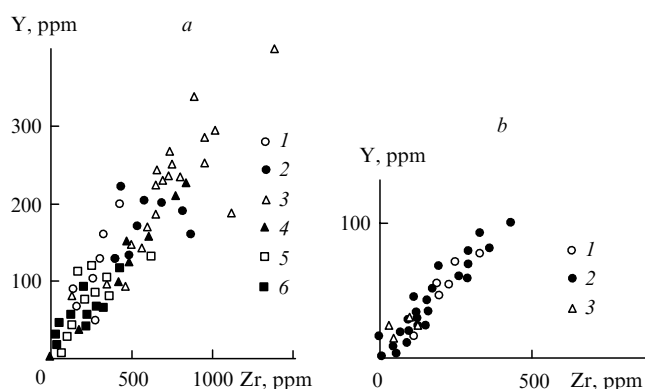


Рис. 12. Корреляция между содержанием иттрия и циркония в образцах лунного грунта, полученного в космических экспедициях «Аполло» (а) и «Луна» (б) по данным рентгенофлуоресцентного анализа.⁶⁶

а: 1 — Аполло-11, 2 — Аполло-12, 3 — Аполло-14, 4 — Аполло-15, 5 — Аполло-16, 6 — Аполло-17; б: 1 — Луна-16, 2 — Луна-20, 3 — Луна-24.

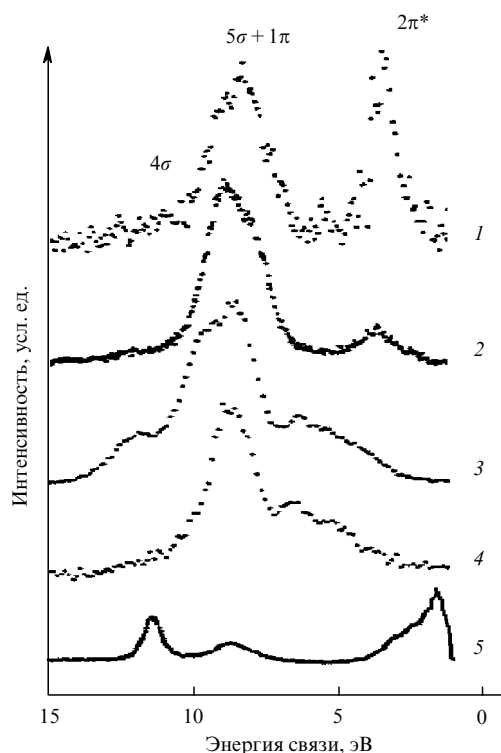
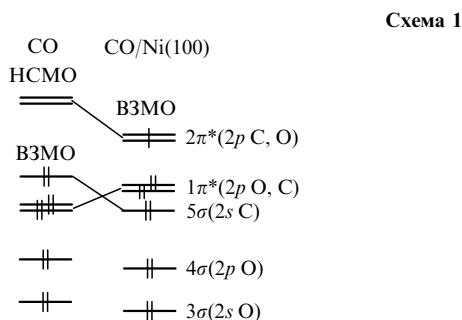


Рис. 13. Спектры мягкой рентгеновской флуоресценции высокого разрешения (*C K_α* и *O K_α*) для СО, адсорбированного на грани (100) монокристалла никеля.⁷⁰

Рентгеновская флуоресценция *C K_α*: 1 — перпендикулярно поверхности Ni(100) (преимущественно π-компоненты), 2 — параллельно слою; рентгеновская флуоресценция *O K_α*: 3 — параллельно слою, 4 — перпендикулярно слою; 5 — обычный фотоэлектронный спектр.

10^{-9} г·г⁻¹), а при анализе аэрозолей (пропущенных через фильтр) — даже до нескольких ppt (т.е. 10^{-12} г·г⁻¹).⁶⁷

Рентгенофлуоресцентную спектроскопию с высоким энергетическим разрешением используют при исследовании электронного строения вещества, а именно для определения энергетического распределения занятых электронных состояний, лежащих ниже уровня Ферми. Этот метод дает информацию, комплементарную информации, получаемой с помощью рентгеновских спектров поглощения. Положения рентгеновских линий в спектре при их точной регистрации зависят от степени окисления и координационного окружения регистрируемого элемента,⁶⁸ поэтому прецизионный метод РФС можно считать аналогом рентгеноэлектронной спектроскопии (см. следующий раздел), не требующим съемки в высоком вакууме. Рентгенофлуоресцентный метод особенно информативен в мягкой рентгеновской области при исследовании электронной структуры органических молекул.^{69–71} Селективная фотоионизация атомов определенного сорта, достигаемая при использовании монохроматического излучения с резонансной энергией (резонансная рентгеновская эмиссия) избирательно повышает как интенсивности переходов на получаемый вакантный уровень, так и интенсивности всех флуоресцентных переходов в последующей цепочке каскадных процессов. Это значительно увеличивает чувствительность метода.⁷² Так, в исследовании хемосорбированного слоя СО на металлическом никеле методом резонансной РФС установлено донирование электронов металла на $2\pi^*$ -молекулярную орбиталь монооксида углерода (рис. 13, схема 1). Достижения в области инструментального обеспечения и приложений рентгенофлуоресцентной спектроскопии обсуждены в обзорах^{64, 73, 74}.



(НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь, ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь).

в. Методы рентгеноэлектронной спектроскопии

В методах классической рентгеноэлектронной спектроскопии измеряют энергетическое распределение электронов, выбитых из образца рентгеновским излучением. Существует несколько разновидностей электронной спектроскопии: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, иногда называемая также электронной спектроскопией для химического анализа (ЭСХА)), оже-электронная спектроскопия (ОЭС), спектроскопия вторичных электронов (СВЭ) и др. Все методы электронной спектроскопии используют для исследования поверхности, так как глубина выхода электронов в типичном для этих методов диапазоне энергий не превышает 50–100 Å.

Методы РФЭС и ОЭС являются основными при определении количественного химического состава поверхности. Положения линий в фотоэлектронных спектрах соответствуют энергиям связи электронных уровней, т.е. дают информацию об электронном состоянии атомов на поверхности (химические сдвиги основных уровней), а также об энергетическом строении валентной зоны. К эффектам, проявляющимся в фотоэлектронных спектрах и несущим дополнительную информацию, относятся спин-орбитальное расщепление линий в мультиплеты, двухэлектронные процессы (низкоэнергетические спутники «встряски» (shake-up) и «стряхивания» (shake-off)), неупругие потери фотоэлектронов (характеристические объемные и поверхностные плазмоны). Применение СИ позволяет повысить чувствительность метода, а также улучшить энергетическое разрешение за счет, соответственно, высокой интенсивности СИ и селективного возбуждения электронных процессов монохроматическим рентгеновским излучением.⁷⁵ При варьировании энергии возбуждения можно, например, разделить линии, соответствующие оже- и фотоэлектронам (положения оже-линий, в отличие от фотоэлектронных, не зависят от энергии возбуждающего излучения).^{25, 76}

Дополнительную информацию в РФЭС, как и в случае РФС, можно получить, если «приблизить» энергию возбуждающего рентгеновского излучения к краю резонансного поглощения (резонансная фотоэмиссия). Этот подход, в частности, используют для определения вклада отдельных атомных орбиталей в молекулярные орбитали, что важно для описания химической связи, например, в комплексах переходных металлов с π -лигандами (рис. 14).^{77, 78} Варьируя энергию возбуждающего излучения, угол падения рентгеновского пучка на образец или угол регистрации электронов, можно построить профили концентраций детектируемых элементов в глубину образца.

Новым перспективным направлением фотоэлектронной спектроскопии, интенсивно развивающимся в последние годы в центрах СИ, является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (angular-resolved X-ray photo-

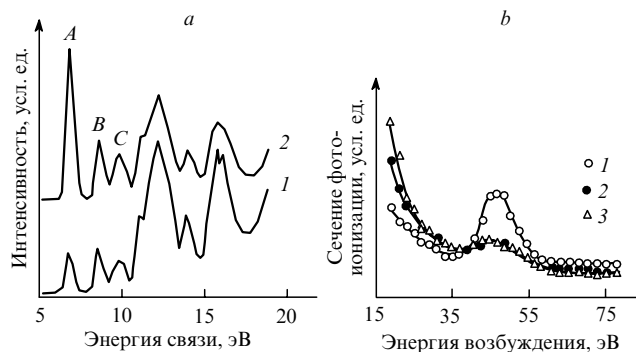


Рис. 14. Фотоэлектронные спектры валентной зоны π -комплекса $\text{Ti}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ при различных энергиях возбуждения (а) и зависимость относительных сечений фотоионизации для полос А, В, С от энергии возбуждения (б).⁷⁷
а: энергия возбуждения, эВ: 1 — 33, 2 — 48; б: полоса: 1 — А, 2 — В, 3 — С. Резкое увеличение интенсивности полосы А в области ~48 эВ, связанное с приближением возбуждающей энергии к $M_{II,III}$ -краю поглощения Ti ($3p \rightarrow 3d$ -резонанс), указывает, что в соответствующую молекулярную орбиталь основной вклад вносит $3d$ -атомная орбиталь титана; полосам В и С соответствуют молекулярные орбитали со значительным вкладом орбиталей лигандов.

electron spectroscopy (ARXPS)).⁷⁹ Метод основан на регистрации пространственного распределения фотоэлектронов с определенной энергией. Анализируя это распределение, можно выделить вклад рассеяния на локальном окружении ионизируемого атома, т.е. вклад фотоэлектронной дифракции (рис. 15). В отличие от дифракции электронов в других методах, таких как дифракция медленных электронов (low-energy electron diffraction (LEED)) или дифракция отраженных быстрых электронов (reflected high-energy electron diffraction (RHEED)), фотоэлектронная дифракция наблюдается как при наличии, так и в отсутствие дальнего порядка в атомной структуре поверхности. Методом ARXPS, как и XAFS, можно исследовать локальное окружение фотоионизируемых атомов в образцах с неупорядоченной или частично упорядоченной структурой поверхности. Данным методом, в частности, изучают процессы сорбции–десорбции, например определяют положение и ориентацию двухатомных и более сложных молекул на кристаллографических гранях металла и расстояния адсорбат–подложка в зависимости от концентрации адсорбируемого компонента. Фотоэлектронную дифракцию можно применять для структурных исследований разнообразных поверхностных систем: тонких пленок, эпитаксиальных покрытий, поверхностных сплавов, поверхностей раздела металл–полупроводник, оксидных слоев, нанесенных металлических кластеров, про-



Рис. 15. Схема прибора для съемки фотоэлектронных спектров с угловым разрешением.

дуктов ионной имплантации и др., а также для изучения процессов роста поверхностей раздела и фазовых переходов в поверхностном слое, включая плавление.^{80–82}

В результате развития техники фотоэлектронной дифракции появился новый метод структурного исследования поверхности — фотоэлектронная голография. Этот метод основан на анализе больших массивов данных по интенсивностям фотоэлектронных линий, полученных при варьировании как ориентации образца относительно детектора (азимутальное и полярное сканирование), так и энергии возбуждающего рентгеновского излучения. Методом фотоэлектронной голографии можно полностью реконструировать локальное пространственное расположение атомов в радиусе 5–20 Å вокруг ионизируемого атома с точностью в определении атомных позиций до 0.02–0.05 Å.⁸³ Аналогичные подходы развиваются в анализе углового распределения оже-электронной эмиссии и рентгеновской флуоресценции.⁸⁴

2. Дифракционные методы

а. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) — один из основных экспериментальных методов современной структурной химии. Он позволяет определить атомную структуру кристалла (параметры элементарной ячейки, пространственную симметрию, координаты и типы атомов, а также параметры их тепловых колебаний). По положениям атомов в элементарной ячейке кристалла можно рассчитать такие характеристики, как межатомные расстояния, валентные и торсионные углы и др. В отличие от большинства структурных методов, РСА позволяет определить структуру исследуемого монокристалла без каких-либо предварительных сведений о его строении и даже элементном составе.

Набором экспериментальных данных в РСА служат угловые координаты и интенсивности рефлексов, возникающих при дифракции рентгеновских лучей на монокристалле. Рентгеновское излучение рассеивается преимущественно на электронных оболочках атомов, поэтому по массиву данных (угловым координатам и интенсивностям рефлексов) можно реконструировать функцию распределения электронной плотности $\rho(r)$ в элементарной ячейке. В рутинном РСА с точностью 0.01–0.02 Å выявляют максимумы $\rho(r)$, которые отвечают положениям атомов, а в прецизионном эксперименте находят характеристики кристалла, зависящие от электронной плотности, а также от перераспределения валентных электронов вследствие образования химических связей. На качественном уровне такое перераспределение в виде карт разностной плотности $\Delta\rho(r)$ получают вычитанием из полной экспериментальной функции $\rho(r)$ результатов «высокоуглового» уточнения структуры по рефлексам с большими значениями отношения $(\sin \theta)/\lambda$ (θ — угол рассеяния, λ — длина волны).

В современных химических исследованиях чаще всего используют классическую схему РСА: дифрактометрию монокристаллов на монохроматическом излучении (источник — рентгеновская трубка). Существенным недостатком этой схемы являются высокие требования к качеству образца: им должен быть хорошо образованный монокристалл с линейными размерами 0.1–1 мм, обладающий достаточно высокой отражающей способностью на фиксированной длине волны (обычно характеристической линии $\text{Mo } K_\alpha$ 0.71 Å либо $\text{Cu } K_\alpha$ 1.54 Å). Если кристалл меньше указанных размеров или низкого качества (разориентированы микроскопические блоки (домены), разупорядочены молекулы и/или молекулярные фрагменты в ячейке и т.п.), расшифровка структуры рутинными методами затруднена либо вообще невозможна. Такие сопутствующие явления, как

поглощение рентгеновских лучей веществом, аномальная дисперсия, многократное отражение, а также экстинкция (отклонения значений интенсивности дифракционных отражений от значений, предсказываемых кинематической теорией рассеяния), понижают точность рентгеноструктурных данных.^{23, 24}

Использование синхротронного излучения в РСА снимает многие ограничения этого метода. Благодаря высокой интенсивности пучка СИ и возможности его дополнительной фокусировки рентгеновской оптикой, удается получать массивы рефлексов удовлетворительного качества для слабоотражающих кристаллов и монокристаллов малых размеров. За счет параллельности пучка СИ и увеличения расстояния образец–детектор значительно повышается угловое разрешение в прецизионных дифракционных экспериментах.^{85–88}

Рутинные рентгеноструктурные исследования низкомолекулярных соединений с использованием СИ развиваются в двух основных направлениях: работа с образцами, не поддающимися лабораторному РСА (например, из-за слабой отражающей способности),^{89, 90} и экспериментальные исследования электронной плотности.⁹¹ В настоящее время в ряде центров СИ исследуют монокристаллы с линейными размерами порядка нескольких микрометров,^{92, 93} которые часто образуются в химическом синтезе,⁹⁴ а также весьма распространены в геохимии и минералогии.^{95, 96} Для установки таких кристаллов в рентгеновском пучке необходимы специальные методики (например, на базе электронного микроскопа).^{97, 98}

В 1990-е годы в синхротронных центрах были начаты систематические прецизионные исследования распределения электронной плотности в кристаллах. Время, необходимое для сбора высокоточного массива рентгеновских данных, в таких экспериментах сокращается до 15–20 ч с 10–15 дн на лабораторных дифрактометрах. При этом также существенно снижаются требования к качеству монокристалла (в лабораторном прецизионном РСА особенно строгие) (рис. 16).^{99–102} При использовании жесткого рентгеновского излучения уменьшается влияние поглощения и экстинкции и повышается точность, определяемая числом наблюдаемых рефлексов с большим отношением $(\sin \theta)/\lambda$. В лабораторных прецизионных исследованиях в качестве коротковолнового источника используют рентгеновские трубки на K_α -линии Ag ($\lambda = 0.56$ Å), тогда как с использованием СИ проводят исследования на длинах волн вплоть до 0.3–0.1 Å.^{103–105}

При обработке прецизионных синхротронных данных широко применяют современные методики: мультипольное

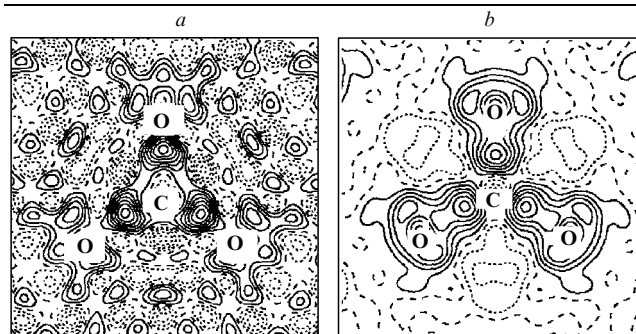


Рис. 16. Статические карты распределения деформационной электронной плотности $\Delta\rho(r)$, построенные по данным прецизионного рентгенодифракционного исследования монокристалла MnCO_3 (сечение в плоскости карбонильных групп, сплошные линии соответствуют накоплению, а пунктирные — разрежению электронной плотности, контуры проведены через $0.1 \cdot 10^{-3}$).¹⁰⁰
 а — эксперимент на лабораторном дифрактометре; б — эксперимент на СИ (синхротронный центр Photon Factory).

уточнение и топологический анализ распределения $\rho(r)$.^{99, 106} Сопоставление методик показывает, что точность синхротронных рентгеновских экспериментов не ниже, а часто существенно выше, чем проведенных на лабораторном оборудовании (см. рис. 14).^{100, 107, 108} Например, одной из наиболее точных к настоящему времени является структура рацемической аминокислоты LD-серина, которая была определена в синхротронном центре HASYLAB (Гамбург, Германия) по массиву рентгенодифракционных данных (СИ с длиной волны 0.45 Å).⁹⁹

В настоящее время PCA широко используют при изучении белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, вирусов и т.п.¹⁰⁹ Для монокристаллов биополимеров характерны элементарные ячейки с периодами повторяемости 50–500 Å, в которых может содержаться до сотен тысяч независимых атомов. Поэтому при исследовании таких объектов необходимо существенно изменить методику съемки и методы расшифровки структуры. С помощью «классического» PCA удается реконструировать карту электронной плотности биополимеров с относительно низким пространственным разрешением (3–5 Å), при котором можно различить не отдельные атомы, а лишь типичные функциональные группы на частично разрешенном фоне гидратных молекул воды (занимающих до 15–20% объема кристалла). Кроме того, крупные и качественные монокристаллы биополимеров трудно получить, и они обычно разлагаются под действием рентгеновского излучения, поскольку стандартная съемка массива отражений на лабораторном дифрактометре продолжается несколько недель.

Методические преимущества, полученные за счет использования СИ, обусловили исключительно быстрый рост синхротронных исследований в кристаллографических исследованиях белков и других биополимеров.^{110–113} По данным международной организации пользователей СИ в области структурной биологии Biosync, вклад синхротронных исследований в определении новых кристаллических структур биологических макромолекул вырос с 18 до 44% за период с 1990 г. до 1996 г.¹¹⁴ В настоящее время почти половину всех работ в области кристаллографии белков выполняют с использованием СИ. В ряде случаев синхротронная методика позволяет достичь разрешения, близкого к стандартному разрешению PCA для низкомолекулярных соединений. Так, в рентгеноструктурном исследовании белка *concanavalin A* с молекулярной массой 25 000 получено разрешение 0.93 Å, выявлены и уточнены в анизотропном приближении позиции всех 2134 неводородных атомов.¹¹⁵ Благодаря достаточно высокому отношению числа наблюдаемых рефлексов к числу уточняемых параметров, была достигнута точность, сравнимая с точностью определения кристаллических структур малых молекул (рис. 17). При изучении олигопептида крамина методом PCA достигнуто рекордное разрешение 0.54 Å и впервые для белковой молекулы было исследовано распределение деформационной электронной плотности (синхротронный центр HASYLAB).¹¹⁶

Признанием важности структурной биохимии для современной науки стало присуждение в 1997 г. Нобелевской премии в области химии Дж.Е.Уолкеру (Великобритания), П.Д.Бойеру (США) и Дж.С.Ску (Дания) за определение ферментативного механизма, лежащего в основе внутриклеточного синтеза аденозинтрифосфата (АТФ). Ключевой стадией этой работы стало определение кристаллической структуры ферментного комплекса F1-АТФ-аза на основе дифракционных данных, полученных в синхротронном центре Daresbury Laboratory (Великобритания). Этот фермент является компонентом комплекса АТФ-синтазы, катализирующего последнюю стадию клеточного синтеза АТФ путем окислительного фосфорилирования аденозиндифосфата. Работа по расшифровке структуры фермента F1-АТФ-аза (молекуляр-

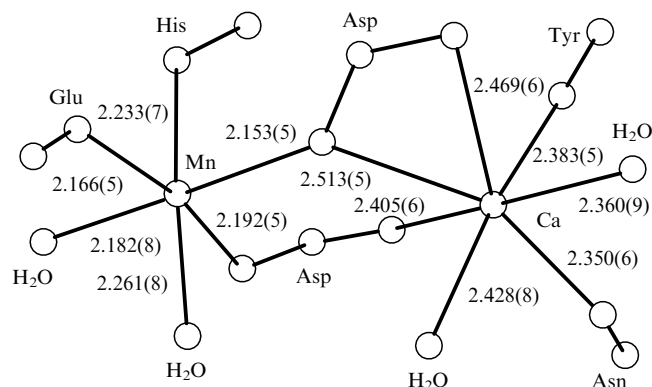


Рис. 17. Геометрические параметры металлоцентра белка *concanavalin A*, определенные методом синхротронного PCA ($\lambda = 0.92\text{Å}$)¹¹⁵ с атомным разрешением (синхротронный центр CHESS, Итака, США).

