

ISSN 0023-4761

Том 68, Номер 4

Июль - Август 2023



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 4, 2023

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Исследование ростовых дефектов в кубических монокристаллах синтетического алмаза методом рентгеновской топо-томографии

Н. П. Анисимов, Д. А. Золотов, А. В. Бузмаков, И. Г. Дьячкова, В. Е. Асадчиков 507

Выбор стартовых значений параметров распределения частиц по размерам для их расчета по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

С. В. Амарантов, Г. С. Петерс 514

Инструментальная линия двухкристального спектрометра в Брэгг–Брэгг-геометрии с учетом зависимости коэффициента поглощения от длины волны нейтронов

Й. Шмайсер, А. Н. Тюлюсов 531

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Катион-дефицитные натрий-гадолиниевые молибдаты переменного состава. Моделирование свойств и локального окружения ионов и вакансий

В. Б. Дудникова, Д. И. Антонов, Е. В. Жариков, Н. Н. Еремин 536

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ

Структурные классы с единственным опорным контактом цепочечных структурных единиц

Д. А. Банару, С. М. Аксенов, А. М. Банару, К. А. Потехин 546

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Когерентная сборка в структурах с кластерами тяжелых металлов

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина 566

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кристаллохимические особенности обогащенного титаном и сурьмой нежиловита

Р. К. Расцветаева, В. М. Гридчина, Д. А. Варламов, С. Янчев 575

Исследование новообразований модифицированных сульфатных матриц посредством растровой электронной микроскопии

А. Ф. Гордина, И. С. Полянских, А. Н. Гуменюк, Т. А. Плеханова 581

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез и строение новых дисульфатоуранилатов

В. Н. Серезжин, М. С. Григорьев, Д. С. Митина, Л. Б. Серезжина 588

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Оптическая и рентгеновская спектроскопия центров окраски в иттрий-алюминиевом гранате, легированном церием

А. В. Буташин, И. Д. Веневцев, В. А. Федоров, А. Э. Муслимов, Е. В. Антонов, А. Н. Дерябин, В. Б. Кварталов, В. М. Каневский 594

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

К вопросу о гидродинамической неустойчивости нематиков в магнитном поле.

III. Учет инерционного члена в уравнении движения в модели магнитогидродинамических доменов для деформации поперечного изгиба

А. В. Голованов

600

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Микроструктура гель-пленок бактериальной целлюлозы, синтезируемой в статических условиях культивирования штамма *Glucanacetobacter hansenii* GH-1/2008 на питательных средах с различными источниками углерода

А. Л. Болгова, А. А. Шевцов, Н. А. Архарова, Д. Н. Каримов, И. С. Макаров, Т. И. Громоных, В. В. Ключковская

607

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Микроструктура переходного слоя CrSi_2 , полученного методом горячего прессования Cr и Si

М. С. Лукасов, Н. А. Архарова, А. С. Орехов, Е. В. Ракова, Ф. Ю. Соломкин, В. В. Ключковская

615

Изучение сверхбыстрой магнитной динамики в многослойных структурах Co/Pt и примеры других исследований на установке European XFEL

Е. Ю. Лобанова, С. М. Сутурин, С. Л. Молодцов, А. Е. Романов

621

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Монокристалл транс-стильбена, выращенный из раствора и его сцинтилляционные свойства

М. С. Ляникова, А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик, В. А. Постников, А. И. Каракаш, А. Э. Волошин

628

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

Сравнение численного и аналитического расчетов функции разрешения порошкового нейтронного дифрактометра

К. А. Дрожжев, Ю. А. Кибалин, В. В. Тарнавич, И. В. Голосовский

637

Комплекс лабораторного ростового оборудования для раствор-расплавного синтеза кристаллов бората железа FeBO_3 , а также кристаллов твердых растворов на его основе

С. В. Ягунов, Ю. А. Могиленец, К. А. Селезнев, М. Б. Стругацкий, К. А. Селезнева, И. А. Наухацкий, Н. И. Снегирёв, М. В. Любутина, И. С. Любутин

644

ИСТОРИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Лев Михайлович Блинов и его жизнь в науке (1939–2023)

М. И. Барник, В. В. Беляев, А. С. Золотко, И. Н. Компанец, В. В. Лазарев, Б. И. Островский, С. П. Палто, С. А. Пикин, Е. П. Пожидаев, А. А. Сонин, Б. А. Уманский, Н. М. Штыков, С. Г. Юдин, С. В. Яблонский

651

ЮБИЛЕИ

Анатолий Сергеевич Авилов (к 80-летию со дня рождения)

668

НЕКРОЛОГИ

Станислав Васильевич Борисов (07.07.1930–18.02.2023)

671

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ В КУБИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПО-ТОМОГРАФИИ

© 2023 г. Н. П. Анисимов^{1,2,*}, Д. А. Золотов¹, А. В. Бузмаков¹, И. Г. Дьячкова¹, В. Е. Асадчиков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: anisimov.np17@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2022 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Представлены результаты исследования пространственного распределения линейных дефектов в монокристаллах синтетических алмазов кубооктаэдрического габитуса, выращенных в лабораторных условиях методом НРНТ вблизи линии равновесия алмаз–графит. Впервые для исследования синтетических алмазов данного типа использовался метод рентгеновской топо-томографии, реализованный на лабораторном источнике рентгеновского излучения.

DOI: 10.31857/S0023476123600192, EDN: JPDLWB

ВВЕДЕНИЕ

Синтетический алмаз является перспективным полупроводниковым материалом для создания мощных, высокочастотных, радиационно-стойких электронных устройств [1]. В этой связи актуальной является задача выращивания высококачественных монокристаллов синтетических алмазов. В последнее время был достигнут существенный прогресс в выращивании достаточно крупных монокристаллических образцов массой до 150 карат [2] в области термодинамической стабильности алмаза с помощью метода НРНТ (High Pressure and High Temperature). Однако остаются недостаточно изученными синтетические алмазы, выращенные вблизи линии равновесия алмаз–графит при относительно низких значениях температуры и давления (~1250°C, ~6 ГПа). Получаемые таким образом монокристаллы представляют особый интерес, так как характеризуются ярко выраженными атомно-гладкими кубическими гранями и благодаря этому могут быть использованы в качестве подложек как в полупроводниковой технике, так и для выращивания синтетических алмазов методом CVD (Chemical Vapor Deposition) [2].

Развитие ростовых технологий требует совершенствования методов неразрушающего контроля качества выращиваемых кристаллов. Известно, что присутствие в алмазе дислокаций может существенным образом влиять на его полупроводниковые свойства, например приводить к воз-

никновению токов утечки, что снижает пороговую чувствительность приборов на его основе [3]. Поэтому важной и актуальной является задача исследования реальной структуры выращиваемых монокристаллов синтетического алмаза.

Рентгеновская дифракционная топография — широко применяемый неразрушающий метод исследования реальной структуры кристаллов и изделий из них. Важно отметить, что данный метод обеспечивает возможность изучения больших по толщине (~10 мм) и площади (~10² мм²) кристаллических образцов. Кроме того, метод рентгеновской топографии позволяет выявлять и исследовать такие дефекты, как границы блоков, единичные дислокации, включения, дефекты упаковки, неоднородности распределения примеси [4]. С этим связано его широкое применение как в исследовательских работах, так и в прикладных задачах [5, 6].

Монокристаллы синтетических алмазов изучаются с помощью метода рентгеновской топографии с середины XX века. Анализ рентгеновских топограмм позволяет оценивать протяженность и глубину залегания линейных дефектов, а также определять их кристаллографическую ориентацию [7, 8]. Однако рентгеновская топография обладает существенным недостатком — она позволяет получать лишь двумерные проекции распределения дефектов в объеме кристалла.

Для изучения трехмерной картины распределения дефектов в последнее время широко при-

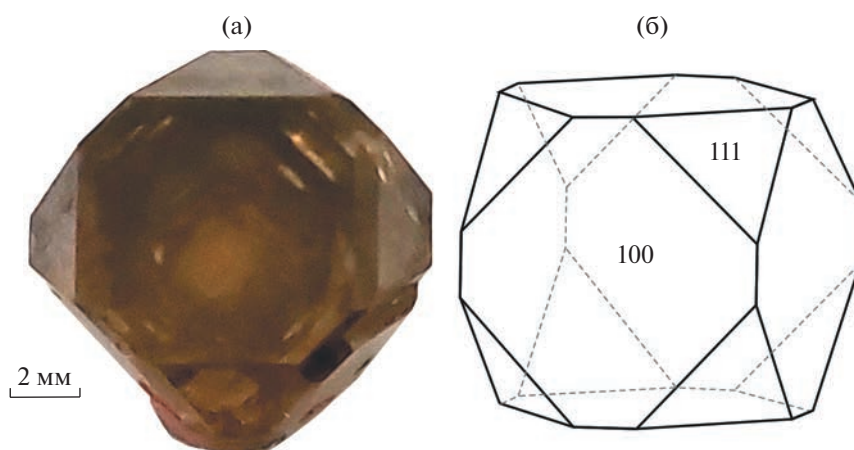


Рис. 1. Фотография образца массой 4.69 карата (а). Наиболее крупная грань на снимке — кубическая грань типа {100}. Кубооктаэдрический габитус изучаемых кристаллов алмаза (б).

меняют метод рентгеновской топо-томографии [9]. Основная его методическая особенность состоит в следующем. Кристаллический образец выводится в отражающее положение, соответствующее выбранной системе кристаллографических плоскостей, как это обычно делается при топографических измерениях. Эта система плоскостей характеризуется вектором дифракции $\mathbf{h}$. Далее образец начинают вращать, причем ось вращения выбирают таким образом, чтобы она была параллельна вектору $\mathbf{h}$. В каждом очередном угловом положении образца регистрируется рентгеновская топограмма. Применение к полученному набору топограмм алгоритмов реконструкции, аналогичных тем, которые используются в рентгеновской абсорбционной микротомографии, позволяет восстановить трехмерную картину распределения дефектов в кристаллическом образце [10].

Первоначально метод рентгеновской топо-томографии был реализован на синхротронном источнике излучения [9], однако в дальнейшем было показано, что он может быть успешно адаптирован и для работы на лабораторной установке. Так, в [11] впервые на примере синтетического кристалла LiF была проведена 3D-реконструкция скоплений дефектов различного типа в объеме с пространственным разрешением ~ 10 мкм. В [10] одиночные дислокационные полупетли в кристалле кремния были исследованы на лабораторном томографе методом топо-томографии.

Основная цель данной работы — изучение ростовых дефектов в кубических монокристаллах синтетического алмаза, выращенных при низких температурах. Исследование проводили с помощью метода рентгеновской топо-томографии на лабораторной установке.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны монокристаллы синтетического алмаза типа Ib. Алмазы данного типа характеризуются тем, что содержат примесь азота в виде одиночных атомов замещения. Именно наличием примеси азота обусловлен характерный желтый цвет кристаллов. Образцы выращены методом HPHT в области термодинамической стабильности алмаза при температуре 1250°C и давлении 6 ГПа.

Были исследованы три образца массой 2.48, 3.09 и 4.69 карата, обозначенные буквами А, В и С соответственно. Данные монокристаллы характеризовались кубооктаэдрической морфологией с явно выраженными кубическими гранями {100} площадью ~ 50 мм². Толщина образцов составляла не более 5 мм. На рис. 1а приведена фотография образца массой 4.69 карата. На рис. 1б изображен габитус монокристалла алмаза данного типа с указанием кристаллографических плоскостей.

Для исследования ростовых дефектов использовали метод рентгеновской топо-томографии, реализованный на дифрактометре “ДИТОМ-М” [12]. Схема установки представлена на рис. 2.

В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с молибденовым анодом (характеристическое $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$) и размером фокуса 0.4×12 мм. Для выделения монохроматической $\text{K}_{\alpha 1}$ -линии из спектра трубки использовали асимметрично срезанный кристалл-монокроматор, вырезанный из монокристалла Si, отражение (111). Использование асимметрично срезанного кристалла-монокроматора с коэффициентом асимметрии $\beta \sim 10$ позволило добиться существенного уширения первоначального пучка для полного зондирования образца. Непосредственно перед образцом устанавливали два взаимно перпендикулярных, регулируемых

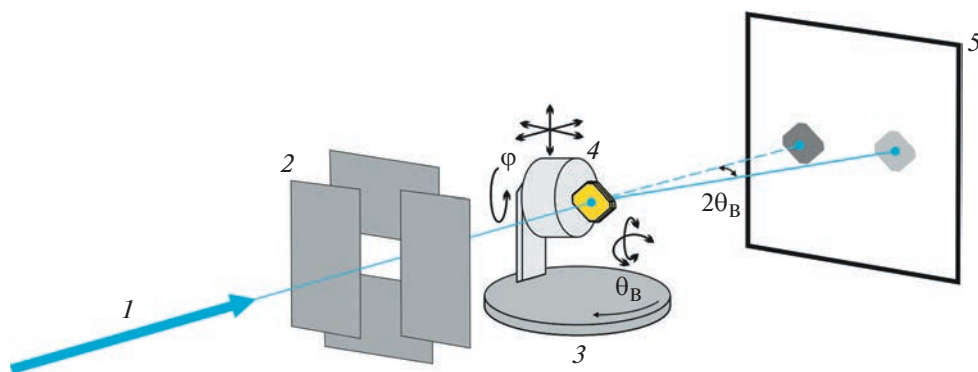


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – монохроматизированный пучок рентгеновского излучения, 2 – пара взаимно перпендикулярных щелей, 3 – осевой гониометр, 4 – гониометрическая головка с исследуемым кристаллом, 5 – двумерный детектор на основе ПЗС-матрицы.

щелевых коллиматора (максимальный размер окна 10×10 мм) (рис. 2).

Для проведения топо-томографических измерений монокристаллов алмаза выбрали систему кристаллографических плоскостей $\{111\}$. Исследуемые образцы устанавливали на гониометрическую головку (рис. 2, 4). Юстировку проводили таким образом, чтобы ось вращения гониометра была параллельна выбранному вектору дифракции $\mathbf{h}[111]$. Гониометр позволял устанавливать угол между образцом и падающим пучком, равный углу Брэгга, отсчитываемому в плоскости, перпендикулярной плоскости детектора. В данном случае величина угла Брэгга для выбранной системы плоскостей составила $\theta_B = 9.916^\circ$. Для точной юстировки кристалла-образца были предусмотрены четыре степени свободы (в определенных пределах) держателя образца относительно оси вращения гониометрической головки: горизонтальный и вертикальный наклоны, а также линейные перемещения в трех взаимно перпендикулярных направлениях (обозначены на рисунке стрелками). Угловое перемещение гониометра осуществляли с помощью шагового двигателя, управляемого с компьютера. Для получения изображения объемной структуры исследуемых алмазов образцы в процессе эксперимента вращали в диапазоне углов от 0° до 360° с шагом $\varphi = 2^\circ$. Контроль интегральной интенсивности дифрагированного пучка осуществляли с помощью сцинтилляционного детектора SCSD-4 с диаметром входного окна 24 мм. Для регистрации рентгеновских топограмм (дифракционных проекций) использовали ПЗС-детектор Ximea XiRay11 размером 4032×2688 пикселей (размер пикселя 9×9 мкм). Геометрия эксперимента следующая: расстояние монохроматор–образец – 1000 мм, расстояние источник–монохроматор – 120 мм, расстояние образец–детектор – 15 мм.

Рентгеновские топо-томографические измерения проводили в геометрии дифракции Лауэ методом Ланга [13], в котором контраст наблюдаемых дефектов формируется при слабом поглощении падающего излучения. Алмаз – слабо поглощающий материал, так как он состоит из углерода, относительно легкого элемента. Табличное значение линейного коэффициента поглощения алмаза μ на длине волны $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучения составляет величину $\sim 0.167 \text{ мм}^{-1}$. Толщина образцов алмаза t вдоль направления распространения рентгеновских лучей не превышала 5 мм. Таким образом, выполнено условие $\mu t < 1$, которое является существенным для проведения топо-томографических измерений в геометрии Лауэ, так как показывает, что поглощение излучения в образце пренебрежимо мало.

Для уменьшения теплового шума ПЗС-детектора использовали охлаждающий элемент Пельтье. Кроме того, вклад теплового шума минимизировали на этапе предобработки полученных данных путем вычитания теневого тока детектора из топограмм.

Время экспозиции для получения одной топограммы составляло 5 мин. В ходе проведения тестовых экспериментов установлено, что такое время экспозиции является оптимальным и позволяет получать снимки достаточно хорошего качества за разумное время проведения эксперимента. На рис. 3 приведены фрагменты одной и той же топограммы для разных времен экспозиции.

Видно, что при увеличении экспозиции с 1 до 5 мин изображение сглаживается, дислокации становятся более контрастными. Увеличение экспозиции до 10 мин не приводит к ощутимому улучшению качества изображения.

Методом рентгеновской флуоресценции провели анализ элементного состава включений в образцах. Спектры флуоресценции измеряли на

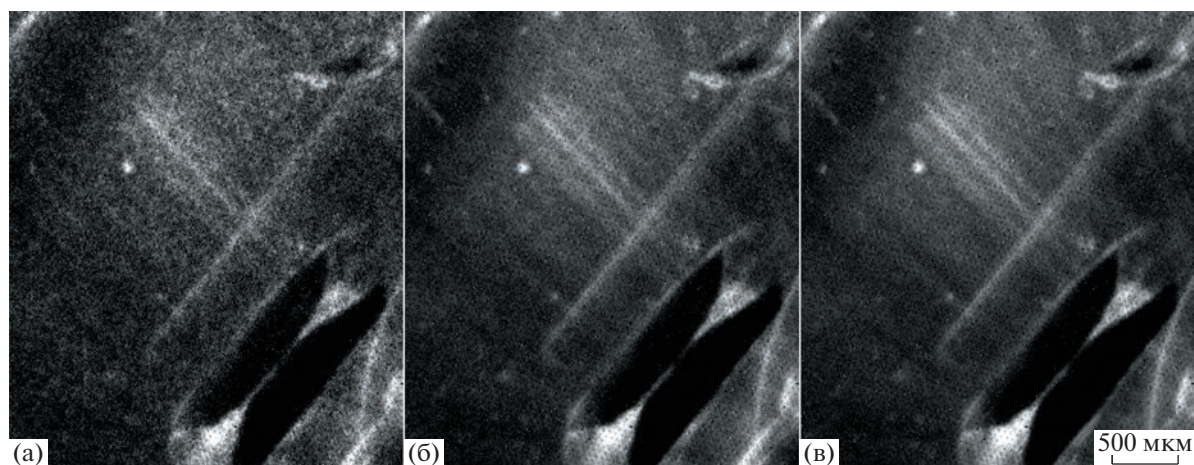


Рис. 3. Фрагмент топограммы образца А для разных времен экспозиции: а – 1, б – 5, в – 10 мин.

дифрактометре “ДИТОМ-М” с использованием энергодисперсионного детектора X-123SDD (Amptek, США), расположенного под углом 90° по отношению к падающему пучку. В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с молибденовым анодом (характеристическое $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, $E = 17.479$ кэВ). Для выделения монохроматической $K_{\alpha 1}$ -линии из спектра трубки использовали кристалл-монокроматор Si (111). Размер освещаемого участка образцов составлял ~ 1 мм по горизонтали и ~ 4 мм по вертикали. Полученные спектры флуоресценции покрывали диапазон энергии от 1 до 17.479 кэВ ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -линия) с разрешением ~ 150 эВ. Время съемки каждого спектра составило 600 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения серии экспериментов получили наборы топограмм для каждого из образцов. В качестве примера на рис. 4 приведены топограммы для образца А. Стрелки на рисунке указывают на ростовые дефекты.

Светлые участки на топограммах – металлические включения, захваченные в процессе роста НРНТ-алмазов. Их появление обусловлено использованием металла в качестве среды-растворителя для углерода [14]. Можно наблюдать сильный дифракционный контраст в области вокруг этих включений, обусловленный локальными напряжениями решетки. Сами включения представляют собой другую кристаллическую фазу, поэтому не попадают в отражающее положение, формируя на топограммах характерные светлые пятна.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что данные включения содержат такие металлы, как: Fe, Ni, Mn.

Также на топограммах хорошо видны пучки дислокаций. Анализ конфигурации ростовых дефектов позволяет определить место начала роста кристалла алмаза.

Для реконструкции 3D-структуры образцов по полученному набору топографических снимков использовали численный алгоритм SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique). Он широко применяется в абсорбционной томографии и характеризуется высокой устойчивостью к шумам и выбросам [15]. Для применения этого алгоритма в топо-томографии необходимо описать систему алгебраических уравнений в геометрии, в которой рентгеновский пучок можно считать нерасходящимся, а ось вращения объекта наклонена к нему под углом Брэгга. Эта система уравнений описывает связь между искомой реконструкцией объекта и известным набором проекций. Реализация метода предполагает решение данной системы уравнений чаще всего с помощью итерационных методов. В данном случае для численного решения использовали набор библиотек ASTRA Tomography Toolbox [16, 17], который позволил описать геометрию проведенного эксперимента.

Отметим, что на топограммах присутствуют сильно засвеченные области, локализованные вокруг металлических включений, которые внесли сильные искажения в процесс реконструкции. Порожденные этими выбросами артефакты реконструкции сильно затрудняли анализ 3D-структуры. Эту проблему удалось решить путем логарифмирования топограмм. Процедура логарифмирования предполагает яркостное преобразование значения каждого пикселя по правилу

$$s = \lg(1 + r), \quad (1)$$

где r – начальное значение пикселя, s – его конечное значение. Данное преобразование расширяет динамический диапазон значений темных

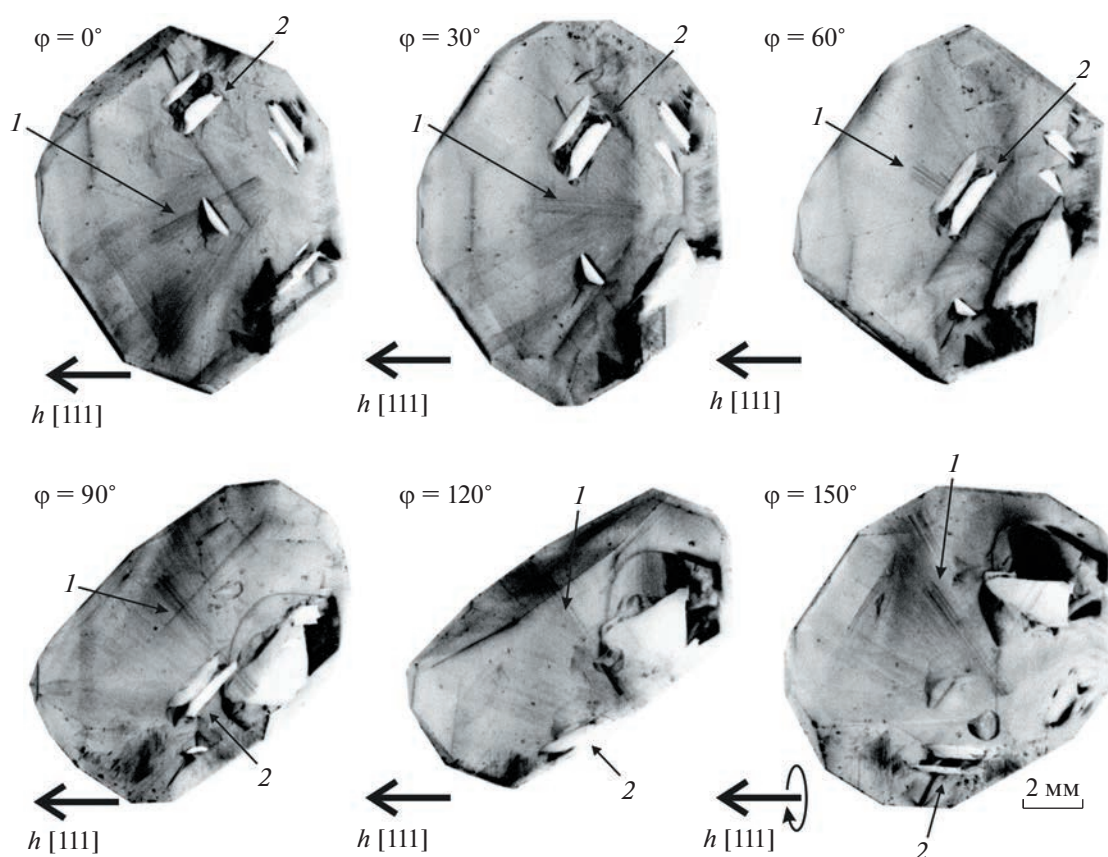


Рис. 4. Рентгеновские топограммы для образца *A* с угловым шагом 30° . Стрелки внизу рисунка показывают направление вектора дифракции h [111], вокруг которого образец вращается на угол φ ; 1 – пучок ростовых дислокаций, 2 – металлическое включение.

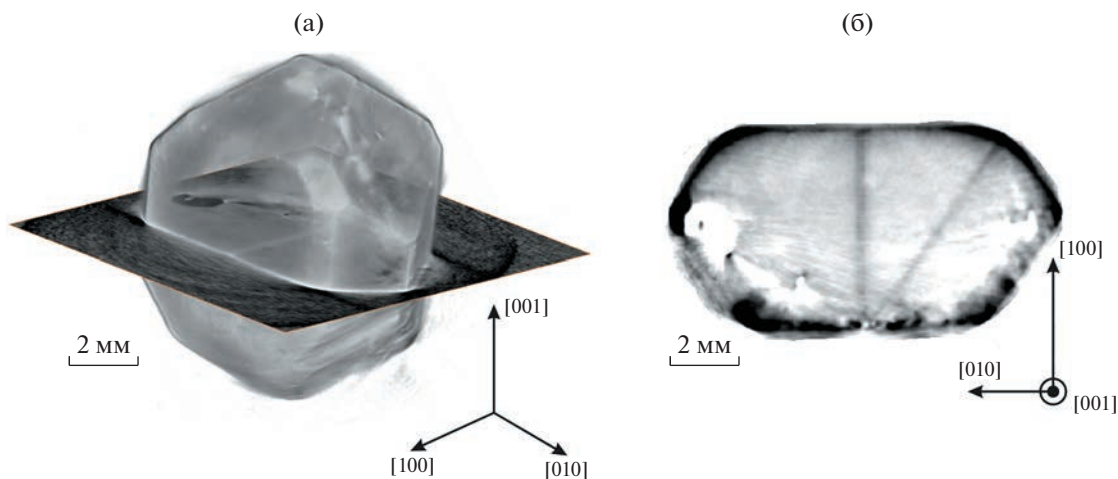


Рис. 5. Объемная реконструкция образца *C* (а). Показано расположение в объеме слоя, параллельного плоскости кристалла {001}. Указанный слой в реконструкции образца *C* (б).

пикселей, одновременно сжимая диапазон значений ярких пикселей. Это позволяет добиться выравнивания контраста на изображении, содержащем сильные выбросы [18].

На рис. 5 приведен результат реконструкции образца *C*. Плоскость сечения {001}. Наличие трехмерных реконструкций для каждого образца позволило оценить размеры металлических

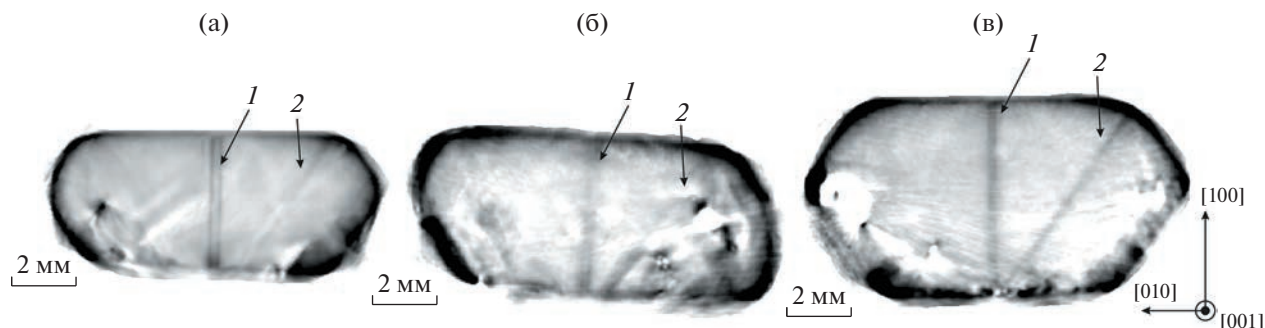


Рис. 6. Слои, параллельные плоскости кристалла {001}, взятые из реконструкций каждого образца: а — образец массой 2.48, б — 3.09, в — 4.69 карата. На каждом снимке хорошо видны два пучка дислокаций: первый принадлежит пирамиде роста {010}, второй — {111}.

включений. Средняя протяженность включений составила величину $\sim 1.2\text{--}1.5$ мм, средняя ширина и глубина залегания — $0.2\text{--}0.3$ мм. Включения сконцентрированы вблизи ростовой грани {100}.

На рис. 6 для каждого из образцов показан слой реконструкции, перпендикулярный плоскости {100}, на этом слое отчетливо видны два пучка дислокаций: первый перпендикулярен плоскости {100}, а второй составляет с ней угол $\sim 54^\circ$ и перпендикулярен плоскости {111}. Анализ трехмерных реконструкций показывает, что оба пучка дислокаций были сформированы в области затравки. При этом первый пучок следует за продвижением грани {100} и выходит на ее поверхность, а второй выходит на поверхность грани {111}. Характерная толщина пучков — $150\text{--}200$ мкм. Такая картина распределения дефектов оказалась характерной для всех исследуемых в работе образцов. Исходя из значений углов, можно предположить, что центральный пучок дислокаций находится в пирамиде роста {010}, тогда как отклоняющийся пучок — в {111}. Похожие результаты были получены в [19, 20], где утверждалось, что наличие дислокационных пучков в образцах может быть связано с несовершенством кристалла, используемого в качестве затравки при выращивании. На рис. 6 хорошо видно, что оба пучка выходят из единого центра, в котором предположительно находился этот затравочный кристалл. При регенерации затравки происходит захват металлов из ростовой среды, что приводит к образованию включений. Эти включения также могут быть источником дислокаций [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые метод рентгеновской топо-томографии, реализованный на лабораторном источнике излучения, использовался для восстановления трехмерной структуры кристаллических дефектов в кубооктаэдрических кристаллах синтетиче-

ского алмаза, выращенных вблизи линии равновесия алмаз—графит.

Полученные трехмерные реконструкции позволили описать характер распределения и пространственную конфигурацию содержащихся в образцах включений и линейных дефектов. Анализ объемных изображений показывает, что в образцах присутствуют неоднородности и линейные дефекты. Линейные дефекты представляют собой дислокационные пучки, которые выходят из центра кристаллизации и расходятся в направлениях роста кристалла [100] и [111]. Протяженность первого пучка составила величину ~ 5 мм, второго — 6 мм, толщина пучков — $150\text{--}200$ мкм. Присутствие этих дислокаций может быть связано как с наличием дефектов в кристаллической затравке, так и с присутствием в образцах металлических включений. Включения состоят из металлов Fe, Ni и Mn, источником которых является ростовая среда монокристалла. Они характеризуются протяженностью $1.2\text{--}1.5$ мм и толщиной $0.2\text{--}0.3$ мм.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasu M. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2016. V. 62. P. 317.
2. D’Haenens-Johansson U.F.S., Butler J.E., Katrusha A.N. // Rev. Mineral. Geochem. 2022. V. 88. P. 689.
3. Akashi N., Fujimaki N., Shikata S. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 109. P. 108024.
4. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Пер. с англ. Шульпиной И.Л., Аргуновой Т.С. СПб.: Наука, 2002. 256 p.
5. Black D.R., Long G.G. X-ray topography. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2004. 53 p.

6. *Authier A.* Dynamical theory of x-ray diffraction. 2-nd ed. Oxford University Press, 2004. 674 p.
7. *Shikata S., Miyajima K., Akashi N.* // *Diam. Relat. Mater.* 2021. V. 118. P. 108502.
8. *Hornstra J.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. V. 5. № 1–2. P. 129.
9. *Ludwig W., Cloetens P., Härtwig J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2001. V. 34. № 5. P. 602.
10. *Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е. и др.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 3. С. 426.
11. *Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Елфимов Д.А. и др.* // *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 1. С. 12.
12. *Золотов Д.А., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 113. № 3. С. 161.
13. *Lang A.R.* // *Acta Cryst.* 1959. V. 2. P. 249.
14. *Eaton-Magaña S., Shigley J.E., Breeding C.M.* // *Gems Gemol.* 2017. V. 53. P. 262.
15. *Andersen A.H., Kak A.C.* // *Ultrason. Imag.* 1984. V. 6. P. 81.
16. *Palenstijn W.J., Batenburg K.J., Sijbers J.* // *J. Struct. Biol.* 2011. V. 176. P. 250.
17. *Van Aarle W., Palenstijn W.J., De Beenhower J. et al.* // *Ultramicroscopy.* 2015. V. 157. P. 35.
18. *Gonzales R., Woods R.* Digital image processing. 4-th ed. Pearson education India, 2009. 1168 p.
19. *Sumiya H., Tamasaku K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012. V. 51. P. 090102.
20. *Sumiya H., Toda N., Satoh S.* // *SEI Tech. Rev.* 2005. V. 60. P. 10.
21. *Moore M., Nailer S., Wierzchowski W.* // *Crystals.* 2016. V. 6. P. 71.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 538.911

ВЫБОР СТАРТОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ ДЛЯ ИХ РАСЧЕТА ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2023 г. С. В. Амарантов^{1,*}, Г. С. Петерс²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: amarantov_s@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Предложены простые методы определения стартовых значений параметров моделей (среднего радиуса и его стандартного отклонения) распределения частиц по размерам, рассчитываемым по кривым малоуглового рентгеновского рассеяния. Для систем с узкими распределениями для этих параметров предложены оценки сверху на основе полученного аналитического выражения для области Гинье кривой рассеяния от полидисперсной системы с распределением Шульца. Нижние оценки для параметров, как и диапазон размеров, предложено проводить на основе полученного выражения для асимптотики “Порода для полидисперсной системы”. Предложен метод расчета обобщенного приближения Гинье–Порода в координатах Кратки, из которого также могут быть получены независимые оценки среднего размера и дисперсии. Эффективность разработанного подхода продемонстрирована на примере анализа интенсивности рассеяния от водных растворов наночастиц кремнезольей.

DOI: 10.31857/S0023476122600549, EDN: JOJQKJ

ВВЕДЕНИЕ

В работе представлен метод выбора наиболее подходящих стартовых параметров для расчета распределений частиц по размерам в предположении, что частицы однородны, имеют сферическую форму, а сам образец можно отнести к системе так называемого “разбавленного раствора”, т.е. частицы между собой не взаимодействуют. Выбор начального приближения необходим, чтобы при запуске поиска распределения частиц по размерам (программы POLYMIX [1]) программа сразу уходила в область минимума целевой функции, при этом пользователю не придется заниматься многократным перебором стартовых значений. В качестве образцов были выбраны водные растворы коллоидных кремнезольей Ludox® двух марок — SM и TM50, поставляемые компанией Grace Davison. Частицы коллоидных кремнезольей имеют сферическую форму, не пористые, диспергированы в воде, имеют плотное ядро (диоксид кремния SiO_2), а их поверхность покрыта силанольными группами ($\text{Si}-\text{OH}$). Наличие силанольных групп делает невозможным моделирование частиц однородными сферическими частицами. Однако в предположении, что

дисперсия радиусов частиц существенно больше, чем ошибка в их определении, вызванная наличием приповерхностного слоя, для простоты расчета, использовали форм-фактор однородного шара. Выбор коллоидных кремнезольей обусловлен подходящим размером их частиц. Такие образцы удобны для отработки методики определения данных эксперимента малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) от полидисперсных систем с узким распределением частиц по размерам.

Актуальность настоящей работы заключается в том, что восстановление структурных параметров исследуемого вещества по данным МУРР является плохо обусловленной обратной задачей, ее решение может быть неустойчивым. Без привлечения дополнительных данных об исследуемом объекте конечный результат может оказаться неудовлетворительным. Рассмотрим подход к оптимизации работы алгоритма программ обработки на основе параметров, рассчитываемых из самого графика экспериментальной кривой.

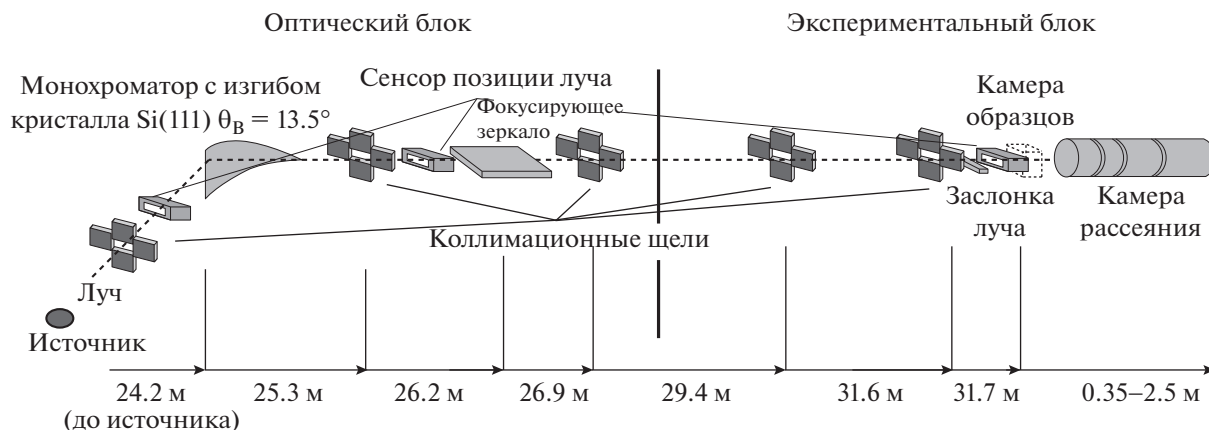


Рис. 1. Схема экспериментальной малоугловой станции “БиоМУР” на курчатовском источнике синхротронного излучения “Сибирь-2”.

ЭКСПЕРИМЕНТ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Экспериментальная установка “БиоМУР” [2, 3] на источнике синхротронного излучения НИЦ “Курчатовский институт” содержит оптическую и экспериментальную части (рис. 1).

В оптической части расположены блоки щелей, задающие геометрические размеры луча и фокусирующее зеркало. Монохроматор в виде кристалла кремния Si(111) установлен под углом Брегга 13.5° и снабжен шаговым двигателем для изгиба кристалла и фокусировкой луча в горизонтальной плоскости. Энергия луча после кристалла-монохроматора составляет 8 кэВ ($\lambda = 0.1445$ нм), разрешение по энергии $\Delta E/E \sim 5 \times 10^{-3}$. Далее по ходу луча установлено большое (длина 1 м) плоское зеркало с родиевым напылением. Для фокусировки луча в вертикальной плоскости зеркало имеет механизм изгиба.

В экспериментальной части установки расположен блок держателя образца. Образец помещается в капилляр с рабочим объемом 100–200 мкл. Минимальный размер пучка – 500×350 мкм, поток излучения на образце – 10^{10} – 10^{11} фотон/с при токе накопителя 100 мА. Минимальный модуль вектора рассеяния $s_{\min} = 3 \times 10^{-2}$ нм $^{-1}$, что соответствует максимально доступным размерам частиц до 200 нм, где s определено как $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, (θ – половина угла рассеяния), $\lambda = 0.145$ нм – рабочая длина волны излучения. За образцом расположена вакуумная секционная камера рассеяния, обеспечивающая максимальный модуль вектора рассеяния $s_{\max} \sim 7.2$ нм $^{-1}$ при минимальном расстоянии образец–детектор, равном 350 мм. За камерой рассеяния располагается двумерный детектор Pilatus-3 1M (DECTRIS, Швейцария). Переход к шкале модуля вектора рассеяния осуществляли через измерение ди-

фракционного стандарта бегената серебра. Это преобразование и усреднение двумерной дифракционной картины рассеяния проводили с помощью программы Fit2D [4].

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Модель полидисперсной системы невзаимодействующих частиц сферической формы. В качестве полидисперсной модели возьмем систему невзаимодействующих частиц в виде M -фракций сферических частиц, для каждой из которых средний радиус R_{0i} и его стандартное отклонение σ_{0i} , где радиусы для каждой i -й фракции подчиняются распределению Шульца [5]. Тогда наблюдаемая интенсивность – величина аддитивная, т.е. может быть представлена в виде суммы интенсивностей рассеяния $I_i(s)$ частиц от всех M -фракций:

$$I_{\text{Poly}}(s) = \sum_{i=1}^M \alpha_i I_i(s, R_{0i}, \sigma_{0i}), \quad (1)$$

где $I_{i\text{Poly}}$ определяется формулой (П.2.1), а весовые коэффициенты α_k входят в квадрат объема i -й фракции $\alpha_i = W_i V_i^2$. Тогда $W_i = \alpha_i / V_i^2$. Нормируя весовые вклады на их сумму $|W| = \sum_i W_i$, получим $w_i = W_i / |W|$ – нормированный весовой множитель, а сумма нормированных весовых вкладов

$$D_V(R) = \sum_{i=1}^M w_i f(R_{0i}, \sigma_{0i}, R), \quad (2)$$

где R_{0i} – средний радиус R_0 в i -й фракции, а σ_{0i} – его стандартное отклонение. Таким образом, определили распределение частиц по объемам $D_V(R)$ как функцию распределения однородных ша-

ров, в которой каждая фракция подчиняется распределению Шульца [5]:

$$f_{\text{Sch}} = Cf, \quad (3)$$

$$f = (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0),$$

где $C = z_1^{z_1}/\Gamma(z_1)R_0$ — постоянная нормировки, $z_1 = z + 1 = (R_0/\sigma_0)^2$ согласно (П.1.8), R_0 — среднее значение размера частицы, σ_0 — его стандартное отклонение, $\Gamma(z)$ — гамма-функция.

Численная реализация. С целью получения достоверных результатов для сравнения между собой были использованы два метода решения обратной задачи рассеяния.

В первом, непараметрическом методе для решения обратной задачи рассеяния, используя программу GNOM [6] для полидисперсной системы однородных частиц, решали уравнение Фредгольма I рода [7], а именно находили распределение D_V по радиусам R из уравнения

$$I_{\text{exp}}(s) = (\Delta\rho_e)^2 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_V(R) i_0(sR) V(R) dR, \quad (4a)$$

где $V(R) = 4\pi/3 R^3$ — объем частицы. Если предположить, что электронный контраст рассеяния $(\Delta\rho_e)^2 = (\rho_e - \rho_0)^2$ — постоянная величина, интенсивность рассеяния однородным шаром $i_0(sR) = \Phi_{\text{mono}}^2(sR)$ (формула (П.2.10)) — ядро интегрального уравнения $A(s, R) = \Phi_{\text{mono}}^2(sR)$, а неизвестная функция $y(R)$, определенная как $y(R) = R^3 D_V(R)$ с точностью до постоянной уравнения (4a), примет вид

$$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} A(s, R) y(R) dR = I_{\text{exp}}(s). \quad (4b)$$

Метод квазирешений сводится к минимизации функционала

$$\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \left[\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} A(s, R) y(R) dR - I_{\text{exp}}(s) \right]^2 ds, \quad (5)$$

где $s_{\min}$ и $s_{\max}$ — экспериментальный угловой диапазон модуля вектора рассеяния. Задачу решали в программе GNOM регуляризованным методом наименьших квадратов (МНК), а именно, вводили условие минимизации функционала (5) в операторном виде: $\|Ay - I_{\text{exp}}\|^2 + \alpha\|y\|^2 = \min_y$. При $\alpha = 0$ метод регуляризации Тихонова, или регуляризованный метод наименьших квадратов (РМНК) [8] переходит в МНК с минимальной невязкой $\|Ay - f\| = \min_y$ и крайне неустойчивым решением. С увеличением α решение y_α становится

глаже и устойчивей, т.е. уменьшается норма решения $\|y_\alpha\|^2$, но увеличивается невязка. При некотором α решение y_α будет иметь умеренную гладкость и умеренную невязку. РМНК, или метод регуляризации Тихонова устойчив [9, 10].

Во втором, параметрическом методе использовали программу POLYMIX. В этом случае минимизацию невязки между экспериментальной и модельной кривыми рассеяния численно оценивали величиной среднеквадратичной невязки. Поскольку обычно кривые МУРР представляют собой быстроспадающие функции, подгонка непосредственно интенсивностей приводит к большой разнице вклада в невязку между начальными $I(s_i)$ $s_i \sim s_{\min}$ и конечными $s_i \sim s_{\max}$ точками $I_{\min}$, $I_{\max}$ соответственно. В данном случае для уменьшения динамического диапазона кривых рассеяния осуществляли поточечное “взвешивание” кривых рассеяния $\tilde{I}(s_j) = (s_j I_j)^v / s_j^\mu$. Задачу решали МНК с целевой функцией, имеющей вид

$$\chi^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n \frac{[\tilde{I}_{\text{exp}}(s_j) - \tilde{I}_{\text{mod}}(\omega, s_j)]^2}{\tilde{\sigma}_j}, \quad (6)$$

где n — число экспериментальных точек, $\tilde{I}_{\text{mod}}(\omega, s_j)$, $\tilde{I}_{\text{exp}}(s_j)$ — “взвешенные” модельная и экспериментальная кривые рассеяния, $\tilde{\sigma}_j$ — ошибка измерения в j -й точке. При работе программы POLIMIX использовали $v = \mu = 1/3$, т.е. $\tilde{I}(s_j) = \sqrt[3]{I_j}$, $\omega = [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_R]^T$ — вектор параметров модели. При вычислении стартовых значений в координатах Кратки $(s_j I_j)^2$ соответственно брали значения $v = 1$, $\mu = -1$. Наилучшей оказывается такая модель $I_{\text{mod}}(s)$, при которой значения варьируемых параметров дают минимальное значение χ^2 .

В данной работе использовали модифицированный метод Левенберга—Марквардта, основанный на алгоритме Гаусса—Ньютона [11], реализованный в алгоритме NL2SOL [12] для программы POLYMIX [1].

Графический выбор характерного радиуса частицы и его дисперсии как стартовых параметров для расчета распределения. В основе предлагаемого подхода лежит тезис о том, что в отсутствие межчастичного взаимодействия и без учета дисперсии в размерах частиц зависимость интенсивности от вектора рассеяния в приближении очень малых углов может быть описана приближением Гинье. Используя этот факт для системы частиц, удобно оценить структурные параметры вещества. В частности, размер предполагаемой псевдочастицы может быть найден просто из графика. При построении кривой в координатах Кратки, т.е. $I s^2$, система, сводящаяся к монодисперсной,

должна иметь четко выраженный максимум, положение которого однозначно определяет искомый радиус:

$$I s^2 = I_0 s^2 \exp(-s^2 R_0^2/5), \quad s_{\max} R_0 = \sqrt{5}. \quad (7)$$

Используя (7), для работы программы можно определить стартовое значение R_0 . Поскольку рассматриваемая система является полидисперсной, для корректной работы программы POLYMIX необходимо также задавать дисперсию R_0 в виде σ_0 — среднего квадратичного отклонения R_0 . Последнее можно оценить, если аналитические выражения для приближения Гинье рассеяния от полидисперсной системы R_0^* приравнять с тем же приближением к монодисперсной системе. На практике сначала из графика Гинье находили характерный радиус инерции R_g^* системы частиц и далее в однородном приближении вычисляли характерный радиус. Далее R_g^* и R_0^* будем обозначать наблюдаемый радиус инерции и радиус шара в такой достаточно узко-полидисперсной системе, в какой графически R_g^* можно найти, как обычно делается, по наклону касательной для монодисперсных систем:

$$\ln I \equiv \ln(0) - s^2 R_g^{*2}/3 \quad (8a)$$

$$\text{или} \quad \ln I \equiv \ln(0) - s^2 R_0^{*2}/5,$$

$$R_0^* = R_g^* \sqrt{5/3}. \quad (8b)$$

Если приравнять приближение Гинье (формула (П.2.7)) для системы частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца (с параметром z и средним радиусом R_0), к приближению Гинье для монодисперсной системы (8), получим

$$1 - \frac{1}{5} \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{z_1^2} (s R_0)^2 = 1 - \frac{1}{5} (s R_0^*)^2, \quad (9)$$

откуда следует выражение для квадрата отношения радиусов $(R_0^*/R_0)^2$ в зависимости от параметра z_1 ($z_1 = z + 1$) в распределении Шульца:

$$\alpha = (R_0^*/R_0)^2 = (z_1 + 4)(z_1 + 3)/z_1^2 > 1. \quad (10)$$

Подробнее вывод формул (9), (10) описан в Приложении 2, формулы (П.2.2) и (П.2.7).

Выражение (10) — квадратное уравнение относительно z_1 :

$$(\alpha - 1) z_1^2 - 7 z_1 - 12 = 0, \quad (11)$$

одно из решений которого отрицательно, а второе дает оценочное значение z_1 . Зная z_1 , можно найти стандартное отклонение σ_0 для среднего радиуса R_0 по формуле (П.1.8).

Если из приближения Гинье и графика в координатах Кратки можно сделать “оценку сверху”

размера частиц для фракции, дающей основной вклад в рассеяние, то “оценкой снизу” может служить аппроксимация асимптотики Порода [13]. С этой целью запишем нормированный форм-фактор сферически симметричных частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца (П.2.14а, П.2.14б), и вычислим асимптотику при $\xi = 2sR_0/z_1 \gg 1$ (подробнее в Приложении 2, формула (П.2.16)):

$$I(s, R_0, z) \sim \Phi_{\text{poly}}^2(\xi) \Big|_{\xi \gg 1} \approx \frac{C}{\xi^4} \left(1 + \frac{1}{(1 + \xi^2)^{z/2}} \right). \quad (12)$$

Таким образом, получили асимптотику Порода. Здесь C постоянная с целью подгонки экспериментальной кривой в области углов $sR_g > 1$. Интервал на кривой рассеяния для аппроксимации по асимптотике Порода можно выбрать приблизительно равным ширине одного шенноновского канала [14, 15] (рис. 4б, 4г, 4е):

$$\Delta s = \frac{s_{\max} - s_{\min}}{N + 1} = \frac{\pi}{D_{\max}}. \quad (13)$$

В случае сферически симметричных частиц $D_{\max} = 2R_0$, следовательно $\Delta s = \pi/2R_0$.

КРЕМНЕЗОЛИ

В качестве модельных систем для отработки описанного выше подхода были выбраны растворы кремнезелей Ludox TM50™ (50% SiO₂, 0.3% Na) и SM™ (30% SiO₂, 0.2% Na), изготовленные компанией Grace Davidson. Использовали растворы в концентрации 0.5 мг/мл. Расстояние образец—детектор составляло ~2500 мм, время экспозиции — 600 с. На рис. 2 представлены экспериментальные кривые МУРР для растворов кремнезелей.

Исследуемые растворы представляют собой не взаимодействующие системы. Показателем высокой достоверности проведенного эксперимента является тот факт, что кривая рассеяния от смеси в равных пропорциях растворов TM50 и SM практически является средним арифметическим между кривыми от растворов TM50 и SM (рис. 2, кривая 3).

ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАДИУСА ЧЕРЕЗ ИНВАРИАНТ ПОРОДА

Важной интегральной характеристикой интенсивности рассеяния является так называемый инвариант Порода [13]:

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds. \quad (14)$$

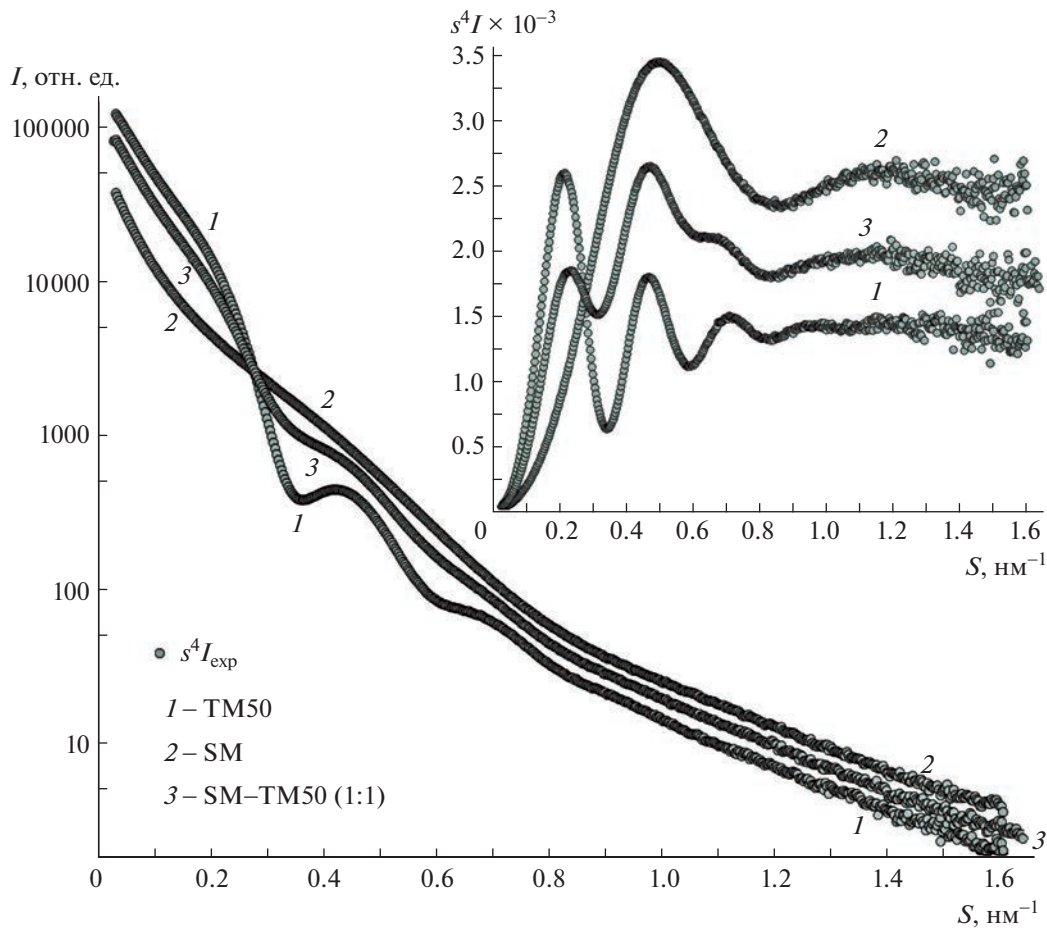


Рис. 2. Экспериментальные кривые МУРР от растворов кремнезоелей: 1– ТМ50, 2 – SM, 3 – смешанный (1:1) раствор SM–ТМ50. На вставке те же графики в зависимости от $s^4I(s)$.

Графический расчет Q в программе Origin [16] представлен на рис. 3.

В частности, для однородных частиц из соотношений $\lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I(s) = 2\pi\rho S$ и $Q = 2\pi^2\rho^2V$ (здесь ρ – плотность частицы, S и V – площадь поверхности и объем частицы соответственно) можно получить формулу для определения удельной поверхности частиц [17–19]:

$$S/V = (\pi/Q) \lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I(s). \tag{15}$$

Разделив S/V на плотность $\rho \sim 2 \text{ г/см}^3 = 2 \times 10^6 \text{ г/м}^3$, получим $S/(V\rho)$ – удельную поверхность частицы. Кроме этого соотношения можно найти характерный радиус частиц: $S/V = 3/R$. Полученные результаты сведены в табл. 1.

**РАСЧЕТ СТАРТОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ
ИЗ ОБЛАСТИ ГИНЬЕ**

По новому алгоритму, описанному выше, был проведен расчет стартовых значений R_0 и STD

(стандартного отклонения для R_0), обозначенного ниже σ_0 . Построения, проведенные по результатам вычислений, представлены на рис. 4.

Для ТМ50 и SM (рис. 4а, 4в) характерные радиусы инерции R_g^* рассчитывали геометрически по наклону касательной в координатах Гинье $\lg I(s^2)$: для ТМ50 (рис. 3а) $R_g^* = 11.5 \text{ нм}$ в диапазоне $s \in [0.042, 0.34] \text{ нм}^{-1}$, для SM (рис. 3в) $R_{g1}^* = 10.7 \text{ в}$

Таблица 1. Результаты расчета из графиков рис. 2 малоугловых инвариантов inv-Q, характерного радиуса частиц и их удельной поверхности

Характеристики	SM	ТМ50
$\lim_{s \rightarrow \infty} (s^4 I(s))$	25	14
inv-Q	114.3	153.5
$S/V, \text{ нм}^{-1}$	0.687	0.287
$R, \text{ нм}$	4.4	10.5
$S/(V\rho), \text{ м}^2/\text{г}$	343	144

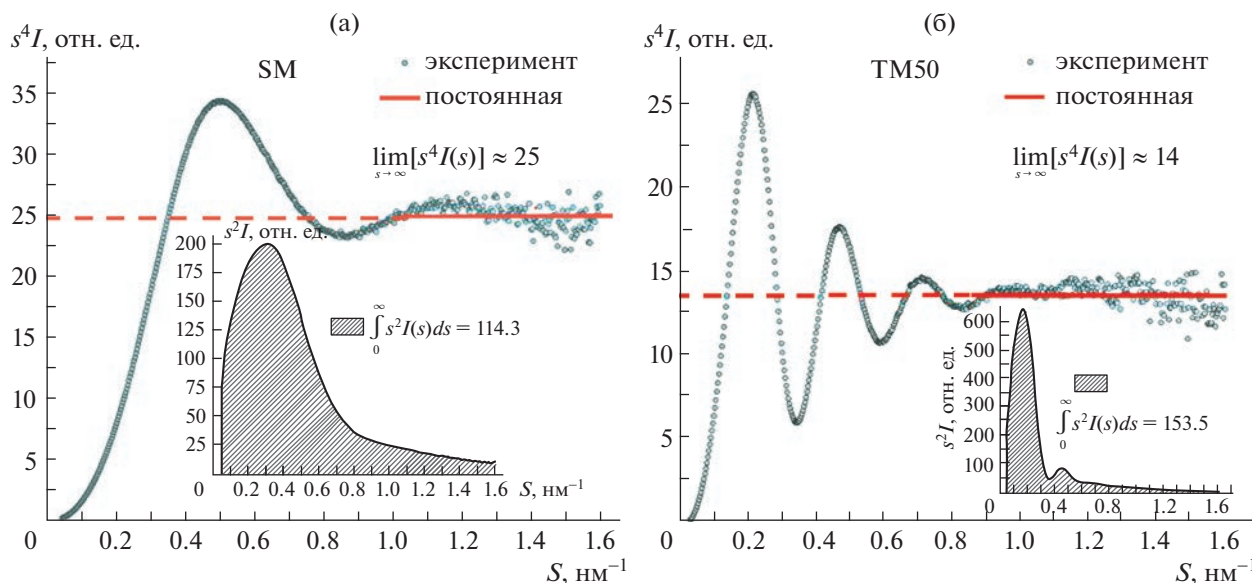


Рис. 3. Экспериментальные кривые рассеяния от образцов SM (а) и TM50 (б) в зависимости от $s^4 I$. На вставке — площадь под кривой рассеяния в координатах Кратки $s^2 I$.

диапазоне $s \in [0.013, 0.019] \text{ nm}^{-1}$, $R_{g2}^* = 5.4 \text{ nm}$ $s \in [0.039, 0.063] \text{ nm}^{-1}$. Затем вычисляли среднее арифметическое $\langle R_g^* \rangle = (R_{g1}^* + R_{g2}^*)/2 = 8.1 \text{ nm}$, откуда $R_0^* = \langle R_g^* \rangle \sqrt{5/3} = 10.4 \text{ nm}$. Подгонку в координатах Кратки по формуле (7) осуществляли по всей кривой. На вставках рис. 3 можно заметить существенный сдвиг в положении максимума между экспериментальной кривой, построенной в координатах Кратки, и подгоняемой к ней кривой стартового приближения, взятого в данном случае по экспоненциальному приближению. Смещение в положении максимумов определяет величину стандартного отклонения σ_0 для стартового значения радиуса R_0 , рассчитанного по экспериментальной кривой в экспоненциальном приближении (5) как $R_0 = \sqrt{5/s_{\max}}$. Различие в положении максимумов, точнее квадрат их отношения $(R_0^*/R_0)^2$, определяет полуширину в распределении Шульца для стартового приближения через формулы (8), (9) и

(П.1.8). Найденные из графиков и вычисленные параметры R_0 , R_0^* приведены на рис. 3, а все параметры, в том числе промежуточные α и z_1 , приведены в табл. 2. Из-за более широкой полидисперсности для раствора SM найти R_0^* из области Гинье оказалось сложнее, чем для образца TM50. Неопределенность в выборе области, к которой можно провести касательную, привела к расчету среднего арифметического по двум касательным (рис. 4в). Такой вариант расчета вызван тем, что раствор SM оказался более полидисперсным, и для него область Гинье плохо выражена. Другой вариант расчета R_0^* для образца SM предложен в следующем разделе и в Приложении 3. Из рис. 4д видно, что для смеси TM50–SM в интенсивности рассеяния сами фракции хорошо разделены, поэтому подгонку по формуле (7) можно провести отдельно для каждой составляющей, интервалы подгонки вблизи соответствующего максимума показаны на рис. 4д вертикальными стрелками.

Таблица 2. Стартовые параметры по приближению Гинье и положению максимумов в координатах Кратки, вычисленные из графиков рис. 3а, 3в, 3д

Образец	R_g^* , нм	R_0^* , нм	$s_{\max}$, нм	R_0 , нм	α	$z_1(\alpha)$	σ_0 , нм
TM50	11.5	14.8	0.162	13.3	1.24	31.0	2.4
SM	8.1	10.4	0.313	7.14	1.45	17.1	1.72
смесь SM–TM50 (1 : 1)							
TM50		13.5	0.167	13.1	136	136	1.12
SM		5.72	0.436	5.13	30.4	30.4	0.93

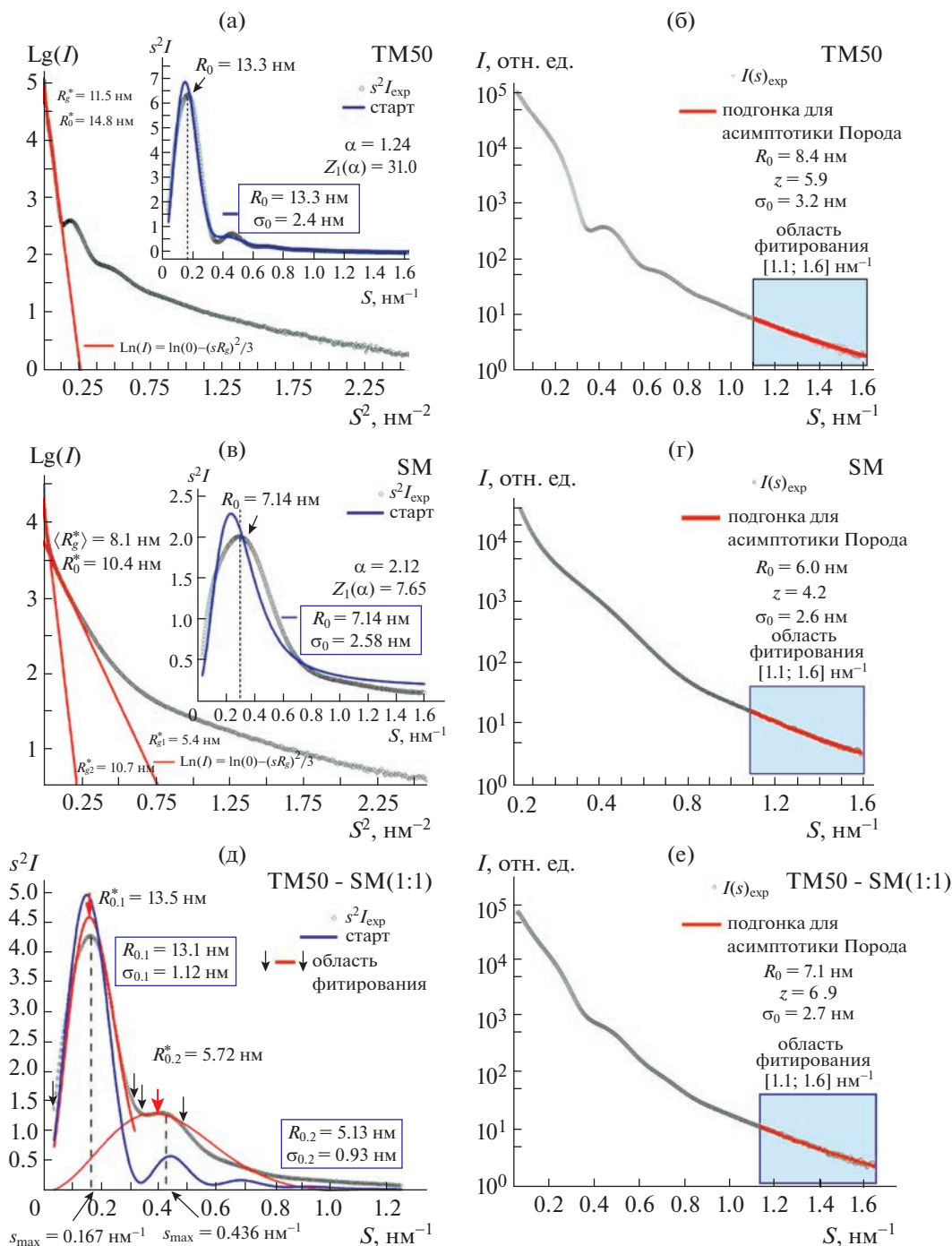


Рис. 4. Расчет стартовых параметров распределений для кривых МУРР растворов TM50 (а, б) и SM (в, г). Вычисленные из приближения Гинье (R_0)_{max} для “оценки сверху” (а, в, д) и из асимптотики Порода (R_0)_{min} для “оценки снизу” (б, г, е). Точки – эксперимент, сплошная линия: на основном графике – приближение Гинье, на вставке – кривая рассеяния в координатах Кратки, СТАРТ – стартовое приближение, вычисленное по предложенной методике расчета стартовых параметров.

ВЫВОД ОБОБЩЕННОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ГИНЬЕ–ПОРОДА В КООРДИНАТАХ КРАТКИ

На практике для сильно полидисперсных систем, таких как образец SM, области Гинье вообще может не существовать, в этом случае в каче-

стве модельной кривой можно использовать обобщенное приближение Гинье–Порода. Получить его можно разными методами. Поскольку необходимо получить из него R_0 как “оценку сверху”, можно разложить его до более высоких,

Таблица 3. Результат расчета интервала $R_0 \in [R_0^{\max}, R_0^{\min}]$ для стартовых параметров при “оценке сверху” по приближению Гинье и положению максимумов (7) и “оценки снизу” по асимптотике Порода (12)

START	Приближение Гинье (max)		Асимптотика Порода (min)	
	R_0 , нм	σ_0 , нм	R_0 , нм	σ_0 , нм
TM50	13.3	2.4	8.4	3.2
SM	7.1	1.72	6.0	2.6
Смесь SM–TM50 (1 : 1)				
TM50	13.1	1.1	7.1	2.7
SM	5.1	0.9		

чем квадрат, степеней ряда по переменной sR_0 при $sR_0 \ll 1$ квадрата форм-фактора однородного шара $\Phi_{\text{mono}}^2(sR_0)$ [17], [18], [19], подробнее в Приложении 2 (П.2.10).

$$\Phi_{\text{mono}}^2(sR_0) = 9 \left(\frac{\sin(sR_0) - sR_0 \cos(sR_0)}{(sR_0)^3} \right)^2 \approx \approx 1 - \frac{(sR_0)^2}{5} + \frac{3(sR_0)^4}{175} + \frac{4(sR_0)^6}{4725}, \quad (16)$$

если ограничиться следующим за квадратичным слагаемым и построить обобщенное приближение Гинье–Порода вида: $I_{\text{mod}}(s) = I_0 / [1 + k_1 (sR_0)^2 + k_2 (sR_0)^4]$, где I_0 постоянная, k_1 и k_2 – числовые коэффициенты, их легко определить через Паде-аппроксимацию [20] $k_1 = 1/5$, $k_2 = 4/175$. Тогда модельная интенсивность рассеяния в координатах Кратки запишется в виде

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2/5 + 4(sR_0)^4/175}. \quad (17)$$

Эта функция имеет максимум в точке $\max(sR_0) = 2.57$. Взяв в расчет в (16) следующий член разложения, тем же способом можно вычислить соответствующее приближение Гинье–Порода:

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2/5 + 4(sR_0)^4/175 + 47(sR_0)^6/23625} \quad (18)$$

с $\max(sR_0) = 2.206$, откуда характерный радиус частиц можно найти из положения максимума $R_0 = 2.206/s_{\text{max}}$. Таким образом, чем с большей точностью вычислено $s^2 I_{\text{mod}}$, тем ближе к единице отношение R_0^*/R_0 , больше z_1 и, следовательно,

меньше стандартное отклонение σ_0 для найденного стартового значения R_0 . Рост точности приближения Гинье–Порода при использовании аппроксимации Паде увеличивается вместе с показателем степени полинома в знаменателе $M = 4.6$. (подробнее в Приложении 3).

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРНЫХ ЗНАЧЕНИЙ РАДИУСА ЧАСТИЦ И ЕГО СТАНДАРТНОГО ОТКЛОНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

Наибольший интерес для рассмотрения представляет именно смесь растворов TM50 и SM, так как при решении по программе POLYMIX такая система должна задаваться двумя отдельными компонентами со своими стартовыми параметрами. Поиск радиуса частиц R_0^* в координатах $\lg I(s^2)$ (координатах Кратки) (рис. 4в) не является единственно возможным. Учитывая сделанный выше вывод об отсутствии межчастичного взаимодействия, распределение по размерам в смеси представляет собой хорошо разрешающиеся максимумы, соответствующие распределению для растворов TM50 и SM по отдельности.

Поэтому для экспериментальной кривой от смеси растворов TM50 и SM (1 : 1) на рис. 4д можно в два этапа найти стартовое значение радиуса и его стандартное отклонение:

– по положению каждого максимума $s_{\text{max}1}$, $s_{\text{max}2}$ вычислить радиусы частиц в бинарной смеси $R_{0i} = \sqrt{5}/s_{\text{max}i}$ ($i = 1, 2$);

– осуществить подгонку по формуле (7) вблизи каждого из максимумов, области указаны вертикальными стрелками, вычислить, соответственно, R_{0i}^* ($i = 1, 2$), найти квадрат отношения $\alpha = (R_0^*/R_0)^2$, затем, решив квадратное уравнение (11) относительно параметра Шульца z_1 , найти стандартное отклонение σ_0 по формуле (П.1.8).

В табл. 2 приведены вычисленные по предложенному алгоритму параметры R_0 , σ_0 как для отдельных фракций TM50 и SM, так и для их смеси. Кроме того, расчет z_1 необходим для построения стартового приближения (кривые СТАРТ на рис. 5в, 5ж, 5л)). В табл. 3 представлены полученные области распределения частиц по размерам $D_v(R)$ как из начального участка кривой, так и из области Порода (рис. 3б, 3г, 3е). Область подгонки выделена на рис. 3б, 3г, 3е серым фоном, она соответствует последнему шенноновскому каналу на кривой рассеяния, вычисленному по формуле (13). Асимптотика Порода (10) вычислена в Приложении 2, формулы (П.2.13) и (П.2.14).

Вычисленные по описанному выше алгоритму значения параметров, приведенные в табл. 3, использовали как стартовые. Для расчета по про-

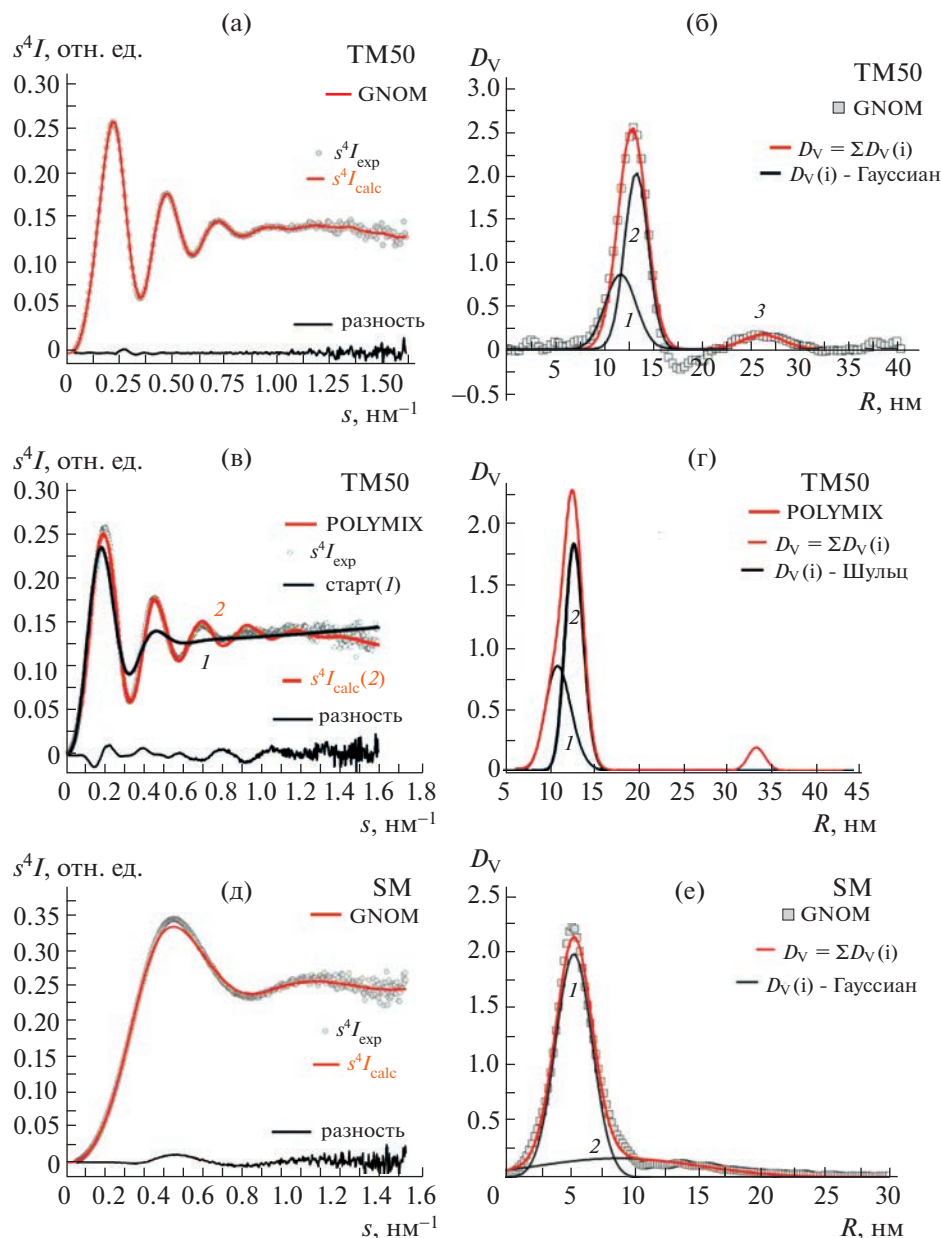


Рис. 5. Экспериментальные и теоретические кривые МУРР от исследуемых растворов, построенные в координатах Кратки (а, в, д, ж, и, л) и распределения по размерам, полученные по программам GNOM (б, е, к), профиль распределения D_V и его разложение на гауссовы компоненты. Для POLIMIX также показана стартовая кривая, рассчитанная из табл. 3 (в, ж, л).

грамме POLYMIX был проведен поиск самих распределений, а также сравнение результатов работы программ GNOM и POLYMIX. На рис. 5 представлены получившиеся распределения (б, г, е, ж, к, м), а также построенные в зависимости от $s^4I(s)$ модельные и экспериментальные кривые рассеяния (а, в, д, ж, и, л).

На рис. 5 обозначены компоненты, для которых в соответствующих программах были рассчитаны окончательные параметры распределений, представленные в табл. 4.

Из рис. 5к, 5м и табл. 4 можно заметить, что распределения по размерам для смеси TM50 и SM включают в себя максимумы, присутствующие в распределениях для отдельных систем, что свидетельствует о корректности работы программ. Расхождение в распределении примеси больших частиц между расчетами по программам GNOM и POLYMIX связано с их малым вкладом в рассеяние и неустойчивости их обнаружения при обработке экспериментальных кривых рассеяния. Параметр R_f в табл. 4 — это интегральная невязка

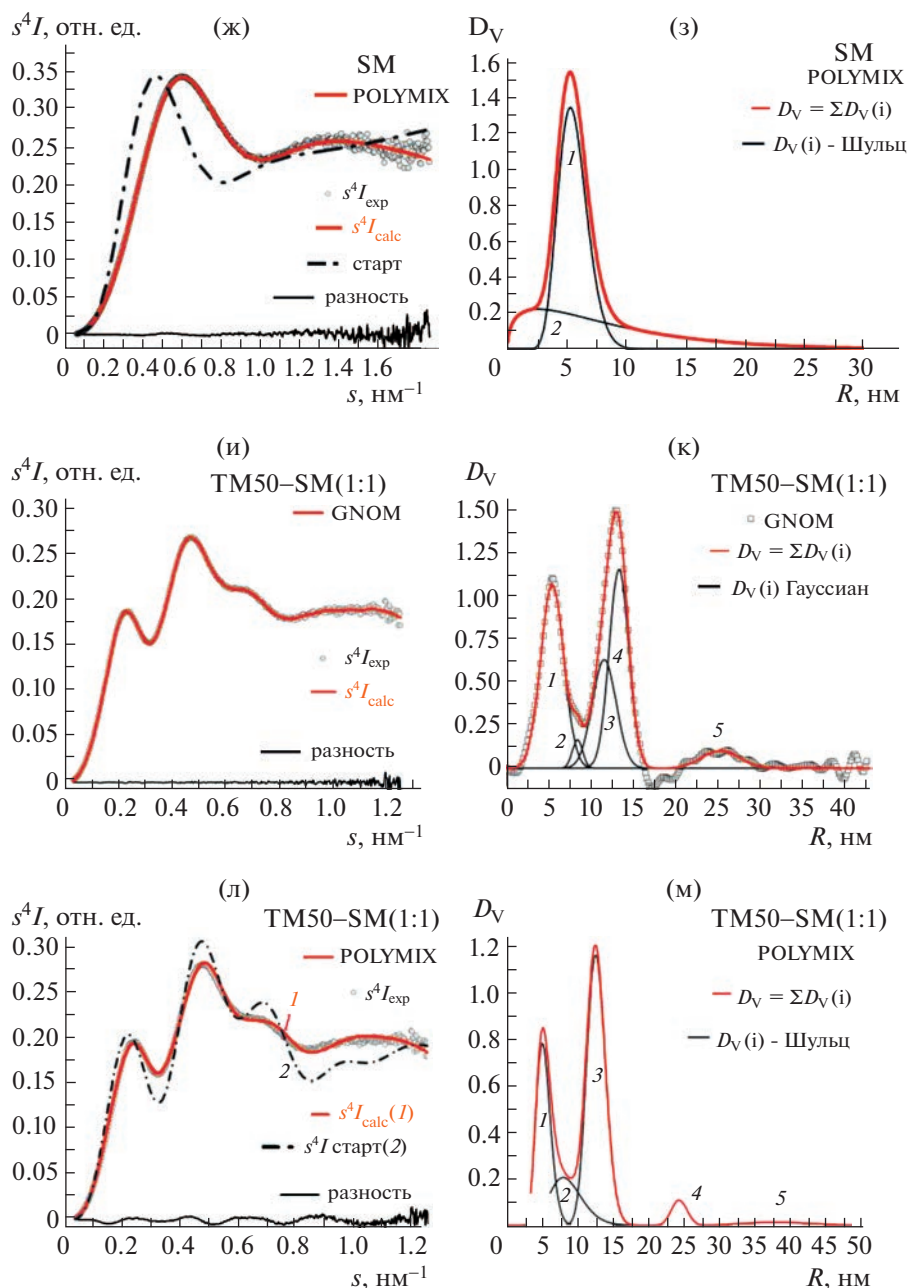


Рис. 5. Окончание

между экспериментальными и теоретическими кривыми в координатах Кратки (поточечная разность между экспериментальной и модельными кривыми на рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет стартового приближения из области Гинье возможен для полидисперсных систем с достаточно узким распределением по размерам. В данном случае область Гинье на кривой рассеяния образца TM50 выглядит более однозначно,

чем на кривой рассеяния образца SM. Для сильно полидисперсных образцов область Гинье вообще может не наблюдаться. В этом случае радиус R^* удобнее искать, например, так же, как и для смеси SM-TM50, т.е. используя экспоненциальное приближение (7) или паде-аппроксимацию (Приложение 3). В частности, можно строить стартовое приближение для образца SM при разных степенях полинома в знаменателе (рис. 7б, кривые 1, 2). При этом с ростом степени знаменателя от $M = 4$ до 6 уменьшается стандартное отклонение для стартового распределения Шульца.

Таблица 4. Итоговые параметры распределений компонентов, рассчитанные по программам GNOM и POLYMIX с заданием стартовых значений по использованной методике

Образец	TM50 GNOM			TM50 POLYMIX		
	$w, \%$	$R_0, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{нм}$	$w, \%$	$R_0, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{нм}$
1	32.8	11.5	1.56	37.0	11.4	1.44
2	58.9	13.1	1.19	57.6	13.2	1.03
3	8.3	25.9	2.07	5.4	33.7	0.95
R_f	8.88×10^{-5}			1.91×10^{-4}		
$\langle \text{max1} \rangle$	$w = 91.7; \langle R_0 \rangle = 12.5; \langle \sigma_0 \rangle = 1.3$			$w = 94.6; \langle R_0 \rangle = 12.5; \langle \sigma_0 \rangle = 1.2$		
$\langle \text{max2} \rangle$	$w = 8.3; \langle R_0 \rangle = 25.9; \langle \sigma_0 \rangle = 2.1$			$w = 5.4; \langle R_0 \rangle = 33.7; \langle \sigma_0 \rangle = 1.0$		
	SM GNOM			SM Polymix		
1	73	5.4	1.4	60	5.5	1.4
2	27	8.8	6.4	40	8.8	6.8
R_f	1.85×10^{-4}			1.64×10^{-4}		
$\langle \text{max} \rangle$	$\langle R_0 \rangle = 6.3; \langle \sigma_0 \rangle = 2.75$			$\langle R_0 \rangle = 6.8; \langle \sigma_0 \rangle = 3.7$		
	смесь SM–TM50 (1 : 1)					
	GNOM			POLYMIX		
1	36.2	5.4	1.4	26.6	5.4	1.0
2	2.5	8.4	0.6	15.6	8.8	2.3
3	22.2	11.5	1.4	51.4	12.8	1.3
4	33.4	13.3	1.2	4.1	24.5	2.1
5	5.7	25.3	2.2	2.3	38.6	4.9
R_f	5.19×10^{-5}			9.16×10^{-5}		
$\langle \text{max1} \rangle$	$w = 38.7; \langle R_0 \rangle = 5.6; \langle \sigma_0 \rangle = 1.35$			$w = 42.2; \langle R_0 \rangle = 6.7; \langle \sigma_0 \rangle = 1.5$		
$\langle \text{max2} \rangle$	$w = 55.6; \langle R_0 \rangle = 12.6; \langle \sigma_0 \rangle = 1.3$			$w = 51.4; \langle R_0 \rangle = 12.8; \langle \sigma_0 \rangle = 1.3$		
$\langle \text{max3} \rangle$	$w = 5.7; \langle R_0 \rangle = 25.3; \langle \sigma_0 \rangle = 2.2$			$w = 6.4; \langle R_0 \rangle = 29.6; \langle \sigma_0 \rangle = 3.1$		

На графиках, построенных по результатам программ GNOM и POLYMIX, можно проследить за соответствием между параметрами в разложении распределения $D_V(R)$ на парциальные составляющие.

В частности, из них следует минимальное различие среднего радиуса R_0 и его стандартного отклонения σ_0 для образца SM и первых двух парциальных распределений для образца TM50. В расчетах по программам GNOM и POLYMIX для массовых долей компонент w (%) также наблюдается небольшое различие (табл. 4, рис. 6).

Аналогично для смеси SM–TM50 (1 : 1) совпадение в результатах расчетов по программам GNOM и POLIMIX наблюдается для первых двух парциальных распределений по радиусам. В целом наблюдается практически полное совпадение между параметрами для парциальных распределений, вычисленных по программе POLIMIX,

и разложений $D_V(R)$ на составляющие, полученные по программе GNOM.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью инварианта Порода из кривых МУРР водных растворов кремнезоль SM и TM50 были найдены средний радиус частиц и их удельная поверхность $SSA = S/(V\rho)$. Для SM получены средний радиус $R_0 = 6.8$ нм, удельная поверхность $S/(V\rho) = 343$ м²/г, по данным Ludox® для SM $R = 7$ нм, $SSA = 350$ м²/г. Для TM50 получены $R_0 = 12.5$ нм, $S/(V\rho) = 144$ м²/г, литературные данные отсутствуют.

Получено аналитическое выражение (9) (П.2.7) области Гинье для полидисперсной системы с достаточно узким распределением частиц по размерам. С помощью полученного выражения сделана “оценка сверху” для среднего радиуса

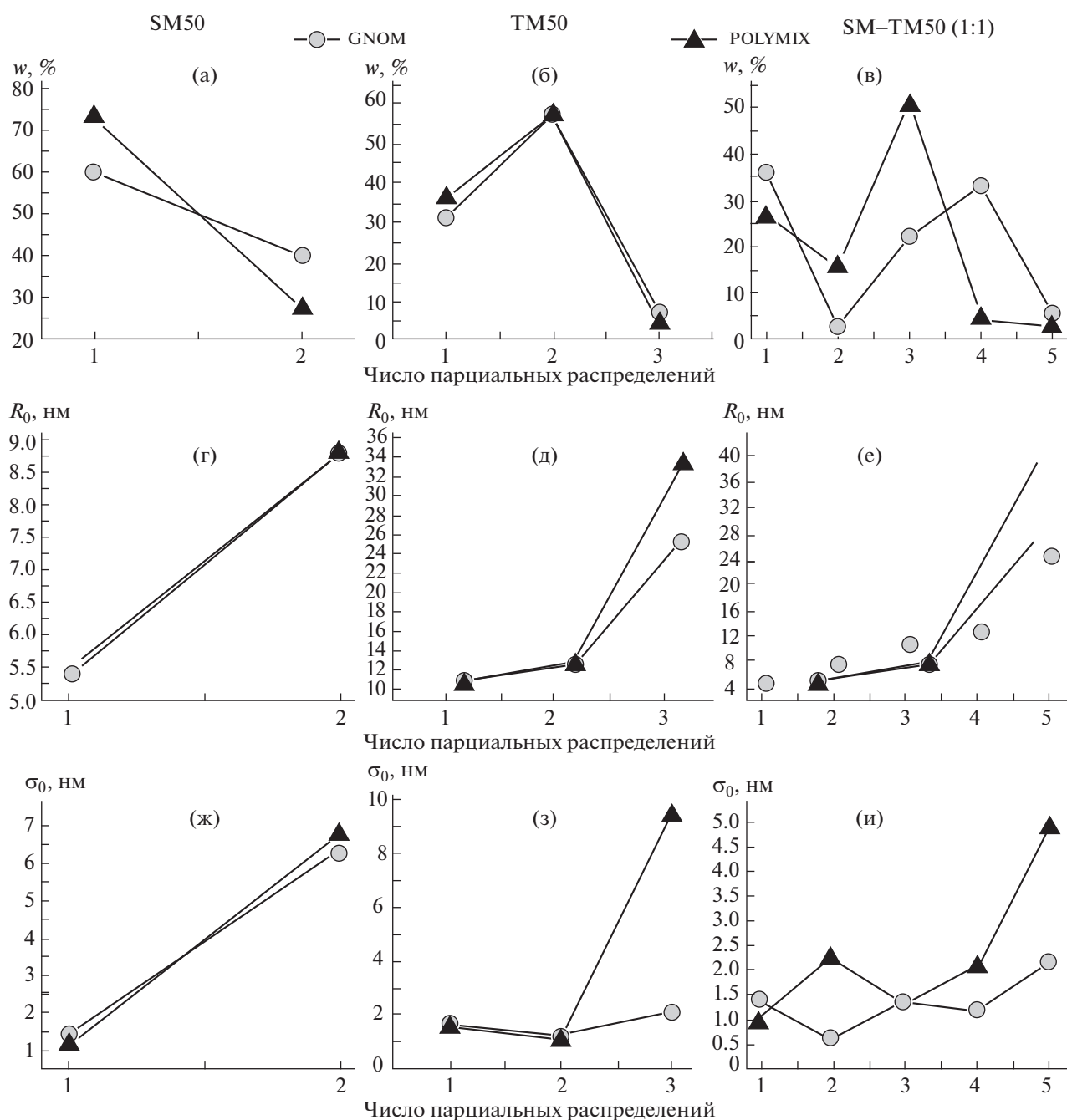


Рис. 6. Графическое представление (табл. 4) зависимостей параметров распределений: массовых вкладов $w, \%$ (а, б, в), средних радиусов R_0 (г, д, е) и стандартного отклонения σ_0 (ж, з, и) от порядкового номера парциального распределения. Первый столбец для образца SM, второй – TM50; третий – смесь SM–TM50 (1:1).

$(R_0)_{\max}$ и его стандартного отклонения σ_0 (формулы (П.2.7), (П.2.8)). Предложены два варианта для “оценки сверху” радиуса полидисперсной системы:

– для узкополидисперсной системы частиц из приближения Гинье и экспоненциального приближения (7) в координатах Кратки для образца TM50 (рис. 3а);

– для широкополидисперсной системы, когда область Гинье не определена, можно использо-

вать обобщенное приближение Гинье–Порода в координатах Кратки (рис. 7 в Приложении 3).

Рассчитана асимптотика Порода для полидисперсной системы, из нее была получена “оценка снизу” для диапазона радиусов частиц.

Из оценок “сверху” и “снизу” найдены интервалы распределений $D_V(R)$ стартовых значений радиусов $R = R_0 \pm \sigma_0$:

– для TM50 $R \in [8.4 \pm 3.2, 13.3 \pm 2.4]$,

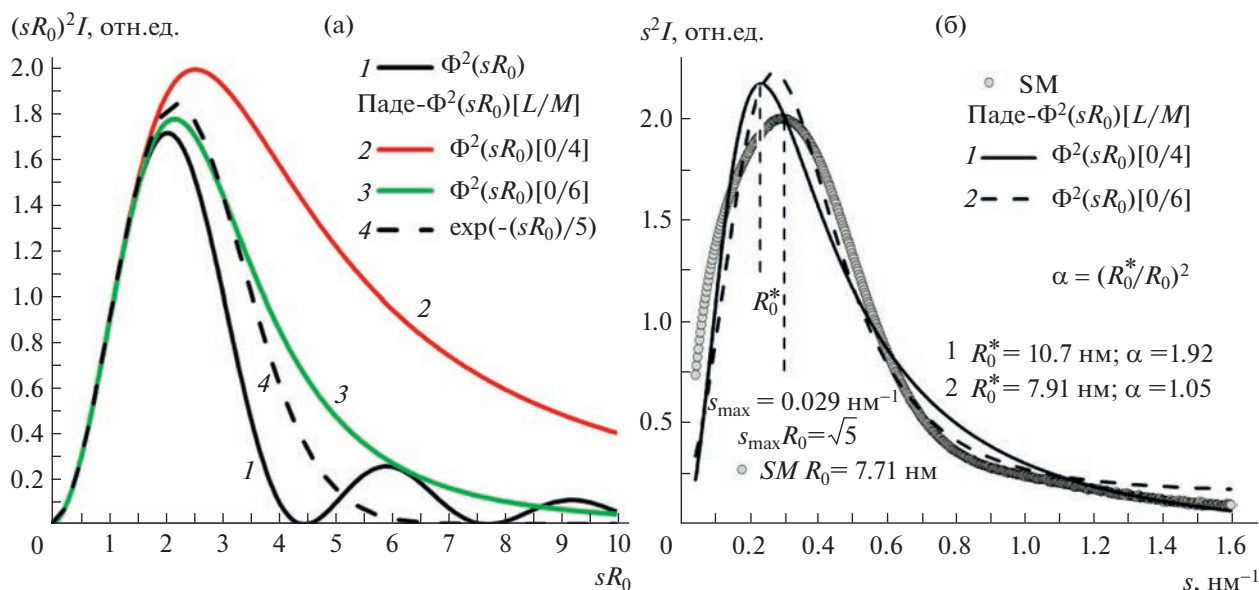


Рис. 7. Обобщенные приближения Гинье–Порода интенсивности рассеяния в безразмерных координатах Кратки для однородного шара (1) и его паде-аппроксимация со степенью полинома в знаменателе (2 – $M=4$, 3 – $M=6$), а также экспоненциальное приближение (4) (а); б – подгонка к экспериментальной кривой кремнезоля SM обобщенного приближения Гинье–Порода, полученного из аппроксимации Паде со степенью полинома (1 – $M=4$, 2 – $M=6$).

– для SM $R \in [6.0 \pm 2.6, 7.1 \pm 2.6]$,

– для смеси SM–TM50 (1 : 1) два интервала: $R_1 \in [7.1 \pm 2.7, 13.1 \pm 1.1]$ и $R_2 \in [5.1 \pm 0.9, 7.1 \pm 2.7]$.

Выявлено, что образцы кремнезелей достаточно монодисперсны, поэтому их смесь можно рассматривать как две отдельные компоненты (фракции) распределения частиц. Однако сами по себе фракции имеют сложный профиль: компонента для TM50 состоит из трех элементарных составляющих, а компонента SM – из двух. Для смеси TM50 и SM (1 : 1), соответственно, получается $3 + 2 = 5$ элементарных составляющих, описывающих профиль распределения бинарной смеси. Для повышения достоверности решения с помощью программы POLYMIX был проведен сравнительный анализ параметров распределений $D_V(R)$, полученных по программе GNOM. С этой целью распределение, полученное по программе GNOM, было параметризовано с использованием Гауссовых компонент. Показано, что параметры компонент в распределении Шульца, рассчитанные по программе POLYMIX, близки с точностью не более чем 7% к гауссовым компонентам распределения $D_V(R)$, вычисленным по программе GNOM.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Средний объем и радиус для частиц, подчиняющихся распределению Шульца

Используя формулу (3) для распределения Шульца, определение среднего объема одной частицы запишем в виде

$$\begin{aligned} \langle V_1 \rangle &= \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) dR = \frac{4\pi}{3} \frac{z_1^{z_1}}{R_0 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty R^3 (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) dR, \\ \langle V_1 \rangle &= \frac{4\pi}{3} \frac{(z_1/R_0)^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \int_0^\infty R^{z+3} \exp(-z_1 R/R_0) dr, \end{aligned}$$

обозначим $\lambda \equiv z_1/R_0$; $z + 3 = z_1 + 3 - 1$

$$\langle V_1 \rangle = \frac{4\pi}{3} \frac{\lambda^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \int_0^\infty \exp(-\lambda R) R^{\beta_V-1} dR,$$

где $\beta_V = z_1 + 3$.

Воспользуемся табличным интегралом

$$J(\lambda, \beta) = \int_0^\infty \exp(-\lambda x) x^{\beta-1} dx = \Gamma(\beta)/\lambda^\beta, \quad (\text{П.1.1})$$

и получим

$$\begin{aligned} \langle V_1 \rangle &= \frac{4\pi}{3} \frac{\lambda^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \frac{\Gamma(\beta_V)}{\lambda^{\beta_V}} = \frac{4\pi}{3} \frac{\lambda^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \frac{\Gamma(z_1 + 3)}{\lambda^{z_1+3}} = \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{\Gamma(z_1 + 3)}{\Gamma(z_1)} \frac{1}{\lambda^3}, \end{aligned}$$

используя свойство

$$\Gamma(p+n) = (p+n-1)(p+n-2)\dots(p+1)p\Gamma(p), \quad (\text{П.1.2})$$

получим

$$\langle V_1 \rangle = (4\pi/3)(z_1+2)(z_1+1)z_1/\lambda^3.$$

Таким образом, средние объемы частиц, радиусы которых можно описать распределением Шульца, могут быть рассчитаны по формуле

$$\langle V_1 \rangle = \frac{4\pi(z_1+2)(z_1+1)}{3} \frac{R_0^3}{z_1^2}, \quad (\text{П.1.3})$$

где R_0 – параметр в распределении Шульца. Покажем, что R_0 совпадает со средним значением для распределения Шульца:

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty R f(z, R_0, r) dR, \quad (\text{П.1.4})$$

$$\langle R \rangle = \frac{z_1}{R_0 \Gamma(z_1)} \int_0^\infty R (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) dR.$$

Чтобы привести интеграл к стандартному виду, введем переменную $\beta_0 = z_1 + 1$, тогда, используя $\Gamma(z_1 + 1) = z_1 \Gamma(z_1)$, получим

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \int_0^\infty \exp(-\lambda r) r^{\beta_0-1} dr = \left[\lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \right] \times \\ &\times \left[\Gamma(z_1 + 1) / \lambda^{z_1+1} \right] = z_1 / \lambda = R_0. \end{aligned}$$

Таким образом, средний радиус системы частиц в точности равен одному из параметров в распределении Шульца:

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty r f(z, R_0, r) dr = R_0. \quad (\text{П.1.5})$$

Аналогично вычисляется стандартное отклонение σ_0 . Для этого воспользуемся формулой для дисперсии

$$D(r) = \langle R^2 \rangle - (\langle R \rangle)^2,$$

где

$$\langle R^n \rangle = \int_0^\infty r^n f(z, R_0, R) dR.$$

Причем случай при $n = 1$ уже вычислен ((П.1.4) и (П.1.5)): $\langle R \rangle = R_0$. Вычислим $\langle R^2 \rangle$:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{z_1}{R_0 \Gamma(z_1)} \int_0^\infty R^2 (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) dR. \quad (\text{П.1.6})$$

Делая ту же подстановку $\lambda = z_1/R_0$, как при вычислении объема частицы, и полагая $\beta = z_1 + 2$,

получим выражение (П.1.6) в виде табличного интеграла:

$$\langle R^2 \rangle = \lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \int_0^\infty \exp(-\lambda r) r^{\beta-1} dr.$$

Воспользовавшись (П.1.1), получим

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \left[\lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \right] \left[\Gamma(z_1 + 2) / \lambda^{z_1+2} \right] = \\ &= (z_1 + 1) z_1 / \lambda^2. \end{aligned} \quad (\text{П.1.7})$$

Возвращаясь к исходным параметрам $\lambda = z_1/R_0$, запишем $\langle R^2 \rangle = R_0^2(z_1 + 1)/z_1$. Тогда дисперсия равна $D(r) = [(\mu_1 + 1)/\mu_1 - 1] R_0^2 = R_0^2/z_1$, откуда для стандартного отклонения σ_0 :

$$\sigma_0 = R_0 / \sqrt{z_1}. \quad (\text{П.1.8})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

2.1. Приближение Гинье интенсивности рассеяния полидисперсной системы шаров, радиусы которых можно описать распределением Шульца

Для интенсивности рассеяния полидисперсной разбавленной системы без учета межчастичной интерференции можно записать

$$\begin{aligned} I_{i \text{ Poly}} &= \langle N \rangle \langle V_i \rangle \langle \Phi_{\text{Poly}}^2 \rangle_\Omega = \\ &= \langle N_i \rangle \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) \langle \Phi_{\text{mono}}^2(sR) \rangle_\Omega dR, \end{aligned} \quad (\text{П.2.1})$$

где $\langle \Phi_{\text{poly}}^2 \rangle_\Omega$, $\langle \Phi_{\text{mono}}^2 \rangle_\Omega$ – форм-факторы рассеяния поли- и монодисперсной системой частиц соответственно, $\langle \rangle_\Omega$ – знак пространственного усреднения по телесному углу Ω для форм-фактора шара (далее опустим из-за сферической симметрии), $\langle N_i \rangle$ – среднее число частиц в облучаемом объеме образца для i -й фракции, $\langle V_i \rangle$ – средний объем частицы, он определен в Приложении 1 (П.1.3). Используя приближения Гинье $\Phi_{\text{mono}}^2 = 1 - (sR_g^*)^2/3$, R_g^* – радиус инерции частицы, в частности для монодисперсной системы шарообразных частиц $R_g^* = R_0^* \sqrt{3/5}$, получим известное выражение

$$\Phi_{\text{mono}}^2 = 1 - (sR_g^*)^2/5, \quad (\text{П.2.2})$$

где R_0^* – радиус шара для монодисперсной системы. Будем считать радиус частицы переменной величиной $R_0 = r$, подчиняющейся распределению Шульца. (П.2.2) перепишем в виде $\Phi_{\text{mono}}^2(sR) = 1 - (sR)^2/5$, в результате выражение (П.2.1) примет вид

$$I_{\text{Poly}} = \langle N \rangle \langle V_1 \rangle \Phi_{\text{Poly}}^2(z, R_0, s) = \langle N \rangle \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) (1 - (sR)^2/5) dR, \quad (\text{П.2.3a})$$

где

$$\Phi_{\text{Poly}}^2(z, R_0, s) = \frac{1}{\langle V_1 \rangle} \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) (1 - (sR)^2/5) dR, \quad (\text{П.2.3б})$$

нормированный на единицу, при значении $s = 0$, форм-фактор $\Phi_{\text{Poly}}^2(z, R_0, 0) = 1$ полидисперсной системы. Если подставить в (П.2.3б) средний объем частицы из (П.1.3) и распределение Шульца из (3), то (П.2.3б), используя обозначение $z_1 = z + 1$, можно записать в развернутом виде

$$\Phi_{\text{Poly}}^2 = \frac{3z_1^2}{4\pi(z_1 + 2)(z_1 + 1)R_0^3 \Gamma(z_1) R_0} \times \int_0^\infty (4\pi/3) R^3 (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) (1 - (sR)^2/5) dR,$$

делая подстановку: $sR = x$, $sR_0 = x_0$, $R = x/s$, $dR = dx/s$, $R/R_0 = x/x_0$, получим:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) x_0^4 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty x^3 (x/x_0)^z \exp(-z_1 x/x_0) (1 - x^2/5) dx, \Rightarrow \\ \Rightarrow \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) x_0^3 \Gamma(z_1)} (z_1/x_0)^{z_1} \times \\ &\times \int_0^\infty x^{z+3} \exp(-z_1 x/x_0) (1 - x^2/5) dx, \end{aligned}$$

обозначим $\lambda_s \equiv z_1/x_0$, тогда:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) x_0^3 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty x^{z+3} \exp(-\lambda_s x) (1 - x^2/5) dx, \Rightarrow \\ \Rightarrow \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{1}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty x^{z+3} \exp(-\lambda_s x) (1 - x^2/5) dx, \end{aligned}$$

обозначая $\beta_1 = z_1 + 3$; $\beta_2 = z_1 + 5$, получим

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{1}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty \exp(-\lambda_s x) (x^{\beta_1-1} - x^{\beta_2-1}/5) dx. \end{aligned} \quad (\text{П.2.4})$$

Далее, используя табличный интеграл (П.1.1), запишем последнее выражение в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{1}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times [J(\lambda_s, \beta_1) - J(\lambda_s, \beta_2)/5], \end{aligned}$$

вынося первый интеграл за скобки и учитывая, что согласно свойству гамма-функции (П.1.2) $(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1) = \Gamma(z_1 + 3)$, перепишем формулу (П.2.4) в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{\lambda_s^{z_1+3}}{\Gamma(z_1 + 3)} J(\lambda_s, \beta_1) \times \\ &\times [1 - (1/5) J(\lambda_s, \beta_2)/J(\lambda_s, \beta_1)], \end{aligned} \quad (\text{П.2.5})$$

где $\lambda_s \equiv z_1/x_0$ и $\beta_1 = z_1 + 3$; $\beta_2 = z_1 + 5$.