Изображены координирующие атомы аминокислотных остатков. Кристаллографические параметры: пространственная группа $I222$; $a = 89.55(2)$, $b = 86.46(2)$, $c = 62.11(1)$ Å; 116 923 наблюдаемых отражения; 2134 независимых неводородных атома, 19 158 уточняемых методом наименьших квадратов параметров, $R_F = 12.2\%$.

ная масса 371 000, параметры элементарной ячейки $285 \times 108 \times 140$ Å, пространственная группа $P2_12_12_1$) заняла около 12 лет. В настоящее время это наиболее крупная нецентросимметричная кристаллическая структура, расшифрованная методом PCA.¹¹⁷

В синхротронных кристаллографических исследованиях белков, наряду с классическим PCA, широко применяют метод Лауэ. Дифракционную картину в методе Лауэ получают в результате рассеяния «белого» рентгеновского излучения на неподвижном монокристалле. Используя двухкоординатные детекторы, данным методом можно исследовать очень маленькие кристаллы (с объемом > 0.1 мкм³) за очень короткие промежутки времени (до нескольких наносекунд). Минимальный объем монокристалла металлического золота, изученного таким методом,¹¹⁸ составил $\sim 10^{-3}$ мкм³. В последние годы разработаны специальные методики съемки и обработки лауэ-дифрактограмм, позволяющие расшифровывать относительно простые структуры *ab initio* (т.е. без привлечения априорных моделей),^{119, 120} а также уточнять структуры любой сложности.¹²¹

Другим направлением развития синхротронного PCA является магнитное рассеяние. Учет релятивистских эффектов дает поправки к амплитуде рассеяния, обусловленные взаимодействием рентгеновского фотона с магнитными моментами электронов. В классическом PCA рассеяние фотонов на магнитных моментах на несколько порядков слабее, чем их рассеяние на зарядовой плотности, однако «магнитная» компонента возрастает при использовании очень жесткого рентгеновского излучения (80–100 кэВ). Кроме того, интенсивность магнитного рассеяния значительно (на 3–4 порядка) повышается, если длина волны рассеиваемого излучения близка к краю поглощения элемента, имеющего неспаренные электроны (резонансное магнитное рассеяние или резонансно-обменное рентгеновское рассеяние — X-ray resonance exchange scattering). В этом случае интенсивность рассеяния фотонов на магнитных моментах электронов может приближаться к интенсивности рассеяния на их зарядовой плотности.¹²²

Магнитное рассеяние рентгеновских лучей приводит к появлению запрещенных дифракционных максимумов (нарушаются правила погасаний), а также сверхструктурных рефлексов, относящихся к подрешетке магнитных атомов. Имея мощные источники СИ, можно регистрировать маг-

нитные отражения как в резонансной области, так и вдали от краев поглощения.^{123, 124} Это позволяет изучать магнитные структуры монокристаллов парамагнитных соединений. Таким образом, метод магнитного рассеяния СИ становится альтернативой классическому в этой области исследований методу магнитного рассеяния поляризованных нейтронов. Магнитное рентгеновское рассеяние широко используют при изучении магнитной структуры соединений f -элементов (лантаноидов и актиноидов).¹²⁵ Одним из первых исследований такого рода, подтвердившим возможности метода, стало наблюдение спиральной (геликоидальной) магнитной структуры, представляющей частный случай антиферромагнитного упорядочения для ряда редкоземельных металлов, в частности для гольмия.¹²⁶

Еще одним направлением развития синхротронного РСА является исследование кристаллов с наложением внешнего возмущения — механической деформации, электростатического поля, магнитного поля, — а также кристаллов в электронно-возбужденном состоянии (perturbation crystallography).¹²⁷ Так, в синхротронном центре NSLS при наложении внешнего электрического поля исследовали кристаллы 2-метил-4-нитроанилина, проявляющего нелинейно-оптические и пьезоэлектрические свойства. Наблюдаемые изменения параметров элементарной ячейки и интенсивностей дифракционных рефлексов под действием электростатического поля напряженностью $3.9 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ объяснены авторами поворотом молекулы в элементарной ячейке, в результате которого направление вектора ее дипольного момента приближается к направлению внешнего поля.¹²⁸ Изменения параметров ячейки и электронной плотности $\rho(r)$ (сдвиги атомов и варьирование поляризуемостей их электронных оболочек) были также зафиксированы в кристалле дейтерированного дигидрофосфата калия (KD_2PO_4), обладающего сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, в электрическом поле напряженностью $1.3 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. При наложении внешнего поля в этом кристалле зафиксирован фазовый переход с изменением пространственной группы и сингонии ($I42d \rightarrow Fdd2$).¹²⁹

Комбинированное исследование монокристалла фотохромного комплекса $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})\text{OH}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, возбужденного излучением лазера, проведено в синхротронном центре ESRF.¹³⁰ Авторы использовали комбинацию методов ИК-спектроскопии и РСА. Было зафиксировано возбужденное состояние молекулы (имеющее относительную заселенность 0.2–0.3) с удлинением связи $\text{N}—\text{O}$ на 0.19(5) Å и уменьшением валентного угла $\text{Ru}—\text{N}—\text{O}$ на $6(2)^\circ$. Ранее ненулевые заселенности фотовозбужденного состояния с измененной геометрией фрагмента MNO наблюдали (метод XAFS) в циклопентадиенилнитрозилах никеля ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)NiNO.¹³¹

6. Методы порошковой дифрактометрии

Порошковая дифрактометрия или рентгенофазовый анализ (РФА) — основной метод экспресс-исследования структуры поликристаллических образцов. Измеряемой является зависимость интенсивности рассеяния от единственного угла рассеяния 2θ . Метод РФА по сравнению с РСА можно использовать для исследования значительно более широкого круга объектов: компактных образцов, частично упорядоченных многофазных систем, полимеров, тонких пленок, слоистых нанокмполитов, минералов и др. Рентгенофазовый анализ применяют для решения таких задач, как качественная идентификация и полуколичественный анализ кристаллических фаз в смесях, определение степени кристалличности и размеров кристаллитов в полимерах, определение предпочтительной ориентации и текстуры материалов, изучение фазовых переходов и равновесий в твердых телах, нахождение параметров элементарных ячеек в зависимости от

Интенсивность
дифракции, усл. ед.

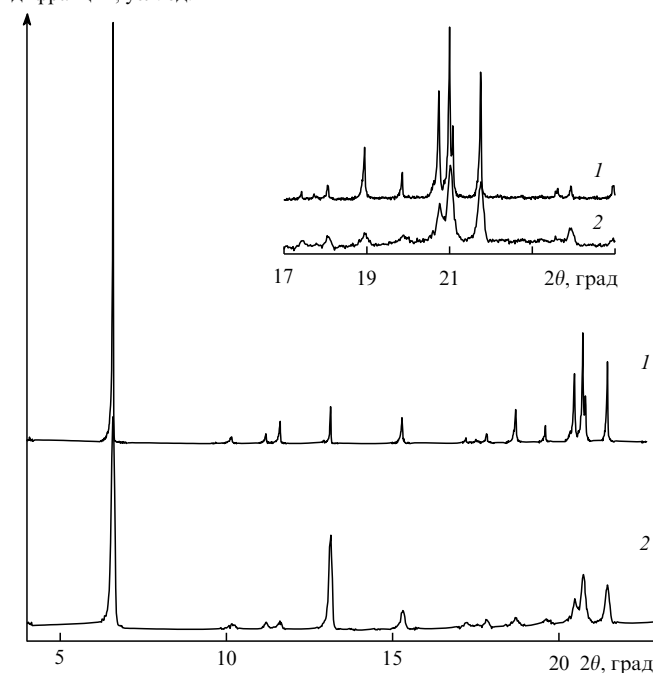


Рис. 18. Порошковые дифрактограммы образца ион-радикальной соли $\text{BEDTTTF}^+ \cdot \text{C}_{60} \cdot \text{I}_3^-$ (BEDTTTF — бисэтилендитиотетратиафульвален).

1 — дифрактограмма получена с использованием СИ ($\lambda = 1.5402 \text{ Å}$, шаг по углу 0.01° , время экспозиции 1 ч), СЦСИ, Новосибирск; 2 — дифрактограмма получена на лабораторном дифрактометре ДРОН-3 (рентгеновская трубка $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda \approx 1.5418 \text{ Å}$, $45 \text{ кВ} \times 20 \text{ мА}$, шаг по углу 0.02° , время экспозиции 20 ч).

состава фазы или внешних условий (давления, температуры), мониторинг твердотельных реакций и др.

В лабораторных условиях для РФА используют приборы с рентгеновскими трубками. Однако в последние годы, например при исследовании слабоотражающих образцов и малых количеств вещества, данные РФА все чаще получают в синхротронных центрах (рис. 18). Одним из вариантов РФА с использованием СИ является прецизионная дифрактометрия, позволяющая расшифровывать *ab initio* и уточнять атомную структуру поликристаллических веществ методом полнопрофильного анализа (метод Ритвелда), исследовать частично упорядоченные и аморфные образцы, а также изучать процессы в твердом теле с разрешением во времени.^{12, 20, 132} Как и в синхротронном РСА, в синхротронном РФА обычно применяют координатные детекторы (в случае РФА — изогнутые линейные (1D), регистрирующие дифрактограмму во всем интервале углов 2θ от 0 до $165\text{--}170^\circ$).

В зависимости от инструментального обеспечения в современных синхротронных центрах различают классическую (используют монохроматическое СИ с фиксированной длиной волны) и энергодисперсионную (интенсивность рассеянного излучения измеряют при постоянном угле рассеяния, а варьируют длину волны падающего излучения) порошковую рентгенографию.¹³³ Энергодисперсионная порошковая дифракция, реализуемая только на источниках СИ, обычно применяется для структурных исследований в экстремальных условиях. На синхротронных порошковых рентгенограммах, полученных классическим методом, за счет высокой степени коллимации и монохроматичности пучка СИ значительно лучше разрешение слабых рефлексов, а сами рефлексы более узкие (и более правильной формы),

чем на рентгенограммах, полученных на лабораторных дифрактометрах. Кроме того, с помощью СИ за короткое время (вплоть до миллисекунд) собирают большие массивы данных; таким методом можно регистрировать кристаллические фазы, присутствующие в низких концентрациях ($\sim 0.1\%$).¹³⁴ Это значительно упрощает обработку данных, включая полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм по методу Ритвельда. Последний используют для уточнения координат атомов в ячейке подгонкой рассчитанного профиля интенсивностей $I(2\theta)$ к экспериментальному, точность определения структурных параметров при этом почти такая же, что и при использовании метода РСА монокристаллов.¹³⁵

Основной проблемой порошковой дифрактометрии остается поиск начального приближения, т.е. собственно расшифровка структуры. На современных синхротронных дифрактометрах по порошковой дифрактограмме определяют интенсивности до нескольких сотен индивидуальных рефлексов. Поэтому в рутинных исследованиях можно расшифровывать *ab initio* достаточно сложные структуры, содержащие несколько десятков независимых атомов в элементарной ячейке. Для расшифровки используют как алгоритмы, заимствованные из РСА низкомолекулярных соединений (прямые методы, метод Паттерсона), так и специальные методы (максимальной энтропии, максимального правдоподобия, Монте-Карло), а также прямой перебор стерически разрешенных расположений фрагмента известной геометрии в элементарной ячейке с варьированием некоторых структурных параметров (например, торсионных углов). Надежность анализа по методу Ритвельда можно существенно повысить, если уточнять структурную модель по нескольким независимым массивам данных, например по результатам синхротронных измерений на разных длинах волн. В последние годы метод Ритвельда в сочетании с процедурой направленного перебора пробных атомных конфигураций успешно применяют при расшифровке структур.^{136–139}

Число структур различных соединений (органических,^{140–142} неорганических^{143–146} и металлоорганических^{147,148}), расшифрованных *ab initio* по синхротронным порошковым дифрактограммам, в настоящее время достигло нескольких сотен. Метод синхротронного РФА широко применяют для исследования производных фуллеренов,¹⁴⁹ таких как эндоэдральные металлофуллерены $\text{Sc}@\text{C}_{82}$,¹⁵⁰ $\text{Y}@\text{C}_{82}$, $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ (доступные в количествах нескольких миллиграммов),¹⁵¹ димерный азафуллерен $(\text{C}_{59}\text{N})_2$,¹⁵² низкотемпературная модификация бромида фуллерена $\text{C}_{60}\text{Br}_{24} \cdot 2\text{Br}_2$ (см.¹⁵³) и др. В некоторых случаях с помощью этого метода удается определить структуры нескольких компонентов многофазной системы без разделения смеси. Например, авторы статьи¹⁵⁴ определили кристаллические структуры двух полиморфных модификаций цикlopentадиилрубидия по синхротронной порошковой дифрактограмме их смеси (рис. 19). Авторы работ^{155–157}, используя метод максимальной энтропии (maximum entropy method (MEM)), по порошковым дифрактограммам успешно реконструировали распределения электронной плотности для ряда относительно простых веществ — BN, Mg, Be.

Исследование текстурированных образцов, являющихся «промежуточным звеном» между монокристаллом и поликристаллическим порошком с беспорядочным расположением кристаллитов, также значительно облегчается с использованием СИ — вплоть до возможности рутинной расшифровки структур прямыми методами.¹⁵⁸ Стандартной методикой в этом случае является съемка при различных ориентациях образца в рентгеновском пучке. В отличие от синхротронных экспериментов варьирование ориентации образца в лабораторном РФА приводит к значительному уширению рефлексов из-за более высокой расходимости пучка.

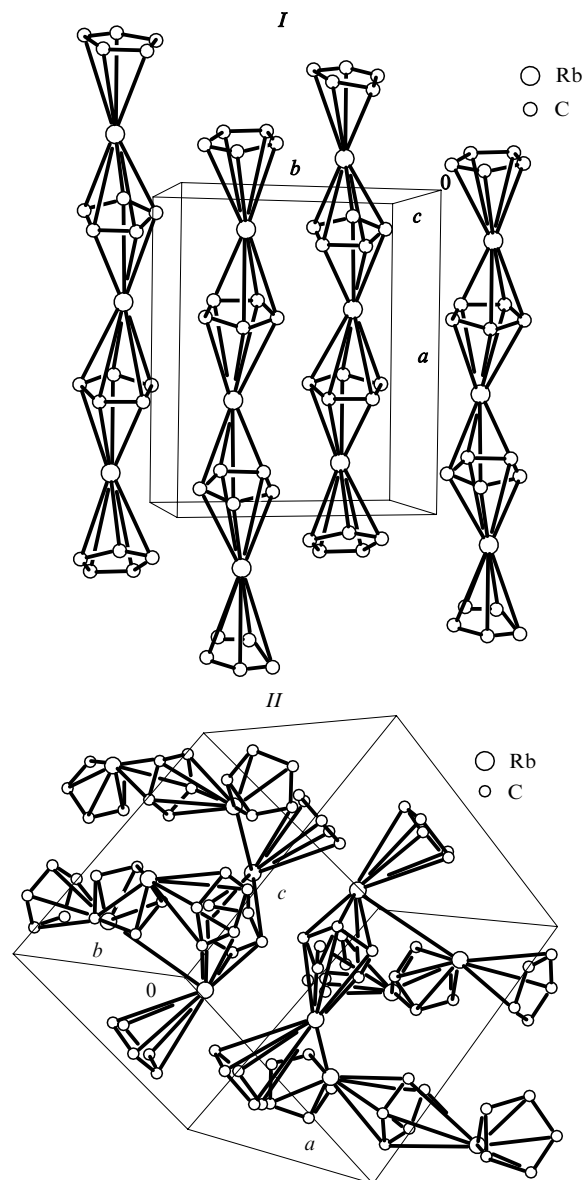


Рис. 19. Кристаллические структуры полиморфных модификаций $\text{Rb}(\text{C}_5\text{H}_5)$, различающиеся мотивом упаковки бесконечных цепочек $\text{C}_5\text{H}_5 - \text{Rb} - \text{C}_5\text{H}_5$. Структуры расшифрованы *ab initio* по порошковой дифрактограмме их смеси.¹⁵⁴

I — пространственная группа $Pnma$, $a = 10.799$, $b = 8.962$, $c = 5.706$ Å (цепочки вдоль оси a); *II* — пространственная группа $Pbcm$, $a = 9.340$, $b = 10.967$, $c = 10.549$ Å (цепочки вдоль осей b и c).

в. Рассеяние на аморфных и частично упорядоченных образцах

При рассеянии рентгеновского излучения на полностью аморфных образцах или жидкостях угловая зависимость интенсивности рассеяния не имеет острых дифракционных максимумов. Фурье-преобразование плавных колебаний фона, наблюдаемых на этой зависимости, позволяет получить кривую радиального распределения атомов (РРА), максимумы которой соответствуют межатомным расстояниям. Применимость метода РРА в его классическом варианте[§]

[§]Этот метод называют также методом радиальной электронной плотности (radial electron density (RED)), рассеяния на большие углы (wide-angle X-ray scattering (WAXS)) или парциальных функций распределения атомов (partial distribution functions (PDF)).

ограничена, поскольку интерпретация результатов для систем, более сложных, чем однокомпонентные или бинарные, часто оказывается неоднозначной. Подобный метод использовали, например, при анализе РРА обыкновенной и тяжелой воды по данным, полученным в синхротронном центре HASYLAB на излучении с энергией 101.2 кэВ, выявлены небольшие систематические различия в расстояниях кислород–кислород для Н-связей с участием разных изотопов водорода (эффект Уббелюде).¹⁵⁹

При использовании жесткого рентгеновского излучения амплитуды рассеяния на легких атомах становятся пренебрежимо малыми и на кривой РРА проявляются только максимумы, соответствующие расстояниям между тяжелыми атомами, поэтому такое излучение перспективно для исследования неорганических материалов с разупорядоченной структурой и стекол. Анализ колебаний рентгеновского фона до больших значений модулей дифракционного вектора

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

позволяет определять межатомные расстояния с точностью до 0.01 Å.^{160, 161} Так, при обработке данных в интервале Q от 0.8 до 38.7 Å⁻¹, полученных при исследовании локального окружения атомов бария в BaSi₂O₅ с использованием некристаллического рассеяния СИ с энергией 150 кэВ, т.е. с длиной волны ~0.08 Å, были выявлены дальние координационные сферы Ba...Ba (4.5–4.8 Å).¹⁶² Для подобных исследований наиболее пригодно СИ встроенных магнитных устройств (виглеров и ондуляторов) в накопительных кольцах третьего поколения.

В соединениях с частично упорядоченной структурой (дефектные, разупорядоченные и динамические фазы, жидкие кристаллы, пленки, соединения внедрения, полимеры и др.), а также в фазах с некристаллографической упорядоченностью (модулированные и несоразмерные фазы, квазикристаллы) типы пространственной симметрии различны для разных направлений и/или для различных компонентов образца. Примером частично упорядоченных систем могут служить интеркалаты слоистых соединений (дихалькогенидов переходных металлов, графита и др.) со строго параллельным наложением слоев, дальним порядком внутри слоя матрицы, возможностью фазовых переходов в двумерном слое «гостей» и ориентационной разупорядоченностью соседних слоев. Рентгенодифракционная картина для таких образцов часто характеризуется наличием узких рефлексов наряду с диффузными пятнами и полосами. Структурную информацию можно получить из анализа формы и ширины дифракционных максимумов,^{133, 135} а также диффузного рассеяния.^{163, 164}

Разнообразием типов частичной упорядоченности структуры отличаются биополимеры и другие биологические системы.[¶] При синхротронных исследованиях подобных объектов часто применяют двухкоординатные детекторы. Полученные дифрактограммы обычно «подгоняют» под ту или иную априорную структурную модель, и затем на основании уточненной модели делают выводы о доле упорядоченных участков цепи, ориентации волокон, конформации цепи и др.^{165, 166}

г. Метод малоуглового рассеяния

В основе метода малоуглового рентгеновского рассеяния (small-angle X-ray scattering (SAXS)) лежит явление рассеяния рентгеновских фотонов на оптических неоднородностях

¶ В последние годы РСА биополимеров вместе с исследованиями частично упорядоченных биологических объектов методами рентгеновской дифракции, малоуглового рассеяния (см. ниже) и XAFS-спектроскопии часто объединяют под общим названием «структурная биология».

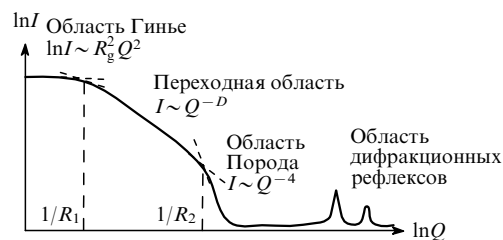


Рис. 20. Общий вид кривой малоуглового рассеяния на неоднородном объекте.

R_1 — радиус агрегатов, R_2 — радиус частиц, составляющих фрактальный агрегат, R_g — радиус инерции агрегата, D — фрактальная размерность.

образца (атомных агрегатах, пустотах) с размерами порядка нескольких десятков нанометров. В эксперименте измеряют кривую спада интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния в ближней области углов — от нескольких угловых минут до нескольких градусов, — т.е. в интервале изменения модуля дифракционного вектора $0 < Q \leq 0.2$ (см.^{167–169}). На дифрактограмме в малоугловой области также могут проявляться острые дифракционные максимумы, соответствующие отражениям от атомных плоскостей длиннопериодической решетки с межплоскостными расстояниями от 10 до 50 нм (100–500 Å). Периодическая структура может быть также образована упаковкой надмолекулярных объектов (полимерных глобул, наночастиц и т.п.). Анализируя кривую спада интенсивности рассеянного излучения для объектов с полностью неупорядоченной структурой, можно получать информацию о среднем размере частиц (областей неоднородности), а также оценить распределение таких частиц по размерам и их форме (рис. 20).

Метод SAXS исключительно важен для определения морфологии полимеров (включая биологические), конформаций макромолекул в растворах,^{170, 171} коллоидных систем,¹⁷² частиц субмикронных размеров и наночастиц, а также в исследованиях таких процессов, как фазовая сегрегация в аморфных стеклах, геле- и зародышеобразование, рост кристаллов, аморфизация и др.^{173–175} Высокая параллельность рентгеновских пучков СИ повышает информативность метода, позволяя получать данные о рассеянии на очень малых углах — вплоть до межплоскостных расстояний ~1000 нм (ultra-small angle X-ray scattering (USAXS)).^{176–178}

3. Методы неупругого рассеяния

Анализ энергетического спектра неупругого рентгеновского рассеяния лежит в основе нескольких методов.^{179–181} Как отмечено выше (см. раздел III), неупругие потери при рентгеновском рассеянии могут быть обусловлены различными физическими процессами (рис. 21). Обработка спектров фононных и плазмонных потерь позволяет получить соответственно для ядер и электронов динамические структурные факторы — функции, описывающие коллективную динамику многочастичной системы. Динамический фактор ядер связан с такими важными характеристиками материалов, как прочность, сжимаемость, скорость распространения звука и др. Фононные спектры твердых тел являются аналогами колебательных молекулярных ИК-спектров. Классическим методом при исследовании фононной структуры кристалла является метод неупругого рассеяния нейтронов, однако для кристаллов малого размера, а также аморфных и жидких веществ использование СИ может быть предпочтительнее.^{182, 183} При изучении колебаний атомов в твердом теле этим методом необходима высокая степень монохроматичности пучка, поэтому его развитие стало возможным

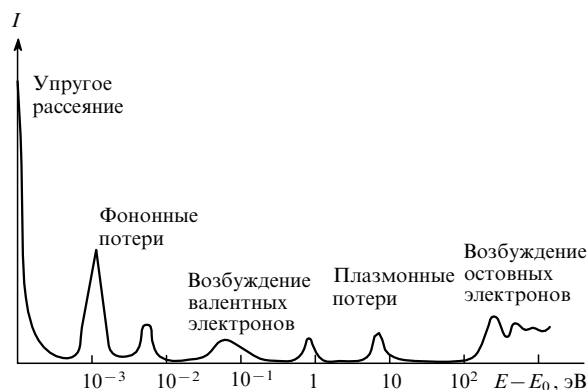


Рис. 21. Характеристические энергетические потери в спектрах неупругого рентгеновского рассеяния.

лишь с появлением мощных источников СИ третьего поколения, систем вложенных кристаллов-монокроматоров и методик, использующих резонансную ядерную дифракцию (см. раздел IV.4).

Спектры плазменных колебаний электронов в зоне проводимости таких твердых веществ, как металлы, полупроводники и сверхпроводники (спектры плазменных потерь), содержат информацию о механизме электропроводности и других свойствах. Потери, связанные с электронными возбуждениями, позволяют определять энергии электронных переходов, т.е. исследовать зонную структуру твердых тел (подобно исследованию электронных состояний молекул методом УФ-спектроскопии).^{184, 185} Профили комптоновского рассеяния, преобразуемые в карты поверхности Ферми, показывают распределение моментов электронов в зоне проводимости.¹⁸⁶ Зная это распределение, можно вычислять электрофизические характеристики металлов и полупроводников.

Большое значение для химических исследований приобретает метод рамановского рентгеновского рассеяния.^{187, 188} Его сходство с обычным рамановским рассеянием света, используемым в спектроскопии КР, заключается в «квантованной» передаче части энергии рентгеновского фотона веществу. Строго говоря, аналогом молекулярных спектров КР являются, скорее, спектры фоонных потерь, тогда как рамановское рентгеновское рассеяние имеет ряд специфических особенностей. Во-первых, энергия, теряемая рентгеновским фотоном, расходуется не на возбуждение колебаний, а на фотоионизацию легких атомов и, соответственно, превышает энергию колебаний на 5–6 порядков. Во-вторых, в спектрах рамановского рентгеновского рассеяния наблюдаются только низкоэнергетические сателлиты, представляющие собой не узкие максимумы, а «треугольные» протяженные полосы с краем (рис. 22).

Низкоэнергетические рамановские сателлиты, возникающие при рассеянии жесткого монохроматического рентгеновского пучка (~ 10 кэВ) в результате фотоионизации $1s$ -оболочек, имеют XAFS-подобную тонкую структуру. Таким образом, применяя метод рамановского рентгеновского рассеяния и работая с обычным жестким излучением на воздухе, можно регистрировать XAFS-спектры элементов, края поглощения которых лежат в области очень мягкого рентгеновского излучения (50–500 эВ). Данный подход позволяет получать ту же информацию об электронном состоянии и локальном атомном окружении легких атомов, которую дают в условиях высокого вакуума такие методы, как NEXAFS или спектроскопия электронных потерь EELS. Метод особенно перспективен для исследований веществ в экстремальных условиях, когда, как правило, необходимо

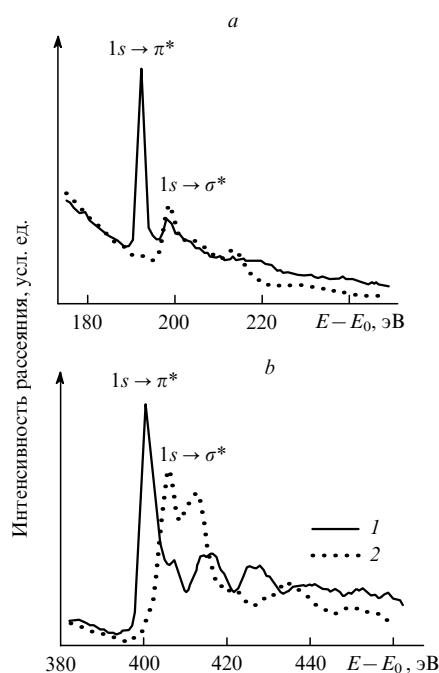


Рис. 22. Тонкая структура К-краев поглощения бора (a) и азота (b) по данным рентгеновского рамановского рассеяния на монокристалле нитрида бора в режиме пропускания (1) и отражения (2).¹⁸⁰ 1 — вектор рассеяния параллелен оси c , 2 — вектор рассеяния перпендикулярен оси c ; возбуждающая энергия ~ 7 кэВ.

оборудование, непрозрачное для мягкого рентгеновского излучения. Авторы работ^{189–191} использовали спектры рамановского рентгеновского рассеяния при изучении электронной структуры таких элементов, как Li, Be, C, в частности, в интеркаляционных соединениях графита с щелочными металлами (на $1s$ -крае углерода), а также в интеркаляте LiC_6 (на $1s$ -крае лития).

Частным случаем неупругого рентгеновского рассеяния является резонансное неупругое рентгеновское рассеяние (resonant inelastic X-ray scattering (RIXS)), при котором энергия рассеиваемого рентгеновского излучения близка к энергии резонансного поглощения атомов одного из элементов, входящего в вещество. Метод RIXS близок к методу резонансной рентгеновской эмиссии (см. выше). Различие процессов, лежащих в основе этих методов, проявляется в их квантовом описании: в случае RIXS процесс одностадийный, а в резонансной рентгеновской эмиссии выделяют две стадии — поглощение и переизлучение рентгеновского фотона (причем в результате внутренних конверсионных процессов теряется информация, например об импульсе поглощенного фотона). Метод RIXS позволяет исследовать тонкие особенности электронного строения (зонной структуры) твердых тел: многие электронные переходы, не детектируемые в обычных спектрах поглощения или в спектрах нерезонансного неупругого рассеяния из-за их низкой интенсивности, хорошо проявляются в RIXS-спектрах.^{192, 193}

4. Мёсбауэровская спектроскопия с использованием синхротронного излучения

Для многих атомных ядер переходы в низколежащие квантовые состояния осуществляются в интервале энергий 10–100 кэВ — жесткой рентгеновской области. Если энергия падающего рентгеновского излучения совпадает с энергией ядерного перехода, то наблюдается резонансное ядерное

поглощение — ядерный γ -резонанс или эффект Мёссбауэра. Каждый мёссбауэровский изотоп (с низкоэнергетическими состояниями ядра) характеризуется своим набором ядерных переходов. Полосы ядерного поглощения очень узкие, их ширина составляет, как правило, 10^{-8} – 10^{-10} эВ ($\Delta E/E \approx 10^{-14}$). Для сравнения: у возбужденных состояний валентных электронов ширина полосы $\sim 10^{-7}$ эВ ($\Delta E/E \approx 10^{-8}$), а у основных дырочных уровней в обычных рентгеновских спектрах поглощения она составляет 1–10 эВ ($\Delta E/E \approx 10^{-3}$). Поэтому наблюдение эффекта резонансного поглощения возможно только при использовании рентгеновских пучков с очень высокой степенью монохроматичности. В классическом лабораторном варианте метода мёссбауэровской спектроскопии в качестве источников чаще всего используют ядра исследуемого элемента в возбужденном состоянии, образующиеся при распаде радиоактивных изотопов, например



В центрах ядерных исследований применяют также методы активации мишени потоком нейтронов или столкновения атомов с ионами, обладающими большой кинетической энергией (кулоновская активация ядер).[†]

Регистрируемыми параметрами в мёссбауэровских спектрах являются изотопный (или химический) сдвиг энергии возбужденного ядерного уровня и квадрупольное расщепление этого уровня. Для магнитно-упорядоченных систем наблюдается также сверхтонкое магнитное расщепление спектральных линий. Эти параметры индивидуальны для каждого вещества. По ним достаточно просто и однозначно определяют степень окисления исследуемого элемента, а также локальную симметрию и искажение его координационного окружения.

Существенным недостатком классического варианта метода мёссбауэровской спектроскопии является ограниченный выбор источников монохроматического рентгеновского излучения. Подавляющее большинство исследований проведено лишь на небольшом числе элементов, имеющих γ -активные изотопы, таких как ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{151}Eu . Использование СИ снимает эти ограничения, поскольку становится доступным непрерывный спектр энергий до 100 кэВ и даже выше (особенно на источниках третьего поколения). Эффект Мёссбауэра на СИ впервые наблюдали в середине 1980-х годов.¹⁹⁴ В настоящее время станции для исследований в этой области работают в ряде синхротронных центров, например, в HASYLAB, ESRF, APS, SPRing-8.^{195, 196}

Монокристалльные рентгеновские монохроматоры не позволяют достичь степени монохроматичности пучка, необходимой для классического варианта мёссбауэровской спектроскопии поглощения. Поэтому в синхротронной мёссбауэровской спектроскопии получил развитие так называемый метод ядерного рассеяния вперед (nuclear forward scattering (NFS)). Исследуемый образец облучают коротким (~ 0.1 нс) импульсом СИ с энергией, близкой к энергии резонансного ядерного поглощения, и регистрируют фотоны, рассеянные в направлении первичного пучка (рассеяние вперед).¹⁹⁷ При такой схеме практически одновременно с возбуждающим импульсом регистрируют быстро затухающий фоновый сигнал упругого рассеяния на электронах, а с задержкой порядка 100 нс (время жизни ядерно-возбужденного состояния) — сигнал когерентного ядерного рассеяния (ядерной флуоресценции) (рис. 23). В этом сиг-

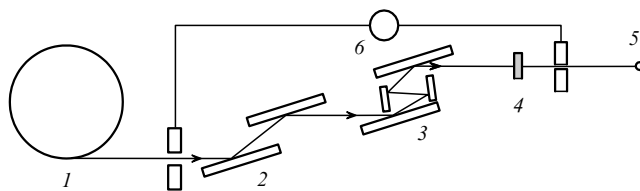


Рис. 23. Схема прибора для съемки мёссбауэровских спектров в режиме NFS с использованием импульсного СИ.

1 — импульсный источник СИ, 2 — предварительный монохроматор ($\Delta E/E \approx 10^{-4}$), 3 — монохроматор высокого разрешения ($\Delta E/E \approx 10^{-7}$), 4 — образец, 5 — лавинно-пролетный фотодиод, 6 — электронная схема задержки (~ 100 нс).

нале, выделяемом с помощью специальной электронной схемы задержки и регистрируемом быстродействующим детектором (например, лавинно-пролетным фотодиодом), наблюдаются постепенно затухающие осцилляции рассеянной волны (квантовые биения). Количественные характеристики указанных осцилляций можно пересчитать в обычные мёссбауэровские параметры ядра¹⁹⁷ и получить информацию, аналогичную получаемой из классических мёссбауэровских спектров (а иногда даже с более высокой точностью).

В настоящее время с использованием данного подхода проведены первые эксперименты на таких «экзотических», но потенциально важных для химии ядер, как ^{67}Zn , ^{61}Ni , ^{40}K , ^{73}Ge , а также на ядрах ряда лантаноидов и актиноидов. К перспективным областям применения синхротронной мёссбауэровской спектроскопии можно отнести бионеорганическую химию^{196, 197} и структурное материаловедение (исследования материалов при высоких давлениях,^{198–200} быстротекучих процессов с разрешением во времени, магнитных свойств^{201, 202}).

Когерентность ядерного рассеяния может нарушаться различными динамическими процессами с участием рассеивающих ядер.²⁰³ Так, диффузия возбужденных ядер приводит к более быстрому затуханию квантовых биений. Этот эффект (квазиупругое ядерное рассеяние^{204–206}) используется в NFS-исследованиях кристаллических образцов для определения величины и направления элементарных диффузионных скачков. Спектр ядерной флуоресценции на ненулевых углах по отношению к направлению пучка (неупругое ядерное рассеяние²⁰⁷) содержит информацию о фоновой структуре кристаллической решетки, т.е. о коллективных колебаниях ядер в масштабах времени, сравнимых с временем жизни ядерно-возбужденного состояния.²⁰⁸

Одно из направлений развития синхротронной мёссбауэровской спектроскопии составляют исследования резонансной ядерной дифракции.²⁰⁹ В условиях брегговской дифракции СИ с энергией, близкой к энергии резонансного возбуждения ядер, на монокристалле, содержащем мёссбауэровский изотоп (например, на монокристалле железиттриевого граната, обогащенного изотопом ^{57}Fe), все неупругие процессы ядерного рассеяния подавляются, и отраженный пучок становится в высокой степени монохроматичным. В настоящее время рентгеновские монохроматоры, основанные на эффекте резонансной ядерной дифракции, обладают наибольшим энергетическим разрешением, позволяющим выделять из пучка СИ невысокой степени монохроматичности исключительно узкие спектральные полосы, соответствующие энергиям резонансного поглощения мёссбауэровских изотопов. Такие монохроматоры используют непосредственно в мёссбауэровских исследованиях и в исследованиях фоновой структуры твердых тел методом неупругого рентгеновского рассеяния.²¹⁰

[†] Разность между энергией испускания ядра-источника и энергией резонансного поглощения ядра-мишени (образца) в классическом варианте компенсируется движением образца за счет эффекта Доплера, поэтому сдвиги линий в мёссбауэровской спектроскопии выражают в единицах скорости ($\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$).²⁶

5. Методы получения изображений

Рентгеновское синхротронное излучение (подобно электромагнитным волнам других диапазонов) можно использовать для получения увеличенных изображений различных объектов. К методам визуализации относятся рентгеновская микроскопия, рентгеновская дифракционная топография, вычислительная томография, а также методы, широко используемые в медицинских целях — радиография, разностная ангиография, маммография и др.

Рентгеновская микроскопия по разрешающей способности занимает промежуточное положение между оптической и электронной микроскопией. Преимущество методов рентгеновской синхротронной микроскопии заключается в возможности варьирования таких характеристик пучка, как энергия и поляризация. Кроме того, при использовании жесткого рентгеновского излучения (7–30 кэВ) нет необходимости в высоковакуумной аналитической камере (в отличие от всех методов электронной микроскопии). Это позволяет исследовать, например, биологические системы *in vivo*, а также значительно облегчает работу с крупными объектами. Пространственное разрешение данного метода достигает ~0.25 мкм. Используя мягкое рентгеновское излучение (0.2–1.2 кэВ), зонные пластинки и брэгг-френелевскую оптику, можно добиться разрешения до 30–50 нм. Глубина проникновения в конденсированную среду мягкого рентгеновского излучения больше, чем электронов, поэтому объектами рентгеномикроскопических исследований могут быть образцы, непрозрачные для электронного микроскопа, к тому же при использовании рентгеновского излучения значительно ниже радиационное повреждение образца.

Еще одно достоинство методов синхротронной рентгеновской микроскопии — возможность получения элементного и даже валентного контраста за счет варьирования длины волны излучения и использования краев поглощения. При изучении биологических объектов обычно используют диапазон энергий, называемый «водяным окном», 280–530 эВ. В этом диапазоне слабо поглощают атомы кислорода, а значит, и вода, всегда в избытке присутствующая в биологических системах. Варьируя энергию внутри «водяного окна», можно достичь контраста, например, для атомов углерода и азота, т.е. оценить распределение в образце молекул белков и нуклеиновых кислот. В зависимости от взаимного расположения источника СИ, исследуемого образца и детектора выделяют контактную, проекционную и сканирующую рентгеновскую микроскопию.^{211–214} Достижения в области синхротронной рентгеновской микроскопии рассмотрены в монографии²¹⁵.

Метод рентгеновской дифракционной топографии позволяет получать изображения дефектов в кристалле. Он основан на анализе распределения интенсивности рассеянного излучения внутри дифракционного пятна.²¹⁶ С его помощью визуализируют дефекты и дислокации с пространственным разрешением 2–3 мкм и наблюдают динамику их изменения при наложении механического напряжения (например, в пьезоэлектрических кристаллах), а также локальные искажения, деформации, неоднородности и микротрещины в высококачественных монокристаллах.²¹⁷ Чувствительность метода к градиентам искажения параметров элементарной ячейки $\Delta a/a$ составляет $\sim 10^{-7}$. Объектами исследования могут быть крупные кристаллы, непрозрачные для видимого света. Основной областью применения рентгеновской топографии является технологический контроль совершенных кристаллов, например в производстве полупроводников. При использовании СИ повышается пространственное разрешение и сокращается время экспозиции, а значит, и степень радиационного повреждения образцов.^{216–219} Рассматриваемый метод можно использовать также для пред-

варительного тестирования качества кристаллов. Это особенно важно в кристаллографических исследованиях белков, так как дифракционные эксперименты часто очень дороги и продолжительны.

С помощью метода вычислительной (компьютерной) рентгеновской томографии получают изображения внутреннего строения образца в различных сечениях. Изображение реконструируют путем математической обработки профилей интенсивности прошедшего рентгеновского пучка при варьировании взаимной ориентации образца и источника излучения.^{220, 221} Объектами исследования для рентгеновской томографии могут быть технологические изделия, биологические и геологические системы (например, микропоры и микропустоты в минералах). Для получения изображений используют как параллельные, так и расходящиеся пучки монохроматического или «белого» СИ; пространственное разрешение составляет несколько микрометров.²²² Как и в случае рентгеновской микроскопии, контрастность существенно повышается, если длины волн близки к краям поглощения определенных элементов в образце. В томографических исследованиях при двух сильно различающихся длинах волн (dual photon absorptiometry–computed tomography (DPA-CT)) можно разделить распределение легких и тяжелых атомов в исследуемом объекте.

В современных методах визуализации все чаще используют свойство когерентности СИ. На источниках третьего поколения помимо обычного адсорбционного контраста удается получить фазовый контраст. Адсорбционный контраст возникает за счет разности коэффициентов поглощения в различных частях исследуемого образца, а фазовый — благодаря сдвигам фазы при рассеянии когерентных рентгеновских фотонов в различных точках исследуемого объекта, в результате чего на изображение накладывается интерференционная картина. Последняя зависит от расстояния между объектом и детектором; подбирая расстояния от исследуемого объекта до мониторирующего экрана, можно получать более контрастные изображения.^{223–225}

На использовании когерентных свойств СИ основан новый метод визуализации — рентгеновская фотон-корреляционная спектроскопия (X-ray photon-correlation spectroscopy (XPCS)), или спектроскопия флуктуаций интенсивности (intensity fluctuation spectroscopy). Данный метод — рентгеновский аналог метода динамического рассеяния видимого света, широко применяемого в исследованиях коллоидных систем. Метод рентгеновской фотон-корреляционной спектроскопии позволяет наблюдать во времени эволюцию «зернистой» интерференционной картины, получаемой при рассеянии когерентного рентгеновского излучения на неупорядоченных образцах. С его помощью можно исследовать низкочастотную динамику (10^{-3} – 10^6 Гц) в веществе и визуализировать короткодействующие флуктуации плотности на расстояниях порядка нанометра.²²⁶ Данный метод успешно применяют в исследованиях броуновского движения металлических наночастиц²²⁷ и мицелл сополимеров в растворах,²²⁸ динамики волн зарядовой плотности, критических флуктуаций при фазовых переходах порядок–беспорядок в аморфных сплавах,²²⁹ конформационной динамики полимеров при стекловании²³⁰ и т.д.

6. Другие методы

а. Методы с использованием аномального рассеяния

В теории рассеяния рентгеновских лучей на атомах фундаментальной величиной является атомный фактор рассеяния f_0 (иногда его называют атомным форм-фактором). Это гладкая функция угла рассеяния θ , монотонно спадающая с ростом угла от 0 до 180°. Атомные факторы рассеяния для

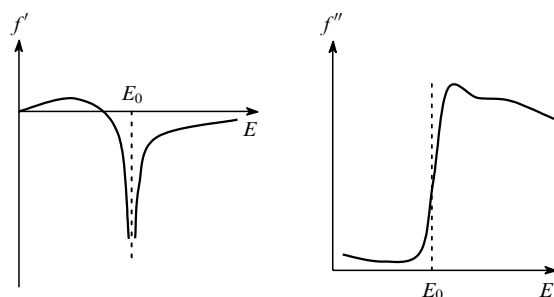


Рис. 24. Зависимость действительной (f') и мнимой (f'') частей аномально-дисперсионной поправки к атомному фактору рентгеновского рассеяния от энергии рассеиваемого излучения.