Учитывая, что $J(\lambda_s, \beta_1) = \Gamma(\beta_1)/\lambda_s^{\beta_1} = \Gamma(z_1 + 3)/\lambda_s^{z_1+3}$ (П.1.1), выражение (П.2.5) примет вид

$$\Phi_{\text{Poly}}^2 = 1 - (1/5) J(\lambda_s, \beta_2)/J(\lambda_s, \beta_1). \quad (\text{П.2.6})$$

Используя тот же табличный интеграл (П.1.1), осталось вычислить отношение интегралов в (П.2.6):

$$\begin{aligned} \frac{J(\lambda_s, \beta_2)}{J(\lambda_s, \beta_1)} &= \frac{\Gamma(z_1 + 5) \lambda_s^{z_1+3}}{\Gamma(z_1 + 3) \lambda_s^{z_1+5}} = \\ &= \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{\lambda_s^2} = \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{z_1^2} x_0^2. \end{aligned}$$

Вспоминая, что $x_0 = sR_0$, в итоге получим приближение Гинье для частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца:

$$\Phi_{\text{Poly}}^2 = 1 - \frac{1}{5} \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{z_1^2} (sR_0)^2, \quad (\text{П.2.7})$$

где, как показано в (П.1.5), R_0 — параметр в распределении Шульца $f(z, R_0, r)$, определяет средний радиус частиц в этом распределении. Сравнивая полученное приближение Гинье с аналогичным приближением для монодисперсной системы (П.2.2), можно сделать вывод, что наличие полидисперсности занижает радиус частиц в $\sqrt{\alpha}$ раз, где

$$\alpha = (R_0^*/R_0)^2 = (z_1 + 4)(z_1 + 3)/z_1^2. \quad (\text{П.2.8})$$

В пределе для “сильно-полидисперсных” систем, когда $z_1 = 1 \Rightarrow \alpha = 20$, $\sqrt{\alpha} = \sqrt{20} \approx 4.47$ а для “уз-

ко-полидисперсных” систем, вычисляя предел $z_1 \rightarrow \infty$, получим $\alpha = 1$.

Зависимость параметра z_1 от α получается из (П.2.8) через решение квадратного уравнения $(\alpha - 1)z_1^2 - 7z_1 - 12 = 0$, имеющего при $\alpha \geq 1$ единственный положительный корень:

$$z_1 = \frac{7 + \sqrt{1 + 48\alpha}}{2(\alpha - 1)}. \quad (\text{П.2.9})$$

Согласно (П.1.8) стандартное отклонение σ_0 будет стремиться к нулю ($\sigma_0 \rightarrow 0$) при $z_1 \rightarrow \infty$, т.е. когда параметр $\alpha \rightarrow 1$. В этом случае (П.2.8) средний радиус частиц в полидисперсной системе будет стремиться к значению радиуса частиц в монодисперсной системе: $R_0^* = R_0$.

2.2. Расчет интенсивности и асимптотики Порода для однородных сферических частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца

Используя (П.2.1), запишем

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z, R_0, s) = \frac{1}{\langle V_1 \rangle} \int_0^\infty V(r) f(z, R_0, r) \Phi_{\text{mono}}^2(sr) dr, \quad (\text{П.2.10})$$

где Φ_{mono}^2 – форм-фактор однородного шара [12, 13]:

$$\Phi_{\text{mono}}^2(sr) = 9 \left(\frac{\sin(sr) - sr \cos(sr)}{(sr)^3} \right)^2, \quad (\text{П.2.11})$$

а средний по распределению Шульца объем частицы определен формулой (П.1.3). С учетом этого выражение (П.2.10) можно переписать в виде

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z, R_0, s) = \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1)R_0^3} \frac{z_1^{z_1}}{R_0 \Gamma(z_1)} \times \int_0^\infty (r/R_0)^z \exp(-z_1 r/R_0) r^3 9 \times \times \left(\sin(sr) - sr \cos(sr) / (sr)^3 \right)^2 dr, \quad (\text{П.2.12})$$

где $z_1 = z + 1$. Вводя переменные $t = r/R_0$, $dr = R_0 dt$, $sR_0 = x$, получим

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z_1, x) = C(z_1) \int_0^\infty t^{z_1+2} \exp(-z_1 t) \times \times \left[\sin(xt) - xt \cos(xt) / (xt)^3 \right]^2 dt, \quad (\text{П.2.13})$$

где $C(z_1) = \left[9z_1^{z_1+3} / \Gamma(z_1 + 3) \right]$. Раскрывая квадрат разности и интегрируя каждое слагаемое, при условии $z_1 > 1$ в итоге получим

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z_1, sR_0) = \frac{144}{\Gamma(z_1 + 3)\xi^4} \times \times [A(z_1, \xi) - B(z_1, \xi) + C(z_1, \xi)], \quad (\text{П.2.14a})$$

где $\xi = 2sR_0/z_1$, а входящие в (П.2.14a) слагаемые A , B , C определены как:

$$A(z_1, \xi) = \frac{2}{\xi^2} \Gamma(z_1 - 3) \left[1 - \frac{\cos[(z_1 - 3) \arctg(\xi)]}{(1 + \xi^2)^{(z_1-3)/2}} \right],$$

$$B(z_1, \xi) = \frac{2}{\xi} \Gamma(z_1 - 2) \frac{\sin[(z_1 - 2) \arctg(\xi)]}{(1 + \xi^2)^{(z_1-2)/2}}, \quad (\text{П.2.14b})$$

$$C(z_1, \xi) = \frac{1}{2} \Gamma(z_1 - 1) \cdot \left[1 + \frac{\cos[(z_1 - 1) \arctg(\xi)]}{(1 + \xi^2)^{(z_1-1)/2}} \right].$$

При $\xi = 2sR_0/z_1 \gg 1$ и $z_1 > 1$ получим асимптотику Порода:

$$\Phi_{\text{poly}}^2(\xi) \approx \frac{C_0}{\xi^4} \left(1 + \frac{1}{(1 + \xi^2)^{z/2}} \right), \quad (\text{П.2.15})$$

где C_0 – постоянная.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Аппроксимация Паде – это рациональная функция вида

$$[L/M] = \frac{a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_L x^L}{b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots + b_M x^M}. \quad (\text{П.3.1})$$

Для того чтобы получить обобщенное приближение Гинье–Порода, достаточно разложить интенсивности рассеяния для однородного шара $\Phi^2(sR_0)$ в ряд Паде $P[L/M]$ по степеням знаменателя при $L = 0$, т.е. получить дробно-рациональное выражение вида $s^2 I_{\text{mod}} = P(\Phi^2(sR_0)) [0/M]$:

$$s^2 I = s^2 I_0 / \sum_{k=0}^M b_k z^k, \quad (\text{П.3.2})$$

где $z = sR_0$. В частности получим:

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2 / 5 + 4(sR_0)^4 / 175}, \quad (\text{П.3.2a})$$

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2/5 + 4(sR_0)^4/175 + 47(sR_0)^6/23625}. \quad (\text{П.3.26})$$

Вычисление обобщенного приближения Гинье—Порода из аппроксимации интенсивности рассеяния для однородного шара представлено на рис. 7. Из рис. 7а видно, что экспоненциальное приближение (7) по положению максимума расположено между [0/4] и [0/6] паде-аппроксимации. Из рис. 7б можно заметить, что с ростом степени знаменателя M положение максимума смещается, соответственно, при этом отношение $\alpha = (R_0/R_0^*)^2$ стремится к единице. Поскольку у экспериментальной кривой $s_{\text{max}} = 0.029 \text{ нм}^{-1}$, то из $s_{\text{max}} R_0 = \sqrt{5}$ следует $R_0 = 7.71 \text{ нм}$. В данном случае для $M = 4$, согласно табл. П.4, $s_{\text{max}} R_0^* = 2.572$, откуда $R_0^* = 10.7 \text{ нм}$, а для $M = 6$ $s_{\text{max}} R_0^* = 2.206$ и $R_0^* = 7.91 \text{ нм}$, соответственно, для $M = 4$ получаем $\alpha = 1.92$, а для $M = 6$ — $\alpha = 1.05$. На практике сами значения R_0^* находятся как параметры при подгонке по формулам (П.3.2а) или (П.3.2б) для $M = 4$ или $M = 6$ соответственно. Результат подгонки для этих значений степени M представлен на рис. 7б. Очевидно, что здесь нет необходимости увеличивать степень полинома в знаменателе, поскольку уже при $M = 6$ и $\alpha = 1.05$, следовательно, $z_1 = 141.7$. Это дает достаточно узкое стартовое распределение Шульца со стандартным отклонением для $R_0 = 7.71 \text{ нм}$, равным $\sigma = R_0/\sqrt{z_1} = 0.65$. Таким образом, с ростом порядка аппроксимации M положение максимума модельной кривой смещается ближе к эксперименту и качество подгонки возрастает. Отметим, что для экспоненциального приближения $s_{\text{max}} R_0 = \sqrt{5} = 2.236$, следовательно, как отмечено выше, экспоненциальное приближение расположено между [0/4] и [0/6] паде-аппроксимации для обобщенного приближения Гинье—Порода, численные значения положения максимумов для которых приведены в табл. 5.

Таблица 5. Зависимость положения максимумов модельных кривых в зависимости от степени Паде аппроксимации для интенсивности рассеяния однородного шара $s^2 \Phi^2(sR_0)$ в безразмерных координатах Кратки

max(sR_0)	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)$	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)[0/4]$
	2.082	2.572
	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)[0/6]$	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)[0/8]$
	2.206	2.118

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V. et al. // J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 1651. <https://doi.org/10.1063/1.481954>
2. *Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2019. V. 945. P. 162616. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162616>
3. *Peters G.S., Gaponov Yu.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2022. V. 1025. P. 166170. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.166170>
4. *Hammertsley A.P. // J. Appl. Cryst.* 2016. V. 49. P. 646. <https://doi.org/10.1107/S1600576716000455>
5. *Schulz G.V. // J. Phys. Chem. B.* 1935. V. 30. P. 379.
6. *Svergun D.I. // J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 495.
7. *Васильева А.Б., Тихонов Н.А.* Интегральные уравнения. Изд. 2-е. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 160.
8. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. Учебное пособие для вузов. Изд. 3-е, исправленное. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 288 с.
9. *Верлань А.Ф., Сизиков В.С.* Методы решения интегральных уравнений с программами для ЭВМ. Киев: Наук. думка, 1978. 292 с.
10. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. 232 с.
11. *Гулл Ф., Мюррей У., Райт М.* Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. 509 с.
12. *Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E. // ACM Trans. Math. Softw.* 1981. V. 7. № 3. P. 369.
13. *Porod G. // Kolloid-Zeitschrift.* 1952. V. 125. P. 108.
14. *Jerri Abdul J. // A Tutorial Review. Proc. IEEE.* 1977. V. 65. P. 1565. <https://doi.org/10.1109/proc.1977.10771>
15. *Шеннон К.Э.* Работы по теории информации и кибернетике. Сб. статей. М.: Изд-во. иностр. лит. 1963. 807 с.
16. <http://www.OriginLab.com>
17. *Svergun D.I., Koch M.H.J., Timmins P.A., May R.P. // Small Angle X-Ray and Neutron Scattering from Solution of Biological Macromolecules.* Oxford University Press, 2013.
18. *Guinier A., Fournet G. // Small-Angle Scattering of X-Rays.* John Wiley & Sons, Inc., 1955.
19. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 280 с.
20. *Бейкер Дж. мл., Грейвс-Моррис П.* Аппроксимация Паде. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 502 с.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 539.171.4

ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ ЛИНИЯ ДВУХКРИСТАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА
В БРЭГГ–БРЭГГ-ГЕОМЕТРИИ С УЧЕТОМ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ НЕЙТРОНОВ© 2023 г. Й. Шмайсер^{1,2,*}, А. Н. Тюлюсов^{1,2}¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: yokhan.schmeissner@itep.ru

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

Получено аналитическое выражение для инструментальной линии двухкристального спектрометра, не требующее ограничения на характер зависимости сечения поглощения от длины волны. Рассчитана модельная инструментальная линия (кривая качания) для спектрометрической схемы Брэгг–Брэгг на примере кристалла InSb в области слабой зависимости сечения поглощения от длины волны и в области длин волн, близких к резонансу поглощения.

DOI: 10.31857/S0023476123600180, EDN: JOUCLS

ВВЕДЕНИЕ

При проведении нейтронно-оптических экспериментов в схеме двухкристального спектрометра (рис. 1) важную роль в определении параметров спектрометрической схемы играет построение инструментальной линии (т.е. кривой качания спектрометра без образца), которая содержит информацию о конструктивных особенностях дифрактометра, связанных с начальной и конечной расходимостью нейтронного пучка и его спектральной ширины. Известно аналитическое выражение для инструментальной линии при отражении как рентгеновских, так и нейтронных волн от пары совершенных кристаллов, описанное в монографии Комптона–Алиссона [1] и впоследствии приводимое в [2, 3] для рентгеновского случая, а в [4] — для нейтронной дифракции. Это выражение используется для обработки результатов экспериментов вплоть до настоящего времени [5–7]. Его основанием является приближение, связанное с симметричной линейной зависимостью отражательной способности кристалла от энергии и угловой расходимости падающих нейтронов. Этот подход основан на том, что длина волны и брэгговский угол связаны соотношением Вульфа–Брэгга [8]. Угловая зависимость кривой дифракционного отражения содержит отклонение от угла Брэгга, таким образом, изменение длины волны эквивалентно повороту кристалла.

Однако от длины волн зависит и сечение поглощения нейтронов ядрами кристалла. В случае потенциального характера сечения поглощения эта зависимость незначительна. Кроме того, у наиболее часто используемых для спектрометрических пар кристаллов поглощение слабое (обратная длина поглощения кристалла Ge: $\mu_{\text{Ge}} = 0.06 \text{ см}^{-1}$). Поэтому зависимость сечения поглощения от длины волны не учитывают при моделировании инструментальной линии. Но ситуация разительно меняется при приближении энергии нейтронов к резонансному уровню ядра. Так, для ядра In изменение длины волны от 1 до 2 Å приводит к изменению сечения поглощения примерно в 2 раза, а от 0.25 до 0.3 Å — в 90 раз. Для сравнения с Ge обратная длина поглощения для InSb будет: $\mu_{\text{InSb}} = 1.95 \text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что в

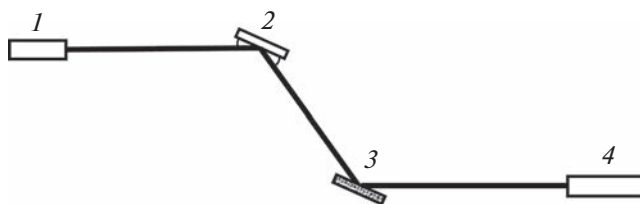


Рис. 1. Принципиальная схема двухкристального спектрометра геометрии Брэгг–Брэгг с коллиматором (1) и детектором (4), где первый кристалл выступает в качестве монохроматора (2), а второй кристалл — в качестве анализатора (3).

таких условиях ранее применяемый подход становится непригодным.

В частности, такая ситуация возникает при изучении одного из интереснейших интерференционных явлений при рассеянии нейтронов на совершенных поглощающих кристаллах — эффекта “аномального пропускания” — аналога эффекта Борманна в рентгеновской кристаллооптике [9]. Он представляет собой заметное уменьшение поглощения в совершенном кристалле при углах падения, близких к брэгговскому положению.

Впервые эффект аномального пропускания при дифракции тепловых нейтронов был исследован Ноулсом на кристалле кальцита CaCO_3 [10], Соменковым — на CdS [11], исследовавшим область резонансного поглощения, и Зиппелем — на InSb [12]. Теоретическая формулировка эффекта аномального пропускания в случае дифракции нейтронов в геометрии Лауэ была проведена Каганом и Афанасьевым [13]. Также эффект аномального пропускания нашел интересное применение в исследовании по проверке эквивалентности гравитационной и инертной масс нейтрона при дифракции нейтронов по геометрии Лауэ на совершенном монокристалле кремния большой толщины [14].

Сложный характер взаимодействия нейтрона с ядром вблизи резонанса поглощения вызывает вопрос об экспериментальной проверке эффектов динамической дифракции в этих условиях. Для этого необходимо изучение угловых зависимостей отражения и пропускания нейтронов с длинами волн, перекрывающими диапазоны преимущественно потенциального и преимущественно резонансного рассеяния. В рамках этого изучения требуется развитие аналитического выражения инструментальной линии спектрометра, которое бы учитывало зависимость сечения поглощения нейтронов от длины волны.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для расчета дифракции нейтронных волн в совершенном кристалле было применено решение системы волновых уравнений из теории динамической дифракции в двухволновом приближении, с которым подробнее можно ознакомиться в [4].

В экспериментах непосредственно измеряемыми величинами являются интенсивности нейтронных волн, пришедших на детектор, которые можно описать с помощью коэффициентов динамического отражения R и пропускания T (интенсивность начальной волны принята за единицу):

$$R = |\Psi_B(z=0)|^2, \quad T = |\Psi_0(z=l)|^2, \quad (1)$$

где $\Psi_B(z=0)$ и $\Psi_0(z=l)$ — волновые функции отраженной и прошедшей волн из решения системы в геометрии Брэгга.

Потенциал взаимодействия нейтронов с кристаллом запишем в виде псевдопотенциала Ферми, фурье-компоненты которого:

$$V_B = \frac{2\pi\hbar^2}{V_0 m} \sum_j b_j \exp(-i(\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_j)). \quad (2)$$

Суммирование ведется по положениям ядер $\mathbf{r}_j$ в элементарной ячейке кристалла объема V_0 , $\mathbf{B}$ — вектор обратной решетки, $E = (\hbar/2m)k^2$ — энергия нейтронов с волновым вектором $\mathbf{k}$, b_j — эффективная длина рассеяния, которая связана с длиной упругого рассеяния b^{el} и сечением поглощения σ как:

$$b_j = b_j^{el} - i\sigma_j \frac{\sqrt{2mE}}{4\pi\hbar}. \quad (3)$$

Данная запись потенциала взаимодействия имеет смысл при дифракции неполяризованных нейтронов на идеальном кристалле без учета тепловых колебаний решетки.

Согласно [1] полная интенсивность отраженного от второго кристалла пучка без учета вертикальной угловой расходимости будет равна:

$$I = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{-\alpha}^{\alpha} G(\alpha) J(\lambda - \lambda_0) \times \\ \times R_A \left[\alpha - (\lambda - \lambda_0) \frac{\partial}{\partial \lambda} \theta(\lambda_0, n_A) \right] \times \\ \times R_B \left[\pm \beta \mp \alpha - (\lambda - \lambda_0) \frac{\partial}{\partial \lambda} \theta(\lambda_0, n_B) \right] d\alpha d\lambda, \quad (4)$$

где функция G зависит от геометрии спектрометра, а J дает распределение энергии в спектре падающего пучка. Функции R_A и R_B описывают зависимость от угла падения интенсивности отражения от первого и второго кристалла, α — горизонтальная угловая расходимость начального пучка, β — угол отклонения второго кристалла от угла отражения центрального луча, (n_A, n_B) — порядки отражения кристаллов.

Рассмотрим схему $(n, -n)$ из параллельно расположенных одинаковых совершенных кристаллов с равными индексами отражения: $n_A = n_B$.

При стандартном описании дифракции пучков от двух кристаллов принимают, что эффективная область длин волн, которую отражает второй кристалл при некотором угле β , не зависит от β и захватывает относительно большой интервал λ :

$$\lambda = \lambda_0 \pm \frac{\partial \lambda_0}{\partial \theta} \alpha_{\max}. \quad (5)$$

Также при интегрировании (4) полагают, что величины λ и β остаются постоянными. Поэтому

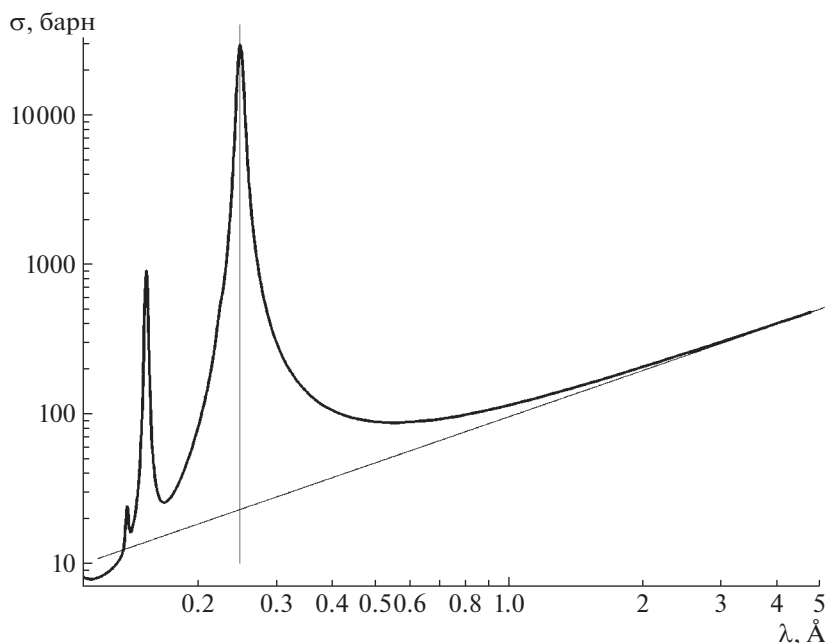


Рис. 2. Зависимость сечения поглощения от длины волны нейтронов для ядер ^{115}In [15]. Характерны три пика резонансного поглощения.

подынтегральная функция зависит только от α , и удовлетворяющие этим условиям значения α лежат в области, ограниченной из условия (5). Затем расширяя пределы интегрирования до $\pm\infty$ и проведя замену переменных интегрирования, получают конечное выражение полной интенсивности отражения:

$$I(\beta) = K \int_{-\infty}^{+\infty} R(\alpha) R(\beta - \alpha) d\alpha, \quad (6)$$

где K пропорционален интенсивности падающего на первый кристалл пучка и экспериментально определяется снятием инструментальной линии от известного образца. Заметим здесь, что форма кривой отражения не зависит от величины горизонтальной расходимости пучка и от вида функции распределения энергии начального пучка по спектру.

Однако в приближении по Комптону–Аллисону не рассматривается случай сильной зависимости сечения поглощения от длины волны падающего излучения. Для учета этого представим выражение инструментальной линии в следующем виде:

$$I(\beta) = K^* \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{-\infty}^{+\infty} R(\alpha, \lambda(\theta_B), \mu(\lambda)) \times R(\beta - \alpha, \lambda(\theta_B), \mu(\lambda)) d\alpha d\lambda. \quad (7)$$

Функции R описывают теперь не только зависимость интенсивности отражения от угла падения, но и от обратной длины поглощения $\mu(\lambda)$ и длины волны нейтронов. K^* будет определяться новой нормировочной постоянной. Функции кривых отражения кристаллов задаются через выражения волновых функций из теории динамической дифракции. Как видно из (7), отражательная способность кристаллов зависит не только от углов скольжения, но и от поглощательной способности кристаллов и энергии падающих на них нейтронов.

РАСЧЕТ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ЛИНИИ ДВУХКРИСТАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА

Выявление диапазонов длин волн, в которых расширенная формула (7) будет давать явные различия со стандартным выражением из [1], проводилось путем численного расчета инструментальной линии для двухкристалльной схемы, где в качестве совершенного кристалла был взят InSb, ядра индия в составе которого являются сильно поглощающими для нейтронов с пиками резонансного поглощения в области, близкой к энергии тепловых нейтронов (1.46, 3.8, 8.5 эВ). Зависимость сечения поглощения InSb от длины волны нейтронов показана на рис. 2 [15], в котором заметны три резонансных пика и линейная часть, связанная с потенциальным характером поглощения для широко используемой в опытах длины волны тепловых нейтронов ($\lambda = 1.7 \text{ \AA}$).

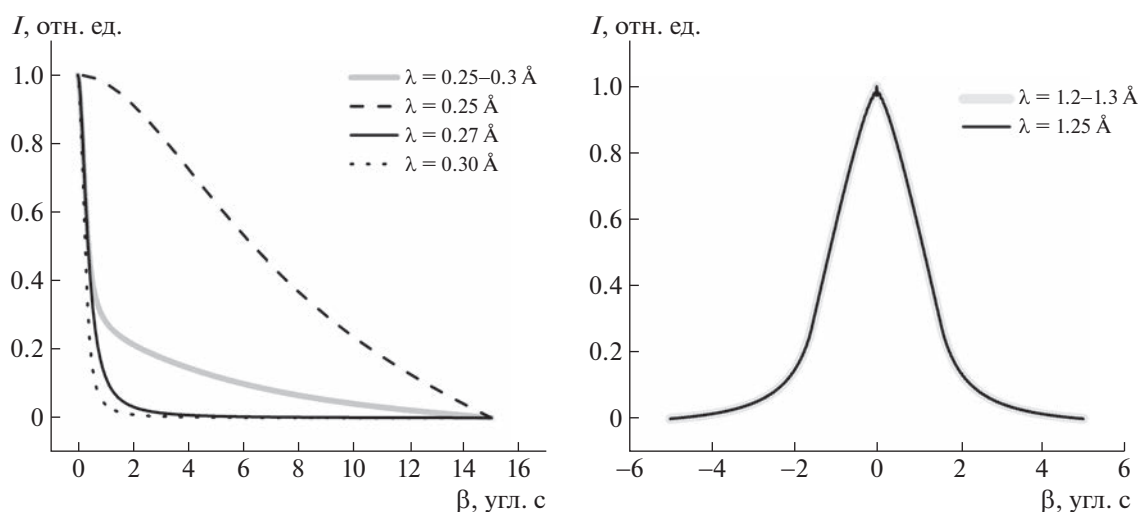


Рис. 3. Расчетные инструментальные линии при двойном отражении ($R-R$) для двухкристального спектрометра из (111) InSb. Конечная интенсивность нормирована на единицу.

При расчете инструментальной линии вблизи резонанса поглощения требовалось выбрать диапазоны немонохроматичности для падающей волны нейтронов, где критериями выступают присутствие нелинейного характера зависимости сечения поглощения от энергии нейтронов и максимально возможное сохранение интенсивности волны после отражения с учетом поглощения кристаллом. Поэтому для дифракции вблизи резонанса поглощения были взяты диапазоны длин волн $\lambda = 0.25-0.4$ Å, а для дифракции вдали от резонанса — диапазон $\lambda = 1.2-1.3$ Å, при котором зависимость сечения поглощения от длины волны выражена слабо и носит линейный характер. Также для последнего диапазона форма кривой отражения (111) InSb почти полностью совпадает с отражением (111) при дифракции на слабопоглощающем совершенном кристалле Ge из-за схожести его кристаллической структуры со структурой InSb [15].

Изучаемой двухкристальной схемой являлась система из двух тонких кристаллов ($l = 0.1$ см) (111) InSb, расположенных в геометрии Брэгг—Брэгг с угловой отстройкой первого кристалла в диапазоне $\alpha = \pm 30$ угл. с и угловым отклонением второго кристалла в меньших диапазонах $\beta = \pm 5$, ± 15 угл. с для дифракции при двойном отражении ($R-R$) и $\alpha = \pm 200$ угл. с, $\beta = \pm 100$ угл. с — для дифракции при отражении от первого и пропускания от второго кристалла соответственно ($R-T$). Численное интегрирование по угловым координатам проводилось с равным шагом при 501 узловой точке в каждом направлении. Для сравнения предлагаемого в работе выражения с описанным в [1] был также проведен расчет инструменталь-

ных линий по формуле (6) для фиксированных длин волн крайних и среднего значений диапазонов. Нормировку интенсивностей проводили по максимальному значению для ($R-R$), а в случае ($R-T$) — по совмещению интенсивностей в области большого углового отклонения с учетом суммарного поглощения кристалла: $I = I_0 \exp(-\mu l)$.

Полученные расчетные инструментальные линии при двойном отражении ($R-R$) в областях близкой к резонансному поглощению и вдали от него представлены на рис. 3. По ним наблюдаются изменение формы кривой качания при приближении к резонансному поглощению и различие кривых с расчетом по выбранному диапазону немонохроматичности по (7) и для средней длины волны диапазона по исходной формуле Комптона—Аллисона (6). В области длин волн при преимущественно потенциальном поглощении заметного различия в форме расчетных кривых нет.

Был проведен расчет для данной кристаллической схемы инструментальных линий после отражения и пропускания от двух кристаллов ($R-T$) (рис. 4). Если в диапазоне длин волн, соответствующем потенциальному поглощению, инструментальная линия по расширенной формуле совпадает с расчетом при строго мономонохроматическом случае, то для области резонансного поглощения заметно различие в форме инструментальных кривых. Таким образом, в указанном диапазоне длин волн нейтронов использование модели инструментальной линии по (6) менее подходит для обработки экспериментальных данных по сравнению с предлагаемой в данной работе.

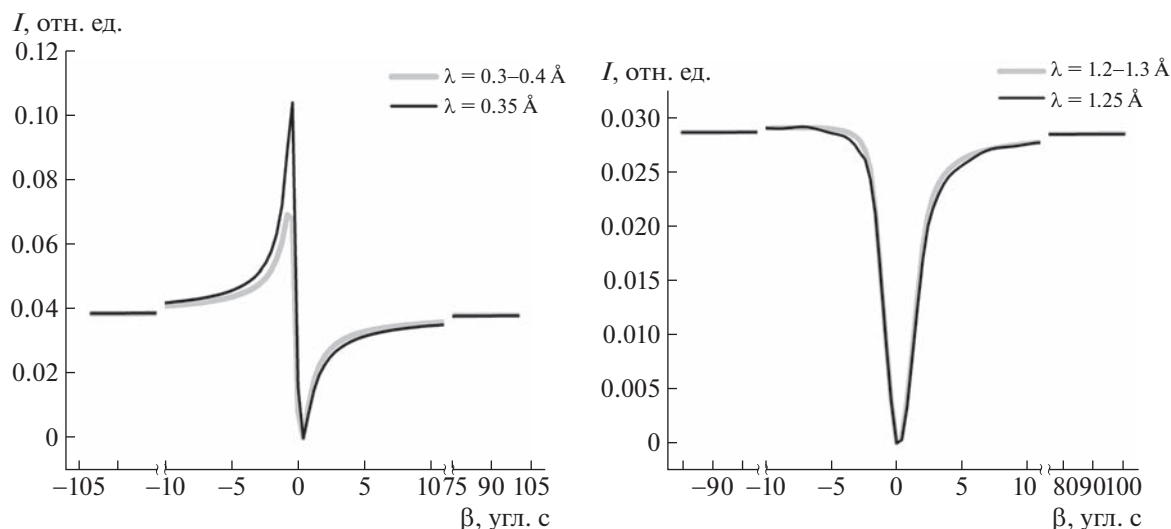


Рис. 4. Расчетные инструментальные линии после отражения и пропускания ($R-T$) для двухкристального спектрометра из (111) InSb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании взаимодействия нейтронов с ядрами кристаллов в дифракционных экспериментах и при изучении эффекта аномального пропускания большое значение имеет область резонансного поглощения нейтронов [16].

Резкая зависимость сечения поглощения от длины волны в области преимущественно резонансного рассеяния потребовала построения новой методики расчета инструментальной линии двухкристального спектрометра. В работе приведен метод расчета, основанный на решении уравнений теории динамической дифракции, который позволяет учесть такую зависимость. Рассчитаны модельные инструментальные линии для спектрометрической схемы в геометрии Брэгг–Брэгг на примере сильнопоглощающего кристалла InSb в области длин волн, перекрывающих диапазоны потенциального и резонансного поглощения. Показано, что в области преимущественно потенциального рассеяния результаты расчетов совпадают с получаемыми с помощью используемой ранее методики. А в области, где влияние резонансного рассеяния становится определяющим, разница интенсивности достигает 50% в центральной, т.е. наиболее интересной части кривой качания.

Развитая методика моделирования инструментальной линии будет полезна при планировании экспериментов на двухкристальных спектрометрах, когда материал кристаллов спектрографической схемы будет содержать ядра с резонансным уровнем вблизи используемой энергии нейтронов. В частности, при исследовании эффекта аномального пропускания нейтронов.

Работа выполнена в рамках исполнения государственного заказа и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-1352).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Compton A., Allison S. X-rays in theory and experiment. New York: D. Van Nostrand Company. Inc. 1935. <https://doi.org/10.1148/25.5.640>
2. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982.
3. Authier A. Dynamical theory of X-ray diffraction. IUCr. Oxford Science. Oxford. U.K. 2001. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000569>
4. Абов Ю.Г., Елютин Н.О., Тюлюсов А.Н. // Ядерная физика. 2002. Вып. 65. С. 1989. <https://doi.org/10.1134/1.1522085>
5. Willis B.T.M. // Acta Cryst. B. 1960. V. 13. P. 763. <https://doi.org/10.1107/S0365110X60001849>
6. Szabo C.I., Cline J.P., Henins A. et al. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2021. V. 126. P. 126049. <https://doi.org/10.6028/jres.126.049>
7. Dolzhenkova E., Babenko G., Voronov A. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2022. V. 141. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.141.41>
8. Bragg W.H., Bragg W.L. // P. R. Soc. Lond. A. 1913. V. 88. P. 428. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
9. Borrmann G. // Physik Z. 1941. B. 42. S. 157.
10. Knowles J.W. // Acta Cryst. 1956. V. 9. P. 61. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56000115>
11. Шильштейн С.Ш., Соменков В.А. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 5. С. 1096.
12. Zippel D., Kleinstuck K., Schulze G.E.R. // Phys. Lett. 1964. V. 8. P. 241.
13. Каган Ю.М., Афанасьев А.М. // ЖЭТФ. 1966. Т. 49. Вып. 5. С. 1504.
14. Везлев Е.О., Воронин В.В., Кузнецов И.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. Вып. 1. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0021364012130127>
15. Абов Ю.Г., Елютин Н.О., Львов Д.В., Тюлюсов А.Н. // Ядерная физика. 2019. Т. 82. Вып. 4. <https://doi.org/10.1134/S0044002719040032>
16. Абов Ю.Г. // Успехи физ. наук. 1996. Вып. 166. С. 949. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199609d.0949>

УДК 548.4:004.94

КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫЕ НАТРИЙ-ГАДОЛИНИЕВЫЕ МОЛИБДАТЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ И ВАКАНСИЙ

© 2023 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Д. И. Антонов¹, Е. В. Жариков², Н. Н. Еремин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”, Москва, Россия

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 11.12.2022 г.

После доработки 05.03.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Моделирование катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$ в системе $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ проведено методом межатомных потенциалов. Установлены зависимости параметров и объема элементарной ячейки, плотности, модуля объемной упругости, энтальпии, колебательной энтропии и теплоемкости от состава. Построены температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии. Исследована локальная структура твердых растворов. Показано, что в среднем расстояния вакансии–кислород на 5.0% больше расстояний Na–O и на 11.8% больше, чем расстояния Gd–O. По мере увеличения содержания гадолиния размеры этих координационных полиэдров немного возрастают, что сопровождается увеличением размеров элементарной ячейки. Параметр c растет быстрее, чем a , что свидетельствует об искажении элементарной ячейки и полиэдров.

DOI: 10.31857/S0023476122600550, EDN: JORMON

ВВЕДЕНИЕ

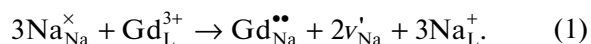
Натрий-гадолиниевый молибдат стехиометрического, эквимольного состава $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, или $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ (NGM), – представитель обширного семейства молибдатов и вольфраматов с общей формулой $M_{1/2}Re_{1/2}TO_4$ (где $M = \text{Li, Na, K; } Re = \text{Y, La, Gd, Lu ...; } T = \text{Mo, W}$). Позиции, занимаемые щелочными или редкоземельными ионами, обычно называют A-позициями. NGM представляет практический интерес в связи с использованием в качестве люминофоров для светодиодов белого цвета [1–3], матриц для лазерных кристаллов [4, 5], оптических температурных сенсоров [6, 7], а также для фототермической терапии и других биологических применений [8].

NGM кристаллизуется в структуре шеелита CaWO_4 (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$) при статистическом распределении ионов натрия и гадолиния по A-позициям [9–11]. Атомистическое моделирование структурных характеристик, а также основополагающих свойств кристаллов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ было проведено в [12, 13].

$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ можно считать производным от молибдата кальция CaMoO_4 , в котором два двухвалентных иона кальция Ca^{2+} замещены одним одновалентным ионом Na^+ и одним трехвалент-

ным Gd^{3+} . Последующее дополнительное замещение ионов натрия гадолинием приводит к возникновению катион-дефицитных кристаллов.

В [14] показано, что в основном процесс растворения гадолиния в NGM происходит по следующей схеме:



Для ионов в кристалле используют обозначения Крегера и Винка [15]: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний – заряд, избыточный положительный ($\bullet$), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы ($\times$), v – вакансии. Ионы, находящиеся в расплаве, обозначаются нижним индексом L и зарядом в верхнем индексе.

При растворении трехвалентного иона гадолиния три иона натрия покидают кристалл для соблюдения электронейтральности. Ион гадолиния замещает один из ионов натрия в A-подрешетке, а две другие позиции остаются вакантными.

Если принять в качестве переменной x содержание гадолиния, то катион-дефицитные натрий-гадолиниевые молибдаты переменного состава в системе $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ могут быть описаны общей формулой $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$

при $0.5 < x < 0.66$. В результате гетеровалентного замещения натрия на гадолиний структура натрий-гадолиниевых молибдатов становится существенно катион-дефицитной, что является важной особенностью этого семейства кристаллов и оказывает значительное влияние на их многие характеристики. С учетом катионных вакансий формула может быть представлена в следующем виде: $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$, где $\square$ — вакансии в *A*-подрешетке.

В серии работ [14, 16–18] были выращены методом Чохральского и исследованы катион-дефицитные натрий-гадолиниевые молибдаты в широком интервале составов; изучены, в частности, зависимости параметров решетки и плотности от состава кристаллов. В выращенных кристаллах содержание катионных вакансий в *A*-подрешетке достигало 10% [14].

Катион-дефицитные кристаллы натрий-гадолиниевых молибдатов, выращенного из расплава, состава $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ исследовали в ряде работ [3, 5, 16, 19]. В настоящее время нет единой точки зрения на структуру этих кристаллов. Согласно [3, 5, 16] они имеют дефектную катион-дефицитную шеелитоподобную структуру (пр. гр. $I4_1/a$) при статистическом распределении натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций. В [19] пришли к заключению, что в случае $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ происходит позиционное упорядочение и появляется модулированная структура. Нельзя исключить, что разные точки зрения основаны на различии условий роста и последующего отжига кристаллов. Возможное влияние позиционного упорядочения на свойства и локальную структуру кристаллов $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ рассмотрено в [12] методом атомистического моделирования. При исследовании другого катион-дефицитного состава натрий-гадолиниевых молибдатов, выращенного из расплава $\text{Na}_{6/15}\text{Gd}_{8/15}\text{MoO}_4$ [16], был сделан вывод о том, что эти кристаллы, как и в случае кристаллов, выращенных из расплавов $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$, имеют пр. гр. $I4_1/a$ без признаков модуляции. Таким образом, конечный член серии твердых растворов NGM и исследованные промежуточные катион-дефицитные составы согласно большинству литературных данных кристаллизуются в структуре шеелита.

Другой конечный член рассматриваемой системы твердых растворов, молибдат гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (GMO), обладает ярко выраженным полиморфизмом. Известен целый ряд полиморфных модификаций молибдата гадолиния, в том числе с искаженной шеелитоподобной структурой [20, 21]. Молибдат гадолиния является катион-дефицитным кристаллом, в котором 33% позиций гадолиния вакантны.

Для прогнозирования важнейших свойств соединений и их твердых растворов весьма важно исследование их локальной структуры. Экспериментальное исследование локальной структуры кристаллов обычно представляет значительные трудности. В этом отношении весьма востребованным является атомистическое моделирование. Так, проведенное в [22] сравнение результатов описания локальной структуры твердых растворов $\text{Ca}_{2-2x}\text{Eu}_x\text{Na}_x(\text{MoO}_4)_2$, полученных с помощью метода EXAFS [23] и атомистического моделирования [22], свидетельствует об их хорошем соответствии. Атомистическое моделирование локальной структуры двух составов натрий-гадолиниевых молибдатов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ было проведено в [12].

В [24] методом EXAFS исследовали локальную структуру кристаллов, выращенных из шихты составов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$, однако, к сожалению, данные о локальном окружении *A*-позиции в работе отсутствуют. Именно эти данные представляют наибольший интерес, поскольку активаторные примеси редкоземельных ионов входят в *A*-позиции при легировании кристаллов натрий-гадолиниевых молибдатов. Именно ближайшее локальное окружение *A*-позиций в значительной мере определяет поведение ионов активатора и его спектроскопические характеристики.

Настоящая работа посвящена моделированию методом межатомных потенциалов твердых растворов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ во всем диапазоне составов. Значительное внимание уделено исследованию локальной структуры *A*-позиций, определению положения ближайших анионов и изменения *A*-полиэдров в зависимости от вида центрального иона или его отсутствия.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [25], в основе которой лежит процедура минимизации энергии межатомных взаимодействий. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов *i* и *j* с зарядами q_i и q_j определяли следующим образом:

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6, \quad (2)$$

где R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å для контакта кислород–кислород и 10 Å для остальных контактов. Поляризуемость иона кислорода учитывали с помощью “оболочечной модели” [26]. В рамках этой модели остов иона кислорода (O_c) и его оболочка (O_s), смещенная на расстояние l_i , связаны гармонической упругой константой χ_i :

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия, использованные в работе

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e
	A , эВ	λ , Å	c , эВ Å ⁶		
Na–O _s	41894.857	0.193493	0.0	Na	0.85
Ca–O _s	4181.7977	0.264109	0.0	Ca	1.7
Gd–O _s	3558.66	0.2861	0.0	Gd	2.55
Mo–O _s	945.947	0.366617	0.0	Mo	5.1
O _s –O _s	598.8379	0.314838	26.8965	O _c	0.746527
O _s –O _c	$\chi = 56.5628$ эВ/Å ²			O _s	–2.446527

Примечание. O_c – остов, O_s – валентная оболочка иона кислорода.

$$U_i^s = \chi_i t_i^2 / 2. \quad (3)$$

Расчеты проводили в ионно-ковалентном приближении с введением эффективных зарядов атомов. Параметры потенциалов межатомных взаимодействий и заряды атомов, использованные в работе, представлены в табл. 1. Их значения были получены оптимизацией структурных и упругих свойств целого ряда соединений и взяты из [27, 28]. Моделирование Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO₄, конечного члена твердых растворов, более подробно рассмотрено в [12].

Моделирование проводили в сверхъядерках при статистическом распределении компонентов в A -подрешетке, со снятием нетрансляционной симметрии (пр. гр. $P1$), в изотропном приближении параметров атомных смещений во время оптимизации.

Было исследовано влияние на результаты моделирования таких факторов, как размер сверхъядерки и конфигурация твердого раствора, определяемая взаимным расположением смешиваемых атомов. Использовали сверхъядерки размером $7 \times 2 \times 2$, $6 \times 3 \times 2$ и $5 \times 5 \times 3$ элементарных ячеек.

Для моделирования сверхъядерок с неупорядоченным распределением ионов была использована программа Vinag [29]. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации в программе используется так называемый критерий согласия Пирсона, характеризующий в данном случае отклонение числа разнородных связей во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистического распределения.

В сверхъядерках $6 \times 3 \times 2$ для каждого состава твердого раствора было проведено моделирование в четырех различных конфигурациях, с одинаковым минимальным значением критерия Пирсона, но различающихся взаимным расположением катионов в A -подрешетке. Оценки свойств проводили с использованием средних значений и стандартных отклонений с учетом всех конфигураций.

Полученные в результате расчетов координаты атомов в сверхъядерках были использованы для анализа локальной структуры кристаллов, построения гистограмм частотного распределения межатомных расстояний, выявления их наиболее вероятных значений и оценки средних величин. Для этой цели использовали программу GISTOGRAMMA [29]. Гистограммы частотного распределения межатомных расстояний строили с шириной интервала разбиения 0.01 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости параметров элементарной ячейки и плотности от состава твердых растворов Na_{2–3x}Gd_x□_{2x–1}MoO₄, полученные по результатам моделирования, показаны на рис. 1а и 1б (черные квадраты и кружки соответственно). Там же для сравнения приведены известные экспериментальные данные и ссылки на соответствующие работы.

Все расчетные результаты представлены как средние значения, полученные для четырех конфигураций в сверхъядерках $6 \times 3 \times 2$ со стандартными отклонениями с учетом всех конфигураций. В масштабе некоторых рисунков разброс данных для разных конфигураций не выходит за пределы используемого символа.

По результатам моделирования объем элементарной ячейки и плотность линейно возрастают с увеличением содержания гадолиния в ряду твердых растворов. Во всем диапазоне составов параметр a увеличивается на 0.9%, параметр c на 0.8%. Уравнения аппроксимирующих прямых с указанием коэффициента корреляции r :

$$a = b [\text{Å}] = 0.2298x + 5.1254; \quad r^2 = 0.96, \quad (4)$$

$$c [\text{Å}] = 0.5029x + 11.2140; \quad r^2 = 0.96, \quad (5)$$

$$V [\text{Å}^3] = 41.7450x + 293.9700; \quad r^2 = 0.96, \quad (6)$$

$$\rho [\text{г/см}^3] = 1.1384x + 4.7070; \quad r^2 = 0.98. \quad (7)$$

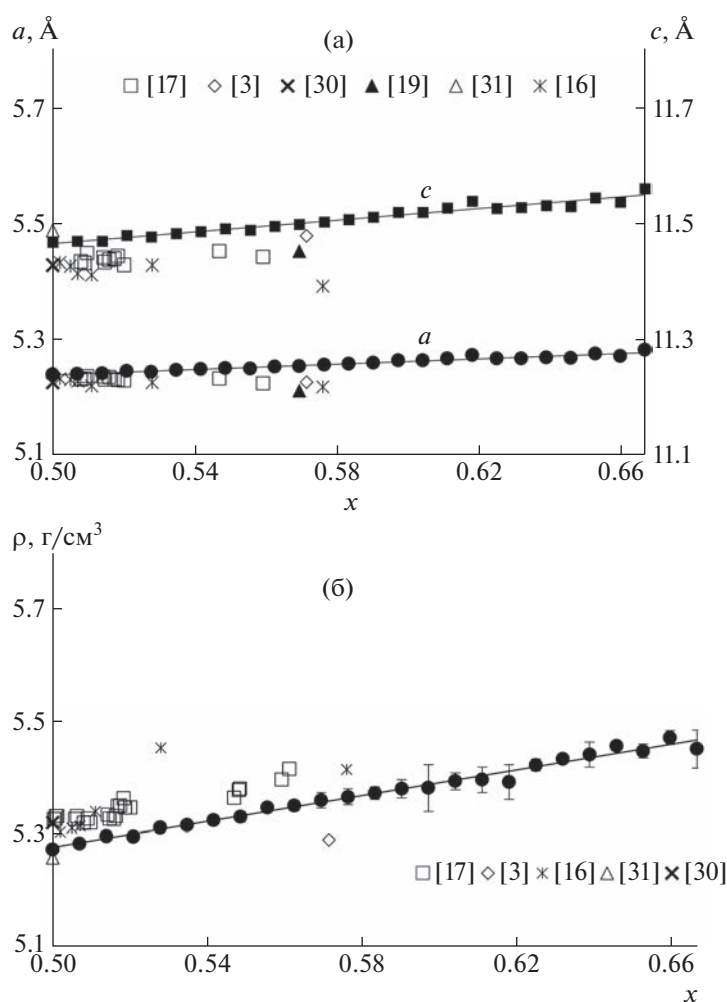


Рис. 1. Результаты расчета параметров элементарной ячейки (а) и плотности (б) твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}\square_{2x-1}\text{MoO}_4$ и их сравнение с экспериментальными данными (даны ссылки).

Замещение иона натрия с радиусом 1.18 Å более мелким ионом гадолиния с радиусом 1.053 Å должно уменьшить размеры элементарной ячейки. Наблюдаемое увеличение параметров и, соответственно, объема элементарной ячейки может быть связано с “разрыхлением” структуры из-за возникновения и последовательного увеличения количества катионных вакансий. Отметим, что параметр c элементарной ячейки (уравнение (5)) растет с увеличением содержания гадолиния несколько быстрее, чем параметр a (уравнение (4)), что приводит к искажению элементарной ячейки. Одновременное возрастание плотности и объема элементарной ячейки свидетельствует о том, что определяющую роль в этом процессе играет увеличение концентрации тяжелых атомов гадолиния. Во всем диапазоне составов плотность возрастает на 3%.

Экспериментальные данные о параметрах элементарной ячейки и плотности, приведенные в разных работах, характеризуются некоторым раз-

бросом значений. Исследованные кристаллы различались условиями синтеза и дополнительной термообработки. В [16] концентрацию гадолиния в исследованных образцах определяли с помощью рентгеноструктурного анализа микрокристаллов объемом 0.001 мм³. В [17] получены зависимости параметров элементарной ячейки и плотности кристаллов от содержания гадолиния, определенного электронно-зондовым микроанализом. В других работах состав кристаллов не исследовали, а отождествляли с составом расплава. Отличия полученных в настоящей работе параметров элементарной ячейки a и c от экспериментальных составляют менее 1%.

Если рассмотреть характер изменения параметров элементарной ячейки с составом, то по имеющимся экспериментальным данным однозначный вывод сделать сложно. Так, по результатам [16] можно говорить об уменьшении обоих параметров элементарной ячейки с увеличением

концентрации гадолиния. Однако отметим, что в соответствии с [16] с увеличением содержания гадолиния в расплаве его содержание в образце уменьшилось. Это противоречит систематическим исследованиям распределения компонентов при кристаллизации натрий-гадолиниевых молибдатов переменного состава [14, 17]. Очевидно, в силу специфики монокристалльного эксперимента, использующего микрокристаллы, эти результаты не отражают интегрального состава кристалла. В [17] в эксперименте наблюдалось разное изменение параметров элементарной ячейки с изменением доли гадолиния. Параметр c возрос, а для параметра a наблюдалась некоторая тенденция (0.2%) уменьшения. Однако моделирование в изотропном приближении свидетельствует о небольшом увеличении обоих параметров с возрастанием концентрации гадолиния, что согласуется с общей тенденцией экспериментальных данных (рис. 1а).

Экспериментальные значения рентгеновской плотности [16] выше пикнометрических [17], что может отражать присутствие в кристаллах вакансий. Максимальное различие расчетных и экспериментальных значений плотности составляет 2.6%, но в среднем не превышает 1%. Зависимость плотности от состава в эксперименте [16] немонотонная. Экспериментальные данные [17], полученные на многих образцах, однозначно демонстрируют увеличение плотности кристаллов с увеличением концентрации гадолиния, что хорошо согласуется с результатами настоящих расчетов.

Отметим, что по сравнению с моделируемыми кристаллами экспериментально полученные натрий-гадолиниевые молибдаты более дефектные: их состав отклоняется от стехиометрического, они содержат кислородные вакансии, а также вакансии молибдена, возникающие из-за летучести молибденсодержащих компонентов из расплава [14, 16–18]. Вместе с тем результаты расчетов и известные экспериментальные данные неплохо согласуются. Это свидетельствует об адекватности проведенного моделирования и повышает достоверность оценки других свойств, имеющих предсказательный характер.

На рис. 2 показаны полученные в результате моделирования зависимости от состава твердого раствора $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$ модуля объемной упругости, энтальпии, а также колебательной энтропии и теплоемкости ($T = 300 \text{ K}$). Модуль объемной упругости K с ростом содержания гадолиния уменьшается, зависимость линейная:

$$K [\text{ГПа}] = -88.87x + 107.19; \quad r^2 = 0.89. \quad (8)$$

Энтальпия H линейно уменьшается:

$$H [\text{кДж/моль}] = -1226.8x - 18361; \quad r^2 = 0.99. \quad (9)$$

Колебательная энтропия S_{vib} линейно возрастает:

$$S_{\text{vib}} [\text{Дж/(моль K)}] = 27.42x + 112.25; \quad r^2 = 0.97. \quad (10)$$

Теплоемкость при постоянном объеме C_V также линейно возрастает:

$$C_V [\text{Дж/(моль K)}] = 2.22x + 112.56; \quad r^2 = 0.95. \quad (11)$$

Таким образом, моделирование катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ – $\text{Gd}_{2/3}\text{MoO}_4$ показало, что параметры элементарной ячейки и ее объем, а также плотность, колебательная энтропия и теплоемкость возрастают с увеличением концентрации гадолиния. Модуль объемной упругости и энтальпия убывают. Все эти зависимости близки к линейным.