соседних элементов Периодической системы Д.И.Менделеева близки. В широком интервале длин волн f_0 фактически не зависит от энергии падающего излучения.

Однако, если энергия излучения близка к краю (E_0) рентгеновского поглощения элемента, содержащегося в образце, в описание рассеяния необходимо ввести поправку к f_0 , которая зависит от длины волны и связана с аномальной дисперсией (рис. 24). В области резонансного поглощения рентгеновского луча его рассеяние сопровождается снижением интенсивности. Полный атомный фактор $f(\theta, \lambda)$ в теории рассеяния при этом становится комплексной величиной

$$f(\theta, \lambda) = f_0(\theta) + f'(\theta, \lambda) + if''(\theta, \lambda), \quad (7)$$

где f_0 — вклад в атомный фактор рассеяния, не зависящий от длины волны, который быстро убывает с увеличением угла рассеяния; f' и f'' — соответственно действительная и мнимая части аномальной дисперсии. Мнимая часть прямо пропорциональна сечению рентгеновского поглощения, т.е. коэффициенту поглощения μ , а действительная часть связана с мнимой дисперсионным соотношением Крамерса–Кронига

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega^2 - (\omega')^2} d\omega', \quad (8)$$

где ω — частота излучения.

Вклад аномальной дисперсии может существенно изменить экспериментальные интенсивности рассеяния по сравнению с величинами, рассчитанными на основе f_0 . Слагаемые f' и f'' в отличие от f_0 слабо зависят от угла рассеяния, поэтому относительный вклад аномальной дисперсии выше для рассеяния на большие углы. Как правило, энергии краев поглощения атомов соседних элементов Периодической системы Д.И.Менделеева различаются на несколько сотен электронвольт, поэтому вклад аномальной дисперсии приводит к существенному различию атомных факторов (а следовательно, и к различным дифракционным картинам) для соседних элементов, если длина волны рассеиваемого излучения близка к краю поглощения одного из них. Более того, вследствие различия химических сдвигов края рентгеновского поглощения в разных соединениях одного элемента факторы рассеяния для атомов этого элемента в разном химическом окружении или в разном зарядовом состоянии могут значимо различаться (валентный контраст). Обзору современных методов с использованием аномального рассеяния и результатов дифракционных экспериментов с применением СИ посвящены публикации^{231–233}.

Явление аномального рассеяния можно считать связующим звеном между рентгеновским рассеянием и поглощением. Чтобы его использовать в структурных методах, необходимо регистрировать массивы дифракционных данных при непрерывно варьируемой длине волны излучения

(что возможно только на синхротронных источниках) либо проводить серию экспериментов при разных длинах волн, по крайней мере одна из которых близка к краю поглощения какого-либо элемента в исследуемом веществе. В последнем случае разность дифракционных картин вдали от края поглощения и вблизи него будет обусловлена в первую очередь рассеянием на поглощающих атомах.

Аномальное рассеяние СИ широко используют в методе порошковой рентгенографии. С его помощью в кристаллической ячейке локализуют атомы определенных элементов, что значительно упрощает расшифровку структур. Эту методику часто называют резонансной рентгеновской дифракцией. В методе AWAXS (anomalous wide-angle X-ray scattering), который применяют для исследования аморфных образцов, получают кривые РРА для каждого тяжелого элемента.²³² Это облегчает интерпретацию экспериментальных данных и делает ее более надежной и однозначной. Подобный подход принят и в методе малоуглового рассеяния ASAXS (anomalous small-angle X-ray scattering), например для определения размера частиц нанесенных металлических катализаторов и наночастиц в полимерных матрицах или при анализе распределения элементов в биметаллических нанокластерах.^{234–236}

В классическом PCA явление аномальной дисперсии, как правило, используют для определения абсолютной конфигурации нецентросимметричного (хирального) кристалла и образующих его молекул. При использовании СИ получение массива данных в дифракционном эксперименте на длине волны резонансного поглощения позволяет однозначно установить природу рассеивающих атомов, а также зарядовые состояния для кристаллографически неэквивалентных атомов одного сорта в смешанновалентных комплексах — так называемый PCA с валентным контрастом. Возможность этого метода продемонстрированы при изучении неорганических соединений, в которых атомы одного элемента в разных степенях окисления занимают кристаллографически неэквивалентные позиции, например Fe_3O_4 ,²³⁷ GaCl_2 ,²³⁸ NbSe_3 ,²³⁹ а также ряда смешанновалентных полиядерных комплексов.^{240, 241}

Принцип использования аномальной дисперсии в PCA наиболее последовательно воплощен в методе MAD (multi-wavelength anomalous diffraction — аномальная дифракция на нескольких длинах волн), который широко применяют в кристаллографических исследованиях белков.^{242–245} Для кристалла, содержащего достаточно тяжелые элементы, можно экспериментально определить фазу любого рефлекса по его интенсивностям на трех различных длинах волн, если в задаваемом ими интервале находится край поглощения какого-либо из этих элементов. С помощью метода MAD решают центральную в PCA проблему — проблему начальных фаз (для преобразования массива экспериментальных данных в искомую карту электронной плотности рефлексам с экспериментальными амплитудами рассеяния следует приписать определенные фазы, не измеряемые непосредственно в стандартном дифракционном исследовании). Для малых молекул разработаны надежные прямые методы статистической оценки фаз рефлексов, однако для белков подбор начальных фаз остается сложной и не всегда решаемой задачей.

Определение фаз рефлексов методом MAD более трудоемко, чем обычный дифракционный эксперимент, однако ценность получаемой информации зачастую окупает затраченные усилия. В кристаллографических исследованиях белков MAD постепенно вытесняет практически единственный, но значительно менее универсальный метод многократного изоморфного замещения (multiple isomorphous replacement (MIR)), основанный на сравнении массивов рефлексов для кристаллографически изоморфных кристаллов с различ-

ными тяжелыми элементами. Во многих биологических макромолекулах содержатся тяжелые элементы (железо, молибден, цинк, медь, марганец и др.), поэтому к ним применима процедура определения фаз по методу MAD. К настоящему времени проведены первые эксперименты, подтвердившие принципиальную возможность использования MAD в мягкой рентгеновской области на *K*-краях поглощения серы и фосфора, однако при этом возникли серьезные трудности, связанные с радиационным разложением кристаллов из-за сильного поглощения рентгеновского пучка.^{246, 247}

Тяжелые аномально рассеивающие атомы могут быть введены в исследуемые объекты химическими методами. Так, в молекулах белков и других биополимеров ионы кальция или магния могут замещаться ионами лантаноидов, атомы цинка — атомами ртути и т.п. Следует отметить, что в методе MAD, в отличие от метода MIR, не требуется, чтобы замещенный образец был кристаллографически изоморфен исходному, достаточно лишь сохранения химической природы и конформации его макромолекул. В состав биополимеров можно вводить также фрагменты-метки, являющиеся химическими аналогами их строительных блоков. Среди таких меток наибольшее распространение получили селенометионин для белков (используют *K*-край поглощения селена) и бромированный урацил для нуклеиновых кислот (*K*-край поглощения брома). Внедрять атомы тяжелых элементов в кристаллы можно также, проводя съемку данных PCA биологических макромолекул под давлением ксенона; при этом атомы ксенона замещают молекулы воды в пустотах кристаллической ячейки, не нарушая ее общей структуры (далее используют метод MAD на *K*-крае поглощения ксенона).²⁴⁸

Использование аномальной дисперсии в методах рентгеновской спектроскопии поглощения также расширяет ее возможности.²⁴⁹ В этом направлении успешно развивается метод DAFS (diffraction anomalous fine structure — тонкая структура аномальной дифракции), представляющий собой «дифракционную» разновидность XAFS. В методе DAFS измеряют интенсивность выбранного рефлекса, варьируя длину волны падающего рентгеновского излучения так, чтобы пройти через край поглощения определенного элемента. Ввиду того, что мнимая часть фактора атомного рассеяния пропорциональна коэффициенту поглощения μ , зависимость интенсивности рефлекса от энергии фотонов имеет XAFS-подобную тонкую структуру.

Объектами исследования DAFS могут быть как монокристаллы, так и поликристаллические порошки. Этот метод особенно эффективен при исследовании смесей кристаллических фаз: им получают спектры XAFS заданного элемента для каждой фазы в отдельности. Более того, поскольку кристаллографически независимые атомы одного элемента вносят различные вклады в интенсивности разных рефлексов, анализ кривых DAFS для нескольких отражений позволяет выделить вклады в аномальное рассеяние от каждой кристаллографически независимой группы атомов, т.е. получить спектры XAFS для каждого кристаллографически независимого атома данного сорта. Проверка возможностей метода DAFS проведена на таких классах соединений, как шпинели, сложные оксиды, высокотемпературные сверхпроводники и др.^{250–252}

6. Метод стоячих рентгеновских волн

В методе стоячих рентгеновских волн (X-ray standing waves (XSW)) также сопряжены явления дифракции и поглощения.²⁵³ В условиях брегговского отражения в кристаллах, близких к совершенным, интенсивности электромагнитных волн вблизи поверхности кристалла перераспределяются,

формируя стоячую волну. Различие локальной интенсивности электромагнитного поля (т.е. плотности фотонов) в областях узлов и пучностей стоячей волны приводит к разному поглощению (а значит, и разным выходам вторичных процессов — рентгеновской флуоресценции, фото- и оже-электронов и т.д.) соответствующих атомных слоев.^{254, 255} Экспериментально это проявляется в сильной зависимости интенсивности вторичных процессов от угла падения рентгеновской волны на совершенный кристалл или от длины волны рассеиваемого излучения при постоянном угле падения. В последнем случае часто выбирают геометрию, при которой направление падающего излучения перпендикулярно поверхности исследуемого образца; этот метод получил название NIXSW (normal-incidence X-ray standing waves).²⁵⁶

Метод стоячих рентгеновских волн является одним из немногих методов, с помощью которых можно структурно исследовать аморфные приповерхностные слои кристалла толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Его также широко используют для точного измерения толщины слоев в многослойных периодических структурах и для локализации примесных атомов в кристаллической ячейке, например, допирующих атомов в полупроводниковых монокристаллах, имплантированных ионов, ионов металлов в биомембранах и т.д.^{257–259} Так, в исследовании монокристаллов арсенида галлия, поверхность которого была допирована кремнием по различным методикам, обнаружено, что в материалах, полученных эпитаксиальным напылением из молекулярного пучка, все атомы кремния занимают позиции атомов галлия. В случае ионной имплантации с последующим отжигом (или термической диффузией) позиции атомов галлия занимают только ~30% атомов кремния, а остальные атомы занимают случайные позиции, из которых ~6% — позиции атомов мышьяка.²⁶⁰ Современные теоретические представления, лежащие в основе метода стоячих рентгеновских волн, его инструментальное обеспечение и приложения обсуждены в ряде обзоров (см., например,^{256, 261}).

в. Методы исследования поверхности в геометрии скользящего падения рентгеновских лучей

Метод рентгеновской рефлектометрии основан на анализе зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения от угла его падения на образец. В ряде случаев этот метод дает важную информацию о строении приповерхностных слоев.²⁶² Как было отмечено выше (см. раздел III), в условиях полного внешнего отражения доля отраженного рентгеновского излучения близка к единице, и падающее излучение не проникает глубоко в вещество, а взаимодействует лишь с тонким (~10 нм) приповерхностным слоем. Такой эффект можно использовать для повышения чувствительности «классических» рентгеновских методов исследования объема вещества (рентгеновской спектроскопии и дифракции) к атомным слоям, расположенным вблизи поверхности. В частности, метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии в условиях полного внешнего отражения (total reflection X-ray fluorescence (TRXRF)) позволяет количественно определить содержание примесных атомов (в том числе легких элементов, начиная с бора) в приповерхностных слоях полупроводников, материалов, полученных ионной имплантацией и др.^{263–265} Ввиду малой глубины проникновения рентгеновских лучей в образец предел обнаружения примесей в пересчете на их абсолютную массу чрезвычайно высок — порядка фемтограммов (10^{-15} г).²⁶⁶ Этим методом можно определять уровень загрязнений в таких исключительно чистых веществах, как полупроводниковые монокристаллы.²⁶⁷

Метод рентгеновской дифракции скользящего падения (grazing-incidence X-ray diffraction (GI-XRD)) позволяет исследовать структуру поверхности монокристаллов и других материалов с атомно-упорядоченными поверхностными слоями, например со специфическим двумерным упорядочением. Объектами исследования этим методом стали самоорганизованные адсорбированные монослои, пленки Ленгмюра – Блоджетт, эпитаксиальные покрытия и покрытия, полученные атомным напылением, CVD-пленки, двумерные кристаллы липофильных систем (жирные спирты, кислоты и их соли, ω -аминокислоты, фосфолипиды) на поверхности раздела вода – воздух и т.д.^{268–275}

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния скользящего падения (GI-SAXS) можно исследовать наноструктуру тонких пленок и нанесенных катализаторов.²⁷⁶ Зависимость коэффициента отражения от энергии падающего рентгеновского излучения вблизи угла полного внешнего отражения позволяет определить спектры EXAFS поверхностного слоя: коэффициент отражения зависит от комплексного показателя преломления, в мнимую часть которого входит коэффициент поглощения $\mu(E)$ (см. уравнение (7)). Такой метод называют Refl-EXAFS. Используют также название SEXAFS (surface EXAFS). Он включает всю совокупность EXAFS-подобных методик исследования поверхности, в частности, с регистрацией фототока, выхода фотостимулированной десорбции ионов и т.п.^{277–279}

г. Использование поляризации синхротронного излучения

Использование поляризации света в физических методах исследования веществ с анизотропным атомным строением основано на явлении дихроизма — зависимости оптических свойств вещества от направления вектора напряженности электрического поля в световой волне. Так, угол поворота плоскости поляризации видимого света на единицу длины оптического пути является важной характеристикой для веществ асимметрического (хирального) атомного строения, а спектры кругового дихроизма несут информацию о взаимной ориентации групп-хромофоров в молекуле.

Источники СИ обладают существенным преимуществом перед традиционными источниками рентгеновского излучения, а именно СИ всегда поляризовано. Как и в оптике видимого диапазона, в случае рентгеновского излучения выделяют линейный и круговой дихроизм. Наиболее широко отмеченное свойство СИ используют в рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии, так как поляризация ионизирующего излучения в первую очередь влияет на вероятность электронных переходов. Например, в случае линейно поляризованного СИ вероятность электронного перехода определенной симметрии зависит от ориентации дипольного момента перехода (т.е. разности дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях) поглощающей молекулы относительно направления поляризации пучка фотонов. При резонансной фотоионизации атома линейно поляризованным рентгеновским излучением продуцируемая фотоэлектронная волна не является сферически симметричной: вероятность распространения фотоэлектрона максимальна в плоскости поляризации возбуждающего рентгеновского излучения и равна нулю в перпендикулярной ей плоскости. В методе EXAFS это приводит, в частности, к тому, что на фулье-трансформанте проявляются преимущественно контакты с атомами из локального окружения, лежащими именно в этой плоскости.²⁸⁰

Необходимым условием проявления линейного дихроизма является упорядоченность и ориентированность исследуемого образца по отношению к падающему СИ. С использованием поляризационной зависимости спектров NEXAFS можно исследовать, например, адсорбированные

монослои, для которых характерна анизотропия свойств в направлениях параллельно поверхности (взаимодействия внутри монослоя) и перпендикулярно ей (взаимодействия адсорбат – подложка). Такая анизотропия обуславливает выраженную зависимость спектров рентгеновского поглощения от угла падения поляризованного пучка на образец или от направления поляризации при постоянном угле падения. В частности, в случае скользящего падения выделяют σ - и π -поляризацию падающего излучения (соответственно параллельно и перпендикулярно поверхности образца).²⁸¹ В рентгеновской микроскопии с элементарным контрастом по линейной поляризации СИ можно установить ориентацию атомных фрагментов в полимерных волокнах, так как форма края поглощения (NEXAFS) «чувствительна» к ориентации определенных химических связей, в частности, $C=C$ и $C=O$, для которых в NEXAFS-спектрах наблюдается характерный π^* -резонанс.^{54, 212, 282}

Большую группу веществ, для которых эффективно использование методов рентгеновской спектроскопии с линейно-поляризованным СИ, составляют соединения внедрения в слоистые матрицы — графит, монооксид углерода, дисульфиды, фосфаты переходных металлов и т.д. Подобные системы во многих случаях проявляют практически идеальную текстуру: слои матрицы располагаются параллельно поверхности образца. Используя поляризационную зависимость спектров XAFS для таких веществ, определяют ориентацию внедренных молекул.^{283, 284}

Анализ поляризационной зависимости спектров EXAFS для монокристаллов $KNbO_3$ (структурный тип перовскита) позволил определить кристаллографические направления смещений атомов ниобия из центров кислородных октаэдров при фазовом переходе.²⁸⁵ В исследованиях искажений плоскоквадратного фрагмента CuO_4 в высокотемпературных сверхпроводниках методами поляризованного EXAFS и XANES была получена дополнительная структурная информация о механизме сверхпроводимости.^{286, 287}

При квантово-механическом описании свойств поляризованного света используют понятие спина фотона. Фотон как бозе-частица обладает спиновым квантовым числом $S = 1$ и двумя возможными проекциями $m_S = \pm 1$ (проекция $m_S = 0$ для фотонов запрещена ввиду их нулевой массы покоя). Пучок фотонов с $m_S = 1$ соответствует правой, а с $m_S = -1$ — левой круговой поляризацией света. При поглощении рентгеновских фотонов, поляризованных по кругу, возбуждаемые электроны обладают определенным спином, направление которого совпадает с направлением спина фотона (спиновая поляризация). Если в исследуемом веществе магнитные моменты атомов ориентированы (например, образец является ферро- или парамагнетиком, помещенным во внешнее магнитное поле), то в XANES-спектрах появляется зависимость коэффициента поглощения от взаимной ориентации направления поляризации СИ и направления магнитного момента образца (рис. 25). Это явление впервые описано в 1987 г.²⁸⁸ и названо рентгеновским магнитным круговым дихроизмом (X-ray magnetic circular dichroism (XMCD)). В последние годы исследования XMCD бурно развиваются ввиду того, что данный метод позволяет изучать магнитные свойства веществ на атомном уровне, а именно экспериментально находить магнитные моменты атомов определенного сорта и выделять в них спиновую и орбитальную составляющие.^{289, 290}

К настоящему времени XMCD (реализация которого возможна только в синхротронных центрах) стал стандартным методом исследования магнитных материалов: тонких пленок $3d$ -металлов (Fe, Co, Ni), производных лантаноидов и актиноидов, материалов с гигантским магнетосопротивлением (сильной зависимостью электропроводности от внешнего магнитного поля) и др. Свойством гигантского магнето-

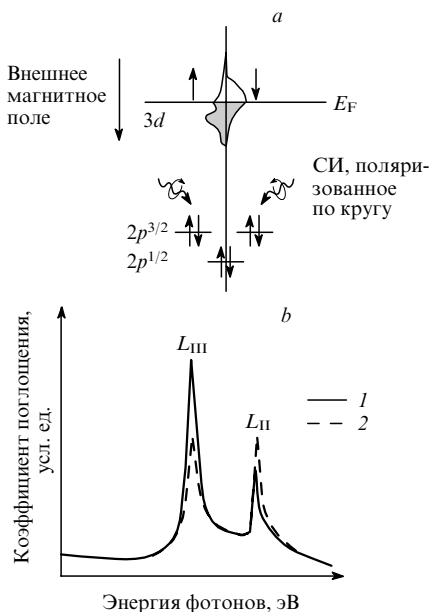


Рис. 25. Схема, иллюстрирующая возникновение кругового дихроизма в спектрах рентгеновского поглощения (а), и типичный спектр кругового дихроизма на L_{II} , III -краях $3d$ - и $4d$ -металлов (б). Поляризация возбуждающего излучения выбрана так, что спин возбуждаемого электрона параллелен (1) и антипараллелен (2) направлению внешнего магнитного поля.

сопротивления обладают, в частности, многослойные структуры с чередующимися ферро- и диамагнитными слоями. К подобным материалам проявляют большой интерес специалисты в области технологии хранения информации.^{291–294}

В 1995 г. на некоторых системах был обнаружен эффект, который назвали естественным рентгеновским круговым дихроизмом (X-ray natural circular dichroism (XNCD)): рентгеновский круговой дихроизм, возникающий без приложения внешнего магнитного поля.^{295–297} Этот эффект проявляется, например, в хиральных парамагнитных монокристаллах. В мягкой рентгеновской области спектроскопию кругового дихроизма широко применяют для исследования спиральной структуры белковых молекул.²⁹⁸

Использование круговой поляризации в методе EXAFS позволяет получать кривые РРА, вклад в которые вносят преимущественно магнитные атомы (спин-поляризованный или «магнитный» EXAFS) (рис. 26).^{299, 300} Эффект рентгеновского кругового дихроизма активно используют также в современных методах фотоэлектронной спектроскопии со спиновым разрешением.^{301, 302}

В рентгенодифракционных методах поляризационные свойства СИ используют не так широко, как в методах рентгеновской спектроскопии. Однако многие явления, сопутствующие дифракции, проявляют поляризационную зависимость, с помощью которой можно получить дополнительную информацию. Кроме того, поляризационные явления должны учитывать при создании и совершенствовании рентгенооптических элементов, предназначенных для работы с СИ. Так, при рассеянии на низкосимметричном кристалле линейно поляризованного рентгеновского излучения с длиной волны, близкой к краю поглощения элемента, входящего в состав кристалла, зависимость атомного фактора рассеяния от угла дифракции становится анизотропной. Подобная анизотропия обусловлена тем, что коэффициент поглощения кристалла (а значит, и поправки к атомному фактору рассеяния, связанные с аномальной дисперсией) не одинаков в разных кристаллографических направлениях.