Было исследовано влияние размера сверхъячейки на полученные характеристики. Увеличение размера сверхъячейки позволяет более адекватно описать кристалл, но требует заметно больших временных затрат. Сравнение результатов расчета в сверхъячейках $7 \times 2 \times 2$, $6 \times 3 \times 2$ и $5 \times 5 \times 3$ элементарных ячеек свидетельствует о том, что результаты, полученные для NGM, очень близки. С увеличением доли гадолиния разброс данных и различия результатов, полученных с использованием разных сверхъячеек, как правило, возрастают. Разброс данных уменьшается с увеличением размера сверхъячейки и в результате усреднения по разным конфигурациям. В качестве реперной была выбрана наибольшая сверхъячейка $5 \times 5 \times 3$ (состоящая из 45 ячеек), и в табл. 2 показано, насколько больших отличий могут достигать результаты, полученные в сверхъячейках меньшего размера.

Видно, что для ячейки $7 \times 2 \times 2$ (всего 28 ячеек) отличия от результатов, полученных в сверхъячейке $5 \times 5 \times 3$, составляют доли процента за исключением модуля объемной упругости, отличающегося почти на 10%. С увеличением размера сверхъячейки до $6 \times 3 \times 2$ (36 ячеек) различия модуля объемной упругости становятся менее 3%. Заметим, что отличие остальных характеристик для ячейки $6 \times 3 \times 2$ по-прежнему составляет доли процента.

Таким образом, расчеты в сверхъячейке $6 \times 3 \times 2$ показывают достаточно близкие результаты к данным, полученным в сверхъячейке $5 \times 5 \times 3$, и требуют меньших затрат времени. Поэтому выбор сверхъячейки $6 \times 3 \times 2$ с усреднением по четырем конфигурациям оказался оптимальным и используется для описания результатов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости колебательной энтропии и теплоемкости при постоянном объеме для твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$ в диапазоне составов от

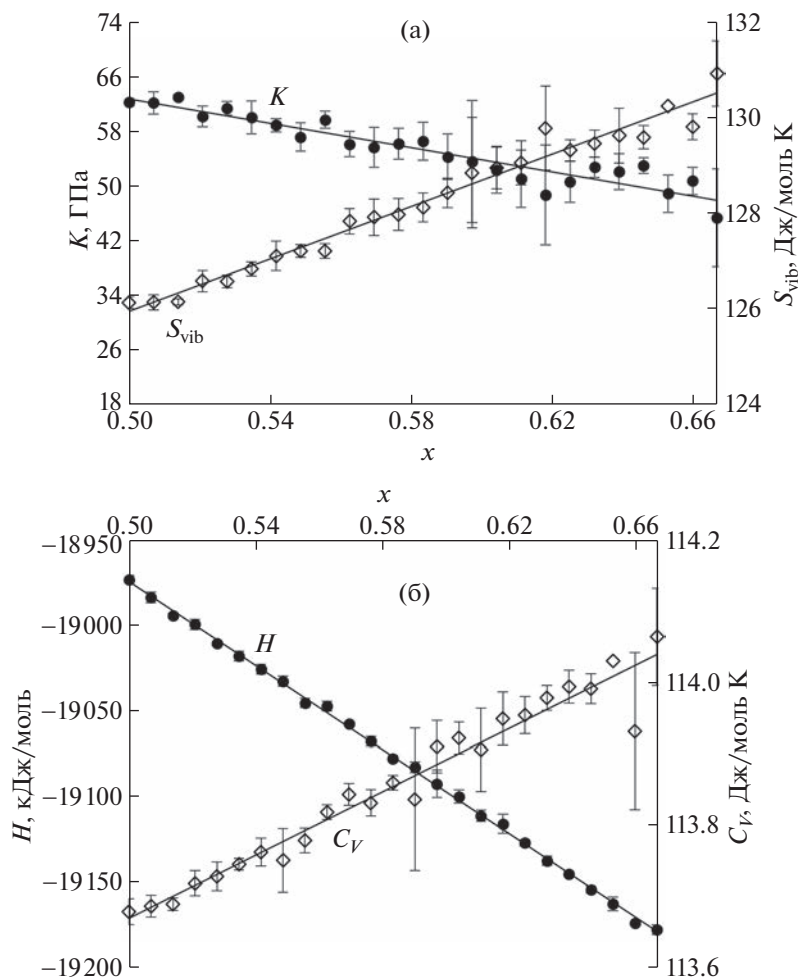


Рис. 2. Зависимости модуля объемной упругости (K) и колебательной энтропии (S_{vib}) (а), а также энтальпии (H) и теплоемкости при постоянном объеме (C_V) (б) от состава твердого раствора. Данные S_{vib} и C_V представлены для температуры 300 К.

NGM до GMO. Они мало меняются при изменении состава твердого раствора. Концентрационные различия (рис. 2), демонстрирующие увеличение C_V и S_{vib} с ростом доли гадолиния в масштабе рис. 3, для C_V не отражаются, а для S_{vib} укладываются между двумя линиями, нижняя из

которых характеризует конечный член ряда NGM, верхняя – GMO.

Полученные в результате расчетов в сверхъячейке $6 \times 3 \times 2$ массивы координат атомов, усредненные для четырех конфигураций, были использованы для анализа локальной структуры кристал-

Таблица 2. Влияние размера сверхъячейки на точность определяемых структурных параметров и свойств

Размер сверхъячейки	Максимальное отличие полученных результатов от результатов для сверхъячейки $5 \times 5 \times 3$, %			
	a	c	V	ρ
$7 \times 2 \times 2$	–0.15	–0.15	–0.44	0.47
	K	H	C_V	S_{vib}
	9.76	–0.008	0.07	0.04
	a	c	V	ρ
$6 \times 3 \times 2$ Среднее для четырех конфигураций	0.09	0.09	0.26	–0.26
	K	H	C_V	S_{vib}
	–2.85	–0.01	0.35	0.01

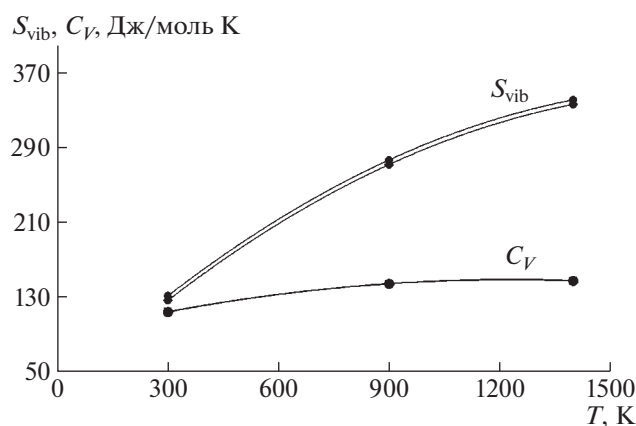


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$.

лов. Для твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$ были построены гистограммы частотного распределения межатомных расстояний Gd—O и Na—O в A-полиэдрах, а также расстояний вакансии—кислород (□—O), определены их наиболее вероятные и средние значения и оценена дисперсия расстояний.

На рис. 4 показан пример гистограмм распределения расстояний Gd—O, Na—O и □—O для промежуточного состава твердого раствора $\text{Na}_{0.374}\text{Gd}_{0.542}\text{□}_{0.084}\text{MoO}_4$. Видно, что распределения расстояний до атома кислорода в разных A-позициях различны. Средние расстояния возрастают в ряду Gd—O, Na—O, □—O, составляя 2.435(4), 2.590(5) и 2.716(4) Å. Дисперсии расстояний (т.е. разница между максимальным и минимальным расстояниями) составляют 1.0 (1), 1.0 (1), 1.21 (5) — для Gd—O, Na—O и □—O соответственно. Таким образом, расстояния до ближайших ионов кислорода от центра вакантной позиции в большей степени отличаются друг от друга, чем в полиэдрах гадолиния и натрия, что вызывает наиболее значительные локальные искажения.

Результаты, полученные для всей серии твердых растворов, представлены на рис. 5. На рис. 5а показаны средние значения расстояний (R) в A-полиэдрах, отражающие их размер. Видно, что размеры A-полиэдров, содержащих гадолиний, натрия и вакансии, значительно различаются. В среднем по всему диапазону составов твердых растворов расстояния гадолиний—кислород составляют 2.441(4) Å, расстояния натрия—кислород — 2.599(10) Å, а расстояния вакансии—кислород — 2.729(10) Å. Таким образом, расстояния вакансии—кислород в среднем на 5.0% больше расстояний Na—O и на 11.8% больше, чем расстояния Gd—O.

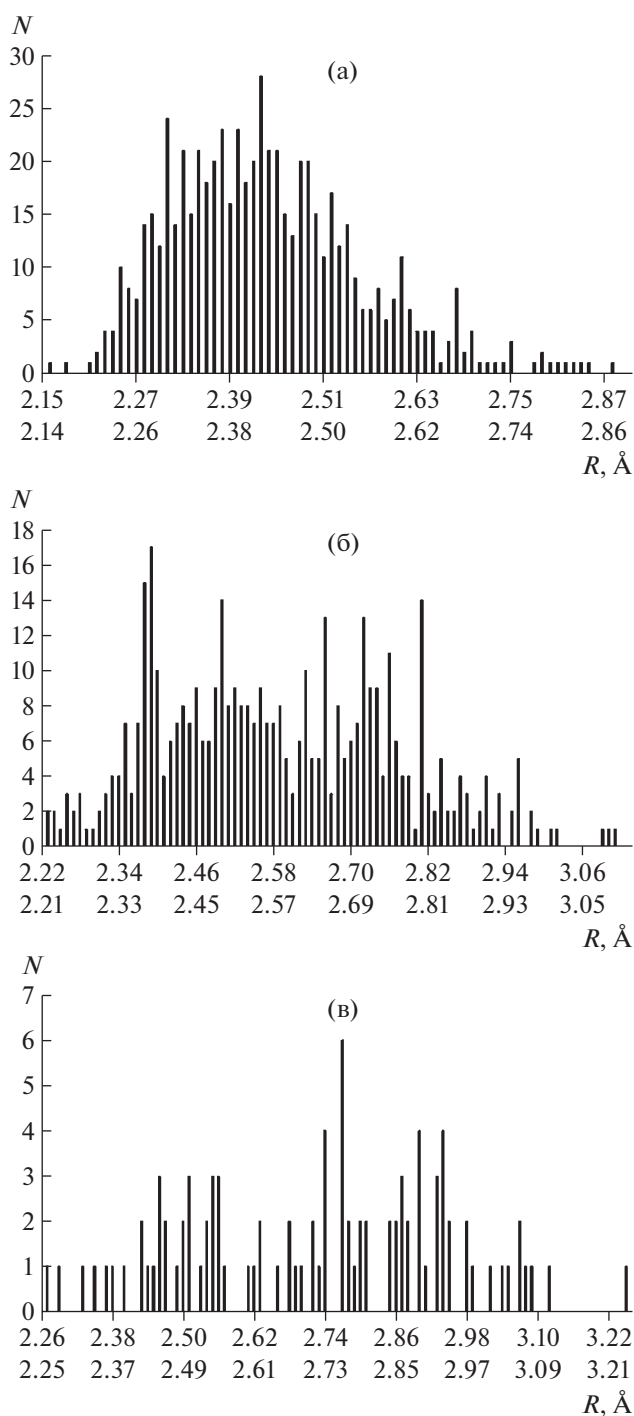


Рис. 4. Пример гистограммы распределения расстояний Gd—O (а), Na—O (б), □—O (в) в A-полиэдрах для твердого раствора $\text{Na}_{0.374}\text{Gd}_{0.542}\text{□}_{0.084}\text{MoO}_4$.

Как показали расчеты, расстояния Na—O в среднем на 6.5% больше расстояний Gd—O. Это связано с тем, что ионный радиус натрия больше радиуса гадолиния (разница составляет 12%). В отличие межатомных расстояний немаловажный вклад вносит электростатическая часть взаи-

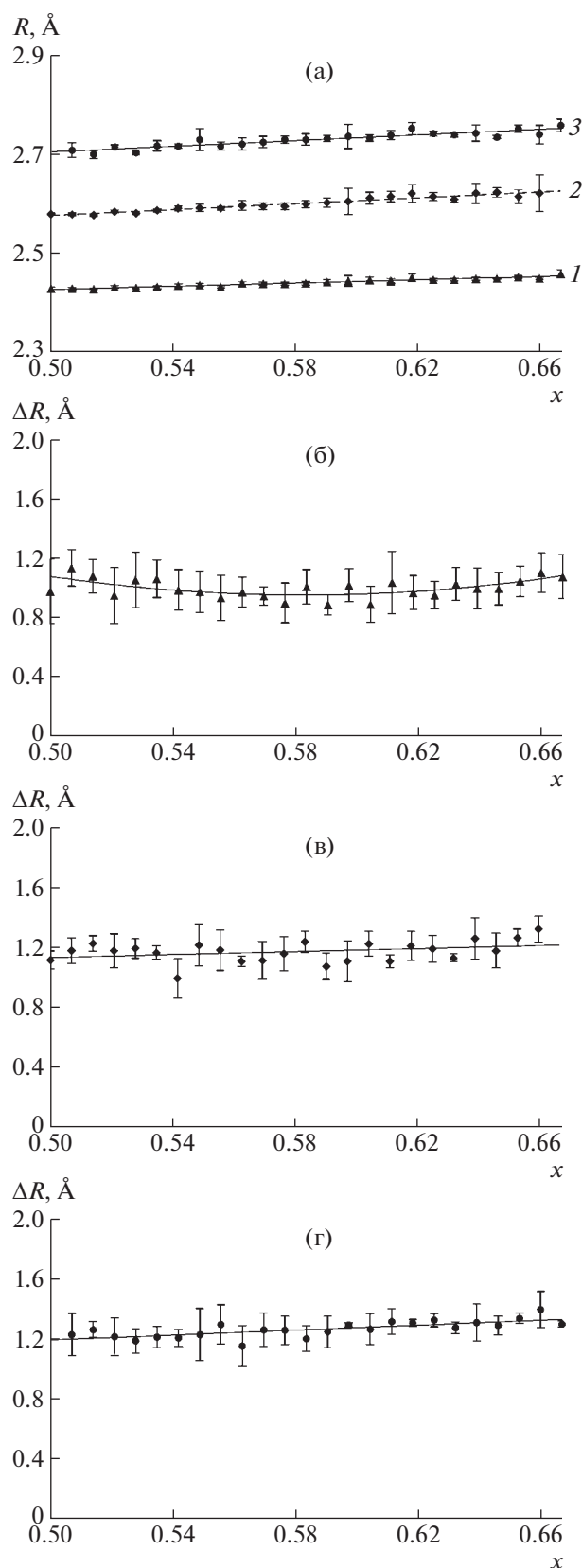


Рис. 5. Зависимость средних расстояний Gd—O (1), Na—O (2) и □—O (3) в полиэдрах (а) и дисперсии ΔR расстояний Gd—O (б), Na—O (в) и □—O (г) в этих полиэдрах от состава твердого раствора $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$.

модействия. Одновалентный ион натрия с меньшей силой притягивает анионы кислорода, чем трехвалентный гадолиний, что приводит к увеличению размера координационного полиэдра. В случае вакансии отсутствие центрального катиона способствует расталкиванию кислородных анионов и приводит к еще большему увеличению размера полиэдра.

При гетеровалентном замещении (уравнение (1)) замена иона натрия на гадолиний уменьшает расстояния в одном из трех участвующих в этом процессе полиэдров в среднем по всему диапазону составов на 6.5%, в то время как в двух других полиэдрах, где локализуются катионные вакансии, расстояния, напротив, возрастают на 10%. В итоге результирующие расстояния в A -полиэдрах возрастают на 3.5%, что и определяет увеличение размеров элементарной ячейки катион-дефицитных кристаллов по сравнению с эквимоллярным составом NGM.

По мере увеличения содержания гадолиния в твердом растворе все средние межатомные расстояния немного возрастают (рис. 5а). Это сопровождается увеличением размеров элементарной ячейки (рис. 1а). Видно, что параметр c элементарной ячейки сильнее меняется при увеличении x , чем параметр a (уравнения (4), (5)), что свидетельствует об искажении элементарной ячейки и A -полиэдров.

Зависимости размеров полиэдров, содержащих гадолиний, натрий и вакансии, от x несколько различаются:

$$R(\text{Gd—O}) [\text{Å}] = 0.16x + 2.35, \quad (12)$$

$$R(\text{Na—O}) [\text{Å}] = 0.30x + 2.43, \quad (13)$$

$$R(\text{□—O}) [\text{Å}] = 0.28x + 2.56. \quad (14)$$

Размер гадолиниевых полиэдров не так сильно изменяется с составом, как размеры полиэдров (□—O) и (Na—O).

На рис. 5б, 5в и 5г приведены данные о дисперсии (ΔR) межатомных расстояний в A -полиэдрах. В среднем по всему диапазону составов ΔR составляет 1.0(1), 1.2(1), 1.3(1) Å для Gd—O, Na—O и □—O соответственно. Как и при рассмотрении промежуточного состава $\text{Na}_{0.374}\text{Gd}_{0.542}\text{□}_{0.084}\text{MoO}_4$, в среднем во всем диапазоне составов расстояния от центра вакантной позиции до ионов кислорода, формирующих “вакантный” полиэдр, в большей степени отличаются друг от друга, чем в других полиэдрах, что вызывает наиболее значительные локальные искажения.

Изменение дисперсии расстояний с составом твердого раствора невелико. Дисперсия расстояний Na—O (рис. 5в) и □—O (рис. 5г) имеет тенденцию к возрастанию, в то время как дисперсия Gd—O (рис. 5б) не демонстрирует сколько-ни-

будь заметного изменения от начала к концу диапазона с незначительным минимумом в области средних составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$ позволило установить зависимости важнейших свойств твердых растворов от состава. Параметры элементарной ячейки и ее объем, плотность, колебательная энтропия и теплоемкость возрастают с увеличением концентрации гадолиния. В то же время модуль объемной упругости и энтальпия убывают. Определены температурные зависимости колебательной энтропии и теплоемкости.

Для каждого состава твердого раствора рассчитаны средние значения расстояний в *A*-полиэдрах и дисперсия расстояний. Установлено, что расстояния $\square-\text{O}$ в среднем на 11.8% больше, чем расстояния $\text{Gd}-\text{O}$, и на 5.0% больше расстояний $\text{Na}-\text{O}$. По мере увеличения содержания гадолиния размеры всех *A*-полиэдров немного возрастают, что сопровождается ростом размеров элементарной ячейки. Параметр *c* растет быстрее, чем параметр *a*, что отражает искажение элементарной ячейки и *A*-полиэдров.

Дисперсии межатомных расстояний в *A*-полиэдрах (ΔR) в среднем по всему диапазону составов составляют 1.0 (1), 1.2 (1), 1.3 (1) Å для $\text{Gd}-\text{O}$, $\text{Na}-\text{O}$ и $\square-\text{O}$ соответственно и свидетельствуют о нарастании локальных искажений в этом ряду. Изменение дисперсии расстояний с увеличением содержания гадолиния невелико; дисперсия расстояний $\text{Na}-\text{O}$ и $\square-\text{O}$ имеет тенденцию к возрастанию, в то время как дисперсия $\text{Gd}-\text{O}$ не демонстрирует сколько-нибудь заметного изменения от начала к концу диапазона с незначительным минимумом в области средних составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mo F., Zhou L., Pang Q. et al. // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 6289.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.084>
2. Li L., Dong D., Zhang J. et al. // *Mater. Lett.* 2014. V. 131. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.205>
3. Zhao C., Yin X., Huang F. et al. // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 3190.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.025>
4. Zharikov E.V., Zalido C., Diaz F. // *MRS Bull.* 2009. V. 34. P. 271.
<https://doi.org/10.1557/mrs2009.78>
5. Wu L., Chen Z., Wu Y. et al. // *Cryst. Res. Technol.* 2016. V. 51. P. 137.
<https://doi.org/10.1002/crat.201500228>
6. Bi W., Meng Q., Sun W. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 1460.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.114>
7. Zhang L., Meng Q., Sun W. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 670.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.175>
8. Li A., Li Z., Pan L. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 904. P. 164087.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164087>
9. Майер А.А., Провоторов М.В., Балашов В.А. // *Успехи химии.* 1973. Т. 42. С. 1788.
10. Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Панютин В.Л. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2010. Т. 55. С. 1534.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610090196>
11. Li A., Li J., Chen Z. et al. // *Mater. Express.* 2015. V. 5. P. 527.
<https://doi.org/10.1166/mex.2015.1269>
12. Дудникова В.Б., Жариков Е.В. // *ФТТ.* 2017. Т. 59. С. 847.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.05.44370.359>
13. Дудникова В.Б., Жариков Е.В. // *Кристаллография.* 2018. Т. 63. С. 184.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118020030>
14. Zharikov E.V., Dudnikova V.B., Zinovieva N.G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. P. 163083.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163083>
15. Kröger F.A., Vink H.J. // *Solid State Phys.* 1956. V. 3. P. 307.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
16. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B. et al. // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 2921.
<https://doi.org/10.1039/c5ce02570b>
17. Zharikov E.V., Subbotin K.A., Titov A.I. et al. // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. P. 1900238.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900238>
18. Субботин К.А., Тутов А.И., Лус Д.А. и др. // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. С. 180.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120020265>
19. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin B. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 5313.
<https://doi.org/10.1021/ic300221m>
20. Prewitt C.T. // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. P. 2037.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90687-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90687-3)
21. Keve E.T., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 3185.
<https://doi.org/10.1063/1.1675308>

22. *Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Eremin N.N.* // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. P. 101180.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101180>
23. *Dardenne K., Bosbach D., Denecke M.A. et al.* // Speciation Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources. Workshop Proceedings, Karlsruhe, Germany. 18–20 September 2006. P. 193.
24. *Kuz'micheva G.M., Khramov E.V., Kaurova I.A.* // Struct. Chem. 2021. V. 32. P. 321.
<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01641-6>
25. *Gale J.D.* // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 552.
26. *Dick B.G., Overhauser A.W.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90.
27. *Vinograd V.L., Bosbach D., Winkler B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 3509.
<https://doi.org/10.1039/b801912f>
28. *Дудникова В.Б., Жарииков Е.В.* // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 841.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.05.44370.359>
29. *Урусов В.С., Еремин Н.Н.* Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012. 428 с.
30. *Schieber M., Holmes L.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 1004.
<https://doi.org/10.1063/1.1713352>
31. The international database PCPDFWIN. V. 2.02, 1999. JCPDS. Card 25-0828 of the PDF catalogue.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ

УДК 548.1

СТРУКТУРНЫЕ КЛАССЫ С ЕДИНСТВЕННЫМ ОПОРНЫМ КОНТАКТОМ ЦЕПОЧЕЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

© 2023 г. Д. А. Банару^{1,*}, С. М. Аксенов², А. М. Банару^{2,3}, К. А. Потехин⁴

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр” РАН, Апатиты, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

*E-mail: banaru@geokhi.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

Выведены структурные классы кристаллических структур, состоящих из параллельных друг другу цепочечных структурных единиц (полимеров) и построенных за счет единственного опорного контакта между полимерными цепочками. Всего найдено 43 структурных класса. Сети опорных контактов в них относятся к топологическим типам **sql**, **hxl**, **hcb**, **kgm**, **kgd**, **2,4L2** и к иным типам сетей с двухкоординированными вершинами. Приводятся примеры кристаллических структур неорганических и органических полимеров.

DOI: 10.31857/S0023476123600246, EDN: GIFULX

ВВЕДЕНИЕ

Сложность какого-либо объекта имеет три разновидности [1]: i) сложность описания (сложность по Шэннону, Реньи, Лемпелю–Зиву и т.д.); ii) сложность создания (временная сложность алгоритма, вычислительная сложность, глубина сложности по Беннетту и др.); iii) степень организации (стохастическая сложность, иерархическая сложность, топологический размер машинного эпсилон и др.). Применительно к кристаллической структуре к сложности разновидности (i) относится комбинаторная сложность по С.В. Кривовичеву [2], разные варианты ее модификации и дополнения [3–5]. Алгоритмическая сложность кристаллических структур пока изучена только для отдельных групп минералов [6] на основе их сходства с клеточными автоматами [7]. К сложности разновидности (ii) можно также отнести число *опорных, структурообразующих* контактов [8], образованных структурными единицами кристалла и сохраняющихся при некоторых фазовых переходах. Будем считать термины “опорный” и “структурообразующий” синонимами, хотя на этот счет могут существовать другие мнения.

Наиболее детально структурообразующие контакты изучены в молекулярных кристаллах [9–11], где для их выявления применяли подход, основанный на анализе межатомных взаимодействий методом атом-атомных потенциалов [12].

Минимальный набор структурообразующих контактов можно задать в виде нечеткого подмножества всех контактов, реализованных в структуре [13]. Верхняя граница числа контактов в наборе обеспечивается существованием радиуса правильности кристалла, рассматриваемого как система точек Делоне [14]. Известно, что всякая система Делоне становится правильной ([15] и ссылки в ней), если все точки этой системы равно окружены в пределах некоторого радиуса, называемого радиусом правильности. Согласно локальным теоремам, для трехмерных систем Делоне радиус правильности в наиболее общем случае составляет $10R$ [16], а при условии локальной центросимметричности окружения – $2R$ [17], где R – верхний предел расстояния от любой точки пространства до ближайшей точки системы.

В строгом и не вполне химическом смысле под контактом понимается пара соседних структурных единиц кристалла. Соседство пары параллельных слоев всегда очевидно, соседство цепочечных либо островных строительных единиц, таких как молекулы, очевидно далеко не всегда. В трудных случаях его можно установить по наличию общей граничной поверхности полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [18] у соседних структурных единиц, что реализовано в алгоритмах программного комплекса ToposPro [19, 20]. Анализ телесных углов, отвечающих граням ПВД,

Таблица 1. Значения $|U(G_2^2)|$ для плоских групп [51]

$ U(G_2^2) $	G_2^2
2	$p1, pg, cm, p2gg, p4, p4gm, p3, p31m, p6, p6mm$
3	$p2, pm, p2mg, c2mm, p4mm, p3m1$
4	$p2mm$

позволяет также выявлять в кристаллической структуре опорные контакты [21–25], хотя утверждение о том, что чем больше телесный угол, тем больше энергия взаимодействия, хорошо подходит для органических структур только в отсутствие специфических взаимодействий, например для кристаллических углеводов [26].

Химические связи внутри структурных единиц не могут быть более слабыми, чем между структурными единицами. Строительный блок, состоящий из структурной единицы и ее контактов, в модульном подходе [27, 28] считается модулем, однако математическое определение модуля отсутствует как в минералогии [6], так и в математической кристаллографии [29]. Рассматривают также выделение строительных блоков в структурах, допускающих отображение в объединение спиральных упаковок тетраэдров. Таким блоком является тетраблок, определяемый минимальной конечной проективной плоскостью и представляющий собой семивершинное объединение четырех тетраэдров с общими гранями [30–32].

В молекулярных кристаллах минимально необходимое число симметрически независимых контактов, обеспечивающих трехмерный каркас межмолекулярных взаимодействий при заданных Z' и Z'' (Z'' – число занятых молекулами орбит [33], Z' – число молекул в симметрически независимой части ячейки), зависит только от пространственной группы кристалла [34] и является инвариантом его структурного класса (СК) по Бельскому–Зоркому [35]. В общем случае любую систему контактов между структурными единицами можно описать обобщенным СК вида G_m^n , $Z = k(\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n)$, где G_m^n – n -мерная группа симметрии, периодическая в $m \leq n$ измерениях, $G_{0,i}^n$ – n -мерная точечная группа симметрии (стабилизатор) позиции молекул, занимающих i -ю орбиту. При $m = 0$ исходная группа симметрии вырождается в точечную группу, однако структурный класс не теряет свой первоначальный смысл. Система всех контактов в молекулярном кристалле описывается группой G_3^3 .

Операции симметрии, входящие во множество $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n$, порождают некоторую группу $\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle$, которая может быть как точечной, так и периодической не более чем в m измерениях. Например, у одномерной группы симметрии G_1^1 с отражением в точке $p1m$ есть три позиции Уайкова со стабилизаторами G_0^1 : c (стабилизатор 1), b и a (стабилизаторы m). Очевидно, что $\langle m_a, 1 \rangle = m_a$, $\langle m_b, 1 \rangle = m_b$, однако $\langle m_a, m_b \rangle = p1m$. Пусть $|U(\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle)|$ – мощность минимального порождающего подмножества группы $\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle$, $|U(G_m^n)|$ – мощность минимального порождающего подмножества исходной группы. Если существует $U(G_m^n)$: $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \subset U(G_m^n)$, наименьшее возможное число порождающих СК операций симметрии равно

$$\inf(CN'_{\text{crit}}) = |U(G_m^n)| + Z'' - 1 - \left| U\left(\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle\right) \right|. \quad (1)$$

За каждую порождающую СК операцию симметрии отвечает некоторый опорный контакт. Реальное число опорных контактов в молекулярных кристаллах более чем в половине случаев совпадает с точной нижней границей, задаваемой (1), а в остальных случаях превышает ее на 1 или 2 [36]. Особый интерес представляют структуры (не только молекулярные), у которых $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$, т.е. которые могут быть построены за счет единственного опорного контакта. Для групп G_3^3 существуют 160 моносистемных ($Z'' = 1$) и 244 бисистемных ($Z'' = 2$) СК данного типа [37]. Система контактов между параллельными слоями описывается группами G_1^1 , для которых согласно (1) $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$ реализуется только в трех СК: $p1$, $Z = 1(m)$; $p1m$, $Z = 1(m)$ и $p1m$, $Z = 2(m^2)$. В настоящей работе осуществлен вывод всех СК при $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$ для групп G_2^2 . Такими группами, в частности, описываются колончатые мезофазы [38–40], некоторые из которых, например Col_{hex} и Col_{squ} , вне зависимости от химического состава построены за счет ровно одного опорного контакта. Группы G_2^2 довольно давно привлекают внимание специалистов, занимающихся исследованием самоподобного роста периодических графов, в частности В.Г. Журавлева [41, 42], А.В. Шутова [43–45] и других [46, 47], а также исследованием самоподобного роста тайлингов, в том числе полимино [48–50]. В [51] были найдены точные значения $|U(G_2^2)|$ (табл. 1).

КОНТАКТЫ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ЦЕПОЧЕК

Если кристалл состоит из цепочечных структурных единиц, параллельных друг другу и идущих по направлению $[hkl]$, то проекция кристаллической структуры вдоль этого направления представляет собой двумерный кристалл, задаваемый группой G_2^2 . В качестве примера рассмотрим орторомбическую структуру α -PdCl₂ [52], кристаллизующуюся в пр. гр. $Pnnm$ и состоящую из цепочек, параллельных $[001]$ (рис. 1а). В [52] обсуждались изменения кристаллической структуры при изменении температуры монокристаллического образца в широком интервале температур и установлено, что геометрические параметры цепочки при этом изменяются незначительно. Даже при переходе α -PdCl₂ в δ -фазу при 504°C цепочки сохраняются, а изменяется только их взаимное расположение.

В структуре α -PdCl₂ все атомы Pd занимают одну позицию a со стабилизатором $2/m$, все атомы Cl — одну позицию g со стабилизатором. Таким образом, если в качестве структурных единиц выбирать атомы, то структура относится к СК $Pnnm$, $Z = 6(2/m; m)$. Слабо связанные друг с другом параллельные цепочки сохраняют ту поступательную степень свободы вдоль своего направления, реализация которой никак не препятствует формированию эквивалентных межцепочечных контактов. Подстройка цепочек друг под друга в вертикальном направлении для минимизации потенциальной энергии взаимодействия не меняет матрицу вращения (собственного либо несобственного), но влияет на величину сдвига в составе операции симметрии, преобразующей цепочки друг в друга. При построении двумерной проекции все вертикальные сдвиги исчезают, но сдвиги в горизонтальном направлении сохраняются. Таким образом, в структуре α -PdCl₂ плоскости n при проецировании превращаются в плоскости скользящего отражения с горизонтальным сдвигом (рис. 1б).

В отличие от G_3^3 группа G_2^2 не должна содержать операций симметрии, ревертирующих цепочку (аналоги ρ -операций в слоистых структурах [53]), поэтому соответствующие им несобственные вращения в G_2^2 могут заменяться на собственные, и наоборот. Так, центр инверсии всегда заменяется на вертикальную поворотную ось 2, горизонтально расположенная ось 2 — на вертикальную плоскость m , и т.д. В результате таких преобразований в структуре α -PdCl₂ двумерный СК $p2gg$, $Z = 2(2)$, в котором стабилизатор 2 отвечает позиции проекций цепочек. Очевидно, что классы эквивалентности контактов между цепочками в группах G_3^3 и G_2^2 совпадают. Проекции контакти-

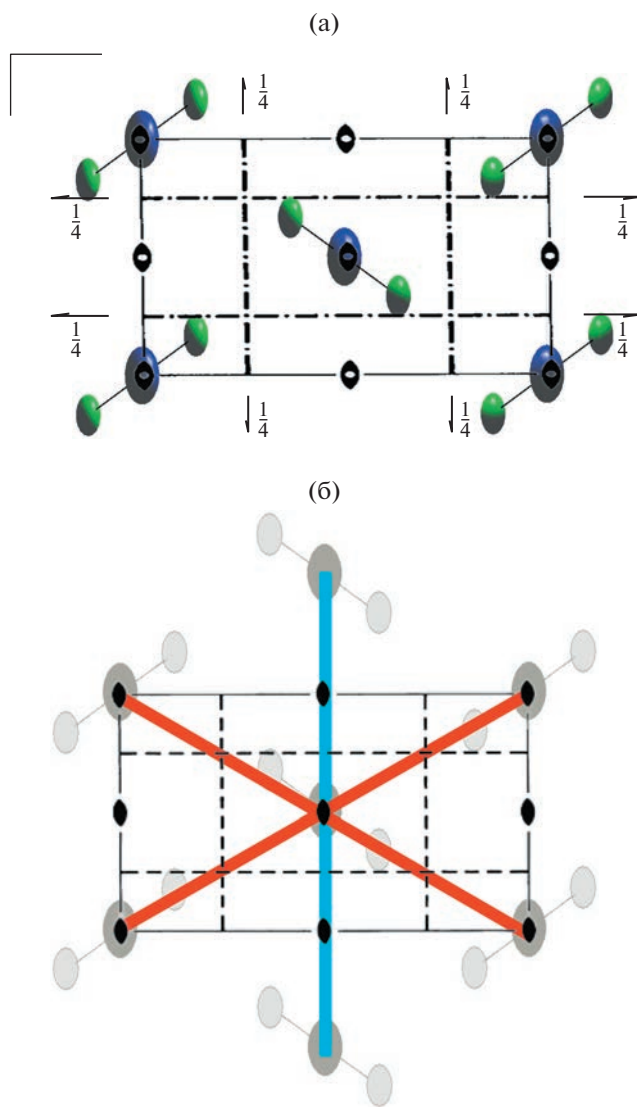


Рис. 1. Кристаллическая структура PdCl₂. Схема проекции вдоль $[001]$ (а) и группа симметрии контактов цепочек PdCl₂ (б). Атомы Pd показаны синим цветом, атомы Cl — зеленым.

рующих цепочек можно соединить ребрами и получить сеть определенного топологического типа. Число классов эквивалентности ребер сети определяется числом орбит группы G_2^2 , занятых серединами ребер. В структуре α -PdCl₂ таких классов эквивалентности два (рис. 1б), несмотря на то что идеализированная сеть того же типа hxl [54] (плотнейший шаровой слой) имеет всего один сорт ребер. Согласно формуле (1) и табл. 1, в структуре α -PdCl₂ $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 2 + 1 - 1 - 1 = 1$, т.е. цепочки можно соединить в односвязную сеть посредством лишь одного симметрически уникального контакта (на рис. 1б этот контакт соответствует действию плоскости g , и такая сеть от-

Таблица 2. Атомы, имеющие общую грань ПВД с исходным атомом Cl (координаты 0.3434 0.6306 0.5000) в структуре α -PdCl₂

Атом	x/a	y/b	z/c	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%$
Pd1	0.5000	0.5000	0.0000	2.3250	19.86
Pd1	0.5000	0.5000	1.0000	2.3250	19.86
Cl1	0.6566	0.3694	0.5000	3.2758	0.16
Cl1	0.3434	0.6306	−0.5000	3.3002	6.09
Cl1	0.3434	0.6306	1.5000	3.3002	6.09
Cl1	0.8434	0.8694	0.0000	3.7896	7.34
Cl1	0.8434	0.8694	1.0000	3.7896	7.34
Cl1	−0.1566	0.8694	0.0000	3.7896	7.34
Cl1	−0.1566	0.8694	1.0000	3.7896	7.34
Cl1	1.3434	0.6306	0.5000	3.9855	4.54
Cl1	−0.6566	0.6306	0.5000	3.9855	4.54
Pd1	−0.5	0.5000	0.0000	4.0392	3.36
Pd1	−0.5	0.5000	1.0000	4.0392	3.36
Cl1	−0.3434	0.3694	0.5000	4.0823	2.32
Pd1	0.0000	1.0000	0.5000	4.4966	0.46

носится к типу **sql** (плотный шаровой слой). Следовательно, СК $p2gg, Z = 2(2)$, является одним из СК с единственным опорным контактом параллельных цепочек. У ПВД атома хлора телесный угол, отвечающий контакту Cl–Cl в составе данного опорного контакта ($\Omega = 7.34\%$ от 4π ср), является вторым по значению после координационной связи Pd–Cl внутри цепочек ($\Omega = 19.86\%$) (табл. 2).

Рассмотрим другой пример – кристаллическую структуру орторомбической модификации полиэтилена [55], в которой расположение атомов отвечает СК $Pnma, Z = 12(m^3)$ (атомы H занимают две позиции c , атомы C – одну позицию c со стабилизатором m) (рис. 2а). Цепочки, идущие вдоль $[010]$, проецируются в тот же самый СК $p2gg, Z = 2(2)$, с единственным опорным контактом (рис. 2б). Как показал расчет нелокальной корреляционной энергии методом vdW-DF, пара сегментов цепочек полиэтилена, чьи проекции связаны действием плоскостей g , имеет $E_c^{nl} = 60$ мЭВ, в то время как пара таких же по длине сегментов ближайших молекул, связанных трансляцией, всего 34 мЭВ [56], что косвенно свидетельствует об обоснованности выделения опорного контакта в структуре.

ПОИСК СТРУКТУРНЫХ КЛАССОВ

Аналогично трехмерному случаю [37] СК с единственным опорным контактом могут отвечать только топологические типы реберно-транзитивных сетей (все они перечислены в RCSR [54] и имеют один или два сорта вершин) (рис. 3). Этими типами описываются такие известные структурным химикам объекты, как плотный шаровой слой (**sql**), плотнейший шаровой слой (**hxl**), графитовый слой (**hcb**), сеть Кагоме (**kgm**) и дуальная ей сеть (**kgd**). Все сети, кроме последней, при наивысшей возможной симметрии имеют один сорт вершин. Помимо перечисленных топологических типов в искомым СК возможны производные типы, полученные добавлением в исходные сети двухкоординированных мостиковых вершин. Автоматизированный перебор СК по алгоритму, реализованному ранее [37] для трехмерных групп, для плоских групп гораздо труднее реализовать с помощью ToposPro, поскольку этот программный пакет не предназначен для работы непосредственно с двумерными кристаллами и всегда добавляет к кристаллической структуре третье измерение. В связи с этим поиск искомым СК в настоящей работе выполнен вручную. Результаты представлены в табл. 3. Комбинаторно-различные наборы позиций Уайкова (WP), за-

нимаемых центрами проекций цепей и серединами ребер, записаны в соответствии с нотацией, используемой в Международных таблицах по кристаллографии и представленной на Кристаллографическом сервере Бильбао [57].

Из формулы (1) и табл. 1 следует, что при $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$ вершины плоской сети не могут находиться в общей позиции. Следовательно, в группах $p1$ и pg , вообще не имеющих частных позиций, СК искомого типа быть не может. Если сорт вершин сети единственный ($Z' = 1$), то необходимо, чтобы $|U(G_2^2) - U(G_0^2)| = 1$. Если сеть имеет вершины двух сортов, они должны занимать разные позиции Уайкова так, чтобы $|U(\langle \bigcup_{i=1}^2 G_{0,i}^2 \rangle)|$ увеличилось и скомпенсировало увеличение Z' на единицу. Разумеется, далеко не всякие сочетания частных позиций в общем случае удовлетворяют этому требованию. Так, в группах $p2$, pm и $p2mg$, у которых $|U(G_2^2)| = 3$, невозможно $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$ при любых сочетаниях занятых частных позиций, несмотря на их наличие. СК искомого типа появляются, начиная только с группы cm , у которой $|U(G_2^2)| = 3$ и в которой имеется одна частная позиция Уайкова.

Частные позиции различаются числом степеней свободы (ЧСС), сохраняющих симметрию позиции при поступательном движении структурной единицы или ее вращении. Исследовавший строение молекулярных кристаллов А.И. Китайгородский писал [58]: — “занятие в решетке положения с определенной симметрией тем легче примиряется с требованием минимизации свободного пространства, чем больше степеней свободы сохраняет молекула”, т.е. если молекула занимает положение с симметрией m , то сохраняет одну вращательную и две поступательные степени свободы, положение с симметрией 2 — одну вращательную и одну поступательную, $mm2$ — одну поступательную степень свободы и т.д. Двумерные “молекулы”, в отличие от трехмерных, в общей позиции имеют не $3 + 3$ степеней свободы, а всего две поступательных и одну вращательную. Следовательно, в частной позиции плоская “молекула” имеет максимум одну степень свободы (на зеркальной плоскости — поступательную, на поворотной оси — вращательную, в остальных частных позициях ЧСС = 0). Как было сказано выше, у цепочечных структурных единиц поступательная степень свободы вдоль направления цепочек есть всегда, и единственное различие в ЧСС может быть только у двумерных проекций цепочек, которые и являются двумерными “молекулами”. Китайгородский считал, что при прочих равных условиях реализация структуры с

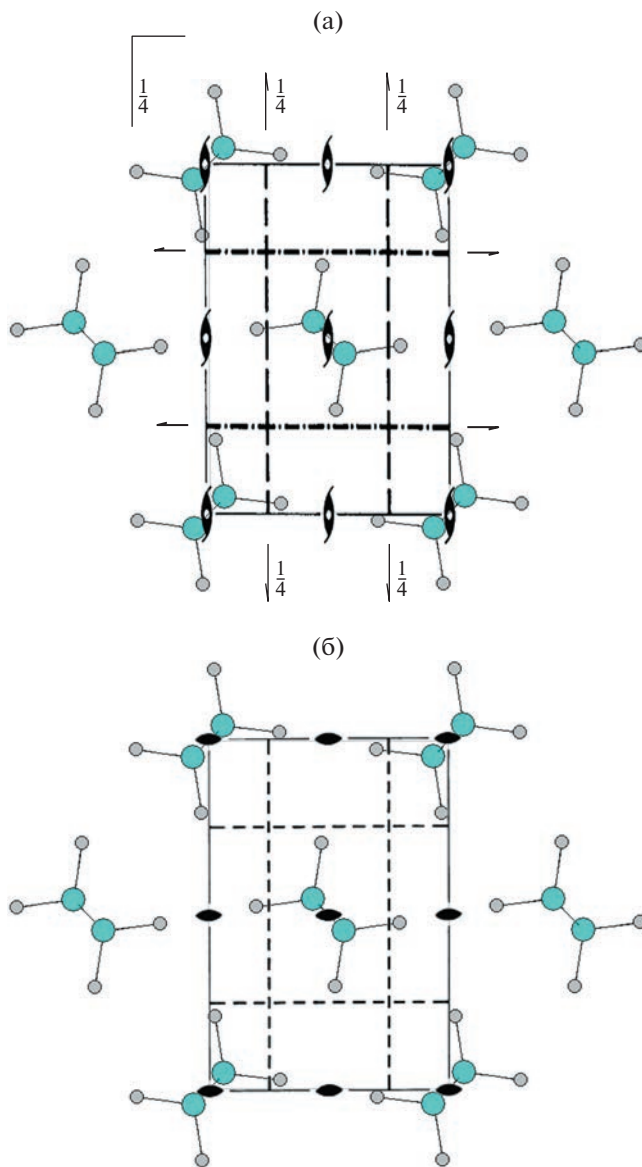


Рис. 2. Кристаллическая структура полиэтилена (орторомбическая модификация), проекция вдоль $[010]$ (а) и группа симметрии контактов цепочек $(CH_2)_\infty$ (б).

большим ЧСС более вероятна. По-видимому, определенное значение должны иметь степени свободы не только молекул, но и межмолекулярных контактов как таковых. Например, в СК $p2mm$, $Z = 2(2mm^2)$ (№ 2 в табл. 3) взаимное расположение цепочек симметрии $2mm$ может изменяться по двум независимым направлениям без изменения СК, влияя лишь на окончательную длину трансляций a и b . В то же время в классе $p4mm$, $Z = 2(4mm^2)$ (№ 11) произвольно меняться без изменения СК может только один параметр — расстояние между цепочками при условии, что

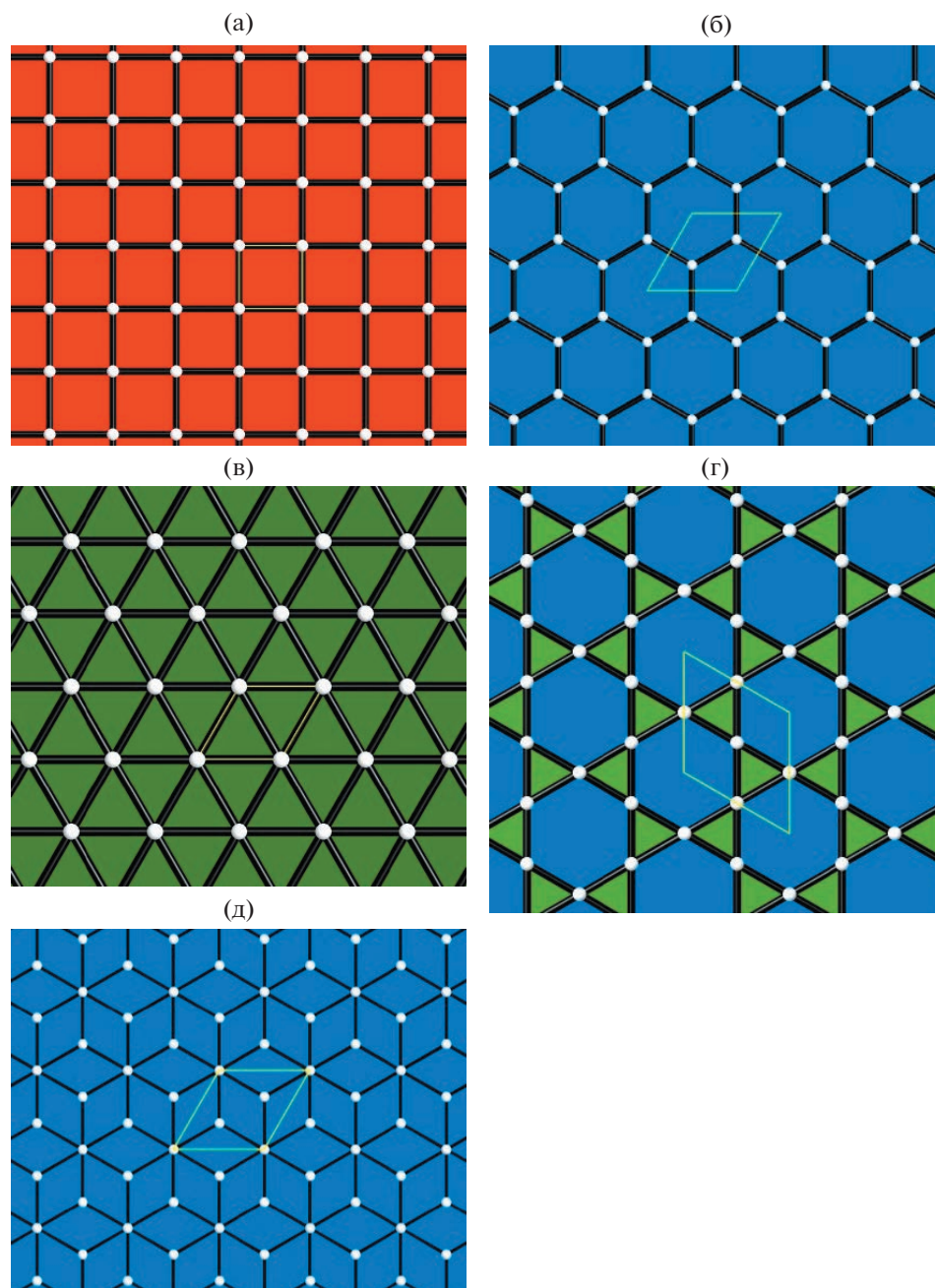


Рис. 3. Сети **sql** (а), **hcb** (б), **hxl** (в), **kgm** (г), **kgd** (д) в RCSR [54].

ЧСС у позиций цепочек в этих СК одинаковое (0). В соответствии с числом независимых параметров элементарной ячейки найденные СК делятся на двух- (прямоугольные) и однопараметрические (квадратные и гексагональные). Как можно понять из табл. 3, наибольшее значение суммарного ЧСС с учетом независимых параметров ячейки равно трем (СК №№ 1, 3, 5, 7, 8, 18, 20, 27, 32–34). По-видимому, эти СК и будут самыми

распространенными среди цепочечных кристаллических структур с единственным опорным контактом.

Все найденные СК схематично представлены на рис. 4–14, которые можно использовать в качестве каталога. Стрелками на рисунках обозначена реализация поступательной степени свободы, если соответствующая вершина сети ею обладает. Топологический тип **2,4L2**, отвечающий

Таблица 3. СК с единственным опорным контактом параллельных цепочек: WP – позиции Уайкова, ЧСС – число степеней свободы (поступательных, за исключением направления вдоль цепочек, и вращательных)

СК	Плоская группа	Z''	Симметрия проекций цепей (вершин)	WP	ЧСС	Симметрия проекций контактов (середин ребер)	WP	Тип сети
1	cm	1	m	a	1	1	b	sql
2	$p2mm$	2	$2mm; 2mm$	$da (cb)$	0; 0	1	i	sql
3	$p2gg$	1	2	$a (b)$	1	1	c	sql
4	$c2mm$	1	$2mm$	$a (b)$	0	2	c	sql
5	$c2mm$	2	$2; 2mm$	$ca (cb)$	1; 0	1	f	2,4L2
6	$p4$	1	4	$a (b)$	1	2	c	sql
7	$p4$	2	4; 4	ba	1; 1	1	d	sql
8	$p4$	2	2; 4	$ca (cb)$	1; 1	1	d	2,4L2
9	$p4mm^{**}$	1	$4mm$	$a (b)$	0	$2mm$	c	sql
10	$p4mm$	1	$2mm$	c	0	$..m$	f	sql
11	$p4mm$	2	$4mm; 4mm$	ba	0; 0	$..m$	f	sql
12	$p4mm$	2	$2mm; 4mm$	$ca (cb)$	0; 0	$.m.$	$d (e)$	2,4L2
13	$p4mm$	2	$.m.; 4mm$	$ea (db)$	1; 0	1	g	2,4L2*
14	$p4gm$	1	4	a	1	$..m$	c	sql
15	$p4gm$	1	$2mm$	b	0	$..m$	c	sql
16	$p4gm$	1	m	c	1	1	d	sql
17	$p4gm$	2	$2mm; 4$	ba	0; 1	1	d	sql
18	$p4gm$	2	$m; 4$	ca	1; 1	1	d	2,4L2
19	$p3$	1	3	$a (b, c)$	1	1	d	hxl
20	$p3$	2	3; 3	$ca (cb, ba)$	1; 1	1	d	hcb
21	$p3m1$	1	$3m$	$a (b, c)$	0	m	d	hxl
22	$p3m1$	2	$3m; 3m$	$ca (cb, ba)$	0; 0	m	d	hcb
23	$p3m1$	2	$m; 3m$	$dc (db, da)$	1; 0	1	e	hxl*
24	$p31m$	1	$3m$	a	0	m	c	hxl
25	$p31m$	1	m	c	1	1	d	kgm
26	$p31m$	1	3	b	1	m	c	hcb
27	$p31m$	2	$m; 3$	cb	1; 1	1	d	hcb*
28	$p31m$	2	3; $3m$	ba	1; 0	1	d	kgd
29	$p6$	1	6	a	1	2	c	hxl
30	$p6$	1	3	b	1	2	c	hcb
31	$p6$	1	2	c	1	1	d	kgm
32	$p6$	2	3; 6	ba	1; 1	1	d	kgd
33	$p6$	2	2; 6	ca	1; 1	1	d	hxl*
34	$p6$	2	2; 3	cb	1; 1	1	d	hcb*
35	$p6mm^{**}$	1	$6mm$	a	0	$2mm$	c	hxl
36	$p6mm^{**}$	1	$3m$	b	0	$2mm$	c	hcb
37	$p6mm^{**}$	1	$2mm$	c	0	$.m.$	e	kgm
38	$p6mm^{**}$	2	$3m; 6mm$	ba	0; 0	$.m.$	e	kgd
39	$p6mm$	2	$2mm; 6mm$	ca	0; 0	$..m$	d	hxl*
40	$p6mm$	2	$2mm; 3m$	cb	0; 0	$.m.$	e	hcb*
41	$p6mm$	2	$.m.; 2mm$	ec	0; 0	1	f	kgm*
42	$p6mm$	2	$..m; 3m$	db	1; 0	1	f	hcb*
43	$p6mm$	2	$.m.; 6mm$	ea	1; 0	1	f	hxl*

* С добавлением двухкоординированных мостиковых вершин.

** Максимально симметричное вложение сети данного типа в двумерное Евклидово пространство.

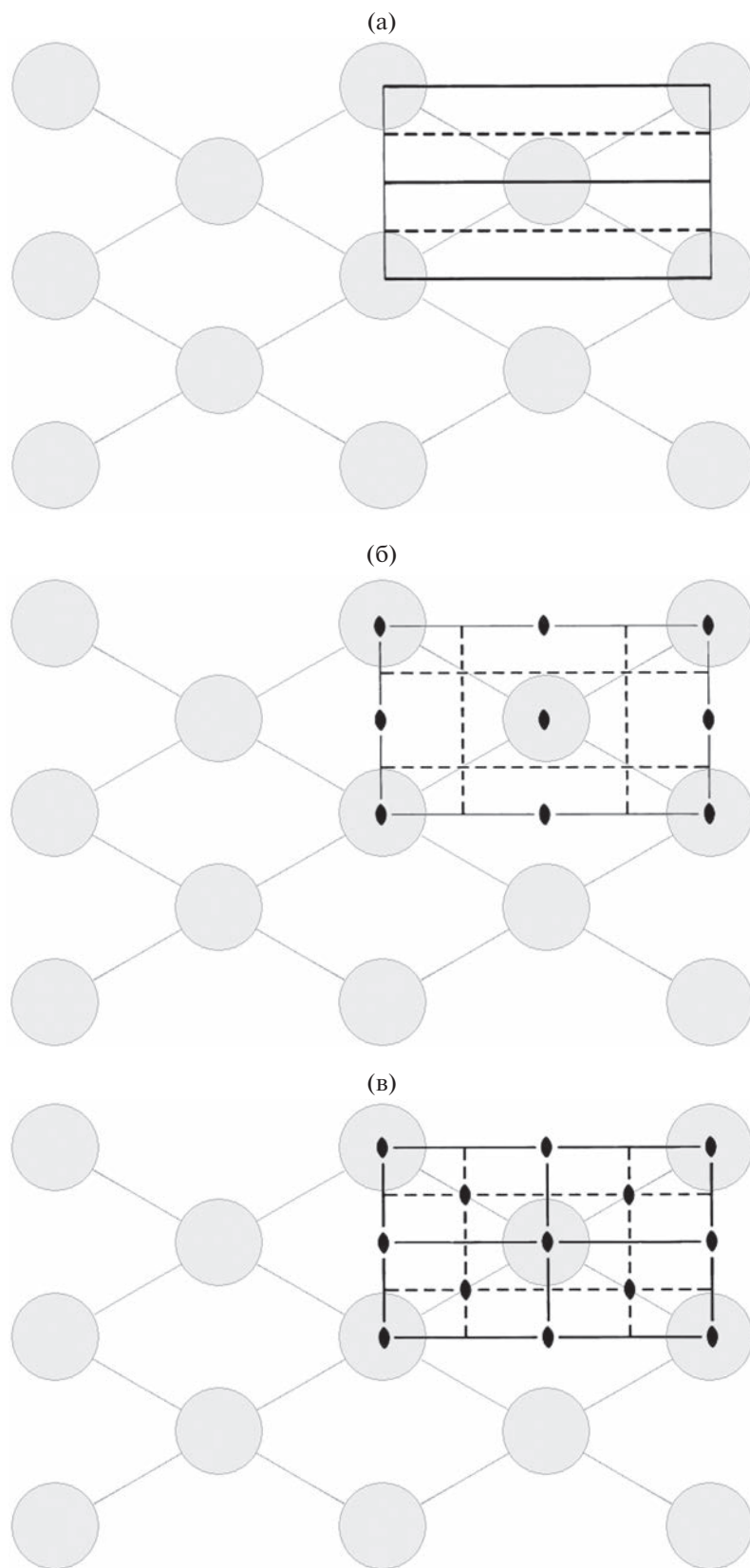


Рис. 4. Схемы моносистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **sql**: № 1 (а), 3 (б), 4 (в), 6 (г), 9 (д), 10 (е), 14 (ж), 15 (з), 16 (и).

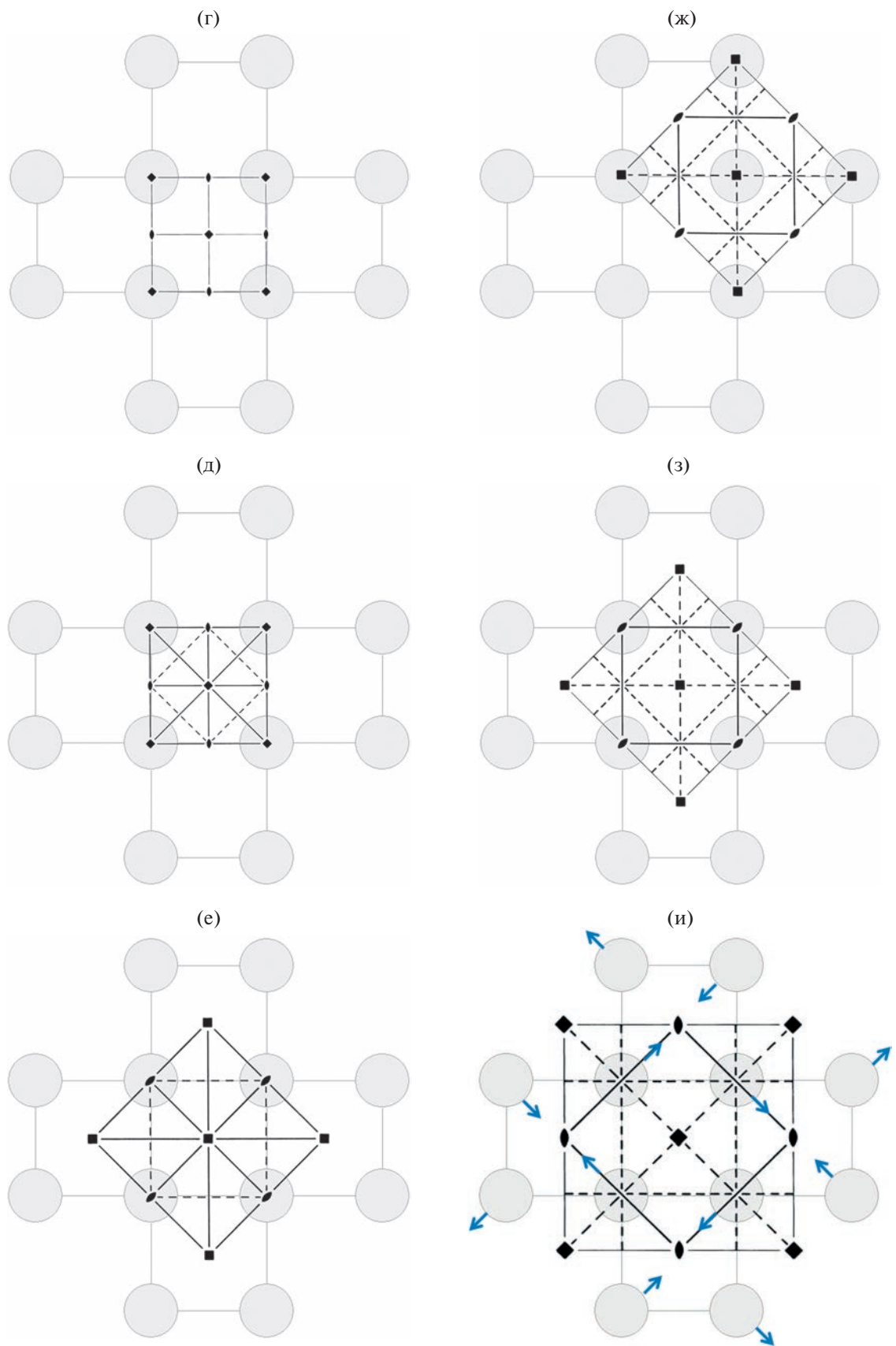


Рис. 4. Окончание

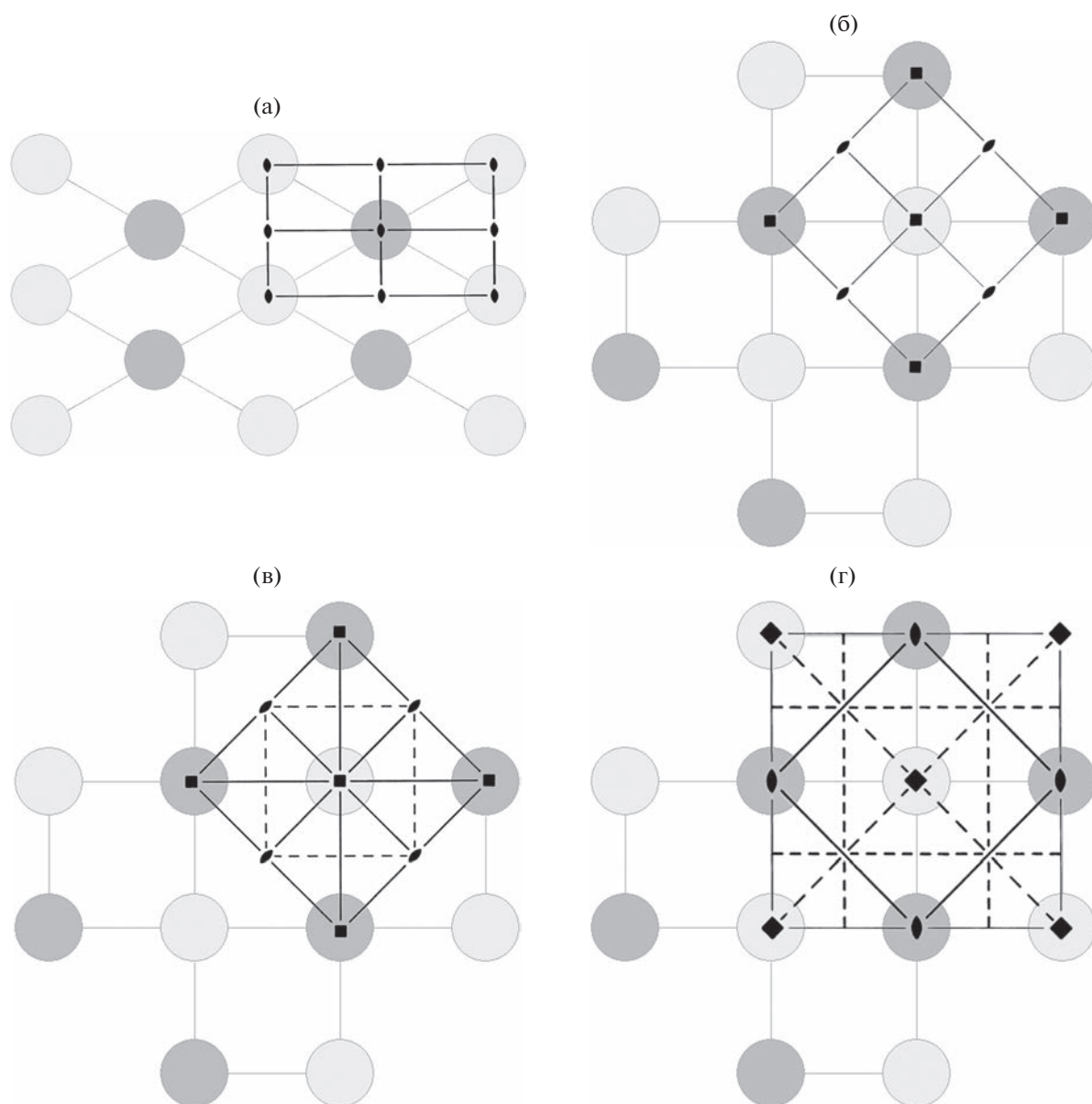


Рис. 5. Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **sql**: № 2 (а), 7 (б), 11 (в), 17 (г).

сети опорных контактов у СК №№ 5, 8, 12 и 18, является результатом добавления двухкоординированных вершин в середину каждого ребра сети **sql**. Тип, обозначенный авторами **2,4L2*** и реализованный в СК $p4mm$, $Z = 5(.m., 4mm)$ (№ 13), является результатом добавления в сеть **2,4L2** еще одной серии мостиковых вершин (рис. 14а). В СК № 42 (рис. 14б) и № 43 (рис. 14в) также реализуется сеть с двумя двухкоординированными мостиками между одной парой вершин, при замене этих мостиков на одно ребро получается тип **hcb** или **hxl** соответственно. Сети, содержащие двухкоординированные вершины, не рассматриваются

как кристаллографические [59], поскольку не являются трехсвязными (иными словами, удаление менее чем трех вершин вместе с инцидентными ребрами в них может привести к несвязному графу). Поэтому в RCSR [54] сети с двухкоординированными вершинами не имеют буквенного кода, однако в базу данных TopCryst [20] некоторые сети данного вида депонированы, и сеть **2,4L2** представлена в TopCryst именно этим кодом.

Понижение симметрии проекций цепочек в ряде случаев происходит без увеличения числа опорных контактов. Так, при потере двумерными

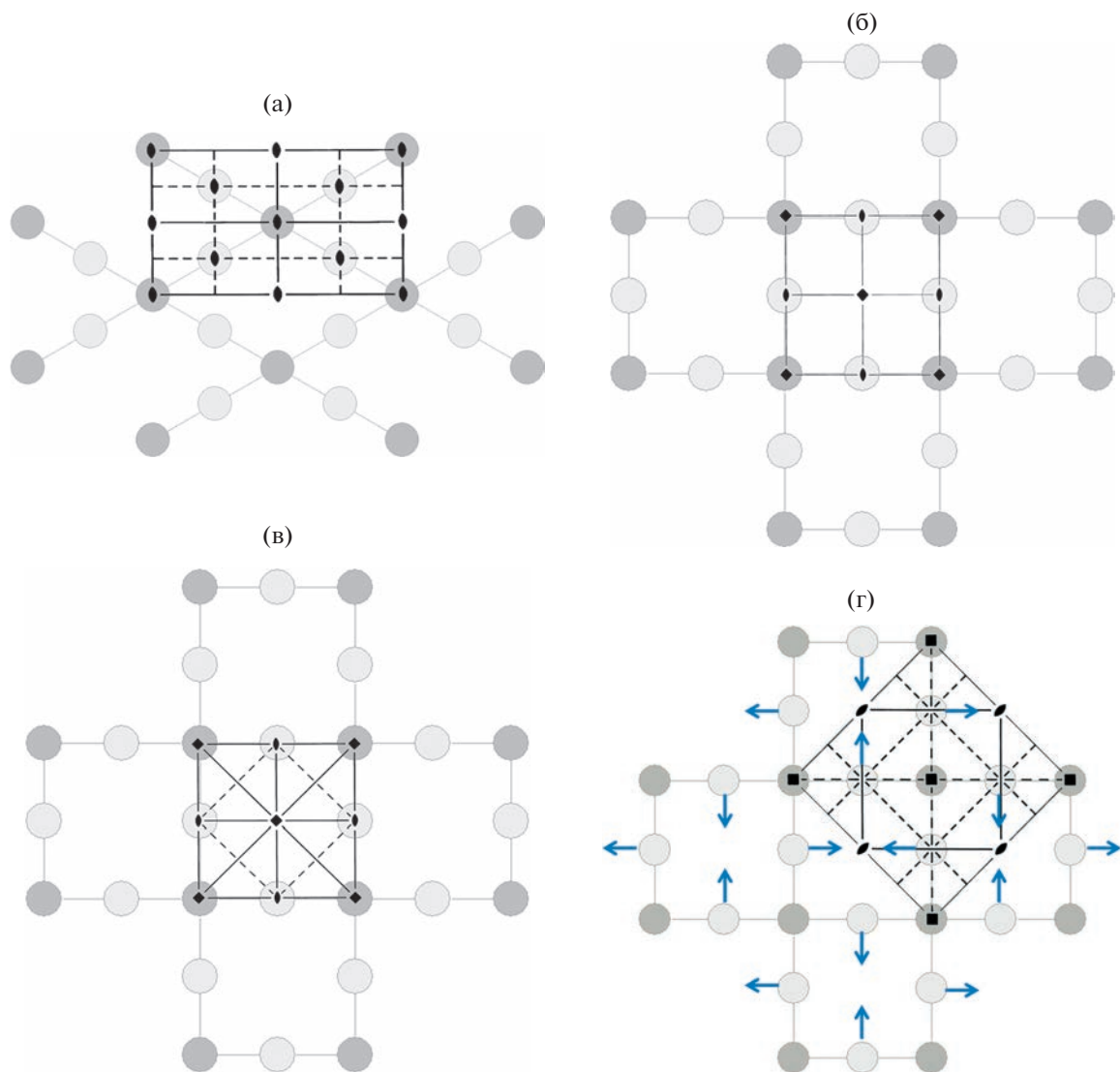


Рис. 6. Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **2,4L2**: № 5 (а), 8 (б), 12 (в), 18 (г).

“молекулами” симметрии C_{nv} всех зеркальных плоскостей в следующих переходах сохраняется $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$:

- $c2mm$, $Z = 2(2mm)$ (№ 4, рис. 4в) $\rightarrow p2gg$,
 $Z = 2(2)$ (№ 3, рис. 4б),
 $p4mm$, $Z = 1(4mm)$ (№ 9, рис. 4д) $\rightarrow p4$,
 $Z = 1(4)$ (№ 6, рис. 4г),
 $p4mm$, $Z = 1(4mm)$ (№ 9, рис. 4д) $\rightarrow p4gm$,
 $Z = 2(4)$ (№ 14, рис. 4ж),
 $p4mm$, $Z = 2(4mm^2)$ (№ 11, рис. 5в) $\rightarrow p4$,
 $Z = 2(4^2)$ (№ 7, рис. 5б),
 $p4mm$, $Z = 3(2mm, 4mm)$ (№ 12, рис. 6в) $\rightarrow p4$,
 $Z = 3(2, 4)$ (№ 8, рис. 6б),
 $p3m1$, $Z = 1(3m)$ (№ 21, рис. 7б) $\rightarrow p3$,
 $Z = 1(3)$ (№ 19, рис. 7а),

- $p3m1$, $Z = 2(3m^2)$ (№ 22, рис. 9б) $\rightarrow p3$,
 $Z = 2(3^2)$ (№ 20, рис. 9а),
 $p31m$, $Z = 1(3m)$ (№ 24, рис. 7в) $\rightarrow p3$,
 $Z = 1(3)$ (№ 19, рис. 7а),
 $p6mm$, $Z = 1(6mm)$ (№ 35, рис. 7д) $\rightarrow p6$,
 $Z = 1(6)$ (№ 29, рис. 7г),
 $p6mm$, $Z = 2(3m)$ (№ 36, рис. 9д) $\rightarrow p6$,
 $Z = 2(3)$ (№ 30, рис. 9г),
 $p6mm$, $Z = 3(2mm)$ (№ 37, рис. 11в) $\rightarrow p6$,
 $Z = 3(2)$ (№ 31, рис. 11б),
 $p6mm$, $Z = 3(3m, 6mm)$ (№ 38, рис. 13в) $\rightarrow p6$,
 $Z = 3(3, 6)$ (№ 32, рис. 13б),
 $p6mm$, $Z = 4(2mm, 6mm)$ (№ 39, рис. 8в) $\rightarrow p6$,
 $Z = 4(2, 6)$ (№ 33, рис. 8б),

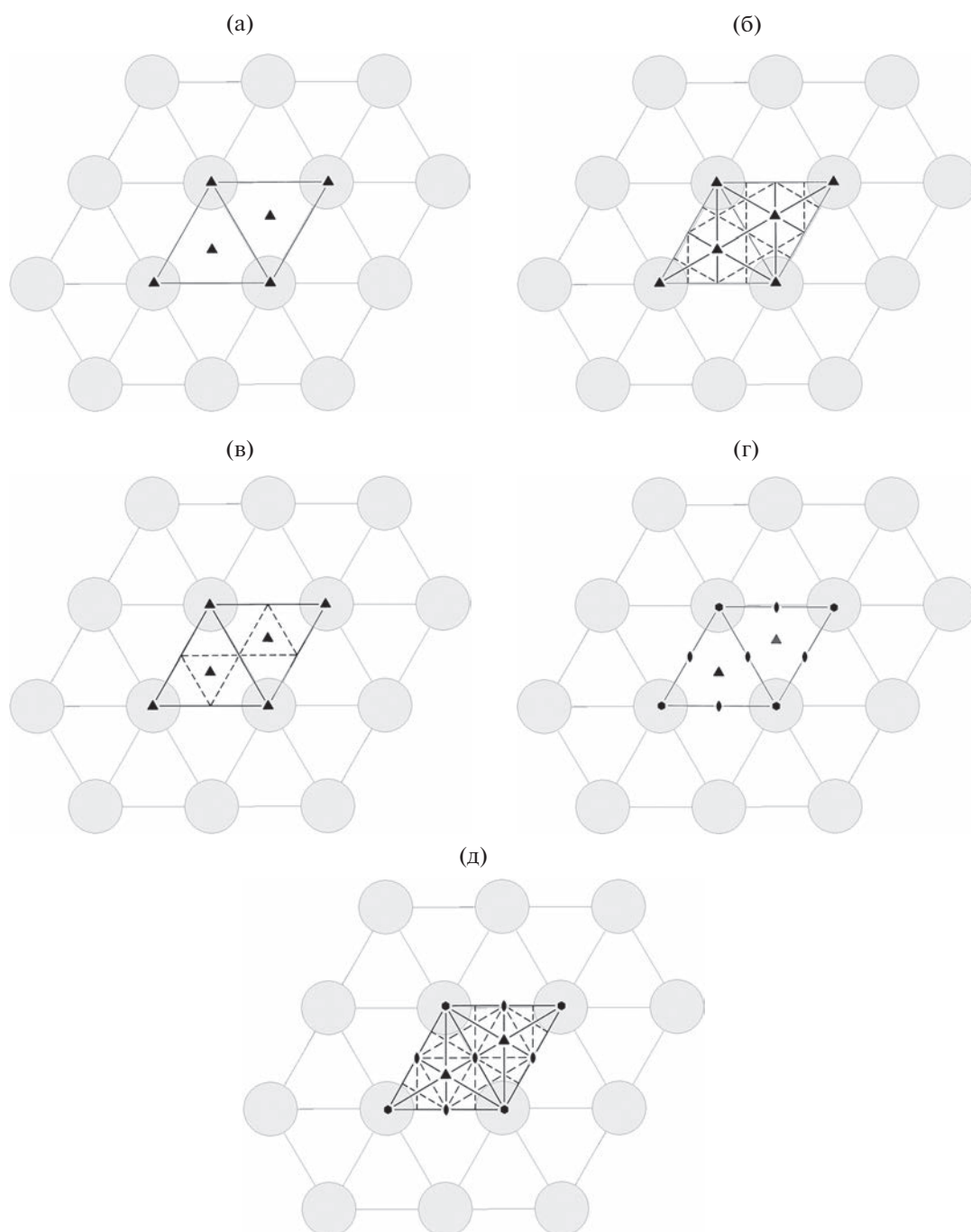


Рис. 7. Схемы моносистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **hxl**: № 19 (а), 21 (б), 24 (в), 29 (г), 35 (д).

$p6mm$, $Z = 5(2mm, 3m)$ (№ 40, рис. 10в) $\rightarrow p6$,
 $Z = 5(2, 3)$ (№ 34, рис. 10б).

При частичной потере “молекулами” зеркальных плоскостей с частичным сохранением осевой симметрии ($n' < n$, $C_{n'v} \subset C_{nv}$) в некоторых случаях число опорных контактов тоже не увеличивается:

$c2mm$, $Z = 2(2mm)$ (№ 4, рис. 4в) $\rightarrow cm$,
 $Z = 2(m)$ (№ 1, рис. 4а),

$p4mm$, $Z = 1(4mm)$ (№ 9, рис. 4д) $\rightarrow p4mm$,
 $Z = 2(2mm)$ (№ 10, рис. 4е),

$p4mm$, $Z = 1(4mm)$ (№ 9, рис. 4д) $\rightarrow p4gm$,
 $Z = 2(2mm)$ (№ 15, рис. 4з),

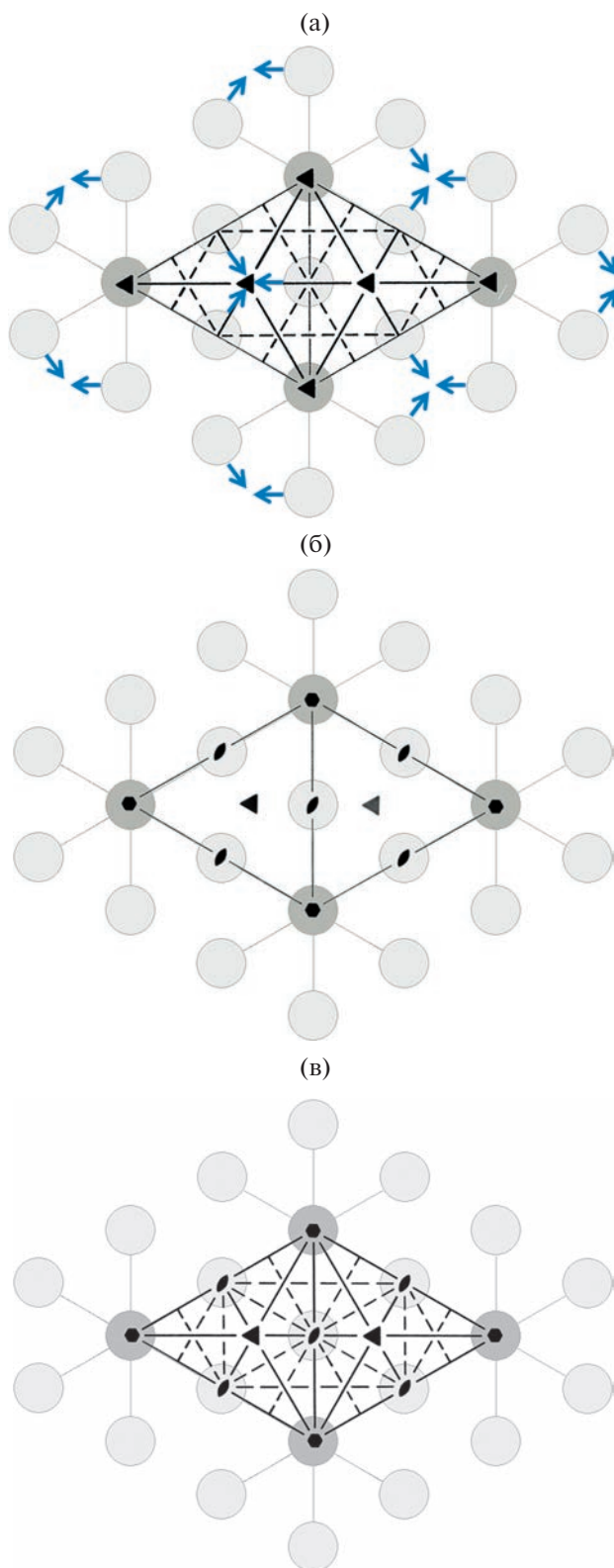


Рис. 8. Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **hxl** с добавлением двухкоординированных мостиковых вершин: № 23 (а), 33 (б), 39 (в).

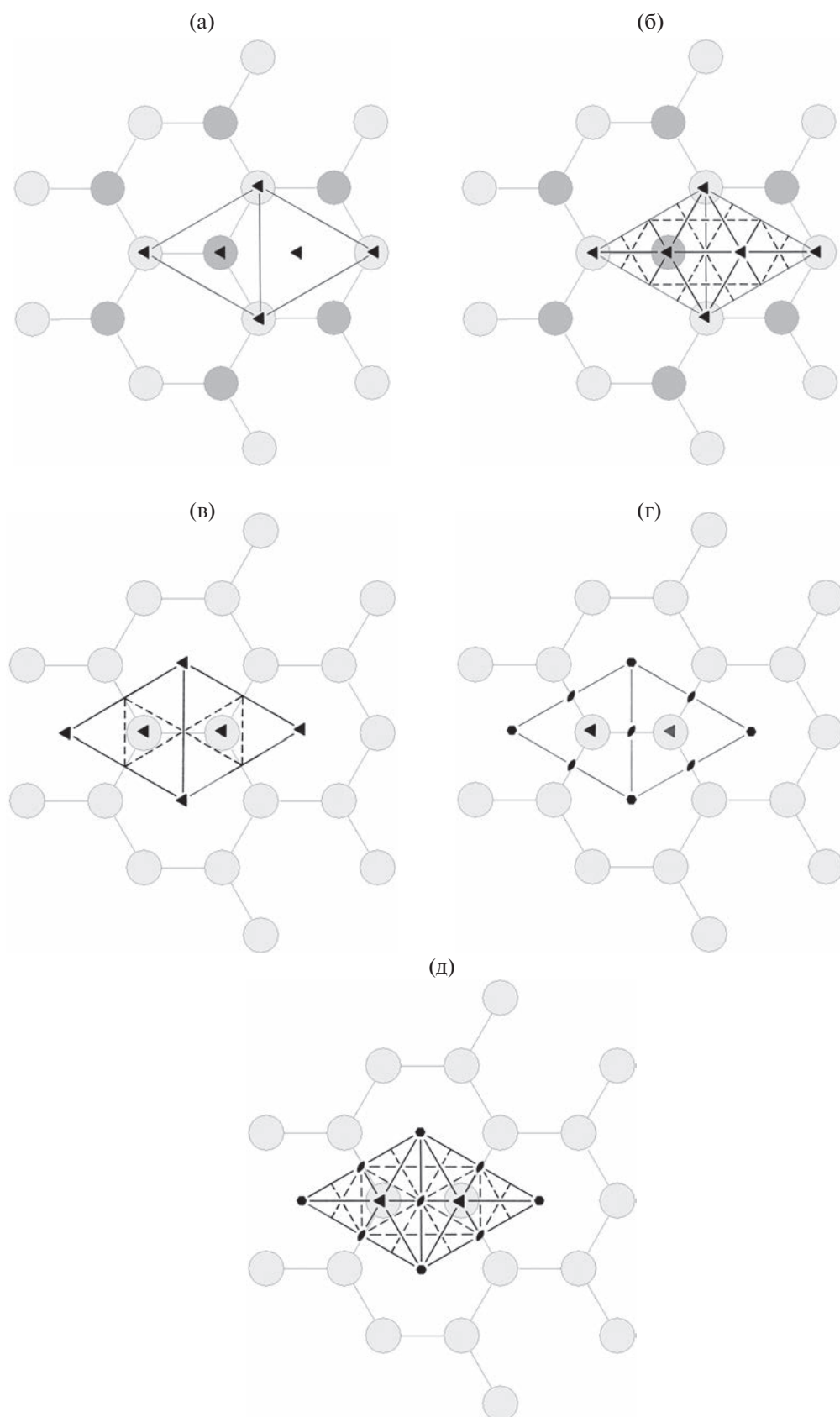


Рис. 9. Схемы моно- и бисистемных СК цепочных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **hcb**: № 20 (а), 22 (б), 26 (в), 30 (г), 36 (д).

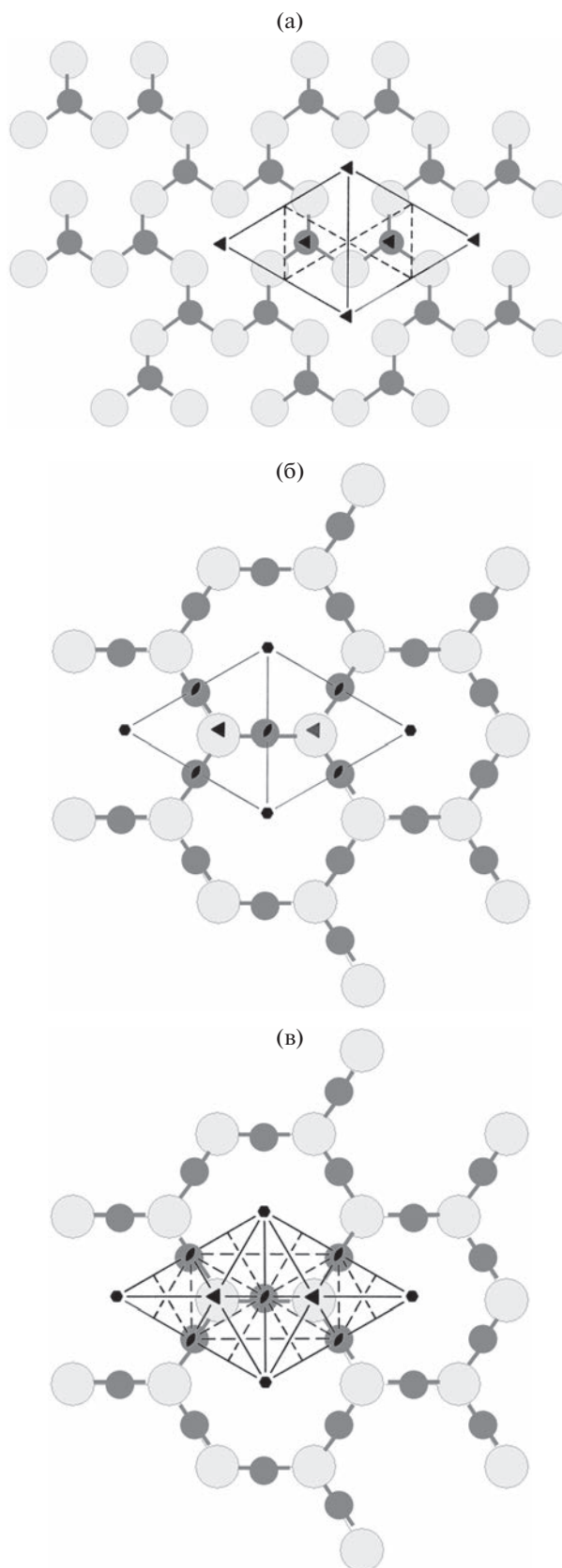


Рис. 10. Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **hcb** с добавлением двухкоординированных мостиковых вершин: № 27 (а), 34 (б), 40 (в).

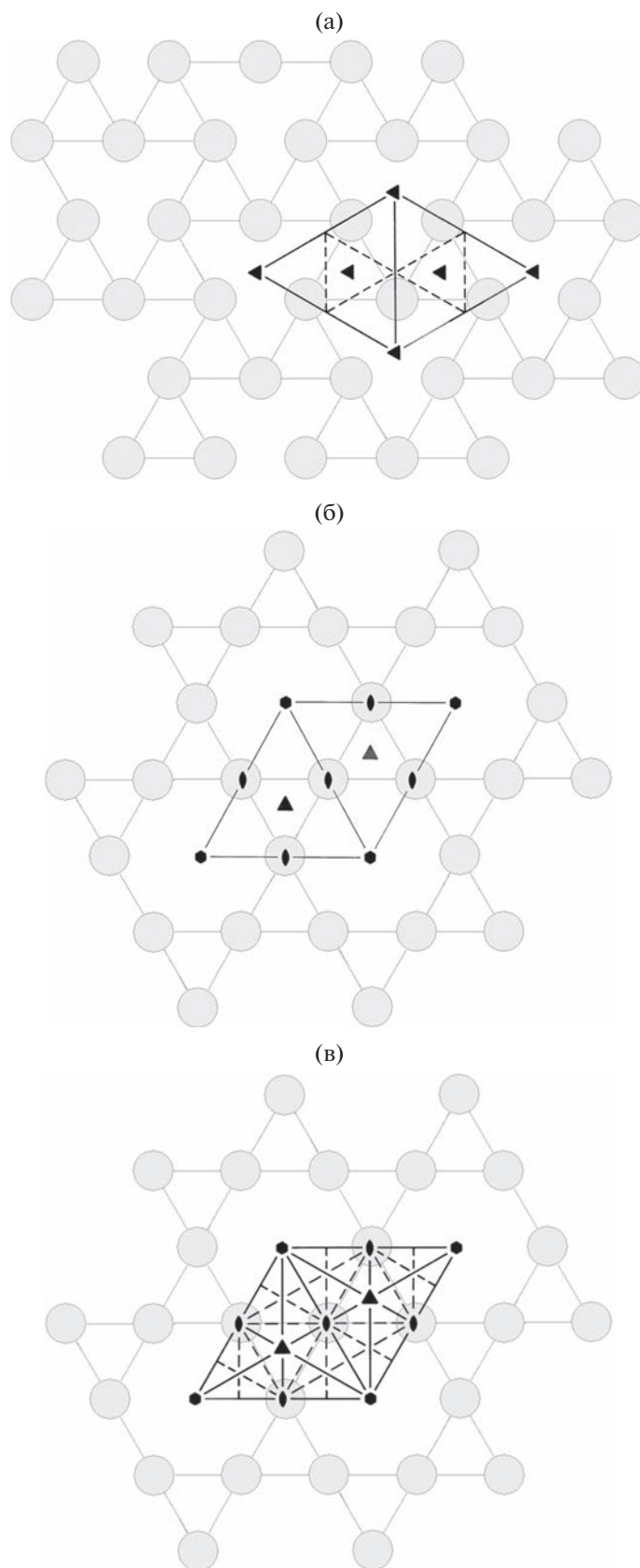


Рис. 11. Схемы моносистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **kgm**: № 25 (a), 31 (б), 37 (в).

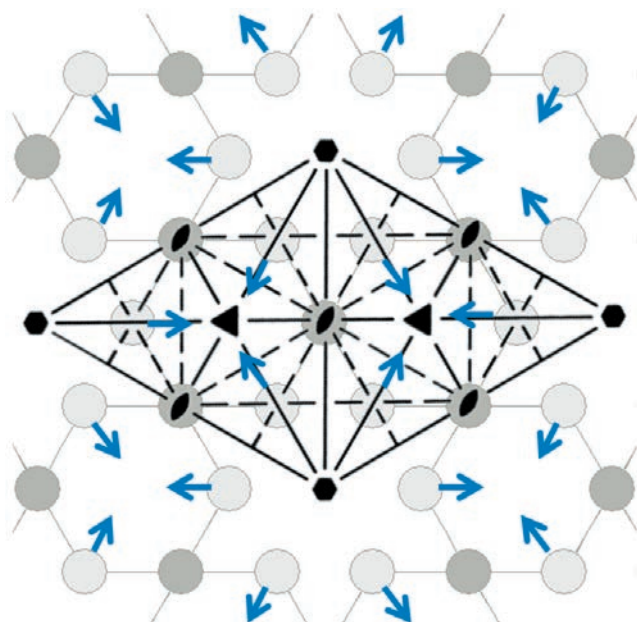


Рис. 12. Схема бисистемного СК цепочных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **kgm** с добавлением двухкоординированных мостиковых вершин (№ 41).

- $p4mm$, $Z = 2(4mm^2)$ (№ 11, рис. 5в) $\rightarrow p2mm$,
 $Z = 2(2mm^2)$ (№ 2, рис. 5а),
 $p4mm$, $Z = 2(4mm^2)$ (№ 11, рис. 5в) $\rightarrow p4gm$,
 $Z = 4(2mm, 4)$ (№ 17, рис. 5г),
 $p4mm$, $Z = 3(2mm, 4mm)$ (№ 12, рис. 6в) $\rightarrow c2mm$,
 $Z = 6(2, 2mm)$ (№ 5, рис. 6а),
 $p4mm$, $Z = 3(2mm, 4mm)$ (№ 12, рис. 6в) $\rightarrow p4gm$,
 $Z = 6(m, 4)$ (№ 18, рис. 6г),
 $p4gm$, $Z = 2(2mm)$ (№ 15, рис. 4з) $\rightarrow p4gm$,
 $Z = 4(m)$ (№ 16, рис. 4и),
 $p6mm$, $Z = 1(6mm)$ (№ 35, рис. 7д) $\rightarrow p3m1$,
 $Z = 1(3m)$ (№ 21, рис. 7б),
 $p6mm$, $Z = 1(6mm)$ (№ 35, рис. 7д) $\rightarrow p31m$,
 $Z = 1(3m)$ (№ 24, рис. 7в),
 $p6mm$, $Z = 2(3m)$ (№ 36, рис. 9д) $\rightarrow p31m$,
 $Z = 2(3)$ (№ 26, рис. 9в),
 $p6mm$, $Z = 3(2mm)$ (№ 37, рис. 11в) $\rightarrow p31m$,
 $Z = 3(m)$ (№ 25, рис. 11а),
 $p6mm$, $Z = 3(3m, 6mm)$ (№ 38, рис. 13в) $\rightarrow p31m$,
 $Z = 3(3, 3m)$ (№ 28, рис. 13а),
 $p6mm$, $Z = 4(2mm, 6mm)$ (№ 39, рис. 8в) $\rightarrow p3m1$,
 $Z = 4(m, 3m)$ (№ 23, рис. 8а),
 $p6mm$, $Z = 5(2mm, 3m)$ (№ 40, рис. 10в) $\rightarrow p31m$,
 $Z = 5(m, 3)$ (№ 27, рис. 10а).

Перечисленные пары СК указывают на возможные направления фазовых переходов с увеличением ЧСС, но без разрыва связей внутри цепочек и с сохранением минимального числа опорных контактов между ними. Такие переходы в

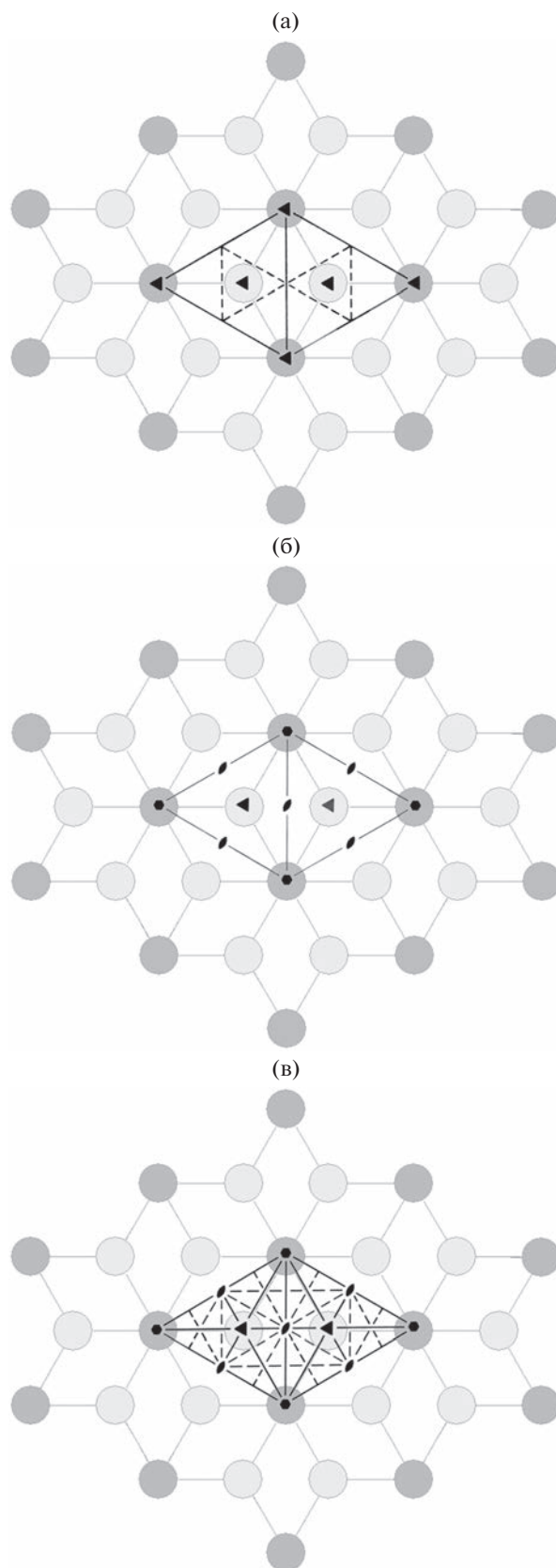


Рис. 13. Схемы бисистемных СК цепочных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **kgd**: № 28 (а), 32 (б), 38 (в).

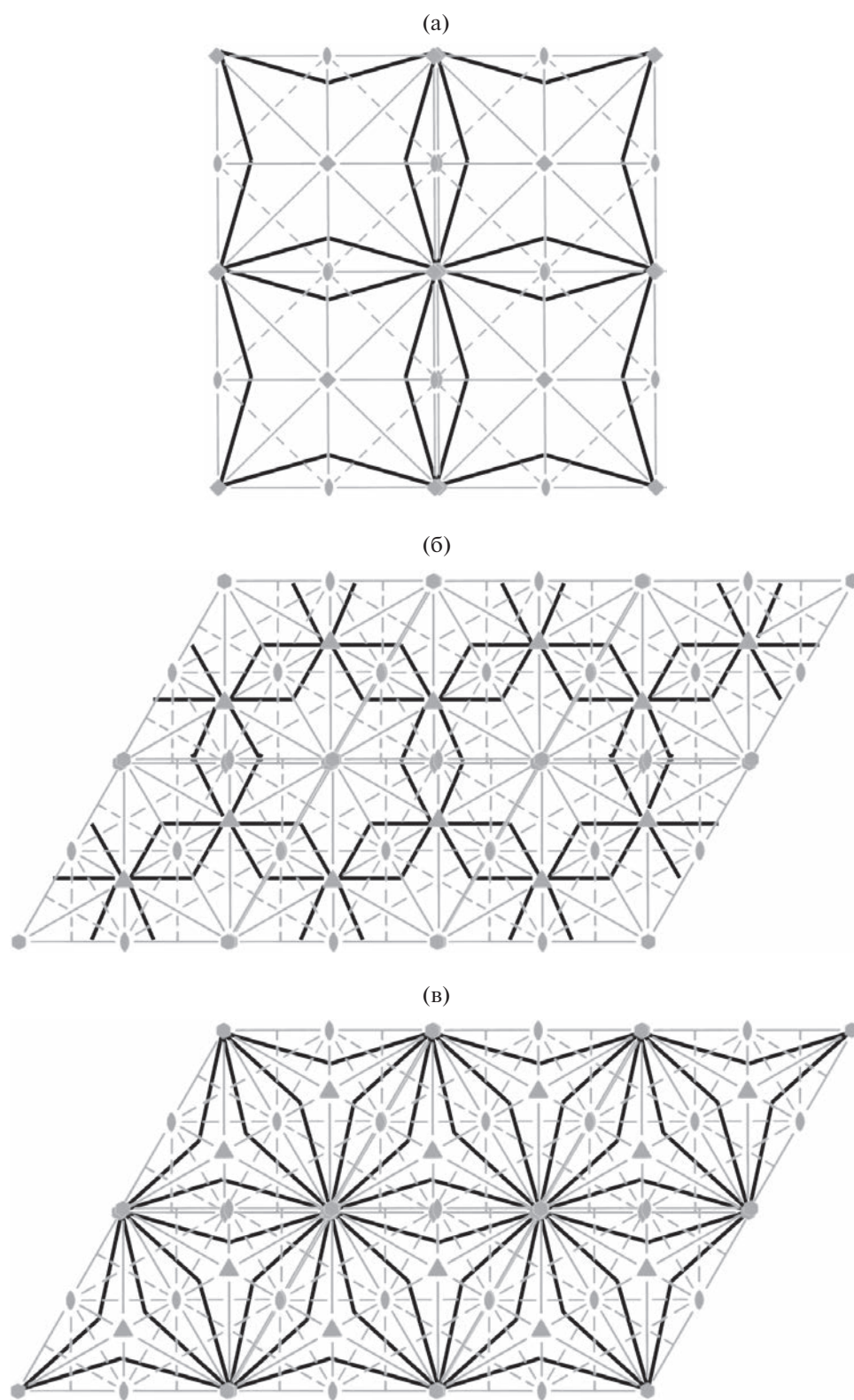


Рис. 14. Эквивалентные контакты в бисистемных СК цепочечных кристаллов с двойными двухкоординированными мостиковыми вершинами: № 13 (а), 42 (б) и 43 (в).

кристаллах наиболее вероятны при наличии в структуре ровно одного супрамолекулярного (вернее “супрацепочечного”) синтона. С точки зрения подхода к оценке комбинаторной сложности структуры, предложенного С.В. Кривовичевым [2], каждый такой переход сопровождается увеличением сложности цепочек, поскольку число занятых атомами орбит при этом возрастает. Однако сложность контактов между структурными единицами (в данном случае цепочками), которую можно рассчитать с использованием аналогичного шэнноновского функционала [5], при этом переходе остается равной нулю, поскольку число занятых серединами ребер орбит не увеличивается.

ВЫВОДЫ

Кристаллическая структура, представляющая собой объединение параллельных цепочек, определяется цепочкой и структурным классом плоской группы.

Структурные классы плоских групп с единственным опорным контактом имеют наименьшую алгоритмическую сложность и отвечают одной из пяти реберно-транзитивных сетей, в том числе с добавлением двухкоординированных вершин.

Найдено 43 структурных класса вышеуказанного типа.