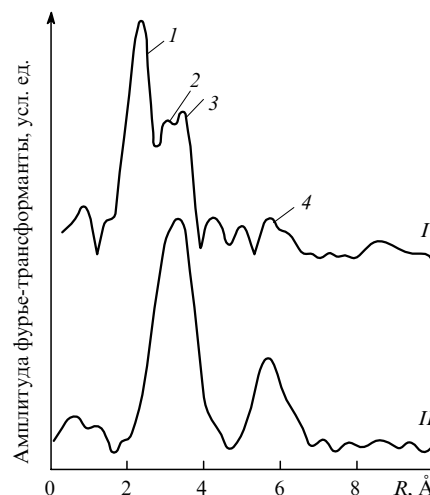


Рис. 26. Обычный (I) и магнитный (II) EXAFS-спектры на L_{II} -крае гольмия для $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.²⁹⁹
1 — Ho—O 2.3–2.4 Å, 2 — Ho—Fe 3.0–3.7 Å, 3 — Ho—Ho 3.7 Å, 4 — Ho—Ho 5.6–6 Å.

Это, в частности, приводит к появлению дифракционных рефлексов, запрещенных правилами погасаний. Данное явление называют анизотропным аномальным рассеянием (anisotropic anomalous scattering (AAS)) или околорайонной дифракцией запрещенных рефлексов (forbidden reflection near-edge diffraction (FRNED)). Оно может быть использовано для определения координат аномально рассеивающих атомов.^{303–305} Тип и направление поляризации рассеянной волны для таких запрещенных рефлексов отличается от аналогичных характеристик поляризации падающего СИ; изменение поляризации зависит от структуры кристалла.³⁰⁶ Кроме того, применение циркулярно-поляризованного СИ в РСА позволяет точно определять абсолютные конфигурации хиральных молекул в монокристаллах, а при использовании поляризованного излучения в методе дифракционной топографии — получать изображения магнитных доменов.³⁰⁷ В случае магнитного рассеяния с помощью поляризационной зависимости интенсивностей рефлексов можно найти (раздельно) распределения спиновой и орбитальной магнитных плотностей.³⁰⁸

V. Основные направления прикладных синхротронных исследований

1. Комбинированные рентгеновские методики

В большинстве случаев для изучения атомной и электронной структуры реальных образцов недостаточно одного, пусть даже весьма информативного инструментального метода (возможное исключение составляет РСА низкомолекулярных соединений). Поэтому часто проводят комплексные синхротронные исследования с привлечением широкого круга комплементарных рентгеновских методик. Сама структура синхротронных центров (концентрация квалифицированного персонала и сложной аппаратной базы) способствует такому объединению, стимулируя взаимное обогащение различных экспериментальных методик. Кроме того, в крупных международных центрах коллективного пользования СИ, в которых на ограниченном числе станций работают сотни пользовательских групп с разносторонними научными интересами, каждая экспериментальная установка должна

быть достаточно универсальной и гибкой, что позволяет решать широкий круг исследовательских задач.^{309–312}

К числу современных комбинированных методик, наиболее часто применяемых в синхротронных центрах для исследования дальнего и ближнего порядка в различных материалах, например в катализаторах, можно отнести XRD/EXAFS (одновременная регистрация порошковой дифрактограммы и EXAFS-спектра) и XRD/DAFS (одновременная регистрация порошковой дифрактограммы и тонкой структуры аномального рассеяния).^{313–315} Написаны программы, позволяющие уточнять параметры кристаллической структуры с учетом данных обоих методов.³¹⁶ Для структурного исследования полимеров часто используют сочетание методов SAXS/XRD или SAXS/WAXS.³¹⁷ Белковая кристаллография нередко дополняется данными EXAFS для установления геометрии металлоцентров.³¹⁸ Кроме того, при определении фаз по методу MAD необходима съемка рентгеновского спектра поглощения того же кристалла, на котором проводится дифракционный эксперимент (для расчета поправок f' и f'' (см. уравнение (8)). Наиболее дорогостоящей частью установок для исследования поверхности является высоковакуумная камера, поэтому ее стараются использовать максимально широко, реализуя, например, в одном приборе фотоэлектронную спектроскопию с угловым разрешением, методы стоячих рентгеновских волн, SEXAFS и т.д.³¹⁹ Аналогичной причиной обусловлена необходимость сочетания различных методов (магнитное рассеяние, XMCD, спин-поляризованный EXAFS, фотоэлектронная спектроскопия со спиновым разрешением и др.) в одном приборе при использовании СИ с круговой поляризацией.

Синхротронные методы часто комбинируют с традиционными лабораторными, например методы порошковой дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии (для исследования фазовых переходов),^{317, 320} быстрый EXAFS и ИК-спектроскопию (для структурной характеристики продуктов матричного синтеза).³²¹ Химические, биологические и материаловедческие лаборатории в центрах СИ, как правило, оснащены современными приборами для реализации «классических» методов. Необходимость в традиционном оборудовании (хроматографы, лазеры, прессы, туннельные и электронные микроскопы и др.) особенно велика для таких объектов изучения, как поверхности, специальные материалы, биологические системы и т.д.

Тенденция комбинирования различных методик реализована в новом методе корреляционной спектроскопии или спектроскопии совпадений (coincidence spectroscopy), в котором с помощью специальных электронных схем одновременно детектируют несколько типов вторичного излучения (флуоресцентных фотонов, фото- и оже-электронов, вторичных ионов), возникающего в результате резонансного поглощения рентгеновских фотонов. Разновидностью этого метода является метод фотоэлектрон-фотоионной корреляции (photoelectron-photoion coincidence (PEPICO)), в котором одновременно регистрируют фотоэлектроны и ионы (с помощью времяпролетного масс-спектрометра), получаемые в результате ионизации свободной молекулы рентгеновским фотоном. Развиваются и другие корреляционные методики: оже-электрон-фотоэлектронная (auger-photoelectron coincidence), фотоэлектрон-флуоресцентная (photoelectron-fluorescent photon coincidence) и т.д. Такие методы позволяют детально исследовать фотохимические реакции, электронную структуру и определять времена жизни возбужденных состояний, а также изучать динамику фотоионизации и фотодиссоциации химических связей в свободных малых молекулах или ионах в газовой фазе.^{322–327}

2. Исследования веществ в экстремальных условиях

Исследования веществ в экстремальных условиях важны для многих областей современного материаловедения, физики и химии конденсированного состояния, геохимии, минералогии и геологии. Основными элементами установок, предназначенных для синхротронных исследований под высоким давлением, являются алмазные наковальни, позволяющие создавать давления до нескольких сотен гигапаскалей на площади порядка нескольких квадратных микрометров (рис. 27). Выбор алмаза в качестве материала ячейки обусловлен такими его свойствами, как исключительно высокая механическая прочность и прозрачность для жесткого рентгеновского излучения, а неизбежным недостатком в этом случае являются помехи за счет береговых отражений от кристаллических стенок ячейки. Для локального нагрева образца можно использовать лазер, а для охлаждения — ток жидкого гелия. Температуру и давление внутри наковальни оценивают по структурным характеристикам (параметрам ячейки, длинам связей) или спектральным характеристикам внутреннего стандарта, которым часто служит рубин (а в качестве мониторируемого параметра — сдвиг максимума оптической люминесценции). В ряде центров СИ уже в течение нескольких лет работают экспериментальные установки, позволяющие создавать условия ($T \approx 6000$ К, $P \approx 200$ ГПа), близкие к условиям в центре Земли ($T \approx 5000$ К, $P \approx 300$ ГПа).^{328–333}

Наряду со статическими большой практический интерес представляют динамические исследования веществ и материалов при микросекундных ударных воздействиях, а также исследования взрывной волны. Применение СИ в таких исследованиях основано, в первую очередь, на высокой интенсивности пучка, позволяющей ему проникать сквозь оболочку вокруг исследуемой системы, и на модуляции пучка во времени в одноканальном режиме накопительного кольца.²⁰

Для исследования веществ в экстремальных условиях чаще всего используют методы порошковой рентгеновской дифракции (в энергодисперсионном варианте), PCA, EXAFS и рентгеновской топографии. В последние годы развиваются исследования подобных систем методами синхротронной мёсбауэровской спектроскопии.^{199, 200} Отметим, что большинство специализированных установок для исследований в экстремальных условиях комбинированные и на них реализуется несколько физических методов.^{333, 334} В последние

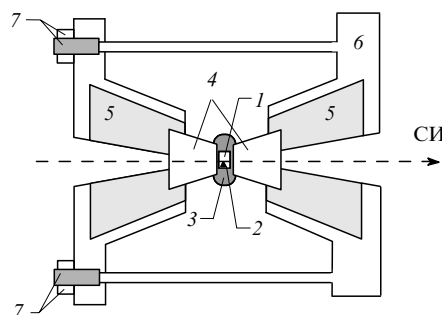


Рис. 27. Схема ячейки высокого давления.

1 — исследуемый образец, 2 — кристалл рубина (внутренний стандарт для мониторинга давления), 3 — уплотняющая шайба, 4 — конические алмазные наковальни, 5 — держатель наковальни из твердого сплава, 6 — стальной корпус, 7 — система регулировки давления (механическая, пневматическая, гидравлическая и др.).

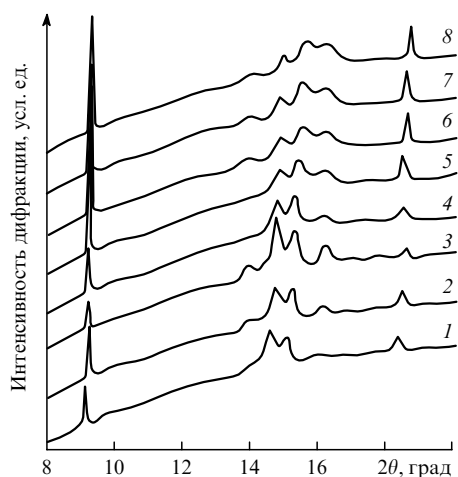


Рис. 28. Дифрактограммы твердого кислорода при комнатной температуре в интервале давлений 77–116 ГПа (синхротронный центр ESRF).³⁴¹

P, ГПа: 1 — 77, 2 — 85, 3 — 88, 4 — 96, 5 — 101, 6 — 105, 7 — 110, 8 — 116. При ~ 96 ГПа наблюдается структурный переход, связанный с переходом в металлическое состояние.

годы по результатам синхротронных исследований получены уравнения состояния для таких веществ, как молекулярный водород, гелий, кислород, углерод, вода, вплоть до давлений > 100 ГПа (рис. 28). В широком диапазоне температур и давлений изучены фазовые диаграммы соединений, являющихся формообразующими для мантии Земли и, таким образом, важных для понимания геохимических процессов (металлическое железо, кремний, кварц, силикаты и алюмосиликаты).^{335–337} Сообщалось³³⁸ о структурном мониторинге каталитических превращений графит–алмаз в присутствии карбонатов магния и металлического никеля, а также о переходах двуокиси углерода в кварцеподобную (полимерную) и далее металлическую фазы.³³⁹ В последние несколько лет становятся достижимыми также металлические состояния смесей веществ, газообразных при обычных условиях (H_2 , NH_3 , CH_4 и др.), моделирующие вещество в ядрах дальних планет Солнечной системы: Сатурна, Урана и Нептуна.^{340–342}

Значительная часть исследований веществ в экстремальных условиях посвящена выявлению необычных химических свойств, а также изучению структуры и свойств соединений, нестабильных при обычных давлениях и температурах. В частности, методом РСА исследованы³⁴² монокристаллы молекулярных комплексов, образующихся при высоких давлениях в системе водород–метан: $(CH_4)_2H_2$ и $(CH_4)(H_2)_2$. Обнаружено, что при высоких давлениях химические свойства калия приближаются к свойствам переходных элементов (например, калий способен образовывать интерметаллиды с 3d-металлами).³⁴³ Активно изучаются фазовые переходы под давлением в полупроводниковых, магнитных материалах, а также в сверхпроводниках.^{344–347} Фазовые переходы, инициируемые высоким давлением, иногда сопровождаются изменением координационного окружения или валентного состояния одного из элементов при сохранении состава соединения.^{348, 349} Широко проводятся исследования структур и превращений веществ в сверхкритических средах. В частности, в серии работ^{350–352} методом EXAFS было проанализировано изменение строения гидратных оболочек ионов Rb^+ , Sr^{2+} и Br^- при переходе воды в сверхкритическое состояние и отмечено уменьшение среднего координационного числа в первой координационной сфере гидратированного иона.

3. Исследования с высоким пространственным разрешением

Современная рентгеновская оптика позволяет получать пучки СИ с поперечным размером порядка нескольких десятков нанометров в мягком рентгеновском диапазоне и менее одного микрометра в жестком. Прогресс в этой области стимулирует развитие рентгеновских микрондвовых методов исследования: пространственное разрешение таких методов уже сопоставимо с пространственным разрешением классических микрондвовых методов, использующих пучки заряженных частиц — электронов, протонов или ионов.^{353–355} Однако рентгеновское СИ открывает доступ к более широкому кругу методик, благодаря возможности детектирования различных видов вторичных излучений, варьирования возбуждающей энергии, использования поляризации и т.д.[‡]

Микродифракция СИ (в частности, в методе Лауэ) позволяет исследовать структуру отдельных зерен и межзеренных границ в компактных поликристаллических материалах (металлах, композитах, керамиках, сверх- и полупроводниках),^{362, 363} а также выявлять области локального упорядочения в жидких в слабоупорядоченных системах и проводить РСА субмикронных монокристаллов (глины, слюды, цеолиты),³⁶⁴ анализировать минеральные включения в биологических тканях.³⁶⁵ Этим методом выполняются исследования одиночных фибриллярных макромолекул.³⁶⁶ Аналогичная модификация флуоресцентной спектроскопии позволяет строить карты распределения элементов с микронным пространственным разрешением. Микрондвовые версии рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS, XANES, NEXAFS) дополняют эту информацию данными о химическом состоянии и локальном окружении атомов в исследуемых образцах (рис. 29).^{212, 367} Также интенсивно развивается разновидность микрондвовой фотоэлектронной спектроскопии «super-ESCA» в применении к сверхмалым количествам труднодоступных либо опасных веществ. Так, в синхротронном центре ALS (Беркли, США) было проведено рентгеновское фотоэлектронное исследование оксида юрия, взятого в количестве ~ 1 мкг.³⁶⁸ Характерный размер пучка

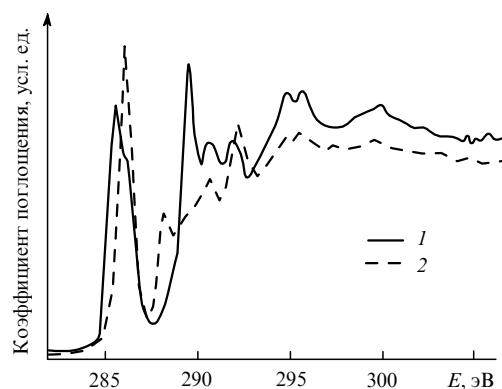


Рис. 29. Микрондвовые спектры NEXAFS (*K*-край C), полученные для тонких полимерных пленок площадью 0.1 мкм² с помощью сканирующего рентгеновского микроскопа (синхротронный центр NSLS).²¹²

1 — полиэтилентерефталат, 2 — поликарбонат.

‡ Аппаратным реализациям микрондвовых рентгеновских методик в различных синхротронных центрах, а также анализу результатов экспериментов в этой области посвящен специальный выпуск «Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena»,³⁵⁶ а также ряд книг и обзоров (см., например, ^{215, 357–361}).

СИ в этом эксперименте составил ~ 50 мкм, а масса образца, реально попавшего под пучок и внесшего вклад в фотоэлектронный спектр, по оценкам авторов, составила всего 4 нг. Информация о надмолекулярной организации микроскопических объектов с высоким пространственным разрешением может быть получена с помощью микрозондового варианта малоуглового рассеяния.^{369, 370}

Микрозондовые синхротронные методы широко применяются для исследования различных пространственно-неоднородных объектов, включая биологические системы (клетки, живые ткани, кости), природные объекты (микроквращения в минералах, угли, почвы), новые высокотехнологичные материалы (керамики, наноккомпозиты), а также для экологического контроля промышленных отходов. Было предложено использовать методы синхротронной микродифракции для диагностики многослойных оптоэлектронных устройств.³⁷¹ Авторы работы³⁷² применили совокупность синхротронных микрозондовых методик (рентгеновская флуоресценция, дифракция, спектроскопия XANES) с пространственным разрешением 3×20 мкм² для определения химического состава, кристаллической структуры и валентного состояния атомов в тонких люминофорных пленках MAIO_3 (M — редкоземельный металл), выращенных комбинаторным синтезом. Сближение методик микрозондовой спектроскопии и рентгеновской микроскопии на СИ (см. главу IV) в последние годы привело к становлению новой области — спектромикроскопии.³⁵⁶

4. Исследования процессов с разрешением во времени

Совершенствование источников СИ — повышение их яркости, оптимизация фокусирующей оптики, разработка новых быстродействующих высокочувствительных детекторов, а также развитие специализированных методик съемки и обработки данных — значительно сокращает время регистрации рентгеновского эксперимента. Аппаратура современных синхротронных центров позволяет проводить исследования методами РФА, EXAFS или малоуглового рассеяния за миллисекундные интервалы. Такие методики представляют значительный интерес для химических приложений, так как можно исследовать динамику реакций в режиме реального времени. Интенсивности СИ достаточно для получения

надежных данных при прохождении пучка сквозь стенки химического реактора (реакционной камеры) или среду, окружающую образец, поэтому почти все основные синхротронные методы могут быть реализованы *in situ* (см., например, специальный выпуск журнала «MRS Bulletin», посвященный исследованиям материалов *in situ* синхротронными методами³⁷³).

Дифракционные методы в режиме реального времени (так называемое дифракционное кино) позволяют исследовать динамику твердотельных реакций и фиксировать образование промежуточных кристаллических продуктов, а в случае гетерогенных химических реакций следить за продвижением по образцу фронта реакции (границы раздела).²⁰ Одним из перспективных направлений современной неорганической химии является гидротермальный синтез. Он позволяет моделировать процессы геохимического синтеза природных минералов, а также получать новые микро- и мезопористые материалы, используемые в качестве молекулярных сит, ионообменных смол, адсорбентов и др. Результаты синхротронных исследований реакций гидротермального синтеза методами порошковой дифракции в режиме реального времени обсуждены в работах^{374, 375}.

Изменения локального окружения реагирующего центра в ходе химической реакции можно выявить методом быстрого EXAFS (Quick-EXAFS). Такой подход, в частности, был использован при исследовании изменения геометрии активного центра катализаторов.^{376, 377} EXAFS-Исследования с разрешением по времени могут проводиться также для структурного мониторинга химических превращений в растворах.^{378, 379} Методики Quick-EXAFS предусматривают или быстрое вращение обычного кристалла-монокроматора, или так называемый энергодисперсионный вариант съемки с неподвижным кристаллом-полихроматором и линейным детектором.^{380–382}

Предложен³⁸³ новый метод быстрой съемки, основанный на изменении траектории электронного пучка во встроенных устройствах варьированием параметров электромагнитной системы фокусировки (рис. 30). При этом кристалл-монокроматор остается неподвижным, а интенсивность рентгеновского пучка может измеряться «точечным» детектором — ионизационной камерой, имеющей лучшие характеристики (быстродействие, точность, чувствительность) по сравнению

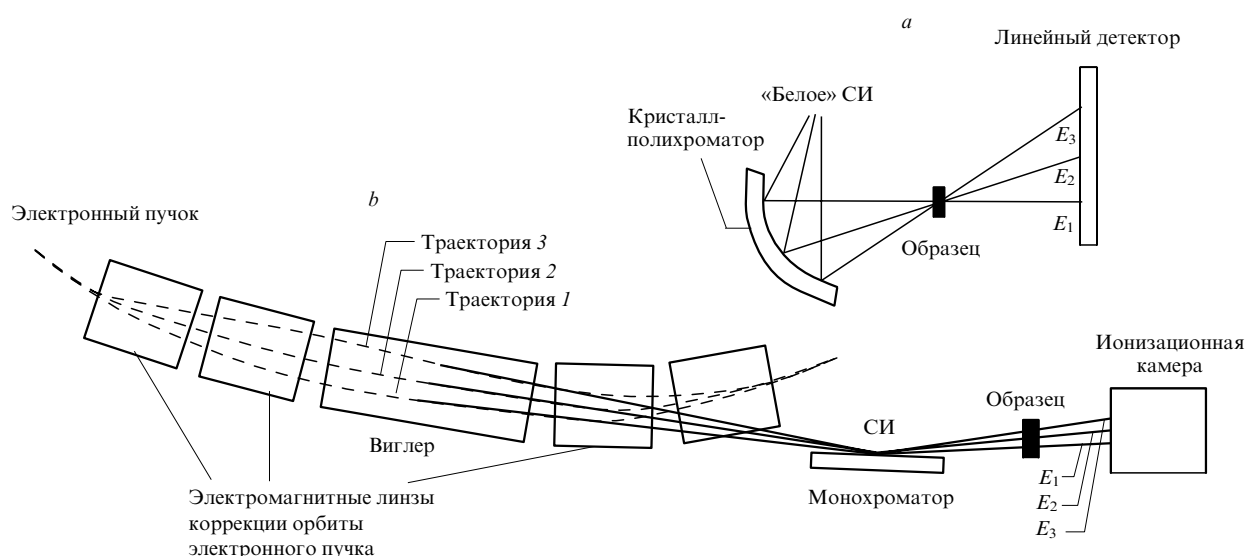


Рис. 30. Схемы экспериментальных методик съемки быстрого XAFS.³⁸³

a — энергодисперсионный XAFS, *b* — быстрая съемка XAFS путем варьирования траектории электронов в канале накопительного кольца.

с современными линейными детекторами. Альтернативой рассматриваемому подходу является методика «остановленного потока», которая заключается в отборе проб из реакционной смеси в заданные моменты времени; пробы мгновенно замораживают и затем изучают физическими методами.³⁸⁴

Фотоэлектронная спектроскопия с разрешением во времени может использоваться для исследования химических реакций на поверхности. Например, такой подход был применен в работе³⁸⁵ для изучения кинетики реакции восстановления NO молекулярным водородом на поверхности грани (553) монокристалла родия. Данные, полученные авторами на станции SuperESCA синхротронного центра ELETTRA, позволили идентифицировать промежуточные нестабильные частицы (атомарный азот, атомарный кислород, NH_x) и предложить механизм, объясняющий колебательную динамику этой реакции.

Исследования биологических объектов с разрешением во времени дают информацию о механизмах важнейших биохимических процессов. Так, в последние годы с помощью данных о конформационных переходах и изменению надмолекулярной организации белковых макромолекул мышцы в процессе сокращения и релаксации удалось составить более полное представление о молекулярном механизме работы мышц. Исследования дифракции на мышечных волокнах в области малых углов с высоким разрешением во времени активно ведутся в нескольких международных синхротронных центрах.^{386, 387}

Мощные источники СИ третьего поколения в сочетании с быстродействующими координатными 2D-детекторами открывают новые возможности использования лауэ-дифракции для динамических структурных исследований. В рамках такого подхода реализован вариант PCA монокристаллов биологических макромолекул с разрешением во времени вплоть до десятков пикосекунд.^{388, 389} Лауэграмма в данном варианте «дифракционного кино» регистрируется за время одного импульса СИ при работе накопительного кольца в одноканальном режиме. Этот метод перспективен в исследованиях ферментативных реакций. Одним из первых его приложений стало исследование структурных изменений в монокристалле комплекса миоглобина с CO при декарбонилировании, индуцируемом вспышкой видимого света (рис. 31).^{390–392}

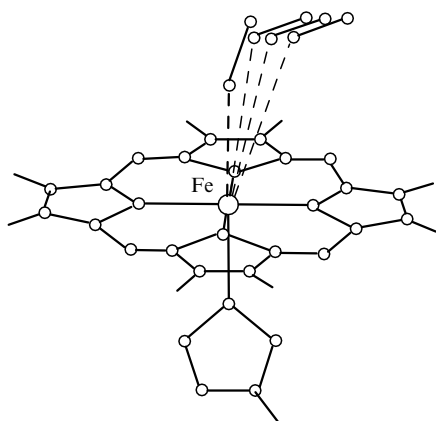


Рис. 31. Миграция CO (штриховые линии) на начальных стадиях декарбонилирования комплекса миоглобина с CO, инициируемого вспышкой видимого света (синхротронный центр ESRF). Положения получены уточнением исходной структурной модели по серии лауэграмм для монокристалла миоглобина с разрешением во времени ~ 10 пс.³⁹²

Возможности одноканального режима в изучении быстропротекающих процессов еще не в полной мере реализованы. Традиционным методом является исследование оптической люминесценции, возбуждаемой рентгеновским импульсом: по спектральному составу и динамике затухания люминесценции можно охарактеризовать новые полупроводниковые материалы и сцинтилляторы.³⁹³ Однако не будет большой ошибкой предположить, что в ближайшее десятилетие возрастет интерес исследователей к модулированному СИ, поскольку с его помощью большинство рассмотренных выше физических методов можно дополнить разрешением во времени.

VI. Заключение

В химии и смежных дисциплинах возможности синхротронных методов исследования очень широки, но реализованы далеко не полностью. За последние 30 лет применение СИ позволило кардинально повысить точность и чувствительность десятков физических методов. Строятся новые синхротронные центры, число пользователей которых по всему миру растет год от года. Число статей в научных журналах, посвященных результатам, полученным с использованием СИ, исчисляется уже тысячами в год. Для таких работ с 1994 г. Международным союзом кристаллографов издается специализированный журнал — «Journal of Synchrotron Radiation», к настоящему времени опубликовавший более 1000 статей непосредственно по синхротронной тематике.

Важнейшие международные и российские конференции (с 1994 по 2000 г.), посвященные различным аспектам использования СИ, перечислены в табл. 2.

В некоторых областях современной науки (например, кристаллографии белков или рентгеновской спектроскопии XAFS) синхротронные методы исследования уже стали доминирующими. А в таких направлениях, как развитие метода MAD в кристаллографии биополимеров или исследования ферментативных реакций с фемтосекундным разрешением, последние несколько лет можно назвать революционными. Исключительно важны также исследования магнитных свойств материалов рентгеновскими методами с использованием круговой поляризации СИ.

Инструментальное обеспечение синхротронных исследований постоянно совершенствуется и усложняется. Оптимизируют источники СИ, в результате чего повышаются интенсивность, параллельность и стабильность пучков СИ. По прогнозам разработчиков из нескольких синхротронных центров (например, SSRL (Стенфорд, США), ESRF, NSLS) в ближайшие годы можно ожидать появления источников СИ четвертого поколения. Наряду с этим возникают новые идеи в области рентгеновской оптики, позволяющие создавать сфокусированные пучки исключительной яркости. Прогресс в данной области в значительной степени связан с приложениями рентгеновской литографии, также интенсивно развивающимися в синхротронных центрах. Разрабатываются быстродействующие, чувствительные и точные детекторы рентгеновского излучения, а также монохроматоры с еще более высокой разрешающей способностью. С совершенствованием когерентных свойств СИ возможно развитие принципиально новых направлений исследований, таких как рентгеновская голография. Значительного прогресса в методах визуализации можно ожидать в связи с применением рентгеновских лазеров на свободных электронах.

Таким образом, использование СИ является одним из наиболее перспективных направлений развития современной науки и технологии. С 1990-х годов основные центры СИ превратились в новый тип экономических объектов — промышленные предприятия по выработке комплексных физических данных. Подавляющее большинство исследований в

Таблица 2. Крупные международные и российские конференции 1994–2000 годов с существенной долей прикладных синхротронных исследований в тематике.

Год проведения	Название	Место проведения	Страна	Ссылки ^a
1994	5-я Международная конференция по инструментальному обеспечению исследований на синхротронном излучении (SRI'94)	Нью Йорк	США	394
1994	10-я Российская конференция по синхротронному излучению (СИ-94)	Новосибирск	Россия	395
1994	8-я Международная конференция по рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS-8)	Берлин	Германия	396
1995	16-й Европейский кристаллографический симпозиум (ECM-16)	Лунд	Швеция	—
1996	Первая международная конференция по применению СИ в материаловедении (SRMS-1)	Чикаго	США	—
1996	XAFS-9	Гренобль	Франция	397
1996	СИ-96	Новосибирск	Россия	398
1996	17-й Съезд международного союза кристаллографов (IUCr-17)	Сиэтл	США	—
1997	SRI'97	Химежи	Япония	399
1997	Европейская конференция «СИ и поверхность»	Кастельвеччо Пасколи	Италия	—
1997	Международная конференция «Новые достижения в спектроскопии с использованием СИ» (FSRS'97)	Токио	Япония	400
1997	1-я Российская конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-97)	Дубна	Россия	—
1997	ECM-17	Лиссабон	Португалия	—
1998	SRMS-2	Кобе	Япония	—
1998	6-я Международная конференция по приложениям СИ в биофизике	Чикаго	США	—
1998	4-я Европейская конференция по рентгеновской дифракции и топографии высокого разрешения (ХТОР-98)	Дарем	Англия	—
1998	Международная школа-симпозиум «СИ в естественных науках»	Устрон-Язовец	Польша	401
1998	XAFS-10	Чикаго	США	402
1998	ECM-18	Прага	Чехия	—
1998	СИ-98	Новосибирск	Россия	403
1999	IUCr-18	Глазго	Шотландия	—
1999	РСНЭ-99	Москва	Россия	—
2000	SRI'2000	Берлин	Германия	—
2000	XAFS-11	Ако	Япония	404
2000	ECM-19	Нанси	Франция	—
2000	СИ-2000	Новосибирск	Россия	—

^a Ссылки даны на материалы конференций, опубликованные в реферируемых журналах.

западных центрах носят прикладной характер и тесно связаны с техническими разработками. Несмотря на преимущественно расходный характер «фотонных фабрик» (например, себестоимость 1 ч пучкового времени на станции EXAFS, являющемся одним из наиболее «дешевых» методов, в американских центрах составляет 200–400 долл.), вклад синхротронных исследований в современное конкурентоспособное производство исключительно велик. Именно этим определяется увеличение таких исследований в промышленно развитых странах, а также тот факт, что многие производственные фирмы сооружают собственные станции на новых источниках третьего поколения (см., например, обзор ⁴⁰⁵, посвященный использованию синхротронных методов для характеристики материалов микроэлектроники, подготовленный исследовательским отделом компании IBM на основе результатов, полученных в синхротронном центре NSLS).

Вплоть до 1980-х годов наша страна входила в группу мировых лидеров по развитию теории и инструментальному обеспечению источников СИ. В СССР был построен один из первых циклических ускорителей легких заряженных частиц — синхротрон (1964 г.), получено синхротронное рентгеновское излучение (1971 г.), созданы специализированные магнитные устройства — ондуляторы (1977 г.), сверхпроводящие многополюсные виглеры (1979 г.) и спиральные ондуляторы — источники квазимонохроматичес-

кого СИ с круговой поляризацией (1983 г.). До настоящего времени Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН в Новосибирске, при котором работает СЦСИ, сохраняет лидирующие позиции в этой области. Магнитные встроенные устройства, координатно-чувствительные детекторы и другое высокотехнологичное оборудование, разработанное и сконструированное в этом институте, используются во многих международных синхротронных центрах: CAMD (Батон Руж, США), HASYLAB, Photon Factory (Цукуба, Япония), PLS (Поханг, Южная Корея).

Однако в настоящее время уровень и объем отечественных прикладных синхротронных исследований много ниже, чем в научных центрах США, Японии и Западной Европы. Ко времени выхода в свет данного обзора в России функционирует единственный рентгеновский центр СИ в Новосибирске с накопительным кольцом первого поколения ВЭПП-3. Курчатовский источник рентгеновского СИ на накопительном кольце «Сибирь-2» в Москве в течение ряда лет находится в стадии пуска. Рутинные исследования, непосредственно определяющие уровень инструментального обеспечения науки, в отечественных центрах СИ не проводятся ни одним из рассмотренных выше современных комбинированных методов. Авторы надеются, что этот обзор привлечет внимание российских ученых к данной области.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-

32810), Международного центра дифракционных данных (ICDD) и Ассоциации содействия сотрудничеству с учеными бывшего Советского Союза INTAS (Я.В.Зубавичус, стипендия YSF00-4095). Авторы признательны коллегам-физикохимикам, любезно предоставившим данные своих синхротронных исследований, А.А.Ульянову (геологический факультет МГУ) и В.А.Стрельцову (University of West Australia) за предоставление рисунков, а также О.А.Беляковой за большую подборку материалов международной Школы по синхротронному излучению (Триест, Италия, декабрь 1997 г.). Особую благодарность авторы выражают Д.И.Кочубею, Б.П.Толочко и сотрудникам Сибирского синхротронного центра за постоянную помощь в работе на протяжении ряда лет.

Литература

1. *Handbook of Synchrotron Radiation. Vol. 1.* (Ed. E.-E.Koch). North-Holland, Amsterdam, 1983
2. *Handbook of Synchrotron Radiation. Vol. 2.* (Ed. G.V.Marr). North-Holland, Amsterdam, 1987
3. *Handbook of Synchrotron Radiation. Vol. 3.* (Eds G.B.Brown, D.E.Moncton). North-Holland, Amsterdam, 1991
4. *Handbook of Synchrotron Radiation. Vol. 4.* (Eds S.Ebashi, M.Koch, E.Rubenstein). North-Holland, Amsterdam, 1991
5. И.М.Тернов, В.В.Михайлин. *Синхротронное излучение. Теория и эксперимент*. Энергоатомиздат, Москва, 1986
6. Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский. В кн. *Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. EXAFS-Спектроскопия*. (Под ред. Г.М.Жидомирова). Наука, Новосибирск, 1988. С. 94
7. И.М.Тернов. *Успехи физ. наук*, **165**, 429 (1995)
8. H.Winick. *J. Synchr. Radiat.*, **5**, 168 (1998)
9. M.Madou. *Fundamentals of Microfabrication*. CRC Press, Boca Raton FL, New York, 1997
10. *Medical Application of Synchrotron Radiation*. (Eds M.Ando, C.Uyano). Springer-Verlag, Berlin, 1998
11. D.G.Schulze, P.M.Bertch. *Adv. Agronomy*, **55**, 1 (1995)
12. *Отчет Сибирского центра синхротронного излучения за 1998 г.* ИЯФ СО РАН, Новосибирск, 2000
13. *Kurchatov Synchrotron Radiation Source, 1993–1994. Activity Report*. Moscow, 1995
14. Y.Utsumi, J.Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett.*, **37**, L1268 (1998)
15. R.K.Kupka, F.Bouamrane, C.Cremers, S.Megtert. *Appl. Surf. Sci.*, **164**, 97 (2000)
16. P.Dumas, G.L.Carr, G.P.Williams. *Analysis*, **28**, 68 (2000)
17. R.A.Palmer, G.D.Smith, P.Chen. *Vib. Spectrosc.*, **19**, 131 (1999)
18. B.Diviaco, R.P.Walker. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **368**, 522 (1996)
19. J.L.Laclare. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-39 (1997)
20. *Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения*. (Под ред. Г.Н.Кулипанова). Наука, Новосибирск, 1989
21. V.V.Aristov, A.I.Erko, B.Vidal. *Diffraction X-Ray Optics*. IOP Publ., London, 1995
22. A.G.Michette. *Optical Systems for Soft X-Rays*. Plenum, New York, 1986
23. Б.К.Вайнштейн. *Современная кристаллография. Т.1*. Наука, Москва, 1979
24. Л.А.Асланов. *Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа*. Изд-во МГУ, Москва, 1982
25. *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. Мир, Москва, 1987
26. F.F.Fujita. *Contemp. Phys.*, **40**, 323 (1999)
27. *Principles, Applications, Technique of EXAFS, SEXAFS and XANES*. (Eds D.C.Koningsberger, R.Prins). Wiley, New York, 1988
28. *X-Ray Absorption Fine Structure*. (Ed. S.S.Husnain). Ellis Horwood, New York, 1991
29. *Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. EXAFS-спектроскопия*. (Под ред. Г.М.Жидомирова). Наука, Новосибирск, 1988
30. В.К.Тео. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, Berlin, 1986
31. G.A.Waychunas, G.E.Brown Jr. *Adv. X-Ray Anal.*, **37**, 607 (1994)
32. H.Ebel, R.Svagera, M.F.Ebel. *Microchim. Acta*, **125**, 165 (1997)
33. A.Rogalev, J.Goulon. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-565 (1997)
34. G.Thornton, D.R.Warburton, I.W.Owen, C.H.Richardson, R.Mcgrath, I.T.McGovern, D.Norman. *J. Phys. (France)*, **47**, NC-8-179 (1987)
35. B.A.Bunker, Z.Wang, Q.Islam. *Ferroelectrics*, **120**, 23 (1991)
36. A.Di Cicco, M.Berrettoni. *Phys. Lett. A*, **176** 375 (1993)
37. A.Di Cicco, M.Minicucci. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 255 (1999)
38. R.G.Linford. *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 267 (1995)
39. M.Gautier-Soyer. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2253 (1998)
40. C.D.Garner. *Adv. Inorg. Chem.*, **36**, 303 (1991)
41. V.K.Yachandra. *Methods Enzymol.*, **246**, 638 (1995)
42. P.J.Riggs-Gelasco, T.L.Stemmler, J.E.Penner-Hahn. *Coord. Chem. Rev.*, **144**, 245 (1995)
43. P.Johnston, P.B.Wells. *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 393 (1995)
44. *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalyst and Surfaces*. (Ed. Y.Iwasawa). World Sci., Singapore, 1996
45. J.Evans. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 11 (1997)
46. K.Asakura, W.-J.Chun, M.Shirai, K.Tomishige, Y.Iwasawa. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5549 (1997)
47. N.Toshima, T.Yonezawa. *New J. Chem.*, **22**, 1179 (1998)
48. I.I.Moiseev, M.N.Vargaftik. In *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*. (Eds R.D.Adams, F.A.Cotton). Wiley-VCH, New York, 1998. P. 395
49. H.Huang, C.H.Liang, J.E.Penner-Hahn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 1564 (1998)
50. H.Tanida, H.Sakane, I.Watanabe. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **15**, 2321 (1994)
51. Y.Inada, K.Sugimoto, K.Ozutsumi, S.Funahashi. *Inorg. Chem.*, **33**, 1875 (1994)
52. L.R.Sharpe, W.R.Heineman, R.C.Elder. *Chem. Rev.*, **90**, 705 (1990)
53. A.Di Cicco, M.Minicucci, A.Filipponi. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 460 (1997)
54. J.Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, 1992
55. J.Kukuma, B.P.Tommer. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **82**, 53 (1996)
56. J.Taborski, P.Vaterlein, H.Dietz, U.Zimmermann, E.Umbach. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **75**, 129 (1995)
57. G.Hühner, M.Kinzler, Ch.Wöll, M.Grunze. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 851 (1991)
58. R.Mitsumoto, H.Oji, I.Mori, Y.Yamamoto, K.Osato, Y.Ouchi, H.Shinohara, K.Seki, K.Umishita, S.Hino, S.Nagase, K.Kikuchi, Y.Achiba. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-525 (1997)
59. J.Wong, Z.U.Rek, M.Rowen, T.Tanaka, F.Schafers, B.Muller, G.N.George, I.J.Pickering, G.Via, B.Devries, G.E.Brown, M.Froba. *Physica B*, **208–209**, 220 (1995)
60. P.Ildefonse, G.Cals, A.M.Flank, P.Lagarde. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **97**, 172 (1995)
61. D.C.Koningsberger, J.T.Miller. *Catal. Lett.*, **29**, 77 (1994)
62. M.Kamijo, N.Umesaki, K.Fukui, C.Guy, K.Tadanada, M.Tasumisago, T.Minami. *J. Non-Cryst. Solids*, **177**, 187 (1994)
63. S.Paste, V.Gotte, C.Goulon-Ginet, A.Rogalev, J.Goulon, P.Georget, J.Marcilloux. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-665 (1997)
64. P.J.Potts, A.T.Ellis, P.Kregsamer, C.Streli, M.West, P.Wobruschek. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1773 (1999)
65. V.A.Trounova, K.Z.Zolotarev, V.B.Baryshev, M.A.Phedorin. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **405**, 532 (1998)
66. L.N.Tarasov, A.F.Kudryashova, A.A.Ulyanov, V.B.Baryshev, K.V.Zolotarev. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **405**, 590 (1998)
67. E.J.Nordgren. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **78**, 25 (1996)
68. A.N.Artemiev, M.M.Vsevolodov, D.P.Grechukhin, A.V.Zabelin, V.N.Kosyakov, S.V.Romanov, A.A.Soldatov. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **359**, 266 (1995)