Топологические расчеты выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065). Работу с базами данных провела Д.А. Банару в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lloyd S.* // IEEE Control Syst. Mag. 2001. V. 21. P. 7. <https://doi.org/10.1109/MCS.2001.939938>
2. *Krivovichev S.V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
3. *Hornfeck W.* // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 534. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
4. *Kaußler C., Kieslich G.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 306. <https://doi.org/10.1107/s1600576720016386>
5. *Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S.V.* // Symmetry (Basel). 2021. V. 13. P. 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
6. *Krivovichev S.V.* // Crystallogr. Rev. 2017. V. 23. P. 2. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2016.1220002>
7. *Krivovichev S.V.* // Mineral. Mag. 2014. V. 78. P. 415. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.2.12>
8. *Zefirov Y.V., Zorky P.M.* // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 415. <https://doi.org/10.1070/rc1995v064n05abeh000157>
9. *Ismiev A.I., Potekhin K.A., Maleev A.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 1911. <https://doi.org/10.1134/S0022476618080206>
10. *Ismiyev A.I., Potekhin K.A., Maleev A.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 485. <https://doi.org/10.1134/S0022476619030181>
11. *Ismiev A.I., Potekhin K.A., Maleev A.V., Maharrahmov A.M.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1896. <https://doi.org/10.1134/S0022476619120059>
12. *Maleev A.V., Gevorgyan A.A., Potekhin K.A.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 455. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020294>
13. *Banaru A.M.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. P. 101. <https://doi.org/10.3103/S0027131419030039>
14. *Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В.* // Докл. АН СССР. Серия математическая. 1976. Т. 227. С. 19.
15. *Galiulin R.V.* // Comp. Math. Math. Phys. 2003. V. 43. P. 754.
16. *Baburin I.A., Bouniaev M., Dolbilin N. et al.* // Acta Cryst. A. 2018. V. 74. P. 616. <https://doi.org/10.1107/s2053273318012135>
17. *Dolbilin N.* // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 1725. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0832-8>
18. *Blatov V.A.* // Crystallogr. Rev. 2004. V. 10. P. 249. <https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>
19. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
20. *Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. Methods. 2022. V. 2. P. 250. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
21. *Banaru A.M., Gridin D.M.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. P. 265. <https://doi.org/10.3103/S0027131419060051>
22. *Banaru A.M., Gridin D.M.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1885. <https://doi.org/10.1134/S0022476619120047>
23. *Gridin D.M., Banaru A.M.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. V. 75. P. 354. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060115>
24. *Gridin D.M., Banaru A.M.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 742. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050108>
25. *Banaru A.M., Banaru D.A.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1485. <https://doi.org/10.1134/S0022476620100017>
26. *Serezhkin V.N., Shevchenko A.P., Serezhkina L.B., Prokaeva M.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. P. 1070
27. *Ivanov V.V., Talanov V.M.* // Crystallographe Reports. 2010. V. 55. P. 362. <https://doi.org/10.1134/S1063774510030028>
28. *Talanov V.M., Ivanov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. P. 2225. <https://doi.org/10.1134/S1070363213120013>
29. *Nespolo M., Souvignier B., Stöger B.* // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 334. <https://doi.org/10.1107/S2053273320000650>

30. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallography Reports. 2019. V. 64. P. 367.
<https://doi.org/10.1134/S106377451903026X>
31. *Talis A.L., Everstov A.A., Kraposhin V.S., Simich-Lafitskii N.D.* // Met. Sci. Heat Treat. 2021. V. 62. P. 725.
<https://doi.org/10.1007/s11041-021-00629-1>
32. *Talis A.L., Kraposhin V.S., Everstov A.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2022. V. 64. P. 338.
<https://doi.org/10.1007/s11041-022-00811-z>
33. *van Eijck B.P., Kroon J.* // Acta Cryst. B. 2000. V. 56. P. 535.
<https://doi.org/10.1107/S0108768100000276>
34. *Banaru A.M.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2009. V. 64. P. 80.
<https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
35. *Belsky V.K., Zorky P.M.* // Acta Cryst. A. 1977. V. 33. P. 1004.
<https://doi.org/10.1107/S0567739477002393>
36. *Banaru A.M., Aksenov S.M., Banaru D.A.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2021. V. 76. P. 325.
<https://doi.org/10.3103/S0027131421050023>
37. *Banaru A.M., Bond A.D., Aksenov S.M., Banaru D.A.* // Z. Krist. 2022. V. 237. P. 271.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0017>
38. *Tschierske C., Nürnberger C., Ebert H. et al.* // Interface Focus. 2011. V. 2. P. 669.
<https://doi.org/10.1098/rsfs.2011.0087>
39. *Tschierske C.* // Isr. J. Chem. 2012. V. 52. P. 935.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ijch.201200053>
40. *Tschierske C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 8828.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201300872>
41. *Zhuravlev V.G.* // St. Petersburg. Math. J. 2002. V. 13. P. 201.
42. *Zhuravlev V.G., Maleev A.V., Rau V.G., Shutov A.V.* // Crystallography Reports. 2002. V. 47. P. 907.
<https://doi.org/10.1134/1.1523512>
43. *Shutov A.V.* // J. Math. Sci. 2005. V. 129. P. 3922.
<https://doi.org/10.1007/s10958-005-0329-2>
44. *Shutov A., Maleev A.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 291.
<https://doi.org/doi:10.1515/zkri-2018-2144>
45. *Shutov A., Maleev A.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2020. V. 235. P. 157.
<https://doi.org/doi:10.1515/zkri-2020-0002>
46. *Goodman-Strauss C., Sloane N.J.A.* // Acta Cryst. A. 2019. V. 75. P. 121.
<https://doi.org/10.1107/S2053273318014481>
47. *Grigorchuk R., Kravaris C.* // Acta Cryst. A. 2022. V. 78. P. 371.
<https://doi.org/10.1107/S2053273322005058>
48. *Rau V.G.* // Crystallography Reports. 2000. V. 45. P. 199.
<https://doi.org/10.1134/1.171162>
49. *Maleev A.V.* // Crystallography Reports. 2001. V. 46. P. 154.
<https://doi.org/10.1134/1.1343145>
50. *Maleev A.V.* // Crystallography Reports. 2013. V. 58. P. 760.
<https://doi.org/10.1134/S1063774513040135>
51. *Banaru A.M.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 1071.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518070040>
52. *Evers J., Beck W., Göbel M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 5677.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201000680>
53. *Đurovič S., Hybler J.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2006. V. 221. P. 63.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.63>
54. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 1782.
<https://doi.org/10.1021/ar800124u>
55. *Huan T.D., Ramprasad R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 5823.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01553>
56. *Kleis J., Lundqvist B.I., Langreth D.C., Schröder E.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 100201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.100201>
57. *Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Orobengoa D. et al.* // Bulg. Chem. Commun. 2011. V. 43. P. 183.
58. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 558 с.
59. *Klee W.E.* // Cryst. Res. Technol. 2004. V. 39. P. 959.
<https://doi.org/10.1002/crat.200410281>

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СТРУКТУР

УДК 548.736

КОГЕРЕНТНАЯ СБОРКА В СТРУКТУРАХ С КЛАСТЕРАМИ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ© 2023 г. [С. В. Борисов]¹, С. А. Магарилл¹, Н. В. Первухина^{1,*}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: pervukh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Проведен кристаллографический анализ структур — моноклинной $\text{Na}_8\{[\text{Re}_4(\text{PO})_4](\text{CN})_{12}\} \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (I) и ромбической $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]$ (II), в которых кластеры тяжелых атомов значительно разрежены в пространстве так, что порядок их взаимного расположения нельзя объяснить только химическим взаимодействием. В структуре I кристаллографические плоскости с высокой атомной плотностью (“скелетные” плоскости) находятся в областях с $d_{hkl} = 10\text{--}5.5 \text{ \AA}$ и $d_{hkl} < 3 \text{ \AA}$. В первой области фактически выделены плоскости, в которых сконцентрированы атомные группировки $[\text{Re}_4(\text{PO})_4]$, играющие роль единых массивных объектов, вторая — область, где упорядочение реализовано на уровне отдельных атомов. Кристаллографический анализ показал, что основу структуры определяют позиции тяжелых катионов Re. Поразительно, что в этой структуре в элементарной ячейке находятся 1152 подъячейки и только 32 атома Re, т.е. только 1/144 часть обеспечивает основу стабильности структуры. В структуре II также отсутствуют “скелетные” плоскости в интервале d_{hkl} от ~ 7 до $\sim 4 \text{ \AA}$, и плоскости в области больших d_{hkl} характеризуют упорядочение кластеров, а в области малых d_{hkl} — упорядочение отдельных атомов. Геометрия и локальная симметрия кластерной группировки — Ta_6 -октаэдра — диктуют основу трансляционной симметрии, единую подрешетку узлов, большая часть которых оказывается без этих атомов. Рассмотренные структуры демонстрируют ведущую роль тяжелых атомов в образовании трансляционной симметрии — принципиального отличия кристаллического состояния от других конденсированных состояний. Образующаяся структура сохраняет частично локальную симметрию зародышей (темплатов) атомных групп, связанных прочными химическими взаимодействиями, в том числе тяжелых атомов с легкими. Процесс образования из хаотически ориентированных и случайно расположенных темплатов кристаллической структуры — когерентная сборка — реализуется по законам динамики упругих сред, где важны не столько химические характеристики атомов, сколько их массы.

DOI: 10.31857/S0023476122600525, EDN: JOJBSQ

ВВЕДЕНИЕ

Начиная со второй половины XX века накопившийся экспериментальный материал по кристаллическим структурам соединений уже давал возможность исследователям изучать такие особенности их строения, как сочетания локальных конфигураций атомов с трансляционной решеткой, роль элементов симметрии в образовании структуры, объяснение геометрического подобия структур разного состава.

Развитие представлений, трактующих кристаллические структуры как сочетания плоских атомных сеток разных конфигураций [1–6], привело к концепции решеточной (*reticular*) химии [7] и дизайну кристаллических структур [8]. Параллельно Пирсоном [9] было разработано рассмотрение кристаллических структур в форме наложений плоских атомных сеток.

Этой же проблеме были посвящены работы П.И. Крисякевича [10], Н.Л. Смирновой [11] и других российских ученых [10–12].

Широкую известность получила концепция сборки кристаллических структур из почти идентичных, заранее сформировавшихся “строительных блоков” одного или нескольких типов — так называемый “модулярный анализ” [13]. Эта концепция наиболее полно была представлена в работах Э. Маковицкого и соавт. [14, 15]. Но оставалось неясным, в чем заключается отличие закристаллизовавшегося вещества от просто плотной упаковки обособленных атомных агрегатов.

В основе этих представлений лежат химический состав и ближайшее окружение — в большинстве случаев максимум до второй–третьей сферы. Даже в структурах из двумерных блоков-слоев толщина их такого же порядка. Проблемы

упаковки фрагментов структуры в пределах всего кристалла, проблемы образования симметрии и связи локальной симметрии фрагментов с симметрией всей структуры обычно не привлекали внимания авторов.

Проводимые авторами многолетние исследования кристаллообразующих факторов для широкого круга соединений [16] привели к созданию механико-волновой концепции кристаллического состояния, в соответствии с которой образование дальнего порядка происходит в результате упорядочения позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей (*hkl*) (будущих кристаллографических плоскостей (*hkl*) структуры). Образование трансляционной симметрии кристаллического состояния реализуется динамикой комплекса плоских стоячих упругих волн, концентрирующих позиции атомов в окрестностях узловых плоскостей. Ведущую роль в образовании структуры выполняют тяжелые атомы и их химически стабильные группировки, обладающие собственной локальной симметрией, частично воспроизводимой в симметрии кристалла [17].

На основе данной концепции и основных понятий кристаллографии был разработан метод кристаллографического анализа, который: находит в кристаллической структуре “скелетные” плоскости (*hkl*) с наибольшей плотностью заселения атомами (для разных наборов атомов данной структуры); из комбинаций таких некопланарных плоскостей определяет параметры псевдотрансляционных атомных подрешеток — конфигураций позиций данной группы атомов; анализирует результат сопряжения найденных подрешеток в рамках общей для всех трансляционной решетки [18]. В кристаллографическом анализе поиск плотно заселенных атомных плоскостей для некоторой группы атомов структуры проводится на основании оценки величин амплитуд рентгеновских отражений, рассчитанных только для данных атомов. Известно, что интенсивность рентгеновского отражения от данной плоскости (*hkl*) характеризует степень приближенности атомов к этой плоскости и максимальна, когда центры всех атомов лежат на этой плоскости.

Метод кристаллографического анализа вносит существенный вклад в функциональную связь химический состав—кристаллическая структура. Обусловленная химическими связями конфигурация атомных фрагментов возникает, по-видимому, еще в предкристаллизационной фазе, далее кристаллизация идет с выполнением трех основных условий: комплементарности упаковки фрагментов из-за стремления к минимальному объему; когерентности в общем расположении атомов, создаваемой упорядочением их позиций семействами кристаллографических плоскостей

(дальний порядок); достижением максимальной симметрии для образующейся структуры, сокращающей число ее степеней свободы, которое, по сути, эквивалентно числу независимых координат базисных атомов.

Полученные результаты кристаллографического анализа исследованных структур показали, что второе условие — упорядочение позиций атомов системами параллельных плоскостей — выполняется для катионов и анионов разными системами, т.е. в структурах имеются отдельно “скелетные остовы” как катионов, так и анионов со своими псевдотрансляционными подрешетками. Оказалось также, что эти остовы устойчивы по отношению к изменениям атомного состава, который в значительных пределах может отклоняться от идеального — при недостатке атомов оставляя вакантные места, при избытке распределяя по два атома в одну позицию [16].

Предложенный метод кристаллографического анализа не имеет аналогов в данной области исследований, хотя в чем-то и пересекается с кристаллохимическими, топологическими и модулярными подходами. В течение 20 лет было проанализировано достаточно большое количество структур соединений различных классов, показана применимость метода кристаллографического анализа к различным типам кристаллических структур. Так, эффект единого упорядочения позиций катионов из отдельных и изолированных друг от друга строительных блоков был обнаружен и в структурах с паравольфрамат-ионами $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, с полианионами Даусона $[\text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60}]^{7-}$ и с другими крупными строительными единицами [16].

Еще в 1971 г. в работе Эванса [19] была дана классификация известных структур с полианионами типа Кеггина по типу их упаковки, показавшая, что везде полианионы, входя в структуру, сохраняют свое строение. В [20, 21] было установлено, что при совместной упаковке полианионов Кеггина в кристаллическую структуру фрагменты тригонных и квадратных сеток отдельных полианионов образуют единые кристаллографические плоскости, проходящие через весь кристалл с единой сеткой узлов. Кристаллографический анализ соединений с полианионами типа Кеггина, паравольфрамат-ионами, анионами Даусона и их производными, кристаллические структуры которых состоят из обособленных строительных единиц — блоков с прочными химическими связями внутри блока и упорядоченной (симметричной) геометрией атомных позиций в них, привел к установлению фундаментального явления в организации таких структур, названного когерентной сборкой [20].

Ранее когерентная сборка была зафиксирована в структурах с полианионами типа Кеггина,

паравольфраматы-ионами и другими, а также в структурах гетерополиниобатов, большое разнообразие которых было представлено в [22].

Суть когерентной сборки состоит в том, что при образовании кристалла отдельные упорядоченные блоки коррелируют между собой. Эта корреляция осуществляется путем согласования позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей — кристаллографических плоскостей (hkl) — во всем объеме кристалла [23]. Эффект когерентной сборки заключается в том, что позиции катионов в структуре определяют упаковку ее фрагментов практически независимо от позиций остальных атомов. Одинаковая ориентация полианионов обеспечена трансляционной симметрией, а расстояния между соседними “скелетными” катионными остовами — следствие доминирующего упорядочения тяжелых катионов при образовании кристаллической структуры.

Настоящая работа продолжает кристаллографический анализ структур с крупными стабильными атомными группировками разного состава и различной формы. В рассмотренных ранее структурах сложные соседние атомные фрагменты, например полианионы Кеггина, Даусона, занимали большую часть объема. В настоящем исследовании проведен анализ структур, в которых группировки тяжелых атомов значительно разрежены в пространстве, так что порядок их взаимного расположения нельзя объяснить только химическим взаимодействием.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В структуре $\text{Na}_8[\{\text{Re}_4(\text{PO})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (I) ($P2_1/n$, $Z = 8$, $a = 26.826$, $b = 11.4975$, $c = 29.141$ Å, $\beta = 97.879^\circ$ [24]) тяжелые атомы Re образуют тетраэдр с ребром ~ 2.83 Å, над каждой гранью которого находятся более легкие катионы фосфора (рис. 1а). Для анализа трансляционного упорядочения разных сортов атомов и их сочетаний по программе Diamond Version 3.2h [25] по координатам базисных атомов были рассчитаны модули структурных амплитуд F_{hkl} для атомов $\text{Re} + \text{P} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+P+Na}}$), отдельно для атомов $\text{Re} + \text{P}$ ($F_{\text{Re+P}}$), только для атомов Re (F_{Re}) и атомов $\text{Re} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+Na}}$). Наиболее интенсивные структурные амплитуды, соответствующие кристаллографическим плоскостям с высокой атомной плотностью (“скелетным” плоскостям структуры), представлены в табл. 1. Отметим, что в данной структуре “скелетные” плоскости находятся в области $d_{hkl} = 10\text{--}5.5$ Å и затем при $d_{hkl} < 3$ Å. В первой области фактически выделены плоскости, в которых сконцентрированы атомные группировки $[\text{Re}_4(\text{PO})_4]$, играющие роль единых массивных объектов, вторая — область, где упорядочение реализовано на уровне отдельных атомов.

Таблица 1. Расчетные F_{hkl} в структуре I для $\text{Re} + \text{P} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+P+Na}}$), $\text{Re} + \text{P}$ ($F_{\text{Re+P}}$), Re (F_{Re}), $\text{Re} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+Na}}$)

hkl	d_{hkl} , Å	$F_{\text{Re+P+Na}}$	$F_{\text{Re+P}}$	F_{Re}	$F_{\text{Re+Na}}$
$\bar{2}02$	10.52	1330	1378	1174	1126
$10\bar{3}$	9.47	1631	1640	1409	1400
202	9.17	2078	2114	1821	1785
012	8.99	1677	1919	1647	1405
$\bar{3}01$	8.81	1684	1692	1462	1454
$\bar{2}10$	8.69	1518	1782	1538	1274
004	7.22	1265	1193	1065	1137
$\bar{3}\bar{1}3$	5.99	1308	1318	1172	1163
020	5.75	1680	1061	985	1604
040	2.87			1082	
$\bar{8}\bar{2}7$	2.50	1034	1025	1143	1152
$\bar{6}37$	2.48	1009		1131	1162
052	2.27	1604	1433	1248	1074
250	2.27	1292	1204	1059	1419
$\bar{6}012$	2.25	1111	1095	930	1143
1200	2.21	1066	1018	927	
$\bar{3}\bar{5}3$	2.19	1096		977	
$\bar{5}49$	2.05	1071			989
060	1.916	1218	1430	1331	971
$\bar{1}206$	1.914	1393	1235	1063	1119
4014	1.996	1481	1451	1268	1220
$\bar{8}014$	1.87	1302	1282	1108	1298

Комбинируя “скелетные” плоскости по три, получаем подрешетки узлов — точек их пересечений, к которым приближены позиции анализируемых атомов, т.е. их псевдотрансляционное упорядочение в процессе образования структуры. Цель этого этапа — нахождение наиболее симметричных, а следовательно, и наиболее стабильных конфигураций атомов. В идеальном случае это кубические F - и I -решетки с примитивными ячейками в форме ромбоэдров с углами 60° и 109.5° соответственно, а также кубические примитивные и реже гексагональные [26].

В табл. 2 приведены рассчитанные по программе [27] параметры подъячеек, оказавшихся наиболее интересными. Первые два варианта представляют упаковку Re_4 -кластеров в подъячейках, близких по геометрии к кубическим I - и F -подъячейкам, вариант 3 — упаковку атомов,

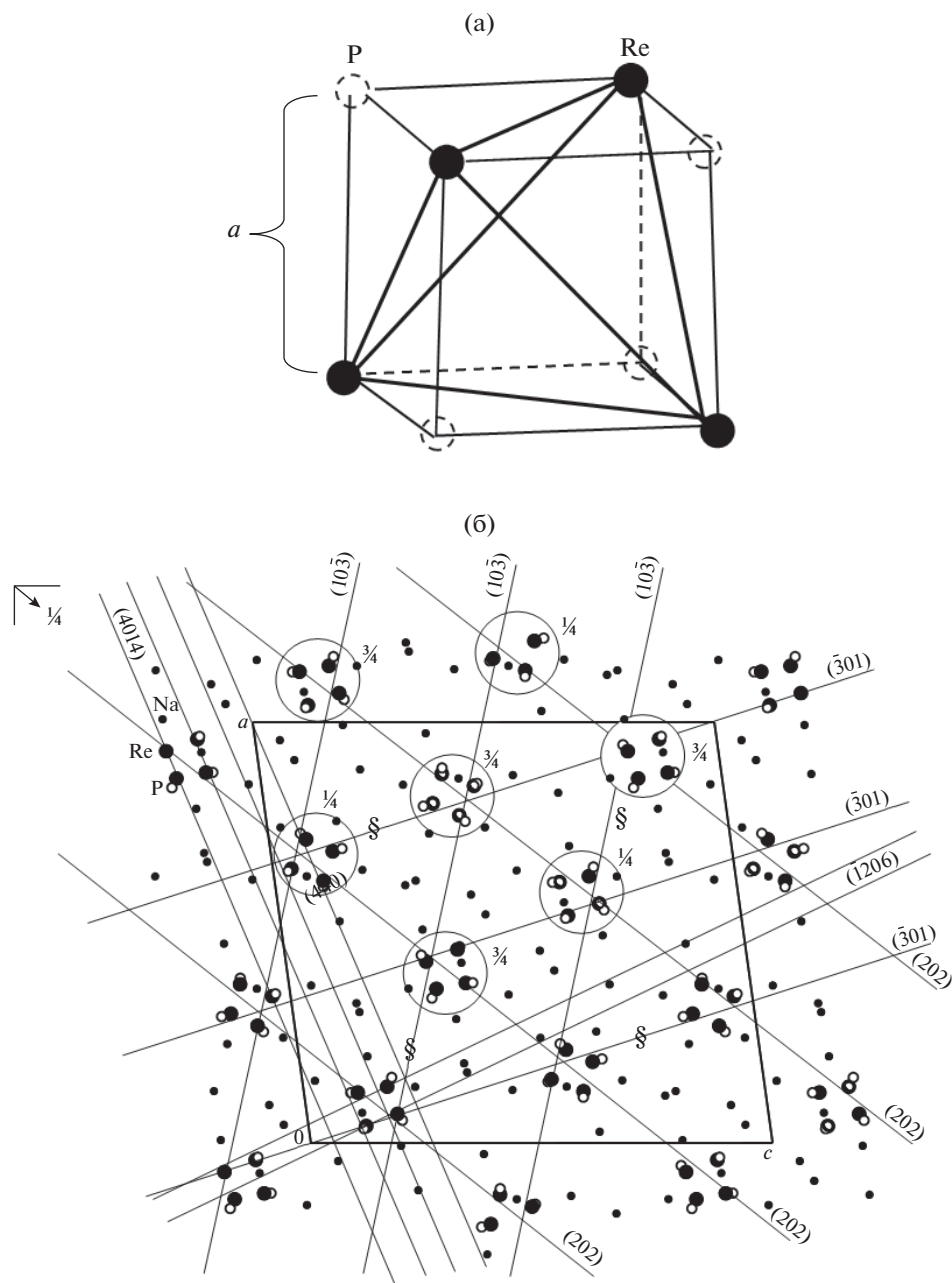


Рис. 1. Структура $\text{Na}_8[\{\text{Re}_4(\text{PO})_4(\text{CN})_{12}\} \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (I): а – кластер $[\text{Re}_4\text{P}_4]$, инициирующий подрешетку узлов с примитивной псевдокубической ячейкой; б – ac -проекция решеток катионов Re, P, Na, ее сечения плоскостями подрешетки кластеров $[\text{Re}_4(\text{PO})_4(\text{CN})_{12}]$ (выделены центры этих групп с их y -координатами); в – ab -проекция и ее сечения плоскостями (210) , $(\bar{2}10)$ подрешетки кластеров и (060) атомов Re. F -ячейка алмаза (Γ), разделенная на восемь октантов с центрировкой по объему половины из них (вакантные вершины показаны пустыми кружками, кроме тех, что в центрах четырех пустых октантов).

близкую к гексагональной подъячейке. Вариант 4 отражает наиболее симметричную примитивную псевдокубическую упаковку. Регулярность в расположении Re_4 -кластеров показана на xz - (рис. 1б) и xy -проекциях (рис. 1в) структуры.

Из детального анализа табл. 1 видно, что основу структуры определяют позиции тяжелых катионов Re. Подключение к ним атомов P и Na не

обнаруживает в структуре дополнительных плоскостей (hkl) с высокой плотностью заселения атомами, следовательно, близкая к кубической примитивной подрешетка варианта 4 обеспечивает основу стабильности кристаллической структуры. В ее подъячейке (табл. 2) – слегка деформированном кубе с ребром $\sim 2 \text{ \AA}$ – атомы Re занимают четыре вершины, образуя тетраэдр с ребром

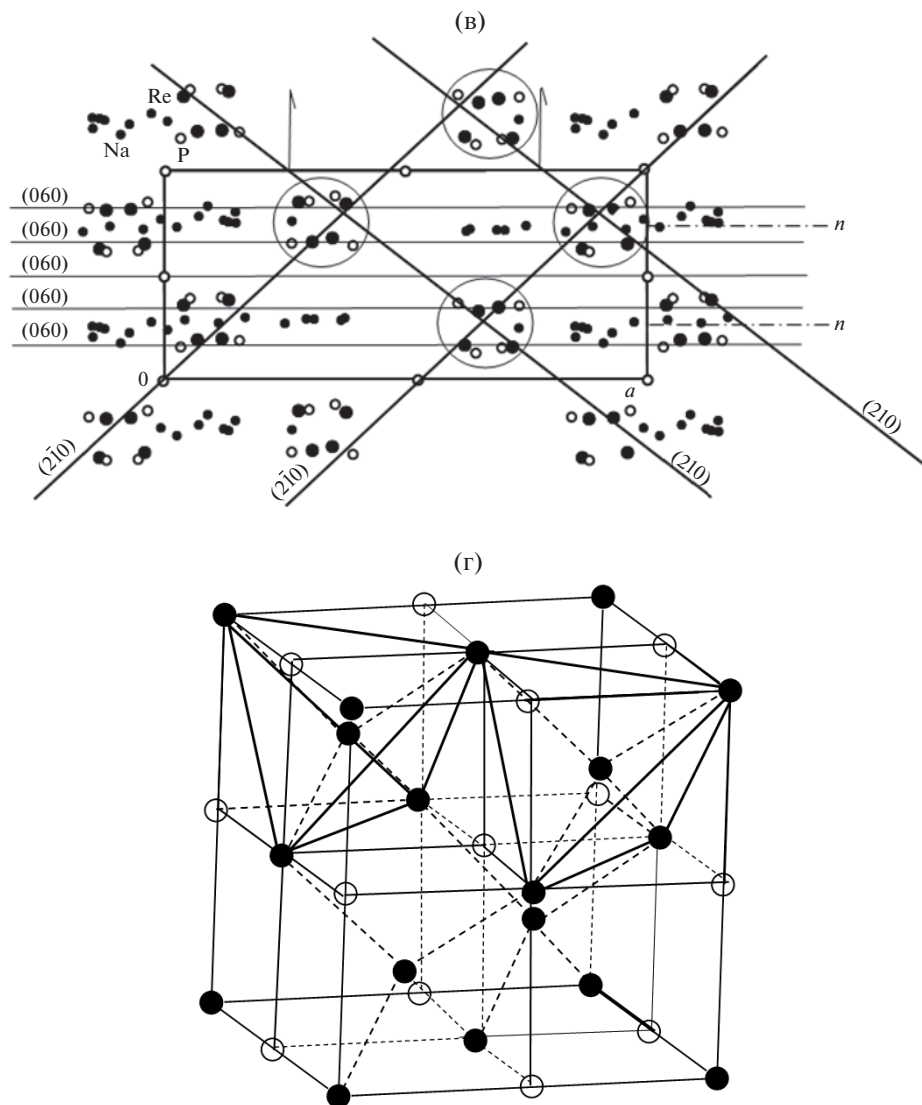


Рис. 1. Окончание

Re—Re, равным диагонали грани ($\sim 2.8 \text{ \AA}$). Подобное расположение атомов известно во многих структурах, в том числе в стабильном структурном типе алмаза в его подъячейках с ребром $a/2$ [9] (рис. 1г). Поразительно в этой структуре другое: в элементарной ячейке находятся 1152 подъячейки и только 32 атома Re, т.е. только восемь подъячеек будут содержать Re_4 -тетраэдры. И только эта $1/144$ часть обеспечивает основу стабильности структуры.

Конечно, “пустые” узлы подрешетки атомов Re могут быть частично заняты другими атомами, но они не оказывают значимого влияния на ее геометрию, которая задается параметрами кластерной Re_4 -группировки. При равномерном распределении в пространстве каждую подъячейку с Re-узлами будут отделять от такой же под-

ячейки не менее пяти пустых подъячеек по всем трем координатным осям.

Структура $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN}_6)]$ (II) ($Pbcn$, $Z = 4$, $a = 15.1371$, $b = 25.6277$, $c = 27.3994 \text{ \AA}$ [28]) имеет октаэдрический кластер атомов Ta (Ta—Ta $\sim 2.93 \text{ \AA}$), над каждым ребром которого на расстоянии $\sim 2.90 \text{ \AA}$ от вершин расположены атомы йода (рис. 2а). Кластеры разрежены в пространстве, заполненном почти сотней (на ячейку) атомов углерода и водорода. В табл. 3 даны сведения о плоскостях (hkl), обладающих высокими значениями F_{hkl} для разных наборов атомов, претендующих на роль “скелетных” плоскостей структуры. Как и у структуры I, обращает на себя внимание отсутствие таких плоскостей в интервале d_{hkl} от ~ 7 до $\sim 4 \text{ \AA}$. Плоскости в области больших d_{hkl} характеризуют упорядочение кластеров как изо-

Таблица 2. Параметры “скелетных” атомных подрешеток для структуры **I**

hkl	Δ^{**}	$a, b, c, \text{\AA}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$
Вариант 1			
202 $\bar{2}10$ $\bar{3}01$	8	$a_I^* = 12.02$ $b_I^* = 13.96$ $c_I^* = 13.37$	$\alpha_I^* = 95.40$ $\beta_I^* = 90.69$ $\gamma_I^* = 94.87$
Вариант 2			
$\bar{2}0\bar{2}$ $0\bar{1}2$ 012	8	$a_F^* = 14.57$ $b_F^* = 17.67$ $c_F^* = 17.67$	$\alpha_F^* = 81.21$ $\beta_F^* = 84.03$ $\gamma_F^* = 84.03$
Вариант 3			
4014 060 $\bar{8}014$	1008	$a = 2.46$ $b = 1.92$ $c = 2.43$	$\alpha = 90$ $\beta = 129.67$ $\gamma = 90$
Вариант 4			
$120\bar{6}$ 060 4014	1152	$a = 2.13$ $b = 1.92$ $c = 1.90$	$\alpha = 90$ $\beta = 88.36$ $\gamma = 90$

* Параметры кубических I - и F -подъячеек.** Δ — детерминант матрицы (число узлов пересечений трех “скелетных” плоскостей).

лированных массивных групп, в области малых d_{hkl} — упорядочение отдельных атомов. Варианты определяющих структуру подрешеток атомов представлены в табл. 4. Первый, с расстояниями между узлами подрешеток $\sim 15 \text{ \AA}$, фиксирует существенно деформированную кубическую F -подрешетку для группировок $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}]$. Ее иллюстрируют проекции структуры (рис. 2б–2г). Варианты 2 и 3 демонстрируют примитивные псевдокубические совместные подрешетки тяжелых атомов тантала и йода. Структура представляет своеобразный компромисс влияния более массивных, но при меньшем числе, атомов Ta с атомами йода. Последняя подрешетка достаточно близка по геометрии к идеальным стабильным формам, особенно F -решетки варианта 4. Как и в структуре **I**, геометрия и локальная симметрия тяжелых атомов кластерной группировки, в первую очередь Ta_6 -октаэдра, диктуют основу трансляционной симметрии, единую подрешетку узлов, большая часть которых оказывается без этих атомов (так, в варианте 4 на 336 узлов приходится только 24 атома Ta или 48 атомов йода).

Таблица 3. Расчетные F_{hkl} в структуре **II** для Ta + I + P ($F_{\text{Ta+I+P}}$), (F_{Ta}), I (F_{I})

hkl	$d_{hkl}, \text{\AA}$	$F_{\text{Ta+I+P}}$	F_{Ta}	F_{I}
002	13.70	2750	1476	1388
110	13.03	1925	1035	936
111	11.77	1680	965	741
021	11.61	2311	1378	1020
112	9.44	1235	876	
023	7.44	116	878	
400	3.78	1217		763
046	3.72			1710
350	3.60			1101
008	3.42	1225		737
440	3.26		1042	1923
080	3.20	2179	758	1612
442	3.17			1080
082	3.12	1448		836
048	3.02		1457	1669
406	2.91	2343	1668	
067	2.89		1224	1511
461	2.82		1227	1296
190	2.80	1679	639	1016
427	2.66	1708		873
0101	2.55	2872	1152	1652
408	2.54	2846	1151	1630
069	2.48		1432	
517	2.38	1358	757	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты кристаллографического анализа подтверждают механизм образования структур: и тетраэдрический Re_4 -кластер, и октаэдрический Ta_6 -кластер представляют собой фрагменты высосимметричных упаковок. В кристаллизующейся среде эти зародыши (темплеты) уже имеются. Окруженные оболочками легких атомов, их центры частично (статистически) упорядочиваются системами плоских стоячих упругих волн с d_{hkl} , близкими к контактам кластер–кластер.

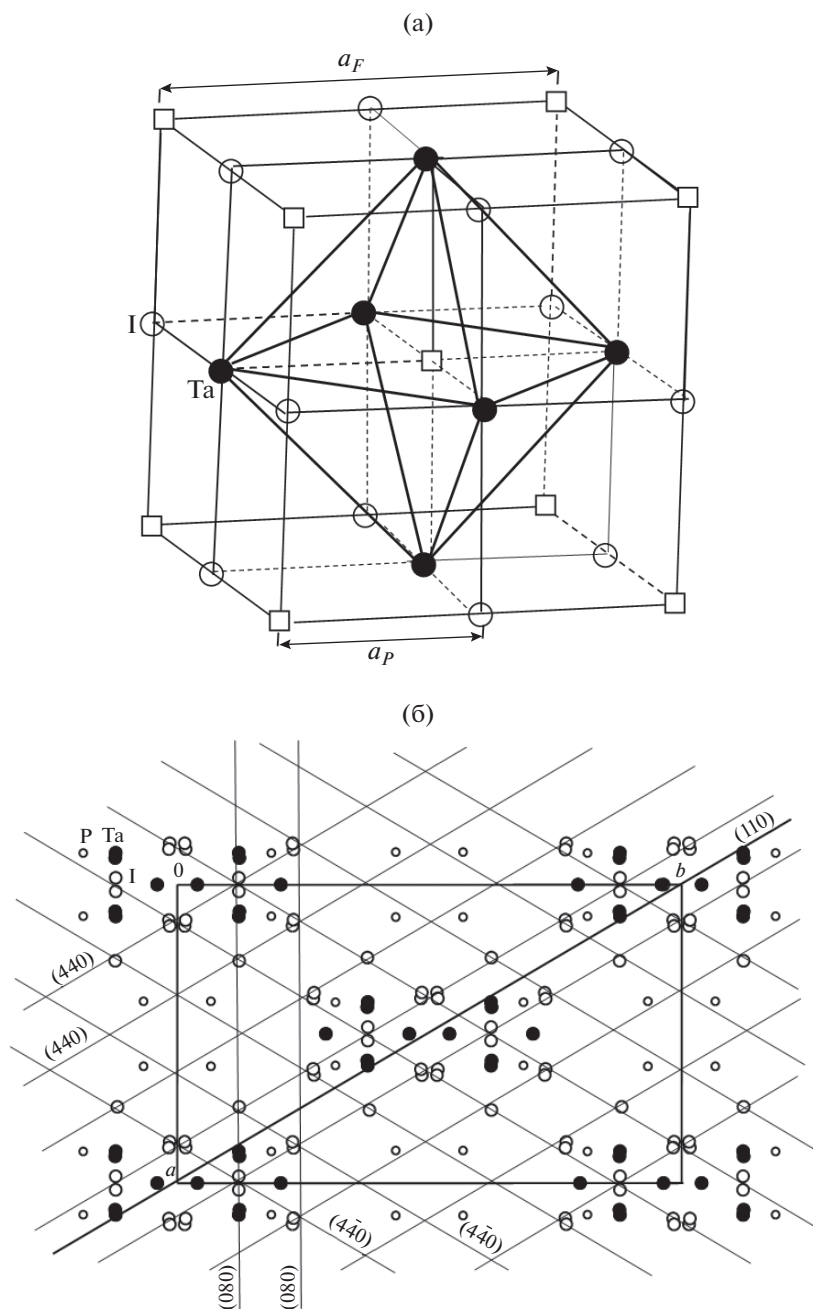


Рис. 2. Структура $[(C_6H_5)_4P]_4[Ta_6I_{12}(CN_6)]$ (II): а – кластер $[Ta_6I_{12}]$, инициирующий подрешетку узлов с псевдокубической F -ячейкой (табл. 4, вариант 4) и примитивной ячейкой с половинным ребром (табл. 4, вариант 2 и 3) (пустые квадратики – вакансии); б – ab -проекция решеток атомов Ta, I и P и ее сечения плоскостями (110) подрешетки кластеров и (440), $(4\bar{4}0)$ тяжелых атомов I, а также (080) Ta и I; в – bc -проекция и ее сечение координатными плоскостями подрешеток тяжелых атомов, а также (021) подрешетки кластеров; г – ac -проекция и ее сечение плоскостями подрешеток тяжелых атомов Ta и I.

А вот далее начинается этап когерентной сборки, принуждающий в первую очередь тяжелые атомы кластеров концентрироваться в плоскостях единых подрешеток, закладывая основу трансляционной симметрии всей структуры.

В динамике атомов кристаллизующегося вещества комплекс стоячих упругих волн, ориенти-

рованных по граням Re_4 -тетраэдра в структуре I или Ta_6 -октаэдра в структуре II, обеспечивает взаимную согласованность позиций и ориентаций соседних кластеров, даже при их удалении друг от друга. Степень изолированности Ta_6 -кластеров структуры II меньше, чем у Re_4 -тетраэдров в I. Для варианта 4 (табл. 4) на 336 подъячеек при-

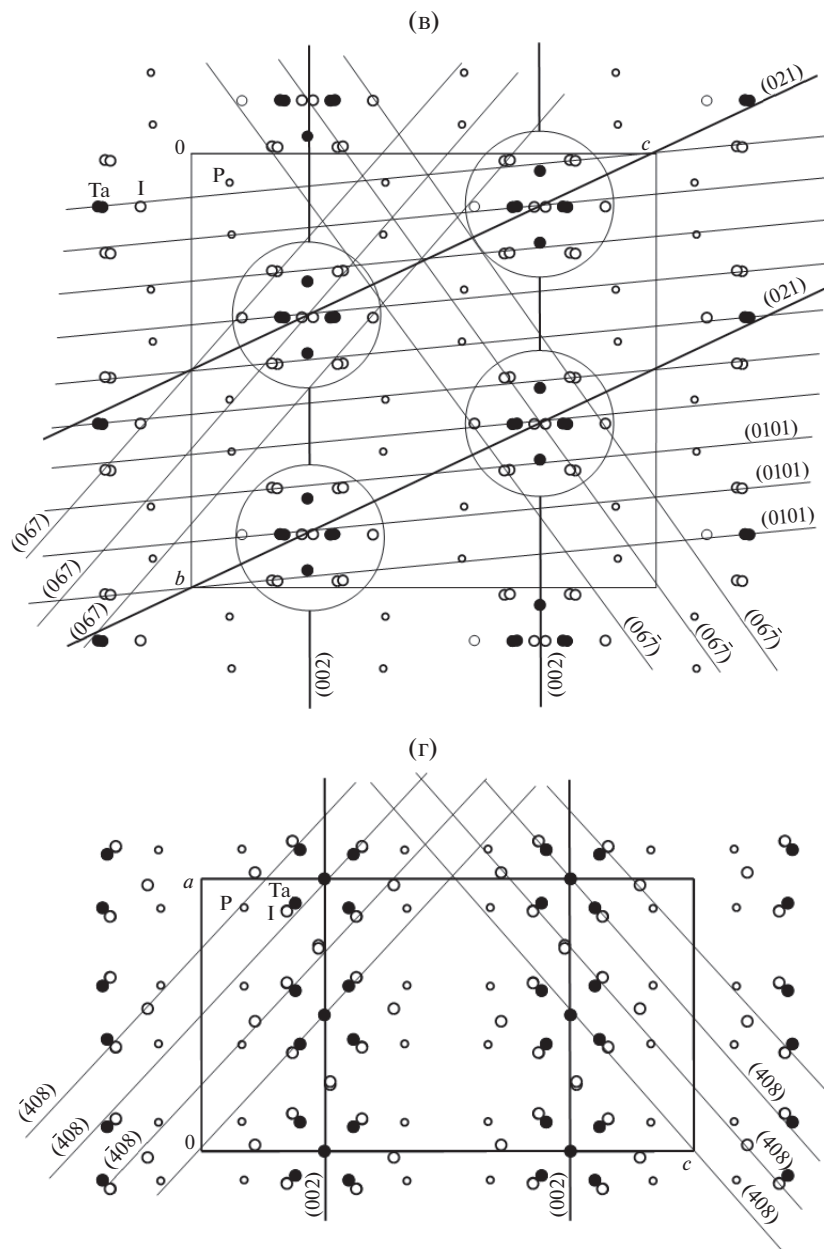


Рис. 2. Окончание

ходится 24 Ta, следовательно, в элементарной ячейке имеем четыре кубические F -подъячейки с Ta_6 -октаэдрами. Всего в элементарной ячейке их 82 (336/4), т.е. занята $\sim 1/20$ (82/4) часть. Таким образом, среднее расстояние между заполненными ячейками будет равно двум–трем пустым ячейкам.

Рассмотренные структуры демонстрируют ведущую роль тяжелых атомов в образовании трансляционной симметрии — принципиального отличия кристаллического состояния от других конденсированных состояний. Именно трансляционная симметрия и достигаемая при ней ста-

бильность всей атомной системы обеспечивают уникальные и практически важные свойства кристаллов (твердость, прочность и другие). Образующаяся структура сохраняет частично локальную симметрию зародышей (темплатов) атомных групп, связанных прочными химическими взаимодействиями, в том числе тяжелых атомов с легкими.

Процесс образования из хаотически ориентированных и случайно расположенных темплатов кристаллической структуры — когерентная сборка — реализуется по законам динамики упругих

Таблица 4. Параметры “скелетных” атомных подрешеток для структуры II

hkl	Δ^*	$a, b, c, \text{\AA}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$
Вариант 1			
110 002 $0\overline{2}1$	4	$a_F^* = 15.14$ $b_F^* = 15.53$ $c_F^* = 14.62$	$\alpha_F^* = 61.91$ $\beta_F^* = 58.83$ $\gamma_F^* = 75.90$
Вариант 2			
$\overline{4}08$ 408 080	512	$a = 2.55$ $b = 2.55$ $c = 3.13$	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 95.71$
Вариант 3			
$\overline{4}08$ 408 0 10 1	640	$a = 2.56$ $b = 2.56$ $c = 2.50$	$\alpha = 93.51$ $\beta = 93.51$ $\gamma = 95.47$
Вариант 4			
$0\overline{6}\overline{7}$ $06\overline{7}$ 408	336	$a_F^* = 5.63$ $b_F^* = 5.63$ $c_F^* = 3.95$	$\alpha_F^* = 84.73$ $\beta_F^* = 84.73$ $\gamma_F^* = 95.57$

* Параметры кубических *I*- и *F*-подъячеек.** Δ — детерминант матрицы (число узлов пересечений трех “скелетных” плоскостей).

сред, где важны не столько химические характеристики атомов, сколько их массы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Keeffe M., Hyde B.G.* // *Philosoph. Trans. Royal Soc. L., Mathemat. Phys. Sci.* 1980. V. 295. P. 553.
2. *Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // *Acta Cryst. A.* 2003. V. 59. P. 351.
3. *Eon J.-G.* // *Acta Cryst. A.* 2011. V. 67. P. 68.
4. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al.* // *Nature.* 2003. V. 423. P. 705.
5. *Ockwig N.W., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // *Accts. Chem. Res.* 2005. V. 38. P. 176.
6. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Kanatzidis M.* // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 152. P. 1.
7. *O'Keeffe M., Hyde B.G.* // *Philosoph. Trans. Royal Soc. L. Mathemat. Phys. Sci.* 1980. V. 295. P. 553.
8. *Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al.* // *Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 2533.
9. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. 472 с.
10. *Крипьякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 288 с.
11. *Смирнова Н.Л.* О некоторых фундаментальных элементах в частях кристаллического пространства. Кристаллохимия минералов. Л.: Наука, 1981. 109 с.
12. *Близинок Н.А., Борисов С.В.* // *Журн. структур. химии.* 1992. Т. 33. С. 145.
13. *Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* *Crystallography of Modular Materials.* Oxford University Press, 2004. 400 p.
14. *Mořlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2008. V. 20. P. 7.
15. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 4. P. 393.
16. *Борисов С.В.* // *Журн. структур. химии.* 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
17. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 111 с.
18. *Evans N.T.* // *Perspectives Struct. Chem.* 1971. V. 4. P. 1.
19. *Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2002. Т. 43. № 4. С. 664.
20. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Журнал структур. химии.* 2014. Т. 55. № 3. С. 500.
21. *Нутан М.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 8049.
22. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 6. С. 1001.
23. *Пронин А.С., Брылев К.А., Штребеле М. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2021. Т. 62. № 7. С. 1157.
24. *Brandenburg K.* *DIAMOND.* 2012. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
25. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Журн. структур. химии.* 2019. Т. 60. № 8. С. 1243.
26. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
27. *Shamshurin M.V., Mikhaylov M.A., Sukhikh T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 9028.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБОГАЩЕННОГО
ТИТАНОМ И СУРЬМОЙ НЕЖИЛОВИТА© 2023 г. Р. К. Расцветова^{1,*}, В. М. Гридчина¹, Д. А. Варламов², С. Янчев³¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия³Университет Святых Кирилла и Мефодия, Скопье, Республика Северная Македония

*E-mail: rast@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 02.05.2023 г.

Методами микронзондового и рентгеноструктурного анализа изучена разновидность минерала нежиловита, содержащая сурьму и повышенное количество титана. Дифракционный эксперимент получен от кристалла, который является сростком нежиловита и хегбомита с близкими параметрами элементарной ячейки. Параметры гексагональной ячейки изученного нежиловита: $a = 5.8855(2)$, $c = 23.092(1)$ Å, $V = 692.73(4)$ Å³, пр. гр. $P6_3/mmc$. Модель структуры уточнена по ограниченному числу независимых рефлексов $2\theta > 4\sigma(F)$ до $R = 0.08$. Кристаллохимическая формула ($Z = 2$): $PbZn_2(Ti_{0.9}Al_{0.1})(Al_{0.6}Sb_{0.4})Mn_2^{3+}Fe_6^{3+}O_{18.5}(O,OH)_{0.5}$. Установлено распределение катионов данного состава по позициям структуры. Основу структуры минерала составляют шпинелевые слои, состоящие из связанных ребрами октаэдров Fe^{3+} . Они чередуются с двумя гетерополиэдрическими слоями: в одном слое тетраэдры Zn объединяют (Al,Sb)-октаэдры, а в другом – пятивершинники Ti объединяют димеры из октаэдров Mn^{3+} .

DOI: 10.31857/S0023476123700236, EDN: IDHMCY

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды группы шпинели образуются в рудах метасоматического генезиса, расположенных в пределах так называемой “Смешанной серии” (“Mixed Series”) Пелагонийского массива (Республика Северная Македония) [1–3]. Интерес к этим объектам обусловлен высоким содержанием халькофильных элементов (Pb, Zn, Sb, As) при полном отсутствии сульфидов и сульфосолей, что приводит к необычайному кристаллохимическому разнообразию минералов. В рудах этого комплекса были открыты пять новых минералов, в том числе нежиловит $PbZn_2(Mn^{4+}, Ti^{4+})_2Fe_8^{3+}O_{19}$, найденный близ деревни Нежилово [4]. Он является цинковым представителем группы магнетопломбита – сложных оксидов с общей формулой $AM_{12}O_{19}$, где A – крупные катионы (Pb, Ba, Sr или Ca), M – мелкие катионы с координационными числами от 4 до 6 (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Zn, Mg). Кристаллохимическая формула этих минералов в общем виде $A^{[XIII]}(M1)^{[IV]}(M2)^{[IV]}(M3)_2^{[6]}(M4)^{[6]}(M5)_6^{[6]}O_{19}$, $Z = 2$ [3]. По данным электронной микроскопии кристаллы в виде очень тонких пластинок (до ~0.2 мм

в поперечнике) образуют синтаксические сростки толщиной до ~0.05 мм, состоящие из чередующихся вдоль оси c двух, а иногда и трех минералов. В частности, наблюдается срастание нежиловита с хегбомитом $Al_{18.0}(Fe,Zn)_{5.1}Mg_{3.9}Ti_{1.0}O_{38}(OH)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$) с параметрами тригональной ячейки: $a = 5.722(1)$, $c = 23.026(4)$ Å [5].

Внимание исследователей привлекла разновидность нежиловита необычного состава, обнаруженная на другом участке Нежиловского метасоматического комплекса в долине реки Бабуны в 40 км к юго-западу от Велеса. Эта часть комплекса сформировалась в результате привноса халькофильных элементов при низкой активности серы и высокой активности бария. Такие условия привели к образованию руд уникального типа [6].

Нежиловит, как и хегбомит, принадлежит к полисоматической серии тригональных (пр. гр. $P\bar{3}m1$) и гексагональных (пр. гр. $P6_3/mmc$) минералов. Закономерное (гомоосевое) срастание данной разновидности нежиловита с хегбомитом-2N3S обусловлено близостью параметров элементарной ячейки этих минералов.

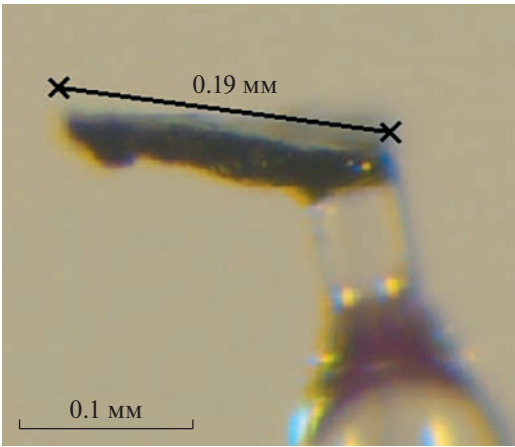


Рис. 1. Фрагмент гомоосевого сростка нежиловита с минералом надгруппы хегбомита на держателе прибора.

В настоящей работе впервые изучена кристаллохимия разновидности нежиловита, которая характеризуется присутствием сурьмы и содержанием титана, в 2 раза большим по сравнению с голотипным образцом.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структурной модели

Упрощенная формула	$\text{PbZn}_2(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1})(\text{Al}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}^{5+}\text{Mn}_2^{3+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{18.5}(\text{O},\text{OH})_{0.5})$
$a, c, \text{\AA}$	5.8855(2), 23.092(1)
$V, \text{\AA}^3$	692.73(4)
Сингония, пр. гр., Z	Гексагональная, $P6_3/mmc$, 2
Размеры кристалла, мм	$0.19 \times 0.05 \times 0.02$
T, K	293
Дифрактометр	XtaLAB Synergy-DW HyPix-Arc 150°
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Тип сканирования	ω
Учет поглощения; $T_{\min}, T_{\max}$	по огранке; 0.341, 0.601
Пределы h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10,$ $-38 \leq l \leq 38$
$\theta_{\max}, \text{град}$	75.37
Общее количество отражений, $R_{\text{уср}}$, число независимых отражений с $F > 4\sigma(F)$	22264, 0.05, 231
Метод уточнения	МНК по $ F $
R	0.08
Программа расчетов	AREN [8]

ЭКСПЕРИМЕНТ И УТОЧНЕНИЕ
МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ

Химический состав образцов изучали методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм. Состав определяли, анализируя полированную поверхность полиминерального агрегата, в котором нежиловит присутствует в виде отдельных пластинок толщиной до 4 мкм.

Рассчитанная эмпирическая формула (даны пределы содержаний с учетом неоднородности зерен) $\text{Pb}_{0.8-1.0}\text{Ca}_{0-0.2}\text{Zn}_{2.1-2.5}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{1.8-2.0}\text{Ti}_{0.5-0.9}\text{Sb}_{0.15-0.4}\text{Fe}_{5.6-6.3}\text{Al}_{0.7-1.3}\text{O}_{19}$ ($Z = 2$) показывает, что данная разновидность нежиловита характеризуется повышенным, по сравнению с голотипом, содержанием цинка, титана и сурьмы.

Для рентгеноструктурного анализа отобрали несколько образцов. По итогам предварительных экспериментов выбрали образец наилучшего дифракционного качества от фрагмента синтаксического сростка нежиловита с минералом группы хегбомита в виде тонкой пластинки размером $0.19 \times 0.05 \times 0.02$ мм (рис. 1). Полный дифракционный эксперимент получен при температуре 293 К с помощью рентгеновского дифрактометра XtaLAB Synergy-DW с детектором счета фотонов HyPix-Arc 150° (табл. 1). Интегрирование дифракционных пиков, коррекцию на фактор Лоренца и поляризацию излучения провели с использованием комплекса программ CrysAlis-Pro 1.171.42.80a [7].

Эксперимент получен от синтаксического сростка двух фаз с доминированием нежиловитового компонента. Удалось выделить ячейку с гексагональными параметрами, соответствующими элементарной ячейке нежиловита: $a = 5.8855(2)$, $c = 23.092(1) \text{\AA}$, $V = 692.73(4) \text{\AA}^3$, пр. гр. $P6_3/mmc$. Дифракционный эксперимент составили 22264 отражения с $F > 4\sigma(F)$, а после усреднения эквивалентов ($R_{\text{уср}} = 0.05$) набор данных содержал 360 рефлексов с $F > 4\sigma(F)$. Хотя 80% детектированных отражений укладывались в ячейку нежиловита, разделить рефлексы, отвечающие каждой из фаз, не удалось, и уточнение модели осуществляли по ограниченному числу (231) независимых отражений с $F > 4\sigma(F)$. Из-за вклада второго компонента в перекрывающиеся рефлексы R -фактор оставался на уровне ~8%.