69. J.Nordgren, J.Guo. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **110**–111, 1 (2000)
70. E.J.Nordgren. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-9 (1997)
71. J.Guo, J.Nordgren. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **110**–111, 105 (2000)
72. F.M.F.De Groot. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **92**, 207 (1998)
73. G.M.Bancroft, Y.-F.Hu. *Inorg. Electron Struct. Spectrosc.*, **1**, 443 (1999)
74. M.Taniguchi. *J. Alloys Compd.*, **286**, 114 (1999)
75. A.Nillson. In *Application of Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag, Berlin, 1995. P. 65
76. C.Laubach. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **96**, 127 (1998)
77. J.C.Green, N.Kaltsoyanis, K.H.Sze, M.MacDonald. *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 1994 (1994)
78. X.Li, G.M.Bancroft, R.J.Puddephatt, Y.-F.Hu, K.H.Tan. *Organometallics*, **15**, 2890 (1996)
79. *Future Perspectives of X-Ray Photoelectron Spectroscopy with Synchrotron Radiation*. (Eds A.M.Bradshaw, C.S.Fadley, N.Mertensson). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (Special Issue)*, **75** (0) (1995)
80. A.M.Bradshaw, D.P.Woodruff. In *Application of Synchrotron Radiation. Springer Ser. Surface Science. Vol. 35*. (Ed. W.Eberhardt). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1995, P. 127
81. C.S.Fadley, A.P.Kaduvela, M.A.Vannove, Z.Hussain. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **75**, 273 (1995)
82. C.S.Fadley. *Prog. Surf. Sci.*, **54**, 341 (1997)
83. L.J.Terminello, B.L.Petersen, J.J.Barton. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **75**, 299 (1995)
84. C.S.Fadley. In *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science. Vol. 1. Techniques*. (Ed. R.Z.Bachrach). Plenum, New York, 1992. P. 421
85. M.M.Harding. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 432 (1995)
86. J.R.Helliwell. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **54**, 738 (1998)
87. P.Coppens. *Synchrotron Radiation Crystallography*. Academic Press, London, 1992
88. P.Coppens. *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 499 (1993)
89. M.M.Harding. *Mater. Sci. Forum*, **228**, 3 (1996)
90. P.Coppens, R.Bolotovskiy, V.Kezerashvili, A.Darovskiy, Y.Gao. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, **31**, 11 (1997)
91. P.Coppens, G.Wu, A.Volkov, Y.Abramov, Y.Zhang, W.K.Fullagar, L.Ribaud. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, **34**, 51 (2000)
92. W.Rieck, H.Euler, H.Schulz. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **44**, 1099 (1988)
93. R.W.Broach, R.L.Bedard, S.G.Song, J.J.Pluth, A.Bram, C.Rickel, H.-P.Weber. *Chem. Mater.*, **11**, 2076 (1999)
94. E.F.Skelton, J.D.Ayers, S.B.Qudri, N.E.Moulton, K.P.Cooper, L.W.Finger, H.K.Mao, Z.Hu. *Science*, **253**, 1123 (1991)
95. K.D.Eichhorn. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 673 (1997)
96. R.B.Neder, M.Bourghammer, Th.Grasl, H.Schulz. *Z. Kristallogr.*, **211**, 763 (1996)
97. K.Oshumi, K.Hagiya, M.Okhmasa. *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 340 (1991)
98. R.B.Neder, M.Burghammer, T.Crasl, H.Schulz. *Z. Kristallogr.*, **211**, 365 (1996)
99. R.Flaig, T.Koritzansky, J.Janczak, H.-G.Krane, W.Morgenroth, P.Luger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1397 (1999)
100. E.N.Maslen, V.A.Streltsov, N.R.Streltsova, N.Ishizawa. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 929 (1995)
101. K.Eichhorn, A.Kirfel. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **47**, 843 (1991)
102. B.B.Iversen, F.K.Larsen, A.A.Pinkerton, A.Martin, A.Darovskiy, P.A.Reynolds. *Inorg. Chem.*, **37**, 4559 (1998)
103. H.Graafsma, M.Souhassou, A.Puig-Molina, S.Harkema, E.Kvick, C.Lecomte. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 193 (1998)
104. F.Frolow, L.Chernyak, D.Cahen. *Tern. Mult. Compd.*, **152**, 67 (1998)
105. F.S.Nielsen, P.Lee, P.Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **42**, 359 (1986)
106. T.Koritsanszky, R.Flaig, D.Zobel, H.G.Krane, W.Morgenroth, P.Luger. *Science*, **279**, 356 (1998)
107. T.Koritzanszky. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. M09.OD.002
108. B.B.Iversen. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. M09.OD.003
109. Б.К.Вайнштейн, В.М.Фридкин, В.Л.Инденбом. *Современная кристаллография. Т. 2*. Наука, Москва, 1979. С. 193
110. P.F.Lindley. *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 367 (1995)
111. K.Moffat, Z.Ren. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **7**, 689 (1997)
112. J.R.Helliwell, S.Ealick, P.Doing, T.Irring, M.Szemenyi, *Acta Crystallogr., Sect. D*, **49**, 120 (1993)
113. W.Minor, D.R.Tomchick, Z.Otwinowski. *Structure (London)*, **8**, R105 (2000)
114. *Structural Biology and Synchrotron Radiation: Evaluation of Resources and Needs*. <http://www.ornl.gov/hgmis/biosync>
115. A.Deacon, T.Gleichmann, A.J.Kalb, H.Price, J.Raftery, G.Gradbrook, J.Yariv, J.R.Helliwell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **93**, 4305 (1997)
116. C.Jelsch, M.M.Teeter, V.Pickon-Pesme, R.H.Blessing, C.Lecomte. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. M11.BB.004
117. J.P.Abrahams, A.G.W.Leslie, R.Lutter, J.E.Walker. *Nature (London)*, **370**, 621 (1994)
118. D.H.Bilderback, S.A.Hoffmann, D.J.Thiel. *Science*, **263**, 201 (1994)
119. B.M.Kariuki, M.M.Harding. *J. Synchr. Radiat.*, **2**, 185 (1995)
120. X.J.Yang, Z.Ren, K.Moffat. *Acta Crystallogr., Sect. D*, **54**, 367 (1998)
121. R.B.G.Ravelli, M.L.Raves, S.H.W.Scheves, A.Schouten, J.Kroon, *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 19 (1999)
122. T.Bruckel, M.Lippert, B.Bouchard, T.Schmidt, J.R.Schneider, W.Jauch. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **49**, 679 (1993)
123. M.J.Cooper, W.G.Stirling. *Radiat. Phys. Chem.*, **56**, 85 (1999)
124. T.Bruckel. *Acta Phys. Pol. A*, **91**, 669 (1997)
125. D.Mannix, S.Langridge, G.H.Lander, J.Rebizant, M.J.Longfield, W.G.Stirling, W.J.Nutall, S.Coburn, S.Wasserman, L.Soderholm. *Physica B*, **262**, 125 (1999)
126. D.Gibbs, D.E.Moncton, K.L.D'Amico, J.Bohr, B.H.Grier. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 234 (1985)
127. H.Graafsma, G.W.J.C.Heunen, C.Schulze. *J. Appl. Crystallogr.*, **31**, 414 (1998)
128. H.Graafsma, A.Paturle, L.Wu, H.-S.Sheu, J.Majewski, G.Poorthuis, P.Coppens. *Acta. Crystallogr., Sect. A*, **48**, 113 (1992)
129. S.J.van Reeuwijk, H.Graafsma. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. P05.10.005
130. A.Puig-Molina, H.Mueller, H.Graafsma, A.Kvick. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. P11.19.025.
131. L.X.Chen, M.K.Bowman, Zh.Wang, P.A.Montano, J.R.Norris. *J. Phys. Chem. B*, **98**, 9457 (1994)
132. H.Fuess. *An. Quim. Int. Ed.*, **94**, 388 (1998)
133. A.N.Fitch. In *Proceedings of the 6th Summer School on Neutron Scattering: Complementary between Neutron and Synchrotron X-Ray Scattering*. (Ed. A.Furrer). World Sci., New York, 1998. P. 41
134. B.A.Latella, B.H.O'Connor. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2941 (1997)
135. P.Norby. *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 21 (1997)
136. P.G.Fagan, R.B.Hammond, K.J.Roberts, R.Docherty, A.P.Chorlton, W.Jones, G.D.Potts. *Chem. Mater.*, **7**, 2322 (1995)
137. W.I.F.David, K.Shankland, N.Shankland. *Chem. Commun.*, 931 (1998)
138. K.D.Knudsen, P.Pattison, A.N.Fitch, R.J.Kernik. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 2340 (1997)
139. A.Kern, A.Coelho. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. P05.OD.001
140. R.J.Chernik, A.K.Cheetham, C.K.Prout, D.J.Watkin, A.P.Wilkinson, B.T.M.Willis. *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 222 (1991)

141. A.N.Fitch, H.Jobic. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1516 (1993)
142. R.E.Dennibier, M.Pink, J.Sieler, P.W.Stephens. *Inorg. Chem.*, **36**, 3398 (1997)
143. R.E.Morris, J.J.Owen, A.K.Cheetham. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1297 (1995)
144. M.A.Roberts, A.N.Fitch, A.V.Chadvick. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1353 (1995)
145. R.W.Broach, R.M.Kirchner, N.K.McGuire, C.C.Chao. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1363 (1995)
146. T.R.Jensen, P.Norby, A.N.Christensen, J.C.Hanson. *Microp. Mesop. Mater.*, **26**, 77 (1998)
147. D.M.Poojary, A.Clearfield. *J. Organomet. Chem.*, **512**, 237 (1995)
148. R.E.Dennibier, U.Behrens, F.Olbrich. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1430 (1998)
149. J.E.Fischer, G.Bendele, R.Dinnebier, P.W.Stephens, C.L.Lin, N.Bykovets, Q.Zhu. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1445 (1995)
150. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, M.Inakuma, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 79 (1998)
151. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Shinohara. *J. Synchr. Radiat.*, **5**, 977 (1998)
152. C.M.Brown, L.Cristofolini, K.Kordatos, K.Prassides, C.Bellavia, R.Gonzales, K.M.Keshavov, F.Wude, A.K.Cheetham, J.P.Zhang, W.Andreoni, A.Currian, A.N.Fitch, P.Pattison. *Chem. Mater.*, **8**, 2548 (1996)
153. R.E.Dinnebier, P.W.Stephens, J.K.Carter, A.N.Lommen, P.A.Heiney, A.R.McGhie, L.Branrd, A.B.Smith. *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 327 (1995)
154. R.E.Dennibier, F.Olbrich, S. van Smaalen, P.W.Stephens. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **53**, 153 (1997)
155. Y.Kubota, M.Takata, M.Sakata. *J. Phys., Condens. Matter*, **5**, 8245 (1993)
156. M.Takata, Y.Kubota, M.Sakata. *Z. Naturforsch. A, Phys. Sci.*, **48**, 75 (1993)
157. S.Yamamura, M.Takata, M.Sakata. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 117 (1997)
158. T.Wessels, C.Baerlochev, L.B.McCusker. *Science*, **284**, 477 (1999)
159. C.J.Benmore, B.L.Tomberli, P.A.Egelstaff. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. P06.OF.001
160. J.Poulsen, J.Neuefeind, H.B.Neumann, J.R.Schneider, M.D.Zeider. *J. Non-Cryst. Solids*, **188**, 63 (1995)
161. S.Mobilio, C.Meneghini. *J. Non-Cryst. Solids*, **232–234**, 25 (1998)
162. H.Schlenz, R.Grabinski, A.Kirfel. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. P07.10.001
163. T.R.Welberry, Th.Proffen. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **54**, 661 (1998)
164. T.R.Welberry. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. K07.03.001
165. A.Mahendrasingam, V.T.Forsyth, R.Hussain, R.J.Greenall, W.J.Pigram, W.Fuller. *Science*, **233**, 195 (1986)
166. G.Büldt, K.Konno, K.Nakanishi, H.-J.Plöhn, B.N.Rao, N.A.Dencher. *Photochem. Photobiol.*, **54**, 873 (1991)
167. W.Bras, A.J.Ryan. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **75**, 1 (1998)
168. J.C.Dore, A.N.North, J.C.Rigden. *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 413 (1995)
169. C.Riekel, P.Bosecke, O.Diat, P.Engstrom. *J. Mol. Struct.*, **383**, 291 (1996)
170. G.Panick, R.Malessa, R.Winter, R.Gert, K.J.Frye, C.A.Royer. *J. Mol. Biol.*, **275**, 90 (1998)
171. G.Barone, Z.Sayers, D.Svergun, M.H.J.Koch. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 1031 (1999)
172. M.Megens, C.M.van Kats, P.Bosecke, V.L.Vos. *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 637 (1997)
173. A.F.Craevich, O.L.Alves, L.C.Barbosa. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1338 (1995)
174. A.Craevich. *J. Phys. I, Gen Phys. Stat. Phys Condens. Matter Cross-Discipl. Phys.*, **2**, 801 (1992)
175. M.F.Butler, A.M.Donald, A.J.Ryan. *Polymer*, **38**, 5521 (1997)
176. P.P.E.A.de Moor, T.P.M.Beelen, B.U.Komanchev, O.Dlat, R.A.Santen. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11077 (1997)
177. J.S.Rigden, A.N.North, A.R.Mackie. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **93**, 63 (1993)
178. A.N.North, J.S.Rigden, A.R.Mackie. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1741 (1992)
179. E.D.Isaacs, P.M.Platzman. *Phys. Today*, **49**, 40 (1996)
180. H.Hayashi, N.Watanabe, Y.Udagawa. *J. Synchr. Radiat.*, **5**, 1052 (1998)
181. F.Sette, G.Ruocco. *Eur. News*, **26**, 78 (1995)
182. G.Ruocco, F.Sette. *Bull. Soc. Fr. Phys.*, **115**, 25 (1998)
183. E.Burkel. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 171 (2000)
184. N.G.Alexandropoulos. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **308**, 267 (1991)
185. W.Schülke, U.Bonse, H.Nagasawa, A.Kaprolat, A.Berthold. *Phys. Rev. B*, **38**, 2112 (1988)
186. C.Blaas, J.Redinger, S.Manninen, V.Honkimäki, K.Hämäläinen, P.Suortti. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1984 (1995)
187. K.Tothji, Y.Udagawa. *Phys. Rev. B*, **39**, 7590 (1989)
188. F.Gelmukhanov, H.Agren. *Physica B*, **208–209**, 100 (1995)
189. H.Nagasawa. *J. Phys. (Paris)*, **48** (C-9, Pt. 2), 863 (1987)
190. W.Schülke, A.Berthold, A.Kaprolat, H.-J.Güntherodt. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2217 (1988)
191. W.Schülke, K.-J.Gabriel, A.Berthold, H.Shulte-Schrepping. *Solid State Commun.*, **79**, 657 (1991)
192. Y.Ma. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 131 (1996)
193. G.Dräger. *Surf. Invest.*, **13**, 447 (1998)
194. U.van Bärck, R.L.Mössbauer, E.Gerdau, R.Rüffer, R.Holletz, G.Smirnov, P.Hanson. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 355 (1987)
195. H.Grünsteudel, W.Meyer-Klaucke, A.X.Trautwein, H.Winkler, O.Leupold, J.Metge, E.Gerdau, H.D.Rüter, A.Q.R.Baron, A.I.Chumakov, H.F.Grünsteudel, R.Rüffer, M.Haas, E.Realo, D.Mandon, R.Weiss, H.Toflund. In *Bioinorganic Chemistry: Transition Metals in Biology and their Coordination Chemistry* (Ed. A.X.Trautwein). Wiley-VCH, New York, 1997. P. 760
196. A.X.Trautwein, H.Paulsen, E.Realo, H.D.Rüter, H.Grünsteudel, R.Weiss, M.Haas, H.Winkler, O.Leupold, D.Mandon, B.F.Matzanke, W.Meyer-Klaucke. *Inorg. Chim. Acta*, **275**, 334 (1998)
197. V.Schünemann, H.Winkler. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 263 (2000)
198. W.Sturhahn, E.E.Alp, T.S.Toellner, P.Hession, M.Hu, J.Sutter. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **113**, 47 (1998)
199. S.Nasu. *Hyperfine Interact.*, **113**, 97 (1998)
200. M.Pleines, R.Lübbbers, M.Strecker, G.Wortmann, O.Leupold, Yu.Shvyd'ko, E.Gerdau, J.Metge. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **120**, 181 (1999)
201. R.Lübbbers, M.Pleines, H.-J.Hesse, G.Wortmann, H.F.Grünsteudel, R.Rüffer, O.Leupold, J.Zukrowski. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **120**, 49 (1999)
202. L.Nielsen, A.Mugarza, M.F.Rozu, R.Coehoorn, R.M.Jungblut, F.Rozeboom, A.Q.R.Baron, A.I.Chumakov, R.Rüffer. *Phys. Rev. B*, **58**, 8590 (1998)
203. V.G.Kohn, G.V.Smirnov. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **123–124**, 327 (2000)
204. B.Sepiol, C.Cizhak, A.Meyer, G.Vogl, J.Metge, R.Rüffer. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **113**, 449 (1998)
205. B.Sepiol, A.Meyer, G.Vogl, R.Rüffer, A.I.Chumakov, A.Q.R.Baron. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3220 (1996)
206. B.Sepiol, A.Meyer, G.Vogl, H.Franz, R.Rüffer. *Phys. Rev. B*, **57**, 10433 (1998)
207. A.Chumakov, R.Rüffer. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **113**, 59 (1998)
208. A.I.Chumakov, A.Barla, R.Rüffer, J.Metge, H.F.Grünsteudel, H.Grünsteudel, J.Plessel, H.Winklemann, M.M.Abd-Elmeguid. *Phys. Rev. B*, **58**, 254 (1998)
209. E.Gerdau, U.van Bärck. In *Resonant Anomalous X-Ray Scattering*. (Eds G.Materlik, C.J.Sparks, K.Fischer). Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 589
210. R.Rohlsberger. *Hyperfine Interact. (Netherlands)*, **123–124**, 455 (2000)
211. J.Kirz, M.Howells. *Q. Rev. Biophys.*, **28**, 33 (1995)
212. H.Ade, X.Zhang, S.Cameron, C.Costello, J.Kirz, S.Williams. *Science*, **258**, 972 (1992)

213. H.Ade, B.Hsiao, G.Mitchell, E.Rightor, A.P.Smith, R.Cieslinski. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **375**, 293 (1995)
214. H.Ade. *Trends Polym. Sci.*, **5**, 58 (1997)
215. *X-Ray Microscopy and Spectromicroscopy*. (Eds J.Thieme, G.Schmahl, E.Umbach, D.Rudolf). Springer-Verlag, Berlin, 1998
216. M.Moore. *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 427 (1995)
217. F.Zontone, L.Moncini, R.Barrett, J.Baruchel, J.Hartwig, Y.Epelboin. *J. Synchr. Radiat.*, **3**, 173 (1996)
218. B.K.Tonner. *Acta Phys. Pol.*, **86**, 537 (1994)
219. J.Baruchel. In *X-Rays and Neutrons Dynamical Diffraction. Theory and Applications*. (Ed. A.Authier). Plenum, New York, 1996. P. 199
220. P.Jacobs, E.Sevens, M.Kunnen. *Sci. Total Environ.*, **167**, 161 (1995)
221. U.Bonse, F.Busch. *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **65**, 133 (1996)
222. W.S.Haddad, I.McNulty, J.E.Trebes, E.H.Anderson. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **2516**, 102 (1995)
223. A.Snigirev, I.Snigireva, V.Kohn, S.Kuznetsov, I.Schelokov. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 5486 (1995)
224. A.Snigirev, I.Snigireva, A.Suvorov, M.Kocsis, V.Kohn. *ESRF Newslett.*, **24**, 23 (1995)
225. A.A.Snigirev, C.Raven. *Bull. Soc. Fr. Phys.*, **110**, 10 (1997)
226. G.Grübel, D.Abernathy, T.Thurn-Albrecht, W.Steffen, A.Patkowski, G.Meier, E.W.Fischer. *ESRF Newslett.*, **26**, 10 (1996)
227. S.B.Dieker, R.Pindak, R.M.Fleming, I.K.Robinson, L.Berman. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 449 (1995)
228. S.G.J.Mochrie, A.M.Mayes, A.R.Sandy, M.Sutton, S.Brauer, G.B.Stephenson, D.L.Abernathy, G.Grübel. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1275 (1997)
229. S.Brauer, G.B.Stephenson, M.Sutton, R.Brüning, E.Dufresne, S.G.J.Mochrie, G.Grübel, J.Als-Nielsen, D.Abernathy. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2010 (1995)
230. Z.H.Kai, B.Lai, W.B.Yun, I.McNulty, K.G.Huang, T.P.Russel. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 82 (1994)
231. K.Burger, D.Cox, R.Papoular, W.Prandl. *J. Appl. Crystallogr.*, **31**, 789 (1998)
232. K.Burger, W.Prandl, S.Doyle. *Z. Kristallogr.*, **212**, 493 (1997)
233. D.M.Proserpio, G.Artioli, S.Mulley, G.Chacon, C.Zheng. *Chem. Mater.*, **9**, 1463 (1997)
234. A.Noudon. *NATO ASI, Ser. C*, **452**, 203 (1995)
235. H.G.Haubold, X.H.Wang, H.Jungbluth, G.Goerigk, W.Schilling. *J. Mol. Struct.*, **383**, 283 (1996)
236. B.Bouchetfabre, P.Dangelo, N.V.Pvel. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **97**, 539 (1995)
237. S.Sasaki, T.Toyoda, K.Yamanaki, K.Okhubo. *J. Synchr. Radiat.*, **5**, 920 (1998)
238. A.P.Wilkinson, A.K.Cheetham, D.E.Cox. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **47**, 155 (1991)
239. Y.Gao, M.R.Pressprich, P.Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **49**, 21 (1993)
240. Y.Gao, A.Frast-Jensen, M.R.Pressprich, P.Coppens. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9214 (1992)
241. G.Wu, Y.Zhang, L.Ribaud, P.Coppens, C.Wilson, B.B.Iversen, F.K.Larsen. *Inorg. Chem.*, **37**, 6078 (1998)
242. W.A.Hendrickson. *Science*, **254**, 54 (1991)
243. W.A.Hendrickson, C.M.Ogata. *Methods Enzymol.*, **276**, 494 (1997)
244. W.A.Hendrickson. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 845 (1999)
245. A.Cassetta, A.M.Deacon, S.E.Ealick, J.R.Helliwell, A.W.Thompson. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 822 (1999)
246. S.Stuhrmann, K.S.Bartels, W.Brannwarth, R.Doose, F.Dauvergne, A.Gabriel, A.Knochel, M.Marmotti, H.B.Stuhrmann. *J. Synchr. Radiat.*, **4**, 298 (1997)
247. С.Штурманн, К.Бартелс, М.Хютч, М.Мармотти, З.Зайерс, Дж.Томас, К.Трамс, Х.Б.Штурманн. В кн. *Проблемы современной кристаллографии. Структурные исследования кристаллов*. Наука, Москва, 1996. С. 276
248. M.Schiltz, A.Kvick, O.S.Svensson, W.Shepard, E.de la Fortelle, T.Pranfe, R.Kahn, G.Brigogne, R.Fourme. *J. Synchr. Radiat.*, **4**, 287 (1997)
249. I.J.Pickering, M.Sansone, J.Marsch, G.N.George. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6302 (1993)
250. J.Vacinova, J.L.Hadeau, P.Wolfers, J.P.Lauriat, E.Elkein. *J. Synchr. Radiat.*, **2**, 236 (1995)
251. J.P.Attfield. *Mater. Sci. Forum*, **228**, 201 (1996)
252. *Resonant Anomalous X-Ray Scattering. Theory and Applications*. (Eds G.Materlik, C.J.Sparks, K.Fischer). Elsevier; North-Holland, Amsterdam, 1994
253. Р.М.Имамов, Э.Х.Мухамеджанов. В кн. *Проблемы современной кристаллографии. Структурные исследования кристаллов*. Наука, Москва, 1996. С. 132
254. J.B.Peclka, A.Cedola, S.Lagomarsino, S.di Fonzo, W.Jark, G.Soullie. *J. Alloys Compd.*, **286**, 313 (1999)
255. S.-H.Yang, B.S.Mun, A.W.Kay, S.-H.Kim, J.B.Kortright, J.H.Underwood, Z.Hussain, C.S.Fadley. *Surf. Sci.*, **461**, L557 (2000)
256. D.P.Woodruff. *Prog. Surf. Sci.*, **57**, 1 (1998)
257. A.Lessmann, S.Brennan, B.Materlik, M.Schuster, H.Riechert. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1428 (1995)
258. Y.Qian, N.C.Sturchio, R.P.Chiaarello, P.F.Lyman, T.-L.Lee, M.J.Bedzyk. *Science*, **265**, 1555 (1994)
259. M.Sugiyama, S.Maeyama, M.Oshima. *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3182 (1996)
260. A.Shi, P.L.Cowan, S.Southworth, L.Fotiadis, C.Hor, B.Harlin, F.Moore, E.Dobisz, H.Dietrich. *J. Appl. Phys.*, **73**, 8161 (1993)
261. M.V.Kovalchuk, A.Y.Kazimirov, S.I.Zheludeva. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **101**, 435 (1995)
262. J.Als-Nielsen. In *Handbook of Synchrotron Radiation. Vol. 3*. (Eds G.B.Brown, D.E.Moncton). North-Holland, Amsterdam, 1991. P. 471
263. H.Aiginger, P.Wobruschek, C.Streli. *Anal. Sci.*, **11**, 471 (1995)
264. R.S.Hockett. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **354**, 377 (1995)
265. C.Streli. *J. Trace Microprobe Techn.*, **13**, 109 (1995)
266. P.Wobruschek. *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 333 (1998)
267. R.S.Hockett. *Adv. X-Ray Anal.*, **37**, 565 (1994)
268. Z.H.Ming, Y.L.Soo, S.W.Huang, Y.H.Kao, K.Stair, G.Devane, C.Choi-Feng, T.Chang, L.P.Fu, G.D.Gilliland, J.Klem, M.Hafich. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **417**, 325 (1996)
269. F.D'Acapito, F.Zontone. *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 234 (1999)
270. G.Capiccio, M.Leoni, P.Scaldi, V.Sessa, M.L.Terranova. *Adv. Cryst. Growth*, **203**, 285 (1996)
271. J.Reiche, D.Janietz, T.Baberka, D.Hofmann, L.Brehmer. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **97**, 416 (1995)
272. D.Jacquemain, S.G.Wolf, F.Levellier, M.Deutsch, K.Kjaer, J.Als-Nielsen, M.Lanav, L.Leiserowitz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 130 (1992)
273. J.F.Legrand, A.Renault, O.Konovalov, E.Chevigny, J.Als-Nielsen, G.Grübel, B.Berge. *Thin Solid Films*, **248**, 95 (1994)
274. C.Bohm, F.Levellier, D.Jacquemain, H.Mohwald, K.Kjaer, J.Als-Nielsen, I.Weissbuch, L.Leiserowitz. *Langmuir*, **10**, 830 (1994)
275. I.Weissbuch, I.Kuzmenko, M.Berfeld, L.Leiserowitz, M.Lahav. *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 426 (2000)
276. A.Naudon, D.Thiaudiere. *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 822 (1997)
277. P.Borthen, H.H.Strehlow. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-187 (1997)
278. K.Tani, T.Nanjyo, S.Masui, H.Saisho. *J. Synchr. Radiat.*, **5**, 1141 (1998)
279. J.Kowai, S.Hayakawa, Y.Kitajima, Y.Gohshi. *Anal. Sci.*, **11**, 519 (1995)
280. E.Dartyge, A.Fontaine, F.Baudelet, C.Giorgetti, S.Pizzini, H.Tolentiono. *J. Phys. I, Gen. Phys. Stat. Phys. Condens. Matter Cross.-Discipl. Phys.*, **2**, 1233 (1992)
281. G.P.Hastie, J.Johnstone, K.J.Roberts, D.Fisches. *J. Cryst. Growth*, **166**, 67 (1996)
282. H.Ade, B.Hsiao. *Science*, **262**, 1427 (1993)
283. N.V.Bausk, S.B.Erenburg, N.F.Yudanov, L.N.Mazalov. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-1167 (1997)
284. Н.В.Бауск, С.Б.Эренбург, Н.Ф.Юданов, Л.Н.Мазалов. *Журн. структ. химии*, **36**, 932 (1995)
285. V.A.Shuvaeva, K.Yanagi, K.Sakaue, H.Terauchi. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 367 (1999)
286. N.V.Bausk, L.N.Mazalov, A.I.Rykov, V.F.Vratskikh, V.P.Predtechenskii, Yu.S.Varlamov. *Bull. Mater. Sci.*, **14**, 865 (1991)

287. Н.В.Бауск, Л.Н.Мазалов, А.И.Рыков, В.Ф.Вратских, М.П.Предтеченский, Ю.Д.Варламов. *Журн. структ. химии*, **33**, 88 (1992)
288. G.Schütz, W.Wagner, W.Wilhelm, P.Kienele, R.Zeller, R.Frahm, G.Materlik. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 737 (1987)
289. С.Г.Овчинников. *Успехи физ. наук*, **42**, 869 (1999)
290. J.B.Kortright, D.D.Awschalom, J.Stohr, S.D.Bader, Y.U.Idzerda, S.S.Parkin, I.K.Schuller, H.-C.Siegmann. *J. Magn. Magn. Mater.*, **207**, 7 (1999)
291. J.Stöhr. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **75**, 253 (1995)
292. J. Stöhr, R.Nakajima. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-47 (1997)
293. E.Dartyge, F.Baudelet, C.Giorgetti, S.Odin. *J. Alloys Compd.*, **277**, 526 (1998)
294. G.A.Sawatzky, F.M.F.De Groot, S.Altieri, N.B.Brookes, S.L.Hulbert, J.B.Goedkoop, B.Sinkovic, E.Shekel, L.H.Tjeng, R.Hesper, E.Pellegrin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **92**, 11 (1998)
295. L.Alagna, T.Proserpi, S.Turchini, J.Goulon, A.Rogalev, C.Goulon-Ginet, C.R.Natoli, R.D.Peacock, B.Stewart. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4799 (1998)
296. J.Goulon, C.Goulon-Ginet, A.Rogalev, V.Gotte, C.Malgrange, C.Brouder, C.R.Natoli. *J. Chem. Phys.*, **108**, 6394 (1998)
297. B.Stewart. *J. Phys. IV, Colloq.*, **4**, C9-179 (1994)
298. J.C.Sutherland. In *Circular Dichroism: Conformational Analysis of Biomolecules*. (Ed. G.D.Fasman). Plenum, New York, 1996. P. 599
299. G.Schütz, D.Ahlers. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-59 (1997)
300. G.Shütz, P.Fischer, K.Atkenkofer, M.Knulle, D.Ahlers, S.Stahler, C.Detlefs, H.Ebert, F.M.F.De Groot. *J. Appl. Phys.*, **76**, 6453 (1994)
301. S.Imada, S.Suda. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **92**, 1 (1998)
302. G.Schonhense. *J. Phys., Condens. Matter*, **11**, 9517 (1999)
303. В.А.Беляков, В.Е.Дмитриенко. *Успехи физ. наук*, **158**, 679 (1989)
304. В.Е.Дмитриенко. В кн. *Проблемы современной кристаллографии. Структурные исследования кристаллов*. Наука, Москва, 1996. С. 84
305. A.Kirfel, A.Petkov. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **48**, 247 (1992)
306. A.Kirfel, W.Morgenroth. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **49**, 35 (1993)
307. J.Baruchel, M.Shlenker. In *X-Rays and Neutrons Dynamical Diffraction Theory and Applications*. (Ed. A.Authier). Plenum, New York, 1996. P. 187
308. M.Sacchi. *Surf. Rev. Lett.*, **7**, 175 (2000)
309. J.Als-Nielsen, G.Materlik. *Phys. Today*, **48**, 34 (1995)
310. J.V.Smith. *Analyst*, **120**, 1231 (1995)
311. A.R.Gerson, P.J.Halfpenny, S.Pizzini, R.Ristic, K.J.Roberts, D.B.Sheen, J.N.Sherwood. *X-Ray Charact. Mater.*, 105 (1999)
312. S.K.Sinha. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **38**, 1 (1999)
313. B.S.Clausen. *Catal. Today*, **39**, 293 (1998)
314. J.M.Thomas, G.N.Greaves. *Catal. Lett.*, **20**, 337 (1993)
315. B.S.Clausen, H.Topsoe, R.Frahm. *Adv. Catal.*, **42**, 315 (1998)
316. N.Binsted, M.J.Pack, M.G.Weller, J.Evans. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10200 (1996)
317. W.Bras, G.R.Mant, G.E.Derbyshire, D.Bouch, J.Sheldon, J.Dingis, J.Ryan. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1314 (1995)
318. S.Husnain, K.O.Hodgson. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 852 (1999)
319. H.Oyanagi, I.Owen, M.Grimshaw, P.Head, M.Martini, M.Saito. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 5477 (1995)
320. I.Haita, H.Takahashi, S.Matuoka, Y.Amemiya. *Thermochim. Acta*, **253**, 149 (1995)
321. O.M.Wilkin, N.A.Young. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 204 (1999)
322. M.Richter. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76**, 21 (1995)
323. J-E.Rubensson, J.Lüning, M.Neeb, B.Kuepper, S.Eisebitt, W.Eberhardt. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3919 (1996)
324. R.A.Bartynski, E.Jensen, S.L.Hulbert, C.-C.Kao. *Prog. Surf. Sci.*, **53**, 155 (1996)
325. S.Vinton, S.P.Harte, G.Charlton, V.R.Dhanak, G.Thornton, W.B.Westerveld, J.van Eck, J.van de Weg, H.G.M.Heideman, J.B.West. *Chem. Phys. Lett.*, **252**, 107 (1996)
326. H.Biehl, K.J.Boyle, D.M.Smith, R.P.Tuckett. *Chem. Phys.*, **214**, 357 (1997)
327. U.Becker. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **112**, 47 (2000)
328. A.R.Ravishankara, S.Solomon, A.A.Turnipseed, R.F.Warren. *Science*, **259**, 194 (1993)
329. R.J.Nelmes, M.I.McMahon. *J. Synchr. Radiat.*, **1**, 69 (1994)
330. H.K.Mao, R.J.Hemley. *High Press. Res.*, **14**, 257 (1996)
331. M.I.McMahon. *Mater. Sci. Forum*, **278**, 1 (1998)
332. K.Brister. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1629 (1997)
333. J.P.Itié, A.Polian, D.Martinez, V.Briois, A.Di Cicco, A.Filipponi, A.San Miguel. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-31 (1997)
334. A.San Miguel, J.P.Itié, A.Polian. *Physica B*, **208–209**, 506 (1995)
335. S.K.Saxena, L.S.Dubovinsky, P.Haggvist, Y.Cerenius, G.Shen, H.K.Mao. *Science*, **269**, 1703 (1995)
336. M.Hanfland, U.Schwarz, K.Syassen, K.Takemura. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1197 (1999)
337. K.J.Kingma, H.K.Mao, R.J.Hemley. *High Press. Res.*, **14**, 363 (1996)
338. W.Utsumi, T.Muzutani, O.Shimomura, T.Taniguchi, S.Nakano, N.Nishiyama, K.Funakoshi. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. P08.CC.007
339. Ch.-S.Yoo. In *International Union Crystallography XVIII Congress and General Assembly. (Collected Abstracts)*. Glasgow, 1999. M08.OC.004
340. P.Loubeyre, R.Le Toullec, D.Häusermann, M.Hanfland, R.J.Hemley, H.K.Mao, L.W.Finger. *Nature (London)*, **383**, 702 (1996)
341. D.Hüsermann. *Phys. Scr.*, **66**, 102 (1996)
342. M.S.Somayazulu, L.W.Finger, R.J.Hemley, H.K.Mao. *Science*, **271**, 1400 (1996)
343. L.J.Parker, T.Aton, J.B.Badding. *Science*, **273**, 95 (1996)
344. S.H.Tolbert, A.P.Alivisatos. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 595 (1995)
345. R.J.Nelmes, M.I.McMahon. In *Semiconductors and Semimetals*. (Eds T.Suski, W.Paul). Academic Press, New York, 1998. P. 34
346. H.Wilhelm, C.Cros, E.Reny, G.Demazlau, M.Hanfland. *J. Mater. Chem.*, **8**, 2729 (1998)
347. Y.Soldo, J.L.Hazemann, D.Aberdam, M.Inui, K.Tamura, D.Raoux, E.Pernot, J.F.Jal, J.Dupuy-Philon. *Phys. Rev. B*, **57**, 258 (1998)
348. D.Andraut, J.Peryonnan, F.Farges, J.P.Itié. *Physica B*, **208–209**, 327 (1995)
349. C.Roux, D.M.Adams, J.P.Itié, A.Polian, D.N.Hendrickson, M.Vedaguer. *Inorg. Chem.*, **35**, 2846 (1996)
350. D.M.Pfund, J.C.Darab, J.L.Fulton, Y.Ma. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13102 (1994)
351. J.L.Fulton, D.M.Pfund, S.L.Wallen, M.Newville, E.A.Stern, Y.J.Ma. *J. Chem. Phys.*, **105**, 2161 (1996)
352. S.L.Wallen, B.J.Palmer, D.M.Pfund, J.L.Fulton, M.Newville, Y.J.Ma, E.A.Stern. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9632 (1997)
353. K.Jannsen, F.C.Adams, M.L.Rivers, K.W.Jones. *Scanning Microsc. Suppl.*, **7**, 191 (1997)
354. G.E.Ice. *X-Ray Spectrom.*, **26**, 315 (1997)
355. A.Iida. *X-Ray Spectrom.*, **26**, 359 (1997)
356. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (Special Issue)*, **84** (1–3) (1997)
357. C.Riekel. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 233 (2000)
358. P.Chevallier, P.Populus, A.Firsov. *X-Ray Spectrom.*, **28**, 348 (1999)
359. G.Margaritondo. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **38**, 8 (1999)
360. M.Kiskinova, M.Marsi, E.Di Fabrizio, M.Gentili. *Surf. Rev. Lett.*, **6**, 265 (1999)
361. N.Fukumoto, Y.Kobayashi, M.Kurahashi, I.Kojima. *Spectrochim. Acta B*, **54**, 91 (1999)
362. T.Ungar, J.I.Langford, R.J.Cernik, G.Voros, R.Pflaumer, G.Oszlanyi, I.Kovacs. *Mater. Sci. Eng. A*, **247**, 81 (1998)
363. A.A.MacDowell, C.H.Chang, H.Padmore, J.R.Patel, A.C.Thompson. *Mater. Res. Soc.*, **524**, 55 (1998)
364. A.Snigirev, I.Snigireva, C.Riekel, A.Miller, L.Wess. *J. Phys. IV, Colloq.*, **3**, 443 (1993)
365. A.Rindby, P.Voglis, P.Engström. *Biomaterials*, **19**, 2083 (1998)
366. C.Riekel, A.Cedola, F.Heidelberg, K.Wagner. *Macromolecules*, **30**, 1033 (1997)
367. S.M.Kuznetsov, I.I.Snigireva, A.A.Snigirev, P.Engström, C.Riekel. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1 (1994)

368. J.D.Denlinger, E.Rotenber, T.Warwick, G.Visser, J.Nordgren, J.-H.Guo, P.Skytt, S.D.Kevan, K.S.McCutcheon, D.Shuh, J.Bucher, N.Edelstein, J.G.Tobin, B.P.Tonner. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1342 (1995)
369. C.Riekel, P.Engström, C.Martin. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **37**, 587 (1998)
370. M.Müller, C.Cihak, G.Vogl, P.Fratzl, H.Schober, C.Riekel. *Macromolecules*, **31**, 3953 (1998)
371. Z.H.Cai, W.Rodrigues, P.Ilnsky, D.Legnini, B.Lai, W.Yun, E.D.Isaacs, K.E.Lutterford, J.Grenko, R.Glew, S.Stutz, J.Vandenberg, R.People, M.A.Alam, M.Hybertsen, L.J.P.Ketelsen. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 100 (1999)
372. E.D.Isaacs, M.Marcus, G.Aeppli, X.D.Xiang, X.D.Sun, P.Schultz, H.K.Kao, G.S.Kargile, R.Haushalter. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1820 (1998)
373. *In Situ Synchrotron Radiation Research in Material Science.* (Eds P.A.Montano, H.Oyanagi). *MRS Bulletin. (Special Issue)*, **24** (1) (1999)
374. P.Norby. *Mater. Sci. Forum*, **228**, 147 (1996)
375. D.O'Hare, J.S.O.Evans, R.J.Francis, P.S.Halasyamoni, P.Norby, J.Hanson. *Microp. Mesopor. Mater.*, **21**, 253 (1998)
376. T.Shido, R.Prins. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 330 (1998)
377. J.M.Corker, F.Levbrrre, C.Lecuyer, V.Dufaud, F.Quignard, A.Choplin, J.Evans, J.-M.Bisset. *Science*, **271**, 966 (1996)
378. G.Sankar, J.M.Thomas, D.Waller. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7485 (1992)
379. N.Yoshida, T.Matsushita, S.Soigo, H.Oyanagi, H.Hashimoto, M.Fujimoto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 354 (1990)
380. L.M.Murphy, B.R.Dobson, M.Neu, C.A.Ramsdale, R.W.Strange, S.S.Hasnain. *J. Synchr. Radiat.*, **2**, 64 (1995)
381. A.Dent, J.Evans, M.Newton, J.Corke, J.A.Russell, M.B.Abdul-Rahman, S.Fiddy, R.Mathew, R.Farrow, G.Salvini, P.Atkinson. *J. Synchr. Radiat.*, **6**, 381 (1999)
382. M.Hagelstein, A.Fontaine, J.Goulon. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **32**, 240 (1993)
383. S.G.Nikitenko, B.P.Tolochko, A.N.Aleshaev, G.N.Kulipanov, S.I.Mishnev. *J. Phys. IV, Colloq.*, **7**, C2-549 (1997)
384. Y.Inada, H.Hayashi, S.Funahashi, M.Nomura. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 2973 (1997)
385. P.D.Cobden, B.E.Nieuwenhuys, F.Esch, A.Baraldi, G.Vomelli, S.Lizzit, M.Kiskinova. *Surf. Sci.*, **416**, 264 (1998)
386. J.Harford, J.Squire. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1723 (1997)
387. A.A.Vazina, P.M.Sergienko, A.M.Gadzhiev, V.M.Aulchenko, Yu.V.Usov, M.V.Yasenev. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **359**, 220 (1995)
388. K.Moffat. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **54**, 833 (1998)
389. K.Moffat. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, **34**, 39 (2000)
390. V.Srajer, T.-Y.Teng, T.Ursby, C.Pradervand, Z.Ren, S.Adachi, W.Schildkamp, D.Bourgeois, M.Wulff, K.Moffat. *Science*, **274**, 1726 (1996)
391. M.Wulff, F.Schotte, G.Naylor, D.Bourgeois, K.Moffat, G.A.Mourou. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **398**, 69 (1997)
392. T.-Y.Teng, V.Crajer, K.Moffat. *Biochemistry*, **36**, 12087 (1997)
393. V.V.Mikhailin. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **448**, 461 (2000)
394. *Proceedings of the 5th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation.* (Eds J.B.Hasting, S.L.Hulbert, G.P.Williams). *Rev. Sci. Instrum.*, **66** (2) (1995)
395. *Proceedings of the 10th National Synchrotron Radiation Conference. (SR-94).* (Eds G.N.Kulipanov, V.F.Pindyurin). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **359** (1-2), 1995
396. *Proceedings of the 8th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure.* (Eds K.Baberschke, D.Arvanitis). *Physica B*, **208-209** (1995)
397. *Proceedings of the 9th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure.* (Eds J.Goulon, C.Goulon-Ginet, N.B.Brookes). *J. Phys. IV, Colloq.*, **7** (C2) (1997)
398. *Proceedings of the 11th National Synchrotron Radiation Conference (SR-96).* (Ed. G.N.Kulipanov). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **405** (2-3) (1998)
399. *Proceedings of the 6th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation.* (Eds S.S.Hasnain, R.Helliwell, H.Kamitsubo). *J. Synchr. Radiat.*, **5** (3) (1998)
400. *Proceedings of the 6th International Symposium «Frontiers in Synchrotron Radiation Spectroscopy».* (Eds A.Kakizaki, A.Kotani). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **92** (1-3) (1998)
401. *Proceedings of the 4th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science.* (Eds W.Pazkowicz, E.Sobczak). *J. Alloys Compd.*, **286** (1998)
402. *Proceedings of the 10th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure.* (Eds S.S.Hasnain, R.Helliwell, H.Kamitsubo). *J. Synchr. Radiat.*, **6** (3) 1999
403. *Proceedings of the 12th National Synchrotron Radiation Conference. (SR-98).* (Ed. G.N.Kulipanov). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **448** (1-2) (2000)
404. *Proceedings of the 11th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure.* (Eds S.S.Hasnain, H.Kamitsubo, D.M.Mills). *J. Synchr. Radiat.*, **8** (2) (2001)
405. J.L.Jordan-Sweet. *IBM J. Res. Dev.*, **44**, 457 (2000)

X-RAY SYNCHROTRON RADIATION IN PHYSICOCHEMICAL STUDIES

Ya.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

Modern modifications of the conventional X-ray methods of physicochemical analysis (X-ray and electron spectroscopy, diffraction methods, etc.) and new combined techniques using X-ray synchrotron radiation are considered. Unique characteristics of synchrotron radiation are noted, namely, continuous spectrum, exceptionally high intensity, polarisation, coherence, pulse nature, etc. The key trends in the use of combined methods in chemistry and materials science including studies of substances under extreme conditions, study of rapid processes, studies of objects with high space resolution are discussed. The achievements in the applications of synchrotron radiation are illustrated by examples from various fields of chemistry and related sciences.

Bibliography — 405 references.

Received 1st February 2001