При исследовании структуры в качестве стартового набора использовали координаты атомов структуры нежиловита [4]. Катионы распределяли по позициям модели, опираясь на состав,

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные параметры атомных смещений ($B_{\text{изо}}$), позиции Уайкова (Q)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
<i>A</i>	2/3	1/3	1/4	2 <i>d</i>	2.58(19)
<i>M1</i>	0	0	0	2 <i>a</i>	0.75(49)
<i>M2</i>	0	0	1/4	2 <i>b</i>	1.0(2)
<i>M3</i>	1/3	2/3	0.0242(2)	4 <i>f</i>	0.69(25)
<i>M4</i>	2/3	1/3	−0.1898(2)	4 <i>f</i>	0.51(30)
<i>M5</i>	0.1689(8)	0.339(1)	−0.1062(1)	12 <i>k</i>	0.85(13)
<i>O1</i>	0	0	0.156(1)	4 <i>e</i>	2.0
<i>O2</i>	1/3	2/3	−0.049(1)	4 <i>f</i>	2.0
<i>O3</i>	0.361(1)	0.180(1)	3/4	6 <i>h</i>	2.0
<i>O4</i>	0.143(4)	0.285(5)	0.053(1)	12 <i>k</i>	2.0
<i>O5</i>	0.500(3)	−0.500(3)	0.351(1)	12 <i>k</i>	2.0

Таблица 3. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 2$)	КЧ	Расстояния катион–анион, $\text{\AA}$		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
<i>A</i>	$\text{Pb}_{1.0}$	12	2.88(1)	2.94(1)	2.91
<i>M1</i>	$\text{Al}_{0.6} + \text{Sb}_{0.4}^{5+}$	6	1.90(2)	1.90(2)	1.90
<i>M2</i>	$\text{Ti}_{0.9} + \text{Al}_{0.1}$	5	1.84(1)	2.16(2)	1.97
<i>M3</i>	Zn_2	4	1.68(2)	2.05(2)	1.95
<i>M4</i>	Mn_2^{3+}	6	1.94(1)	2.084(4)	2.01
<i>M5</i>	Fe_6^{3+}	6	1.94(2)	2.13(1)	2.02

Примечание. КЧ – координационное число.

кратность позиций и межатомные расстояния в полиэдрах, с учетом параметров атомных смещений из позиций. Методом наименьших квадратов уточняли позиции атомов и параметры атомных смещений катионов в анизотропном приближении. Для анионов зафиксирован общий изотропный параметр атомных смещений $B_{\text{изо}} = 2 \text{\AA}^2$. Состав позиций *M1* и *M2* уточняли с использованием смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены с помощью комплекса программ AREN [8]. Окончательные координаты атомов и характеристики атомных смещений приведены в табл. 2, межатомные расстояния и состав полиэдров – в табл. 3.

Модель структуры содержит слои, состоящие из тетраэдров, пятивершинников и октаэдров. Если нахождение цинка в тетраэдре не вызывало сомнений, то распределение катионов по позициям в пятивершиннике и октаэдрах усложнялось из-за практически одинаковых в них расстояний $M\text{--O}$. С учетом рассеивающей способности атомов установлено доминирование Fe^{3+} в октаэдрах шпинелевого слоя и Al в октаэдрах полиэ-

рического слоя. Атомы Mn^{3+} заполняют октаэдры другого полиэдрического слоя.

Несмотря на относительно невысокую точность определения межатомных расстояний, достоверность распределения катионов по позициям структурной модели доказана расчетом локального баланса валентностей [9] (табл. 4). Повышенная валентность $3+$ для атомов железа и марганца, а также $5+$ для сурьмы подтверждается с учетом окислительной обстановки в породах Пелагонийского массива.

ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 2$), которая находится в хорошем соответствии с эмпирической: $\text{Pb}^{[\text{XIII}]}(\text{Zn}_2)^{[\text{IV}]}(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1})^{[\text{VI}]}(\text{Al}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}^{5+})^{[\text{VI}]}(\text{Mn}_2^{3+})^{[\text{VII}]}(\text{Fe}_6^{3+})^{[\text{VI}]}(\text{O}_{18.5}(\text{O}, \text{OH})_{0.5}$, где римскими цифрами в квадратных скобках обозначены координационные числа атомов.

Таблица 4. Локальный баланс валентностей

Позиция	O1	O2	O3	O4	O5	$V_{\text{кат}}$
Zn		$1.07 \times 1 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$		$0.39 \times 3 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$		2.24
Fe^{3+}	$0.43 \times 1 \rightarrow$ $\times 3 \downarrow$	$0.34 \times 1 \rightarrow$ $\times 3 \downarrow$		$0.47 \times 2 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$	$0.61 \times 2 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$	2.90
Mn^{3+}			$0.41 \times 3 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$		$0.60 \times 3 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$	3.03
$\text{Al}_{0.6}^{3+}$				$0.51 \times 6 \rightarrow$		3.06
$\text{Sb}_{0.4}^{5+}$				$0.90 \times 6 \rightarrow$ $0.70_{\text{ср}} \times 1 \downarrow$		5.40
Ti^{4+}	$0.39 \times 2 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$		$0.96 \times 3 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$			3.66
Pb^{2+}			$0.11 \times 6 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$		$0.13 \times 6 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$	1.44
$V_{\text{ан}}$	1.68	2.09	2.00	2.03	1.95	

Примечание. Валентные усилия на связи анион–катион суммируются по строкам для катионов и столбцам для анионов. Направления суммирования указаны стрелками. Целые множители соответствуют числу связей данного катиона с симметрично-эквивалентными анионами или данного аниона с симметрично-эквивалентными катионами.

Упрощенная формула минерала имеет вид ($Z = 2$):
 $\text{PbZn}_2(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1})(\text{Al}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})(\text{Mn}^{3+})_2\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{18.5}(\text{O},\text{OH})_{0.5}$.

Структура нежиловита состоит из 10 слоев, перпендикулярных оси c гексагональной ячейки

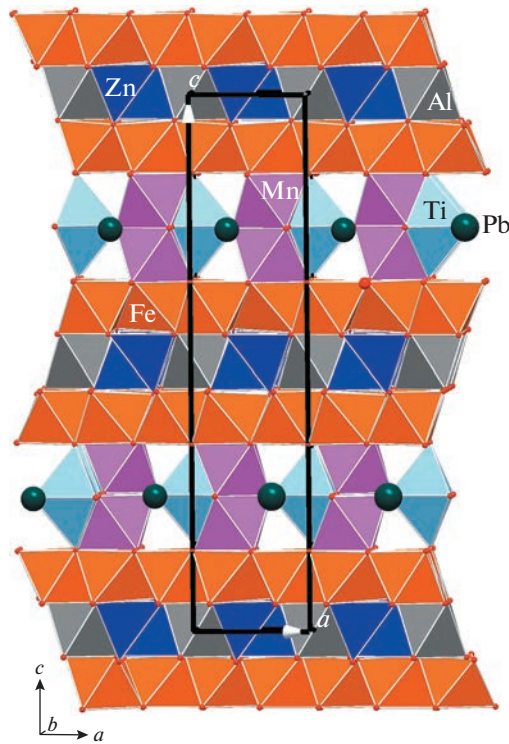


Рис. 2. Общий вид структуры нежиловита вдоль оси c .

(рис. 2). Четыре слоя состоят из Fe-октаэдров, связанных по ребрам в шестичленные кольца, с расстояниями Fe–O в пределах 1.94(2)–2.13(1) Å (рис. 3а). Два слоя содержат объединенные вершины октаэдров и тетраэдров в соотношении 1 : 1 (рис. 3б). В тетраэдрах находится цинк с расстояниями Zn–O в пределах 1.68(2)–2.05(2) Å, а октаэдров заняты Al, Al–O = 1.90(2) Å. Увеличенные расстояния в Al-октаэдре обусловлены вхождением в него более крупных атомов сурьмы, которые составляют 40% смешанного состава. Для алюминия характерна как тетраэдрическая, так и октаэдрическая координация, при которой он формирует разнообразные постройки от дискретных октаэдров до каркасных. Например, в структуре ташелгита [10], сложного по составу и строению оксида, роль алюминия многоплановая. Атомы Al занимают позиции в тетраэдрах (расстояния Al–O в пределах 1.65–1.85 Å) и преимущественно в октаэдрах с расстояниями Al–O 1.68–2.14 и 1.76–2.06 Å.

Октаэдрический и гетерополиэдрический слой, соединяясь вершинами и ребрами полиэдров, образуют блоки, характерные для структур шпинели и минералов полисоматической серии хегбомита. В минералах группы хегбомита шпинелевые блоки (S -блоки) регулярно чередуются с блоками ноланитового типа (N -блоки) в разных пропорциях [5]. Полиэдрический слой в N -блоке состоит из октаэдров и тетраэдров в соотношении 1 : 1 и топологически аналогичен нежиловитовому в проекции на плоскость (001) (рис. 4а). Хотя в этой проекции гетерополиэдрические слои нежи-

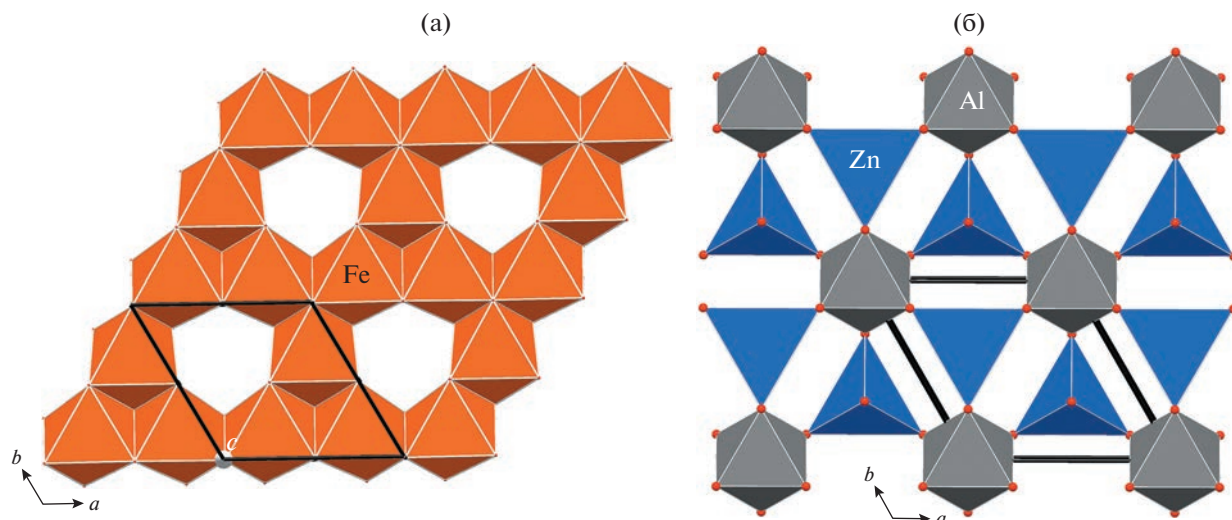


Рис. 3. Фрагменты структуры нежиловита в проекции на плоскость (001): а – октаэдрический слой, б – полиэдрический слой из тетраэдров и октаэдров.

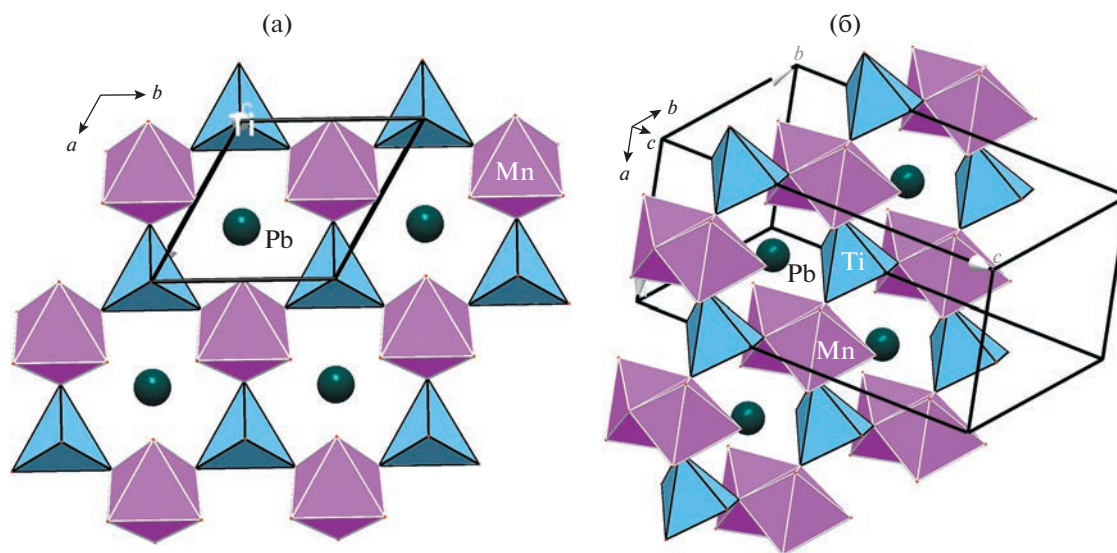


Рис. 4. Фрагмент структуры нежиловита: а – слой из пятивершинников и октаэдрических димеров в проекции на плоскость (001), б – в перспективном ракурсе.

ловита и хегбомита выглядят одинаково, устройство слоя в нежиловите иное: при наклоне оси 3 видно, что октаэдры объединяются гранями в димеры, а вместо тетраэдров находятся пятивершинники (рис. 4б). Слияние двух гетерополиэдрических слоев ноланитового блока и последующая его трансформация приводят к образованию крупной полости в структуре нежиловита. Эта полость занята Pb в 12-вершиннике с расстояниями в пределах 2.88(1)–2.94(1) Å, что является главным различием в составе обоих минералов.

Отличия в составе изученной в настоящей работе разновидности нежиловита от голотипа не-

жиловита [4] касаются главным образом распределения катионов по позициям двойного слоя. Так, в пятивершиннике исследованного минерала находится Ti (с небольшой примесью Al) с расстояниями Ti–O в пределах 1.84(1)–2.16(2) Å, а в октаэдре располагается Mn^{3+} с расстояниями Mn^{3+} –O 1.94(1)–2.084(4) Å. В октаэдрах с общей гранью расстояние между центрирующими их катионами Mn^{3+} – $Mn^{3+} < 3$ Å и составляет 2.78(1) Å. В голотипном образце нежиловита [4] пятивершинник с расстояниями 1.84(2)–2.46(2) Å занят Fe^{3+} с небольшой примесью Mn^{4+} , а в октаэдр помещен Mn^{4+} и Ti, в то время как Mn^{3+} находится в

октаэдрическом слое совместно с Fe^{3+} . Как было показано выше, октаэдр $M1$ в полиэдрическом слое шпинелевого блока в обоих минералах занят Al , но в голотипе он занят этим элементом целиком, а в исследованном минерале с меньшим количеством Al и значительным количеством Sb эти элементы дополняют друг друга.

ВЫВОДЫ

Результаты рентгеноструктурного исследования образца нежиловита в сростании с хегбомитом- $2N3S$ позволяют считать, что полученная модель соответствует химическому составу и распределение катионов по позициям структуры достоверно в достаточной степени. Это дает основание для дальнейшего использования найденной модели при уточнении структуры по дифракционным данным для монокристалла. В случае находки монокристаллических образцов высокотитанового нежиловита или нежиловита с высоким содержанием сурьмы эта модель будет интересна при исследовании соответствующих потенциально новых минералов.

Поскольку минералы группы магнетоплюмбита обладают ферримангнитными свойствами, которые находят применение в технике, присутствие сурьмы может влиять на эти свойства. Исследование разновидности нежиловита, содержащей Sb , и информация о позиции этого элемента в структуре минерала могут быть полезны при синтезе материалов с магнитными свойствами.

Авторы выражают благодарность Н.В. Чуканову за предоставленные кристаллы и участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V.* // *Macedonian J. Chem.* 2015. V. 34. № 1. P. 115.
<https://doi.org/10.20450/mjccce.2015.612>
2. *Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Янчев С., Чуканов Н.В.* // *Записки РМО.* 2018. Ч. 147. № 3. С. 27.
<https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.02>
3. *Чуканов Н.В., Воробей С.С., Ермолаева В.Н. и др.* // *Записки РМО.* 2018. Ч. 147. № 3. С. 44.
<https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.03>
4. *Bermanec V., Holtstam D., Sturman D. et al.* // *Can. Mineral.* 1996. V. 34. P. 1287.
5. *Hejny C., Armbruster Th.* // *Am. Mineral.* 2002. V. 87. P. 277.
<https://doi.org/10.2138/am-2002-2-309>
6. *Jančev S.* // *Geologica Macedonica.* 2003. V. 17. № 1. P. 59.
7. Rigaku Oxford Diffraction, 2022, CrysAlisPro Software system, version 1.171.42.80a, Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, UK.
8. *Андреанов В.И.* // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 592.
9. *Brown I.D., Altermatt D.* // *Acta Cryst. B.* 1985. V. 41. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
10. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А.* // *Dokl. Chem.* 2010. V. 434. P. 233.
<https://doi.org/10.1134/S0012500810090065>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 691.311:544.022

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВООБРАЗОВАНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФАТНЫХ МАТРИЦ ПОСРЕДСТВОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. А. Ф. Гордина¹, И. С. Полянских¹, А. Н. Гуменюк^{1,*}, Т. А. Плеханова¹

¹Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия

*E-mail: gumeniuk.an@gmail.com

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Структура гипсовой матрицы, характеризующаяся размером, формой и морфологией кристаллов, состоянием межфазной поверхности, количеством и прочностью контактов между новообразованиями, определяет основные физико-технические свойства материалов. Рассмотрено влияние различных модификаторов, преимущественно техногенного происхождения, на структуру гипсового камня посредством растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В исследовании использовали строительный гипс, в качестве минеральных модификаторов — металлургическую пыль, доменный гранулированный шлак, алевролит. Установлено, что введение модификаторов приводит к улучшению физико-механических свойств вяжущего. Вероятно, это обусловлено тем, что добавки выступают в качестве центров кристаллизации в процессе структурообразования матрицы и способствуют заполнению порового пространства камня.

DOI: 10.31857/S0023476122600446, EDN: JOIKST

ВВЕДЕНИЕ

Структура гипсовой матрицы, характеризующаяся размером, формой и морфологией кристаллов, состоянием межфазной поверхности, количеством и прочностью контактов между новообразованиями, определяет основные физико-технические свойства материалов. В то же время на процессы гидратации и структурообразования матрицы гипсового камня значительное влияние оказывают не только технологические факторы, такие как температура и водородный показатель воды для затворения, влажность и температура окружающей среды [1, 2], но и добавки различной природы и дисперсности [3, 4]. Эффективность влияния модификаторов во многом будет определяться химическим составом и дисперсностью частиц [5].

Улучшения эксплуатационных и физико-механических характеристик вяжущих на основе сульфата кальция можно достичь путем направленной модификации структуры камня. Матрица гипса формируется кристаллогидратами моноклинной сингонии, характеризующимися индивидуальными пластинчатой, столбчатой, волокнистой или игольчатой формы. Кристаллы обладают весьма совершенной спайностью в плоскости симметрии, однако имеют малую площадь контакта и разрушаются при небольших напряжени-

ях [6]. Одним из способов повышения прочностных параметров и водостойкости вяжущих на основе сульфата кальция является создание условий для образования продуктов гидратации, малорастворимых в воде, которые будут покрывать кристаллогидраты гипса по поверхности и/или заполнять поровое пространство матрицы [7, 8]. Формирование морфологии матрицы переменного состава с аморфизированными продуктами обусловлено введением в состав материала щелочного компонента, как правило, портланд-цемента, и пуццоланового компонента, в качестве которого могут быть использованы вулканический туф, керамзитовая пыль, бетонный лом [9]. Введение комплексной добавки инициирует процесс образования аморфных продуктов — гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, гидроалюмоферритов кальция, которые объединяют кристаллы дигидрата сульфата кальция в непрерывную плотную структуру с увеличенной площадью контактов срастания и межфазной поверхностью.

Исследование структуры (формы, размера, площади контактов срастания кристаллогидратов) и локального состава новообразований минеральных вяжущих возможно посредством растровой электронной микроскопии (РЭМ). Этот метод позволяет получить изображение поверхности объекта путем сканирования сфокусиро-

Таблица 1. Параметры РЭМ-анализа образцов

Микроскоп	Увеличение	Ускоряющее напряжение, кВ
Thermo Fisher Scientific Quattro S	5000–20000	20
JSM 7500 F фирмы JEOL	3000–5000	4.10
ESEM XL-30	40000–200000	25.30

ванным электронным пучком за счет регистрации сигналов, возникающих при взаимодействии электронов с веществом. Современные микроскопы оснащены спектрометрами. Наряду с изображением поверхности объекта они позволяют получить большой объем дополнительной информации, включая количественный фазовый и химический состав, структуру энергетических уровней, геометрические параметры. Применение рентгеноспектрального анализа способствует идентификации химических элементов в составе исследуемых образцов и их количественной оценке [10, 11].

В работе рассмотрено влияние различных модификаторов, преимущественно техногенного происхождения, на структуру гипсового камня посредством РЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве основного компонента использовали гипс марки Г4 производства ООО “Гипсополимер” или ООО “Прикамская гипсовая компания”, г. Пермь. В качестве минеральных модификаторов структуры и свойств — следующие компоненты.

Металлургическая (колошниковая) пыль, образующаяся при производстве стали на предприятии ОАО “ИжСталь”, г. Ижевск. В составе добавки преобладают оксиды металлов: 54% оксида железа(III) (Fe_2O_3), 14% оксида магния (MgO), 12% оксида кальция (CaO), 6% оксида кремния (SiO_2). Средний размер частиц добавки составлял 20–30 мкм, более 50% частиц находятся в диапазоне размеров менее 18 мкм, форма частиц — шаровидная.

Доменный гранулированный шлак компании ООО “Мечел-Материалы”, г. Челябинск. В составе добавки преобладают оксид кальция (41.56%) и оксид кремния (38.87%). Средний размер частиц составляет 10–14 мкм.

Алеврит — мелкообломочная осадочная горная порода, сложенная на 50% и более из сцементированных обломков минералов с размером зерен от 0.1 до 0.01 мм с включениями слюды. В со-

ставе превалирует оксид кремния, а также значительное количество вермикулита, каолинита и кальцита. Добавка подвергалась дроблению и истиранию, средний размер частиц составлял 34.5 мкм. Частицы добавки имели “переменное” строение — пластинчатые кристаллы слюды связаны аморфизированными глинистыми компонентами — алюмосиликатами кальция [12].

Исследования методом РЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии выполняли с помощью микроскопов Thermo Fisher Scientific Quattro S в центре коллективного пользования “Поверхность и новые материалы” при УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Министерством науки и высшего образования РФ (проект № RFMEFI62119X0035), JSM 7500 F фирмы JEOL и ESEM XL-30. Для анализа элементного состава поверхности новообразований применяли рентгеновский микроанализатор с ускоряющим напряжением 15–25 кВ.

Контрастность и четкость РЭМ-изображений определяются не только качеством подготовки образца, но и условиями съемки. Основные параметры съемки приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы исследовали влияние минеральных модификаторов на физико-технические свойства гипсового камня и разработали составы, характеристики которых приведены в табл. 2.

Проведенные исследования физико-технических свойств гипсовых композиций при введении минеральных добавок, преимущественно техногенного происхождения, позволили установить положительное влияние модификаторов на прочностные свойства. Однако отметим, что рост параметров водостойкости наблюдался только при введении металлургической пыли. Улучшение механических характеристик обусловлено химическим сродством и дисперсностью добавок — вероятно, добавки выступают в качестве центров кристаллизации в процессе структурообразования матрицы и способствуют заполнению порового пространства камня. Данный эффект также согласуется с оптимальными концентрациями модификаторов, содержание которых не превышает 1% при среднем размере частиц не более 20 мкм (металлургическая пыль и доменный гранулированный шлак) и 10% (алевролит), если средний размер больше 30 мкм, что коррелирует с исследованиями [6]. Введение металлургической пыли также приводит к улучшению водостойкости гипсовой матрицы, что, вероятно, обусловлено формированием комплексных новообразований на основе соединений железа и кальция, которое возможно во влажных условиях.

Таблица 2. Физико-технические характеристики гипсовых композиций

Добавка	Содержание добавки, %	Водогипсовое отношение	Предел прочности в возрасте 28 дней, МПа		Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
			изгиб	сжатие		
Контроль		0.6–0.65	4.5	9.8	26.9–31.0	0.35–0.38
МП	0.4	0.6	4.1	11.9	28.3	0.85
ДГШ	1	0.6–0.65	3.8	11.2	29.4	0.38
А	7	0.65	6.5	11.5	31.1	0.40

Примечание. МП – металлическая пыль, ДГШ – доменный гранулированный шлак, А – алеврит.

РЭМ-анализ гипсовых образцов без включения добавок показал (рис. 1), что в структуре преобладают призматические и игольчатые кристаллы длиной до 10–15 мкм, достигающие в поперечнике 1–2 мкм. Матрица характеризуется хаотично распределенными кристаллогидратами, объединяющимися в небольшие конгломераты, поперечный размер которых не превышает

10 мкм. Сложение индивидов предопределяет низкую прочность гипсового камня и водостойкость, что обусловлено не только точечными контактами, но и высокой растворимостью двуводрата сульфата кальция в воде [6].

При введении металлургической пыли (рис. 2) в структуре гипсовых образцов наряду с призматическими и игольчатыми кристаллами образу-

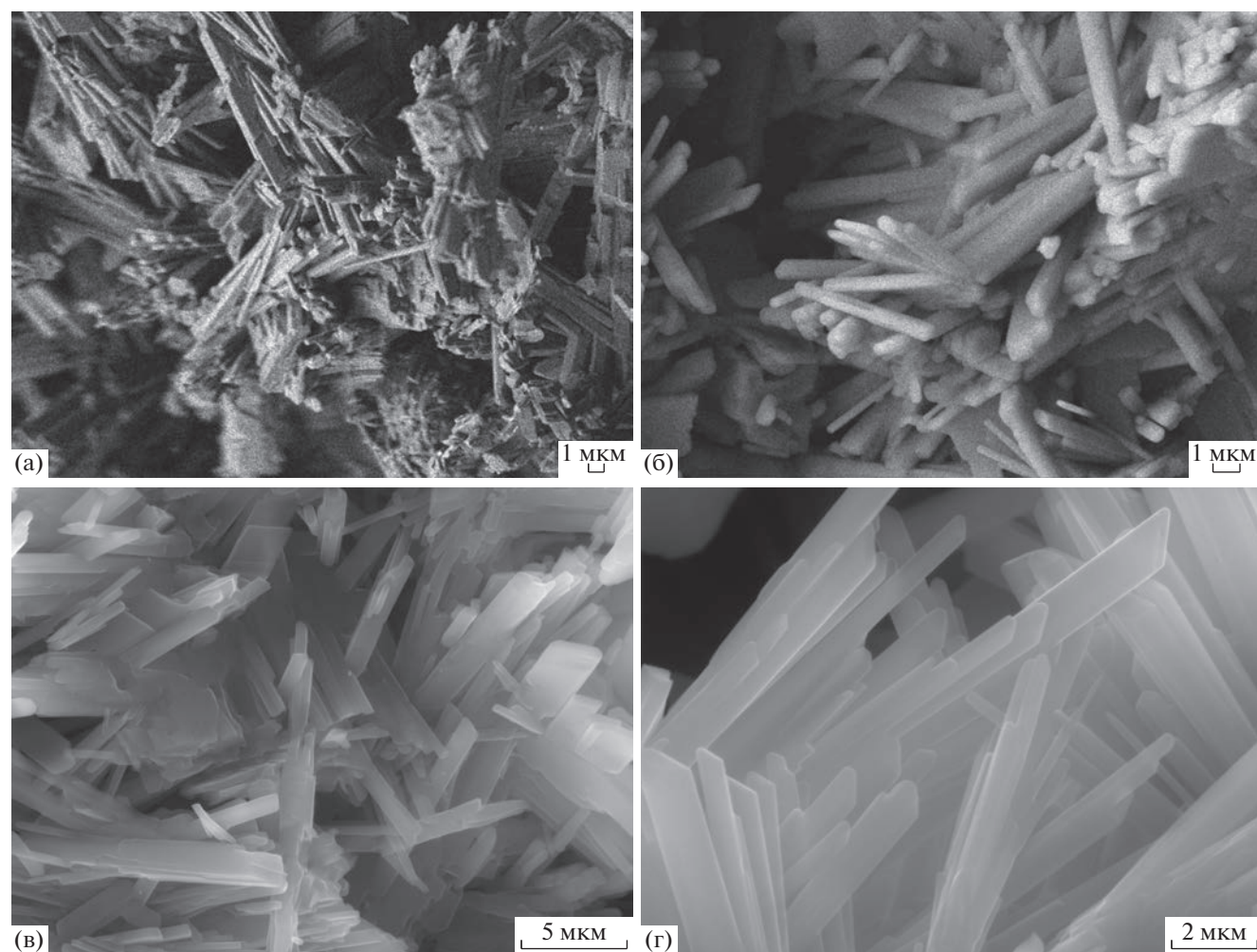


Рис. 1. РЭМ-изображение гипсовой матрицы без добавок, увеличение: а – $\times 3000$, б – $\times 5000$, в – $\times 4000$, г – $\times 8000$.

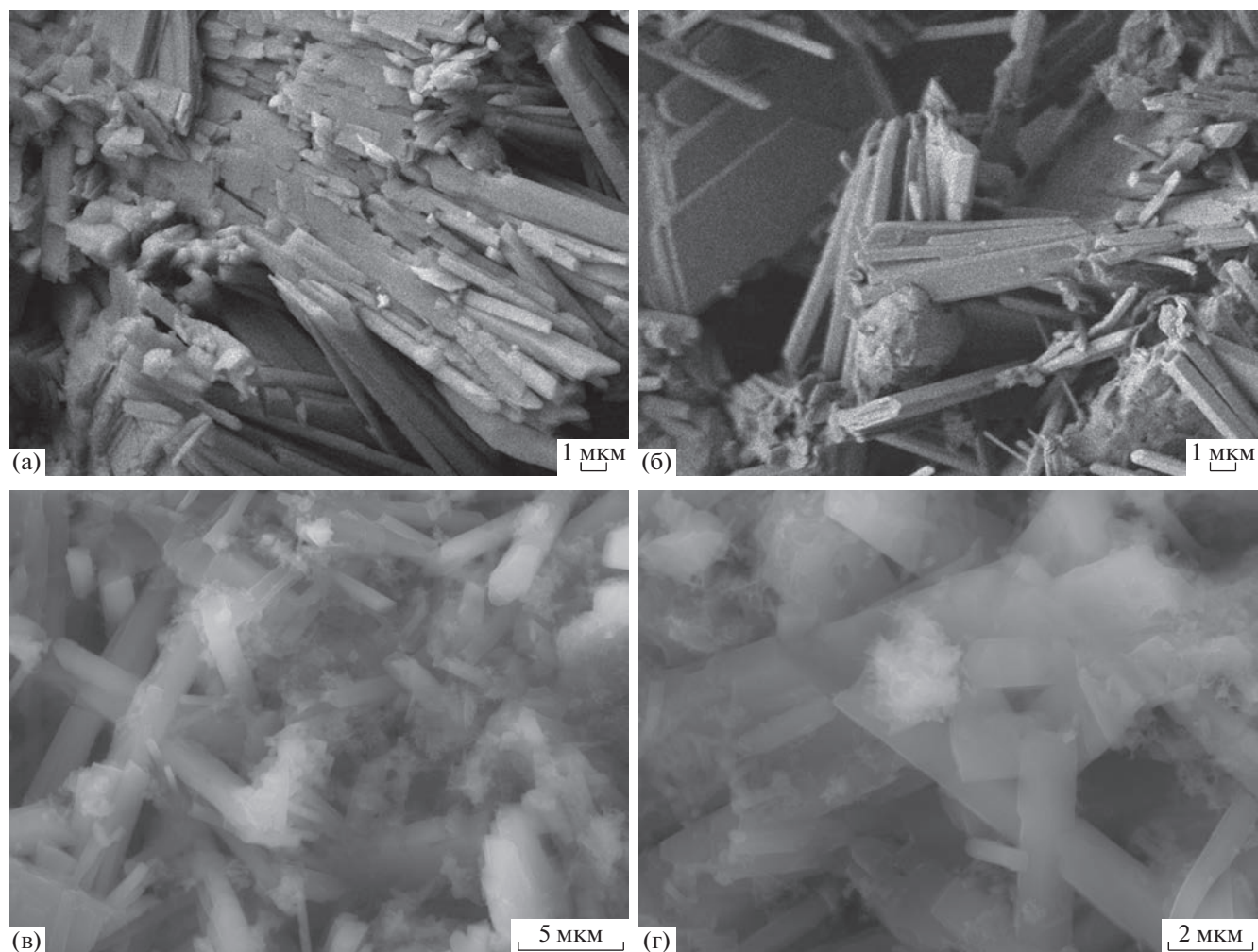


Рис. 2. РЭМ-изображение гипсовой матрицы при введении 0.4% металлургической пыли, увеличение: а — $\times 3000$, б — $\times 5000$, в — $\times 4000$, г — $\times 8000$.

ются пластинчатые индивиды. Размер кристаллогидратов варьируется в широком диапазоне от 2 до 20 мкм, в поперечном направлении отдельные кристаллы не превышают 2 мкм. Матрица характеризуется меньшей пористостью, также можно отметить увеличение межфазной поверхности как за счет различной дисперсности частиц двуводного сульфата кальция, так и за счет формирования аморфных продуктов.

В структуре материала при введении металлургической пыли созданы условия для образования аморфной фазы. Она позволила не только сформировать крупные плотные конгломераты, составляющие пространственный каркас гипсового камня, но и покрыла индивиды двуводата сульфата кальция по поверхности, что способствует снижению его растворимости, приводя к росту водостойкости материала в целом.

Для установления состава аморфной фазы был проведен рентгеновский микроанализ поверхно-

сти продуктов твердения (рис. 3). Анализ спектров позволил установить в составе новообразований, приведенном в табл. 3, наряду с компонентами гипсового камня новые элементы — алюминий, кремний, железо, кальций, магний, которые входят в состав техногенной добавки.

Таким образом, проведенный микроанализ подтвердил формирование в структуре материала водостойких гидросиликатов, гидроферритов и гидроалюминатов кальция, представленных в виде аморфизированных продуктов.

В ходе анализа РЭМ-изображений гипсовых композиций при введении в состав 1% доменного шлака (рис. 4) установлены следующие параметры кристаллогидратов: форма призматическая, игольчатая, размер в поперечном направлении до 3 мкм, в продольном — от 5 до 15 мкм.

Отдельные индивиды двуводного гипса объединены в крупные сростки. Наличие кристаллов разного размера позволяет сделать вывод об уве-

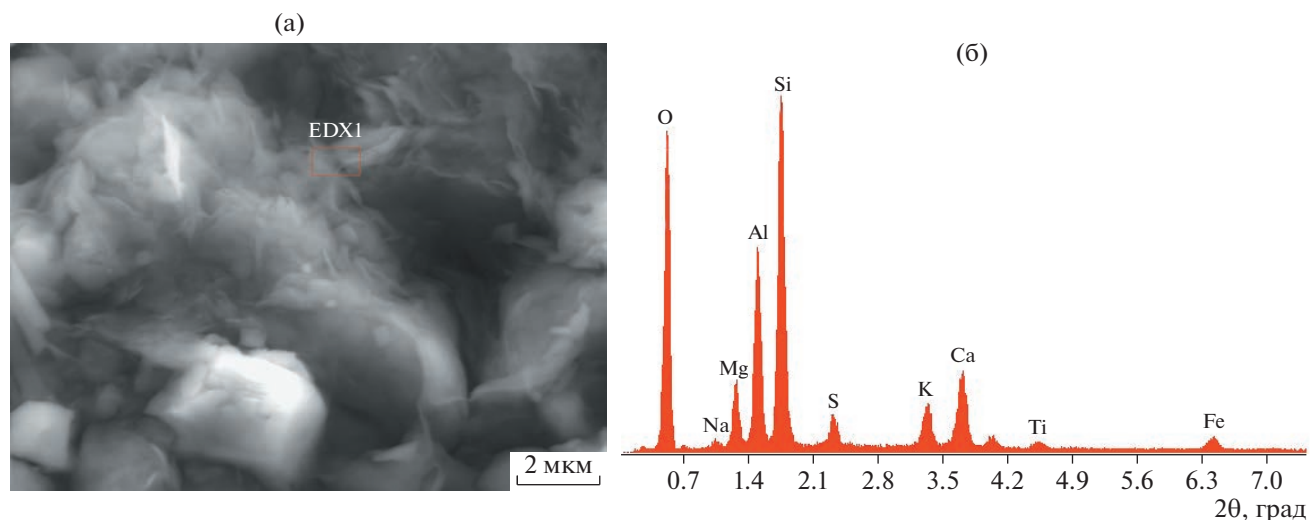


Рис. 3. РЭМ-изображение модифицированной гипсовой матрицы при увеличении $\times 8000$ (а), результаты рентгеновского микроанализа модифицированной гипсовой матрицы (б).

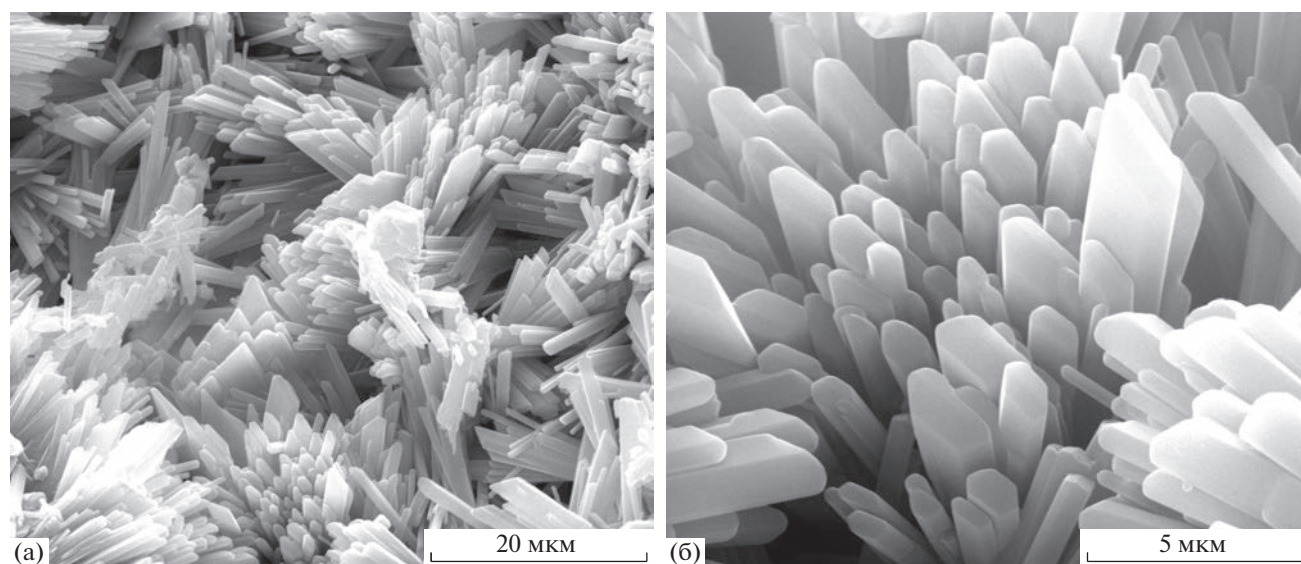


Рис. 4. РЭМ-изображение гипсовой матрицы с добавлением 1% гранулированного доменного шлака, увеличение: а – $\times 5000$, б – $\times 20\,000$.

личении межфазной поверхности и уплотнении структуры матрицы, что и обеспечивает рост прочности гипсовой композиции при введении доменного шлака. Отметим, что новые продукты гидратации отсутствуют. Это приводит к незначительному увеличению водостойкости за счет уплотнения морфологии кристаллогидратов, но растворимость двуhydrата сульфата кальция при введении добавки не изменяется.

В случае гипсовых композиций с алевритом установлены участки прорастания кристаллов гипса в структуру алеврита (рис. 5). Кристаллогидраты гипса представлены в виде блоков, индивидуальных пластинчатой и призматической формы,

Таблица 3. Компонентный состав образцов по результатам рентгеноспектрального анализа

Элемент	Содержание, %
Si	21.36
O	45.48
Al	10.59
Ca	7.29
Mg	4.28
K	3.62
Fe	3.07
S	2.55

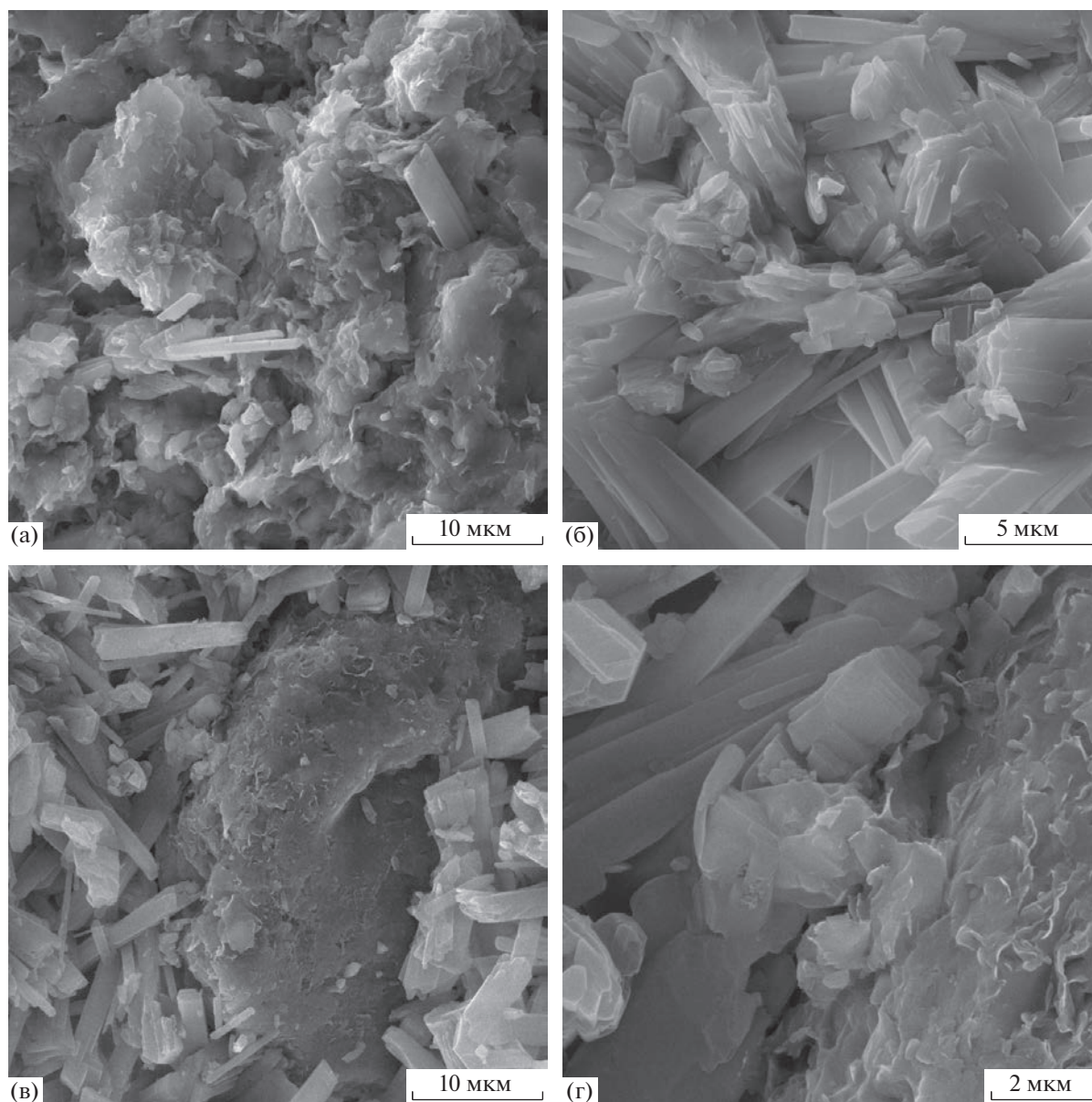


Рис. 5. РЭМ-изображение гипсовой матрицы с добавлением 7% алевролита, увеличение: а — $\times 5000$, б — $\times 10000$, в — $\times 5000$, г — $\times 20000$.

размер которых варьируется от 2 до 10 мкм в продольном направлении и не превышает 2 мкм в поперечном.

Структура гипсового камня представлена кластерами, которые образованы дигидратами сульфата кальция, связанными аморфизированными алюмосиликатами добавки. Частицы алевролита служат “подложкой” для формирования кристаллогидратов в процессе структурообразования в соответствии с исследованиями [13], в то же время заполняют поровое пространство матрицы гипса. Таким образом, улучшение механических характеристик гипсовых композиций обусловлено, вероятно, интенсификацией процессов гид-

ратации полуводного сульфата кальция в присутствии добавки, заполнением порового пространства крупными частицами. Введение алевролита не изменяет состава продуктов гидратации, что незначительно увеличивает коэффициент размягчения.

Сравнительный анализ структуры гипсовых композиций при введении минеральных добавок подтвердил предположения о механизме их влияния, выдвинутые на основе анализа физико-механических свойств материалов. Применение РЭМ позволило установить формирование плотной структуры композита, состоящей из кристаллогидратов дигидрата сульфата кальция различ-

ной дисперсности, объединенных в блоки, что обеспечивает увеличение площади контактов. Частицы добавки выступают в качестве центров кристаллизации в процессах структурообразования (нанодисперсная часть добавки) и заполняют поровое пространство матрицы. Отметим, что при проведении съемки, поскольку гипсовая матрица является диэлектрическим материалом, не обеспечивающим эффект “стекания” заряда по поверхности, для получения более контрастных и качественных изображений поверхности необходимо использовать большие ускоряющие напряжения.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-3391.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркави М.С., Фишер Х.-Б., Бурьянов А.Ф. // Строительные материалы. 2015. № 12. С. 73.
2. Старостина И.В., Федорина М.Ю., Кузина Е.М. // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 34.
3. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И. и др. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / Под ред. Бурьянова А.Ф. М.: Де Нова, 2012. 196 с.
4. Коровяков В.Ф. Сборник научных трудов. М.: ГУП “НИИМОССТРОЙ”, 2006. 149 с.
5. Королев Е.В. // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47.
6. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия. Справочник. М.: АСВ, 2004. 488 с.
7. Новиченкова Т.Б., Петропавловская В.Б., Заватько М.Ю. и др. // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 9.
<https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-9-13>
8. Петропавловская В.Б. // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 18.
<https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-18-23>
9. Чернышева Н.В., Агеева М.С., Эльян Исса Жамал Исса, Дребезгова М.Ю. // Вестник. Белгород. гос. технолог. ун-та им. В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 12.
10. Конников С.Г. // Научное приборостроение. 2000. Т. 10. № 1. С. 3.
11. Агеев Е.В., Хардинов С.В. // Современные материалы, техника и технологии. 2019. № 4 (25). С. 4.
12. Yakovlev G., Gordina A., Khritankov V. et al. // Selected Papers of the 13th International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques”, Вильнюс, 16–17 мая 2019 года. Вильнюс: Vilnius Gediminas Technical University, 2019. P. 217.
<https://doi.org/10.3846/mbmst.2019.041>
13. Пантелеев А.С., Тимашев В.В. // Строительные материалы. 1961. № 12. С. 32.

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.31

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ДИСУЛЬФАТОУРАНИЛАТОВ

© 2023 г. В. Н. Сerezькин^{1,*}, М. С. Григорьев², Д. С. Митина¹, Л. Б. Сerezькина¹¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*E-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование монокристаллов двух новых дисульфатоуранилатов: $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (II). В структурах I и II каждый ион уранила координирует в экваториальной плоскости четыре бидентатно-мостиковых сульфатогруппы и одну молекулу воды, образуя пентагонально-бипирамидальные комплексы с кристаллохимической формулой $AB_2^2M^1$ ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $B^2 = \text{SO}_4^{2-}$, $M^1 = \text{H}_2\text{O}$). Установлено, что при одинаковом составе $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ урансодержащие структурные единицы являются геометрическими изомерами: в I они имеют цепочечное, а в II – слоистое строение.

DOI: 10.31857/S0023476123600258, EDN: HZMMNJ

ВВЕДЕНИЕ

Сульфатсодержащие соединения уранила являются одной из важных и наиболее распространенных групп вторичных минералов урана [1, 2]. Это вызвано тем, что именно с образованием сульфаток комплексов уранила связан один из используемых методов вскрытия урансодержащих руд и материалов – сернокислотное выщелачивание [3]. Среди изученных комплексов независимо от природы и заряда внешнесферных катионов наиболее устойчивыми являются дисульфатоуранилаты. В их структуре атомы U(VI) проявляют пентагонально-бипирамидальную координацию и чаще всего образуют комплексные группировки $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, которые описываются кристаллохимической формулой $AB_2^2M^1$ ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $B^2 = \text{SO}_4^{2-}$, $M^1 = \text{H}_2\text{O}$) [4]. Обозначения типов координации лигандов и методика записи формулы представлены в [5]. Как известно, комплексы с одинаковой кристаллохимической формулой могут иметь разную топологию вследствие геометрической изомерии, которая обусловлена изменением реального числа (C_p) соседних атомов урана, связанных с базисным всеми мостиковыми лигандами. Максимальное теоретически возможное число соседних атомов урана (C_T) можно легко рассчитать на основании кристаллохимической формулы [5]. Поскольку для комплексов $AB_2^2M^1$ $C_T = 4$, для воз-

можных геометрических изомеров в общем случае $1 \leq C_p \leq C_T = 4$.

Почти половина из приблизительно сорока структурно охарактеризованных к настоящему времени дисульфатоуранилатов известна в виде слоистых комплексов с $C_p = 4$, другая половина имеет цепочечное строение с $C_p = 2$. Реже всего встречаются слоистые комплексы $AB_2^2M^1$ с $C_p = 3$ [6–8], хотя один из них – $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – был сравнительно недавно охарактеризован как природный минерал бештаут [9]. Интересно, что давно известный $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, при исследовании которого А. Беккерель еще в 1896 г. обнаружил явление радиоактивности, относится к изомерам с $C_p = 4$ [10, 11] и тоже только недавно был описан как минерал гешиберит [12]. Для известной серии изоморфных дисульфатоуранилатов двухвалентных металлов $R[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $R = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$ [13–15], содержащих комплексы с $C_p = 2$, также недавно был обнаружен первый природный аналог, получивший название ритвельдит (при $R = \text{Fe}$) [16]. Интересно, что согласно [17] упомянутый выше $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является также единственным известным дисульфатоуранилатом с $C_p = 2$, который содержит одновалентные катионы. Четвертый теоретически возможный изомер с $C_p = 1$ вследствие специфики формы координационных полиэдров атомов U(VI) в дисульфатоуранилатах не реализуется.

Настоящая работа посвящена изучению строения новых дисульфатоуранилатов $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. К навескам оксида урана(VI) (0.40 г, 1.4 ммоль) и сульфата рубидия (0.19 г, 0.7 ммоль) добавляли 8 мл воды и 2 мл 2н раствора серной кислоты. Полученную суспензию помещали в автоклав на 24 ч при температуре 140°C. Из полученного раствора при медленном испарении при комнатной температуре через шесть дней формировались игольчатые желтые кристаллы состава $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (найденно: U 34.71 мас. %; вычислено: U 34.87 мас. %).

Синтез II. В качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), моноиодоуксусную кислоту и сульфат гидразиния. К водному раствору моноиодоуксусной кислоты (0.7804 г (4.2 ммоль) в 7 мл воды) добавляли оксид урана(VI) (0.2 г, 0.7 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Затем приливали водный раствор сульфата гидразиния (0.1818 г (1.4 ммоль) в 5 мл воды). Полученный ярко-желтый прозрачный раствор оставляли для медленной кристаллизации на воздухе. Через 25–30 дней формировались желтые кристаллы состава $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**) (найденно, %: U, 43.1; вычислено, %: U, 43.59).

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционные эксперименты проведены при 100(2) К на автоматических дифрактометрах Bruker KAPPA APEX II для **I** и Bruker D8 QUEST PHOTON для **II**. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [18]. В экспериментальные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [19]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [20], и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018 [21] по R^2 по всем данным в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме водорода. Атомы водорода молекул воды в **I** не были локализованы. В структуре **II** атомы водорода молекулы воды найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены с ограничением расстояний O—H и углов H—O—H и с $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$. Атомы водорода однозарядных катионов гидразиния размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$, положения групп NH_2 и NH_3 разупорядочены.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоуверности для кристаллов **I** и **II** приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_7 — в табл. 2. Коор-

динационные числа (**КЧ**) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [22]. Координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных под номерами CSD 2234382 и 2234383 для **I** и **II** соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура **I** содержит два независимых атома U(VI), которые занимают частные позиции $8e$ на осях C_2 . В структуре **II** только один независимый атом U(VI), располагающийся в частной позиции $4c$ с точечной симметрией C_3 . В обеих структурах координационным полиэдром атомов урана является пентагональная бипирамида UO_7 , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} . Ионы уранила практически симметричны и линейны: так, в **I** расстояния U=O равны 1.774 или 1.777 Å, угол O—U—O равен 179.2° или 179.5°, а в **II** $d(\text{U}=\text{O}) = 1.773$ и 1.776 Å, угол O—U—O равен 179.8°. Объем полиэдров Вороного—Дирихле (**ПВД**) атомов урана, имеющих форму пентагональной призмы, в структуре **I** равен 8.95 и 9.09 Å³, а в **II** — 9.09 Å³, что в пределах 1.5σ совпадает со средним значением 9.2(2) Å³, установленным для атомов U(VI) в составе координационного полиэдра UO_n при $n = 6-9$ [23].

В структурах **I** и **II** присутствуют соответственно два и один независимых атомов S(VI), которые занимают общие позиции с точечной симметрией C_1 . Все атомы серы образуют тетраэдры SO_4^{2-} , длина связей S—O в которых лежит в области 1.44–1.50 Å. Объемы ПВД атомов серы в структурах **I** (5.54, 5.57 Å³) и **II** (5.59 Å³) в пределах σ совпадают со средним значением 5.5(1) Å³, установленным для атомов S(VI) в составе более тысячи кристаллографически неэквивалентных сульфат-ионов [24]. По отношению к атомам урана в структурах **I** и **II** все сульфат-ионы играют роль бидентатных мостиковых лигандов B^2 . Согласно [5] символ “ B ” (первая буква слова bidentate) характеризует общую дентатность сульфат-иона, которая в обсуждаемых структурах равна двум. Сульфат-ионы связаны с каждым атомом урана в **I** и **II** монодентатно, поэтому надстрочная цифра 2, указывающая общее число координированных атомов металла, находится в первой “монодентатной” позиции надстрочного символа типа координации лиганда. Кроме того, атом урана координирует атом кислорода одной молекулы воды, которая выступает в роли монодентатного концевой лиганда M^1 . В итоге в экваториальной плоскости каждого иона уранила находятся пять атомов кислорода, четыре из которых принадлежат сульфат-ионам, а один — молекуле воды. Поэто-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур **I** и **II**

Параметр	I	II
Химическая формула	$\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$	$(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая, $Cmca$, 16	Ромбическая, $Pnma$, 4
$a, b, c, \text{\AA}$	12.7414(2), 33.7526(6), 11.0187(2)	13.0764(5), 11.4298(4), 7.6063(3)
$V, \text{\AA}^3$	4738.65(14)	1136.84(7)
$D_x, \text{г/см}^3$	3.827	3.192
$\mu, \text{мм}^{-1}$	22.279	14.710
F_{000}	4888	1008
$T, \text{К}$	100(2)	
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71073$	
Размер образца, мм	$0.20 \times 0.10 \times 0.10$	$0.14 \times 0.10 \times 0.08$
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	35.000	29.994
Пределы h, k, l	$-20 < h < 20, -54 < k < 46, -17 < l < 17$	$-18 < h < 18, -14 < k < 16, -10 < l < 10$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	36624/5388; 0.0610/3642	20283/1731; 0.0503/1640
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	177	102
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0195P)^2 + 18.1738P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 5.7319P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
wR_2 по N_1	0.0617	0.0444
R_1 по N_2	0.0296	0.0204
S	1.005	1.239
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/}\text{\AA}^3$	$-2.755/1.319$	$-1.793/1.401$

му в соответствии с [5] урансодержащим комплексным группировкам в структурах **I** (рис. 1) и **II** (рис. 2) отвечает одинаковая кристаллохимическая формула AB_2M^1 , где $A = \text{UO}_2^{2+}$, $B^2 = \text{SO}_4^{2-}$, $M^1 = \text{H}_2\text{O}$.

Несмотря на идентичные формулы урансодержащих комплексов в **I** и **II**, их строение, как видно из рис. 1 и 2, существенно различается. Различие вызвано разной топологией комплексов из-за геометрической изомерии, обусловленной изме-

нением параметра C_p . Так, в цепочечной структуре **I** (рис. 1) любой атом урана связан четырьмя мостиковыми сульфат-ионами только с двумя соседними атомами U (изомер с $C_p = 2$). В то же время в слоистой структуре **II** (рис. 2) каждый атом урана связан координированными сульфат-ионами уже не с двумя (как на рис. 1), а с четырьмя соседними атомами U (изомер с $C_p = 4$).

Из-за сравнительно невысокого качества кристаллов определить позиции атомов водорода в структуре **I** не удалось. В связи с этим отметим,

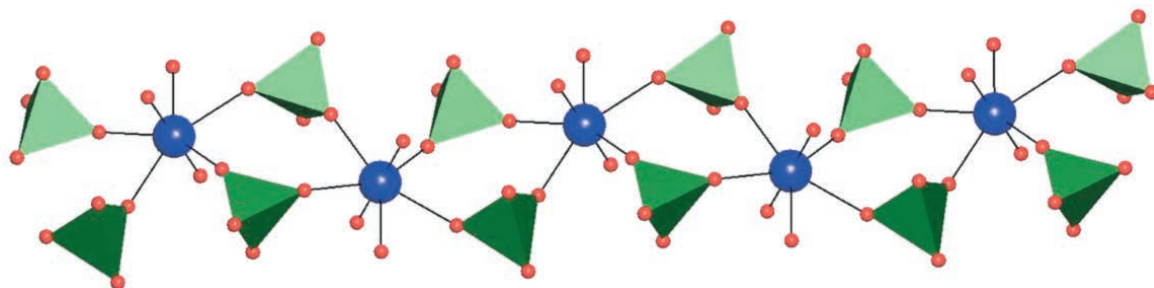


Рис. 1. Фрагмент цепочки $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ с $C_p = 2$ в структуре кристаллов **I**. Большие кружки — атомы урана, малые — атомы кислорода. Атомы серы находятся внутри тетраэдров. Позиции атомов H молекул воды установить не удалось. Уранил-сульфатные цепи распространяются вдоль направления $[001]$.

Таблица 2. Основные геометрические параметры пентагональных бипирамид UO_7

Связь	$d, \text{\AA}$	$\Omega, \%^*$	Угол	$\omega, \text{град}$
Структура $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ (I)				
$\text{U1}-\text{O2} \times 2$	1.777(3)	21.20	$\text{O2}-\text{U1}-\text{O2}$	179.52(18)
$\text{U1}-\text{O10} \times 2$	2.333(3)	11.74	$\text{O10}-\text{U1}-\text{O9} \times 2$	73.67(10)
$\text{U1}-\text{O9} \times 2$	2.340(3)	11.89	$\text{O9}-\text{U1}-\text{O9}$	75.75(15)
$\text{U1}-\text{O1}$	2.428(4)	10.34	$\text{O10}-\text{U1}-\text{O1} \times 2$	68.55(7)
$\text{U2}-\text{O4} \times 2$	1.774(3)	21.37	$\text{O2}-\text{U2}-\text{O2}$	179.15(17)
$\text{U2}-\text{O13} \times 2$	2.362(3)	11.55	$\text{O12}-\text{U2}-\text{O11} \times 2$	74.37(10)
$\text{U2}-\text{O14} \times 2$	2.343(3)	12.03	$\text{O12}-\text{U2}-\text{O12}$	77.27(14)
$\text{U2}-\text{O3}$	2.458(4)	10.08	$\text{O11}-\text{U2}-\text{O2} \times 2$	67.29(7)
Структура $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (II)				
$\text{U1}-\text{O1}$	1.776(4)	21.32	$\text{O1}-\text{U1}-\text{O2}$	179.83(17)
$\text{U1}-\text{O2}$	1.773(4)	21.43	$\text{O4}-\text{U1}-\text{O3} \times 2$	74.97(9)
$\text{U1}-\text{O3} \times 2$	2.350(2)	11.94	$\text{O3}-\text{U1}-\text{O3}$	75.02(12)
$\text{U1}-\text{O4} \times 2$	2.346(3)	11.79	$\text{O4}-\text{U1}-\text{O7} \times 2$	67.59(6)
$\text{U1}-\text{O7}$	2.482(4)	9.81		

* Ω — телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

что для соединений уранила с отсутствующими данными о координатах атомов Н известна зависимость телесных углов ($\Omega_{\text{O/O}}$) граней ПВД атомов кислорода, которые участвуют в образовании водородных связей $\text{O}-\text{H}/\text{O}$, от соответствующих этим связям межатомных расстояний $d(\text{O}\cdots\text{O})$ [25]. Согласно [25] эта зависимость описывается уравнением

$$\Omega_{\text{O/O}} = 49.1 - 12.4d(\text{O}\cdots\text{O}), \quad (1)$$

в котором значения $\Omega_{\text{O/O}}$ выражены в процентах от 4π ср, а $d(\text{O}\cdots\text{O})$ — в ангстремах. При дополни-

Таблица 3. Некоторые характеристики межатомных контактов, отвечающих возможным водородным связям в структуре $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ (I)

Связь	$d(\text{O}\cdots\text{O})_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$\Omega_{\text{O/O}}, \%$	
		Эксперимент	Теория*
$\text{O1}-\text{H}\cdots\text{O16}$	2.671	15.00	15.98
$\text{O3}-\text{H}\cdots\text{O12}$	2.722	13.36	15.35
$\text{O5}-\text{H}\cdots\text{O2}$	3.026	11.09	11.58
$\text{O6}-\text{H}\cdots\text{O13}$	2.928	10.88	12.79
$\text{O7}-\text{H}\cdots\text{O11}$	3.067	10.49	11.07

* Значения $\Omega_{\text{O/O}}$ (теор.) рассчитаны по уравнению (1).

тельном анализе в структуре **I** были выявлены пять потенциально возможных водородных связей (табл. 3), для которых в согласии с [25] как рассчитанные по (1), так и экспериментальные значения $\Omega_{\text{O/O}} > 10\%$.

В отличие от **I** в структуре **II** были установлены координаты всех атомов Н. Однако поскольку некоторые из них (Н(2) и Н(6)) статистически с вероятностью 50% заселяют общие позиции с точечной симметрией C_1 , использовать метод молекулярных ПВД для анализа невалентных взаимодействий [26] в кристаллах **II** тоже нельзя. Поэтому в табл. 4 указаны только важнейшие параметры всех водородных связей в структуре $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**II**), которые были выявлены с помощью уравнения (1) при условии, что $\Omega_{\text{Y/O}} \geq 10\%$. Отметим, что геометрические характеристики иона N_2H_5^+ в кристаллах **II** согласуются с аналогичными параметрами, известными для структур, содержащих монопротонированные катионы гидразиния. В частности, в двух кристаллографически неэквивалентных ионах N_2H_5^+ структуры **II** $d(\text{N}-\text{N}) = 1.446(10)$ и $1.462(6) \text{\AA}$, тогда как в нитрате гидразиния $d(\text{N}-\text{N}) = 1.4468(11) \text{\AA}$ [27].

В организации структуры кристаллов **I** важную роль играют также ионно-ковалентные взаимодействия между ионами рубидия и атомами

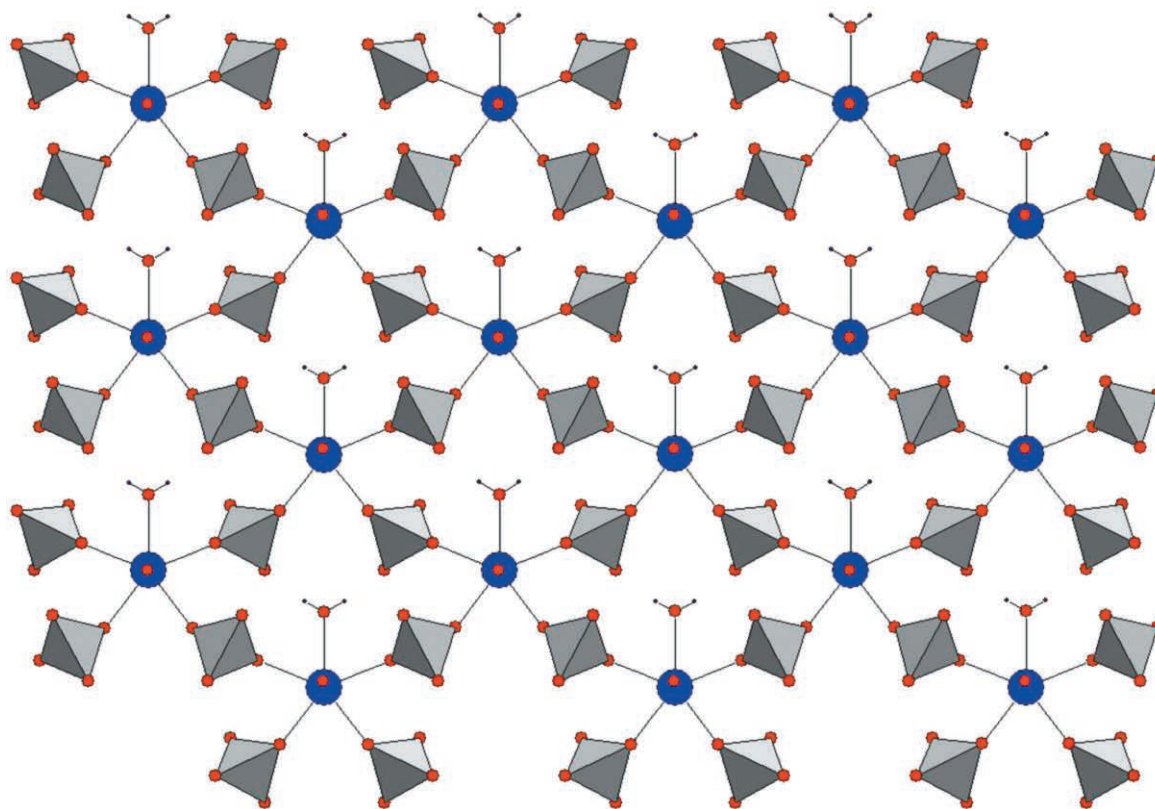


Рис. 2. Фрагмент слоя $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ с $C_p = 4$ в структуре кристаллов **II** (проекция вдоль направления $[100]$). Обозначения атомов совпадают с обозначениями рис. 1. Дополнительно показаны связи $\text{O}-\text{H}$ в молекулах воды, координированных атомами $\text{U}(\text{VI})$.

кислорода, входящими в состав ионов уранила, сульфат-ионов и внешнесферных молекул воды. В **I** имеются четыре кристаллографически разных атома рубидия, занимающие позиции $8f$ с точечной симметрией C_s . Атомы Rb образуют координационные полиэдры RbO_n ($n = 8-10$), в которых $d(\text{Rb}-\text{O}) = 2.88-3.40 \text{ \AA}$. Объемы ПВД атомов Rb в **I** (21.6, 22.4, 22.1 и $22.1 \text{ \AA}^3$) согласуются с аналогичными параметрами атомов Rb

(23.9 и $22.3 \text{ \AA}^3$) в структуре родственных кристаллов $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [28]. Соседние полиэдры RbO_n связаны между собой общими вершинами, ребрами и гранями в слое, которые располагаются параллельно плоскостям (100) . Поэтому структуру **I** в целом можно рассматривать как совокупность взаимно параллельных рубидий-кислородных слоев, между которыми располагаются уранил-сульфатные цепи (рис. 1). Эти цепи связаны между собой межцепочечными

Таблица 4. Основные геометрические характеристики водородных связей в структуре $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**II**)

Связь $D-\text{H}\cdots\text{O}$	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$\Omega_{D/\text{O}}, \%^*$		$d(D-\text{H}), \text{ \AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{O}), \text{ \AA}$	Угол $(D-\text{H}\cdots\text{O})$, град
		Эксп.	Теор.			
$\text{O7}-\text{H1}\cdots\text{O6}$	2.718	14.39	15.5	0.831	1.893	171.9
$\text{N1}-\text{H3}\cdots\text{O5}$	3.100	9.94	10.8	0.910	2.369	137.4
$\text{N1}-\text{H4}\cdots\text{O6}$	2.949	11.64	12.6	0.910	2.086	157.9
$\text{N3}-\text{H8}\cdots\text{O5}$	2.890	11.20	13.4	0.917	2.010	160.3

Примечание. D – донор.

* Значения $\Omega_{Y/\text{O}}$ (теор.) рассчитаны по уравнению (1).

водородными связями, характеристики которых указаны в первых двух строках табл. 3.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № 122011300061-3), а также с использованием оборудования Центра молекулярных исследований ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
2. Gurzhiy V.V., Plášil J. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. № 1. P. 39.
3. Галкин Н.П., Сударииков Б.Н., Верятин У.Д. и др. Технология урана. М.: Атомиздат, 1964. 397 с.
4. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Сerezhkina Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 9. С. 1413.
5. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
6. Niinisto L., Toivonen J., Valkonen J. // Acta Chem. Scand. A. 1978. V. 32. P. 647.
7. Norquist A.J., Thomas P.M., Doran M.B., O'Hare D. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 5179.
8. Jouffret L.J., Wylie E.M., Burns P.C. // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 160.
9. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Yapaskurt V.O. et al. // Am. Mineral. 2014. V. 99. № 8–9. P. 1783.
10. Niinisto L., Toivonen J., Valkonen J. // Acta Chem. Scand. A. 1979. V. 33. P. 621.
11. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V. et al. // Crystallography Reports. 2006. V. 51. № 1. P. 29.
12. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V. et al. // Mineral. Magazine. 2015. V. 79. P. 205.
13. Сerezжкин В.Н., Сerezжкина Л.Б. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 751.
14. Табаченко В.В., Сerezжкин В.Н., Сerezжкина Л.Б., Ковба Л.М. // Координац. хим. 1979. Т. 5. С. 1563.
15. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Fukin G.K. // Crystallography Reports. 2005. V. 50. P. 914.
16. Kampf A.R., Sejkora J., Witzke T. et al. // J. Geosciences. 2017. V. 62. P. 107.
17. Ling J., Sigmon G.E., Ward M. et al. // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 2010. V. 225. № 6. P. 230.
18. SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
19. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
20. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
21. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
22. Сerezжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
23. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Appl. Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
24. Сerezжкин В.Н., Шишкина О.В., Сerezжкина Л.Б., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 4. С. 616.
25. Сerezжкин В.Н., Вережкин А.Г., Смирнов О.П., Плехтин В.П. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1695.
26. Serezhkin V.N., Yu L., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 6717.
27. Grigoriev M.S., Moisy P., Den Auwer C., Charushnikova I.A. // Acta Cryst. E. 2005. V. 61. P. i216.
28. Serezhkina L.B., Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 3. P. 364.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 678.046.82

ОПТИЧЕСКАЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ, ЛЕГИРОВАННОМ ЦЕРИЕМ

© 2023 г. А. В. Буташин¹, И. Д. Веневцев², В. А. Федоров¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, Е. В. Антонов¹,
А. Н. Дерябин¹, В. Б. Кварталов¹, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Методом Багдасарова выращены из расплава монокристаллы иттрий-алюминиевого граната, в том числе легированные церием. Проведено сравнительное спектроскопическое исследование образцов монокристаллов граната и специально изготовленной керамики аналогичного состава. Сравнительный анализ позволяет предположить, что увеличение концентрации ионов церия в кристаллах граната улучшает их спектрально-люминесцентные и сцинтилляционные характеристики, а также способствует эффективному тушению люминесценции основы. Предложены пути оптимизации условий синтеза для повышения эффективности сцинтилляторов на основе кристаллов граната $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$.

DOI: 10.31857/S0023476123600234, EDN: IJSQEG

ВВЕДЕНИЕ

Соединения оксидов редкоземельных элементов (R), относящиеся к структурному типу граната (составы $R_3M_5O_{12}$), с катионами алюминия или галлия (M), являются объектами интенсивных исследований, поскольку обладают комплексом интересных и полезных свойств. Прежде всего это монокристаллы и прозрачная керамика иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), легированные ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} и др., применяемые как активные элементы эффективных твердотельных лазеров [1]. Высокосовершенные монокристаллы $Gd_3Ga_5O_{12}$ и $Nd_3Ga_5O_{12}$ служат для изготовления подложек, используемых в эпитаксиальных технологиях [2]. Монокристаллы и прозрачная керамика иттрий-алюминиевого граната, легированные ионами Ce^{3+} , в последнее время привлекают все больше внимания как сцинтилляторы ввиду сочетания сравнительно высоких значений плотности и световых выходов, быстрой кинетики сцинтилляций, а также химической и радиационной стойкости [3, 4]. Их назначение — преобразование ионизирующего излучения в видимое в медико-диагностических устройствах и средствах неразрушающего контроля [5]. Имеются и технологические преимущества: монокристаллы $Y_3Al_5O_{12}$ и $Gd_3Ga_5O_{12}$ со

структурой граната могут быть выращены из расплава [6], а для соединения $Y_3Al_5O_{12}$ успешно развиваются методики синтеза керамических образцов, не уступающих по оптическим и механическим свойствам монокристаллам [3, 4, 7].

Структурную формулу иттрий-алюминиевого граната стехиометрического состава можно записать в виде $\{Y\}_3[Al]_2(Al)_3O_{12}$, где скобками $\{\}$, $[\]$, $(\)$ обозначаются c -, a - и d -позиции в структуре соответственно. Структура граната довольно сложная: в элементарной ячейке иттрий-алюминиевого граната содержится восемь формульных единиц $Y_3Al_5O_{12}$. Ион Y^{3+} (24с) окружен восемью ионами кислорода, ион Al^{3+} (16а) — в кислородном октаэдре, ион Al^{3+} (24d) — в кислородном тетраэдре [8]. То же верно для стехиометрического гадолиний-галлиевого граната с заменой Y^{3+} на Gd^{3+} и Al^{3+} на Ga^{3+} [8]. В действительности строение диаграмм состояния систем Gd_2O_3 – Ga_2O_3 [9] и Y_2O_3 – Al_2O_3 [10] в области плавления соединений со структурой граната указывает на существование областей твердых растворов с частичным замещением Al^{3+} на Y^{3+} или Ga^{3+} на Gd^{3+} в октаэдрических a -позициях структуры. Так образуются “дефекты замещения”, которые могут формировать дополнительные центры окраски в кристаллах гранатов, в частности гадолиний-галлиевого

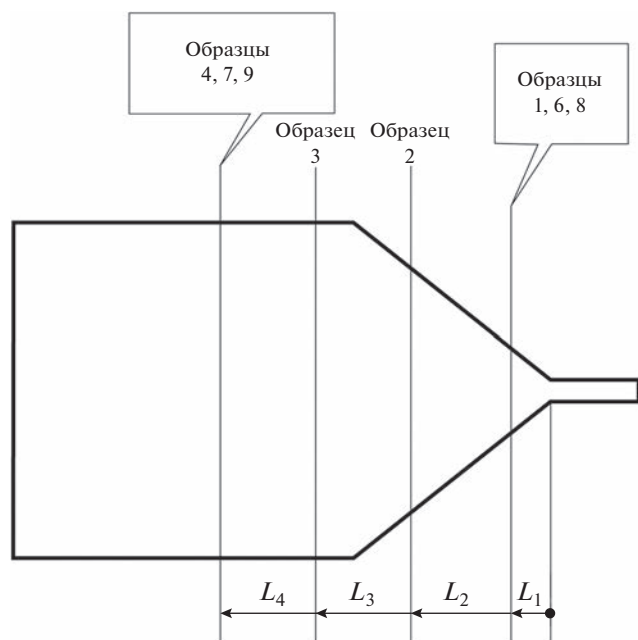


Рис. 1. Схема выбора областей в монокристалле граната для изготовления образцов. L — расстояние от затравки: $L_1 \sim 10$, $L_2 \sim 30$, $L_3 \sim 50$, $L_4 \sim 75$ мм.

граната, легированного неодимом [11]. При кристаллизации гранатов из расплава в них могут возникать и другие дефекты [6, 12], влияющие на оптические свойства, например F -центры [13].

В упомянутых выше работах кристаллы гранатов выращивали из расплава методом Чохральского [4, 6, 9–11], однако способ и параметры выращивания имеют определяющее влияние на структуру дефектов полученного кристалла [12]. В частности, кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, выращенные методом Чохральского, характеризуются значительной структурной неоднородностью, обусловленной образованием граней на поверхности раздела фаз, вогнутой в сторону расплава [14]. Области кристаллов, содержащие грани, оказываются упруго деформированными, в результате лишь часть выращенного кристалла пригодна для использования. Кристаллы, полученные методом Багдасарова или горизонтальной направленной кристаллизацией (ГНК), свободны от указанных недостатков. По методу ГНК принципиально возможно выращивание однородных кристаллов с широкой рабочей апертурой, перспективных для использования в детекторах для рентгеновской томографии [15].

Цель настоящей работы — сравнительное изучение спектроскопии центров окраски в легированных церием $Y_3Al_5O_{12}$ монокристаллах, выращенных из расплава методом Багдасарова (ГНК), и прозрачной керамике для выявления возможных механизмов дефектообразования при различных способах синтеза граната. С точ-

ки зрения практического применения исследования нацелены на разработку методик получения эффективных сцинтилляторов с широкой апертурой для детекторов ионизирующих излучений с высоким пространственным и временным разрешением.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Монокристаллы граната $Y_3Al_5O_{12}$, нелегированные и легированные церием, выращивали методом Багдасарова в виде пластин [12]. Образцы размером $\sim 10 \times 10 \times (0.83\text{--}1.9)$ мм³ вырезали из полученных кристаллов согласно схеме, приведенной на рис. 1. Легированный церием кристалл и, соответственно, образцы 1–4 синтезированы в вакууме для подавления реакции окисления $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$. Для сравнения использованы образцы из нелегированных кристаллов, синтезированных в вакууме (6, 7) и аргоне (8, 9).

Далее проводили двустороннюю оптическую полировку рабочих поверхностей размером 10×10 мм², боковые поверхности образцов шлифовали. Результаты исследований монокристаллов гранатов сравнивали со свойствами образца 5 размером $6 \times 6 \times 0.8$ мм³ из прозрачной керамики $Y_3Al_5O_{12}$, легированной церием, аналогичной использованной в [16].

Элементный анализ образцов (табл. 1) выполняли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (МС-ИСП) с помощью масс-спектрометра iCap Q-c Thermo Scientific. Концентрацию ионов Ce^{3+} в кристаллах (табл. 1) оценивали по спектрально-оптической методике, рассмотренной в [16]. Калибровку тестовых образцов для спектральных измерений осуществляли на основе прецизионных измерений концентрации Се методом МС-ИСП. Спектры пропускания и поглощения снимали в диапазоне 200–1100 нм при помощи двулучевого спектрофотометра SPECORD 200 PLUS.

Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) проводили в геометрии “на отражение” при непрерывном возбуждении излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом (40 кВ, 10 мА). Для регистрации оптического излучения использовали монохроматор МДР-2 и систему счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения снимали в диапазоне 200–650 нм. При этом проводили корректировку на спектральную чувствительность установки. Исследования кинетики РЛ проводили при импульсном рентгеновском возбуждении методом время-скоррелированного однофотонного счета на установке, описанной в [17].

Также был определен абсолютный световой выход сцинтилляции образцов, который измеряли на лабораторной установке, собранной по стандарт-

ной схеме сцинтилляционного гамма-спектрометра, при возбуждении γ -квантами с энергией 662 кэВ от изотопа ^{137}Cs и калибровке по эталонному кристаллу $\text{NaI} : \text{Tl}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического пропускания полученных образцов граната представлены на рис. 2. В легированных Ce^{3+} образцах (1–5, табл. 1) регистрируются стандартные для них полосы поглощения Ce^{3+} в диапазонах 310–360 нм ($4f \rightarrow 5d_2$) и 400–520 нм ($4f \rightarrow 5d_1$). Интенсивности полос поглощения легированных образцов 1, 2 и 3, 4, вырезанных из различных областей кристаллов (рис. 1), приблизительно одинаковы. Если рассматривать эти кристаллы как твердые растворы церия в гранате $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и применять к ним методику [16], основанную на законе Бугера–Ламберта–Бера, то можно оценить распределение ионов Ce^{3+} по длине выращенного кристалла (табл. 1). Как видно из таблицы, концентрация ионов Ce^{3+} изменяется незначительно. Коэффициент распределения Ce^{3+} при кристаллизации граната $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ из расплава составляет $K \approx 0.1$ [18]. Наблюдаемое сравнительно однородное распределение Ce^{3+} по длине кристалла граната $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $K \approx 0.1$ (вместо ожидаемого увеличения концентрации Ce^{3+} в дальней от затравки области кристалла) нетипично для элементов начала ряда лантаноидов при выращивании методом ГНК. Например, для кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$ наблюдается увеличение концентрации Nd^{3+} в конце кристалла на 30–50% [19]. Наблюдаемое для кристаллов $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ равномерное распределение Ce^{3+} обусловлено, по-видимому, конкуренцией двух процессов: оттеснения церия в конечную часть кристалла и его испарения в процессе кристаллизации.

Образец 5 явно содержит больше Ce^{3+} , так как при меньшей толщине обладает гораздо большим поглощением на полосах Ce^{3+} .

Спектры пропускания в коротковолновой области нелегированных кристаллов граната (рис. 2) заметно различаются для образцов 6, 7 (кристалл выращен в вакууме) и 8, 9 (кристалл выращен в аргоне). Это различие связано с особенностями метода Багдасарова (ГНК). Широкое зеркало расплава и высокая температура кристаллизации способствуют очистке расплава от посторонних примесей за счет их испарения [12], и область оптической прозрачности образцов 6, 7 доходит до края фундаментального поглощения ~ 200 нм. Полосы поглощения небольшой интенсивности в диапазоне 200–250 нм могут быть обусловлены поглощением F -центров – вакансий

Таблица 1. Катионный состав исследованных образцов граната $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ат. %)

Образец	Шихта			Синтезированный образец		
	Y^{3+}	Ce^{3+}	Al^{3+}	Y^{3+}	Ce^{3+}	Al^{3+}
1	14.55	0.45	25	14.985	0.015	25
2	14.55	0.45	25	14.987	0.013	25
3	14.55	0.45	25	14.986	0.014	25
4	14.55	0.45	25	14.986	0.014	25
5	14.925	0.075	25	14.925	0.075	25
6	15		25	15		25
7	15		25	15		25
8	15		25	15		25
9	15		25	15		25

кислорода, появление которых возможно при кристаллизации в вакууме (восстановительная атмосфера) [13, 20]. Значительное уменьшение оптического пропускания образцов 8, 9 в спектральной области менее ~ 400 нм может быть отнесено, например, на счет наиболее распространенных примесей железа и титана, содержащихся в составной части шихты – корунде; именно ионы этих примесей в валентном состоянии $3+$ дают интенсивные полосы в УФ-области спектра поглощения граната [21, 22]. Кристаллизация в атмосфере аргона при давлении 1.3–1.4 бар снижает скорость испарения оксидов железа и титана из расплава и ухудшает очистку кристаллов от данных примесей.

На спектрах РЛ образцов 1–4 (рис. 3) отчетливо видны две полосы излучения. В диапазоне 220–380 нм регистрируется излучение самой кристаллической основы граната. Рентгенолюминесценция в диапазоне 220–380 нм образцов 1–4 и 6, 7 определенно связана с нарушением стехиометрии кристаллов в процессе роста за счет преимущественного испарения Al_2O_3 из расплава и образования дефектов замещения Al^{3+} на Y^{3+} в октаэдрических a -позициях структуры граната. В пользу такого предположения говорит значительная разница интенсивностей полосы 220–380 нм образцов 6, 7 и 8, 9 (рис. 3).

Инконгруэнтное испарение компонентов расплава происходило и при выращивании легированных церием кристаллов граната (образцы 1–4) в вакууме, однако интенсивное испарение Al_2O_3 из расплава частично компенсировалось испарением оксидов церия (его следы наблюдали на внутренних поверхностях ростовой камеры), снижая концентрацию дефектов замещения в полученных кристаллах. Для образца 5 сильнее всего потушено излучение основы (составляет $\sim 1\%$

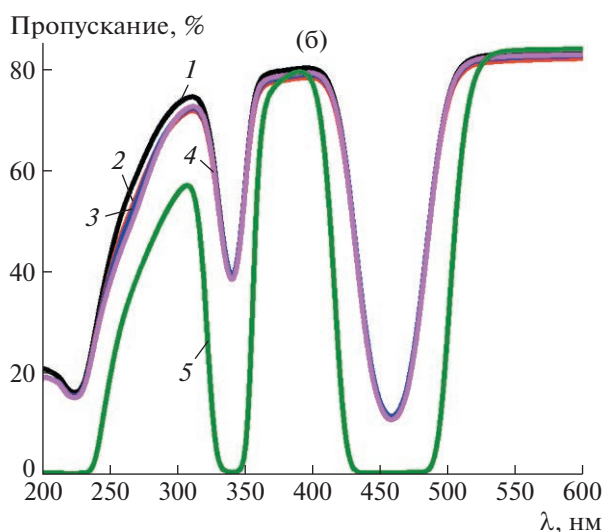
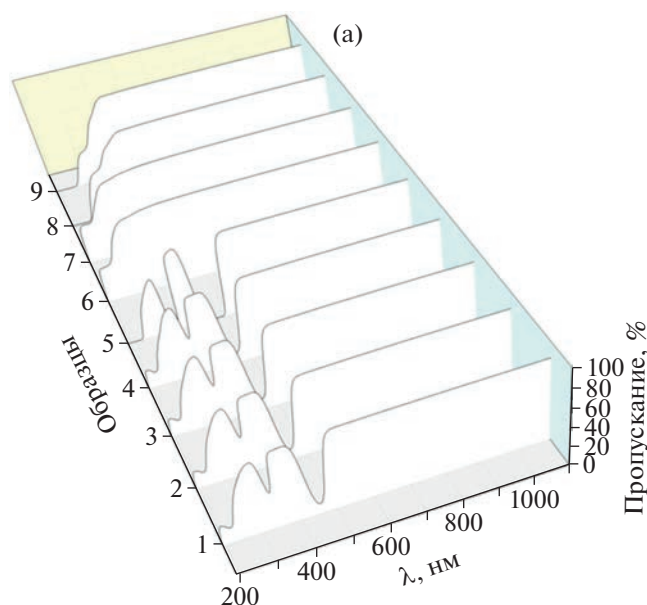


Рис. 2. Спектры оптического пропускания образцов граната $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$: а – общий вид, б – область 200–600 нм для образцов 1–5. Толщина образцов: 1–4–1.65 мм, 5–0.83 мм, 6–9–1.9 мм.

от интегральной интенсивности), что может быть связано с большей концентрацией ионов Ce^{3+} и меньшей температурой синтеза образца по сравнению с точкой плавления (в этом случае подавлены испарение Al_2O_3 и сегрегация компонентов системы при пересечении линии “ликвидус–солидус”).

В диапазоне 480–650 нм для образцов 1–5 регистрируется излучение Ce^{3+} . Можно заметить, что полоса люминесценции Ce^{3+} состоит из двух неразрешенных линий, что связано с расщеплением основного 4f-состояния. Наибольшая интенсивность излучения Ce регистрируется для об-

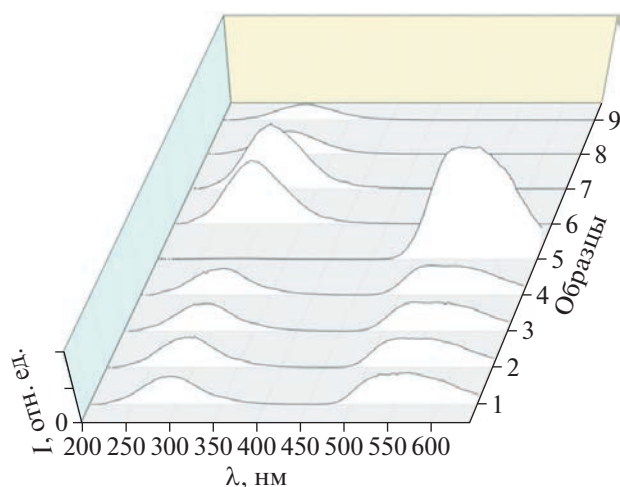


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции образцов граната $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$.

разца 5. В образцах 1–4 люминесценция основы составляет ~40% от интегральной интенсивности. Как для излучения основы, так и для люминесценции Ce^{3+} форма полосы почти не изменяется от образца к образцу.

Кинетика РЛ изученных образцов граната различалась значительно (рис. 4). По характеру уменьшения интенсивности РЛ от времени их можно условно разбить на три группы: образцы 1–4, образец 5 и образцы 6–9, что коррелирует со структурой спектров РЛ этих образцов (рис. 3).

Все кривые можно аппроксимировать суммой трех экспоненциальных функций с различными показателями времени затухания τ :

$$I = I_0 + I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} + I_3 e^{-t/\tau_3},$$

где I_0 – интенсивность фоновой засветки, I_1 , I_2 и I_3 – интенсивности компонент кинетики, а τ_1 , τ_2 и τ_3 – времена спада соответствующих компонент. При этом оценить вклад отдельных компонент можно на основании интегральной интенсивности. Для экспоненциальной зависимости ее можно рассчитать как произведение интенсивности на время спада $I_i \tau_i$.

Результаты приведены в табл. 2 отдельно для образцов 1–5 и 6–9, поскольку очевидно, что природа их РЛ значительно различается. Разброс по временам затухания имеется, хотя везде прослеживаются три компоненты с временами затухания ~85, ~300 и ~1700 нс. Наблюдается корреляция со структурой спектров РЛ, хотя различие в интегральной интенсивности довольно сильное. К примеру, быстрая компонента, соответствующая излучению церия, составляет в кинетике образцов 1–4 всего 21–24%. В образце 5 вклад быстрой компоненты составляет 79%, хотя в спектре РЛ интегральная интенсивность люминесценции

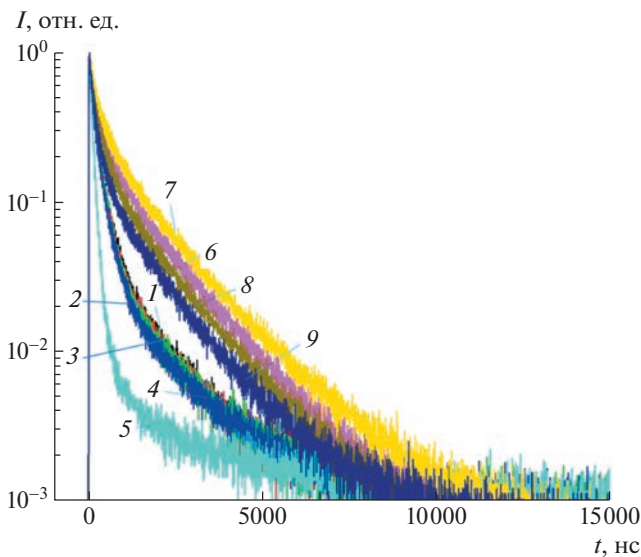


Рис. 4. Временные зависимости спада интенсивности рентгенолюминесценции образцов граната $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$.

Ce^{3+} в диапазоне 480–650 нм около 99%. В образцах 6, 7, несмотря на отсутствие активатора, регистрируется 5–9% быстрого излучения, которое может быть связано с наличием неконтролируемых примесей в шихте, в частности Се. Различия в интенсивности и кинетике РЛ могут быть связаны также с несколько различающимися условиями возбуждения (габариты и оптическое совершенство образцов).

Измерен абсолютный световыход образцов (рис. 5). Наибольшее значение получено для образца 5, что коррелирует с предыдущими результатами, т.е. практически вся РЛ со временем затухания $\tau_1 \approx 82\text{--}88$ нс сосредоточена в диапазоне 480–650 нм. Для образцов 1–4 отдельно представлен световыход основы и ионов Ce^{3+} , а также суммарный световыход. Отметим, что погрешность измерения световыхода может составлять ~30%, что связано с формой образца, процентом светосбора, вариациями в квантовом выходе различных зон фотоэлектронного умножителя и т.д.

Интенсивную РЛ самой кристаллической матрицы граната (рис. 3) в диапазоне 200–400 нм следует рассматривать как паразитный канал люминесценции, снижающий абсолютный световыход и эффективность сцинтилляторов на основе граната $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$, а также их быстродействие. Наблюдаемая в диапазоне 200–400 нм широкая полоса РЛ в действительности является совокупностью нескольких полос [23], и предложенная аппроксимация спада интенсивности РЛ как суммы трех экспонент (табл. 2) косвенно подтверждает это. Если фотолюминесценцию Ce^{3+} в

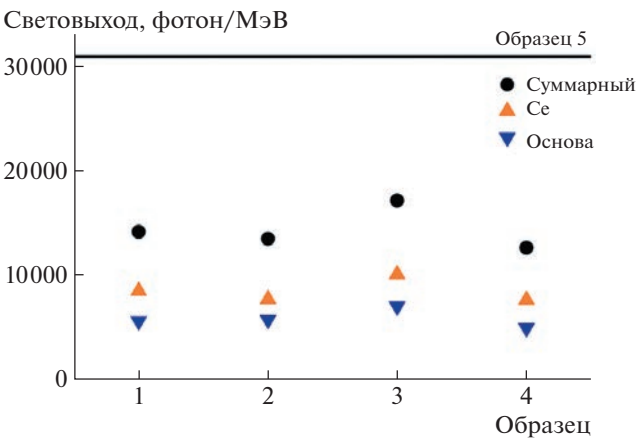


Рис. 5. Световыход образцов граната $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ при облучении γ -квантами от ^{137}Cs (662 кэВ).

$\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ в диапазоне 480–660 нм можно возбудить накачкой в любую из полос оптического поглощения церия (рис. 2), то для возбуждения люминесценции самой кристаллической матрицы граната в диапазоне 200–400 нм требуется более коротковолновое излучение – с длиной волны короче 180 нм [23].

Таблица 2. Результаты аппроксимации экспонентами временных зависимостей спада интенсивности рентгенолюминесценции образцов гранатов $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$

Образец	Интегральная интенсивность (%) для времени спада		
	$\tau_1 \approx 82\text{--}88$ нс	$\tau_2 \approx 282\text{--}291$ нс	$\tau_3 \approx 1650\text{--}1780$ нс
1	21	53	26
2	23	52	25
3	22	54	24
4	24	54	22
5	79	15	12
Образец	Интегральная интенсивность (%) для времени спада		
	$\tau_4 \approx 80\text{--}130$ нс	$\tau_5 \approx 240\text{--}440$ нс	$\tau_6 \approx 1370\text{--}1690$ нс
6	5	32	63
7	7	27	66
8	9	33	58
9	9	31	60

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Багдасарова (ГНК) выращены из расплава монокристаллы иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, в том числе легированные церием. Проведено сравнительное спектроскопическое исследование образцов монокристаллов граната и специально изготовленной керамики аналогичного состава методами оптической абсорбционной спектроскопии и РЛ. Определены кинетика спада РЛ и световой выход сцинтилляций. Установлено, что наибольший световой выход сцинтилляций 31 000 фот/МэВ и максимальную скорость спада РЛ $\tau_1 \approx 82\text{--}88$ нс имеет керамика состава $\{Y_{0.995}Ce_{0.005}\}_3Al_5O_{12}$, для которой характерны значительно бóльшая концентрация церия по сравнению с монокристаллами и весьма малая интенсивность паразитной РЛ самой кристаллической матрицы граната.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о значительном влиянии межцентровых взаимодействий, приводящих к тушению собственной РЛ кристаллической матрицы граната уже в кристаллах с достаточно низкой концентрацией активатора. Сравнение результатов по гранатам и керамике дает основание полагать, что эффективность тушения будет возрастать при увеличении концентрации ионов церия в кристаллах с соответствующим улучшением спектрально-люминесцентных и сцинтилляционных характеристик кристаллов. Полученные результаты позволяют наметить пути повышения эффективности сцинтилляторов на основе кристаллов граната $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ за счет увеличения концентрации активатора, корректировки состава исходной шихты в сторону увеличения содержания оксида алюминия, оптимизации состава атмосферы и давления в ростовой камере для подавления испарения алюминия и активатора в процессе кристаллизации.

Работа выполнена в рамках Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части роста кристаллов граната, изготовления образцов для исследования и кристаллохимического анализа, и в рамках Соглашения с Министерством науки и высшего образования РФ от 12 октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 в части спектроскопии и характеристики полученных материалов как элементов сцинтилляционных детекторов ионизирующего излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminskii A.A. // Laser Photonics Rev. 2007. V. 1. № 2. P. 93.
<https://doi.org/10.1002/lpor.200710008>
2. <https://www.crystals.saint-gobain.com/garnet-substrates>
3. Yanagida T., Takahashi H., Ito T. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2005. V. 52. № 5. P. 1836.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2005.856757>
4. Mihóková E., Nikl M., Mareš J.A. et al. // J. Lumin. 2007. V. 126. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.05.004>
5. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. // Inorganic Scintillators for Detector Systems. Cham: Springer, 2017. P. 1.
6. Linares R.C. // Solid State Commun. 1964. V. 2. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(64\)90369-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(64)90369-2)
7. Wagner A., Ratzker B., Kalabukhov S. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 12279.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.141>
8. Милль Б.В. // Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 56.
9. Allibert M., Chatillon C., Mareschal J., Lissalde F. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 23. P. 289.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90071-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90071-2)
10. Ashurov M.Kh., Voronko Yu., Osiko V.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1977. V. 42. № 1. P. 101.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210420108>
11. Каминский А.А., Буташиин А.В., Александров К.С., Безматерных Л.Н. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 344.
<https://doi.org/10.1134/1.1466508>
12. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. 160 с.
13. Varney Ch.R., Selim F.A. // AIMS Mater. Sci. 2015. V. 2. № 4. P. 560.
<https://doi.org/10.3934/matricsci.2015.4.560>
14. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М: Наука, 1986. 272 с.
15. Lumpkin A.H., Garson A.B., Anastasio M.A. // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. № 7. P. 073704.
<https://doi.org/10.1063/1.5027499>
16. Кварталов В.Б., Каневский В.М., Федоров В.А., Буташиин А.В. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI. № 7. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. С. 70.
17. Rodnyi P.A., Mikhlin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. № 6. P. 2340.
<https://doi.org/10.1109/23.983264>
18. Zhao G., Zeng X., Xu J. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 253. P. 290.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01017-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01017-0)
19. Петросян А.Г., Багдасаров Х.С., Бутаева Т.Н. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 5. С. 1089.
20. Nizhankovsky S.V., Dan'ko A.Ya., Puzikov V.M. et al. // Funct. Mater. 2008. V. 15. № 4. P. 546.
21. Bantien F., Albers P., Huber G. // J. Lumin. 1987. V. 36. P. 363.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(87\)90153-0](https://doi.org/10.1016/0022-2313(87)90153-0)
22. Lin Ch. // Bull. Minéral. 1981. V. 104. P. 218.
23. Zorenko Yu., Voloshinovskii A., Savchyn V. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2007. V. 244. № 6. P. 2180.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200642431>

К ВОПРОСУ О ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ НЕМАТИКОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ. III. УЧЕТ ИНЕРЦИОННОГО ЧЛЕНА В УРАВНЕНИИ ДВИЖЕНИЯ В МОДЕЛИ МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ДОМЕНОВ ДЛЯ ДЕФОРМАЦИИ ПОПЕРЕЧНОГО ИЗГИБА

© 2023 г. А. В. Голованов^{1,*}¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*E-mail: gav@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Рассмотрена модель магнитогиродинамических доменов, описывающая движение нематической жидкости с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости в геометрии деформации поперечного изгиба. В уравнении движения нематика модели учтен инерционный член. Это позволило ввести в модель безразмерные параметры — отношения чисел Эриксона к числам Рейнольдса. Введение таких параметров позволяет экспериментально оценивать относительную роль упругих и вязких сил в нематиках различной природы.

DOI: 10.31857/S0023476122600434, EDN: JNPKXI

ВВЕДЕНИЕ

Появление магнитогиродинамических (МГД) доменов в термотропном и лиотропном нематиках при деформации поперечного изгиба под действием магнитного поля описывается системой уравнений нематодинамики [1], записанных в линейном приближении.

В пионерских работах, посвященных данному явлению, рассматривались модели МГД-доменов. В этих моделях в уравнении движения нематической жидкости инерционным членом (ИЧ) $\rho \frac{\partial v}{\partial t}$ пренебрегали ввиду его малости по сравнению с другими слагаемыми [2–4]. В рамках этих моделей выводилась зависимость между волновым вектором доменной структуры и величиной приложенного к слою нематика магнитного поля. Далее полученными уравнениями обрабатывались экспериментальные данные. Результатом являлись вычисляемые отношения констант упругости и отношения коэффициентов вязкости изучаемого нематика [2–4].

В феноменологической теории жидких кристаллов Лесли [5] при анализе уравнений нематодинамики указывалось, что течение нематика можно описывать безразмерными числами. Например, если в уравнениях, описывающих это течение, появляются характерные различные коэф-

фициенты вязкости α , естественно ввести в рассмотрение, как и в теории изотропных жидкостей, безразмерное число Рейнольдса (ЧР):

$$\text{Re} = \frac{\rho v l}{\alpha},$$

где ρ — плотность нематика, v и l — характерные значения скорости и длины, ЧР — мера отношения сил инерции, действующих в движущемся нематике, к силам вязкости.

Аналогичным образом, если появляются характерные константы упругости K , в уравнения можно ввести безразмерное число Эриксона (ЧЭ):

$$\text{Er} = \frac{\alpha v l}{K}.$$

ЧЭ позволяет оценить относительную роль динамических сил по сравнению с силами, определяющими свободную энергию.

Кроме того, Лесли вводит в рассмотрение отношение ЧР к ЧЭ:

$$v = \frac{\text{Re}}{\text{Er}} = \frac{\rho K}{\alpha^2}.$$

Это число фактически оценивает роль объемных сил, вынуждающих директор принимать равновесную ориентацию, связанную с эффектом внутреннего (молекулярного) поля, и вязких (диссипативных) сил, выводящих директор из положе-

ния равновесия при наличии конечного градиента скорости [1]. Важно отметить, что хотя сами числа ЧР и ЧЭ зависят от характерных величин изучаемой модели, их отношение от этих величин не зависит, а определяется только параметрами среды. Это позволяет упрощать некоторые модели МГД-доменов. Например, для термоторпных нематиков величина ν имеет порядок $10^{-6} - 10^{-4}$ [1]. Следовательно,

$$Er \gg Re.$$

Таким образом, в некоторых моделях пренебрегают силами упругости ориентации [6].

Цель настоящей работы – показать, что отказ от пренебрежения ИЧ позволяет ввести в модель МГД-доменов для деформации поперечного из-

гиба несколько параметров $\mu = \frac{Er}{Re} = \frac{\alpha^2}{\rho K}$, число которых определяется числом коэффициентов вязкости, входящих в уравнение движения нематика. Это позволяет экспериментально оценивать относительную роль упругих и вязких сил в нематиках различной природы и является, несомненно, более информативным результатом, чем получение отношений констант упругости и отношений коэффициентов вязкости.

Например, учет ИЧ в уравнении движения нематика для модели, представленной в [2], позволил определить тип гидродинамической неустойчивости, являющейся причиной возникновения доменов [7].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При быстром включении магнитного поля величиной больше критического поля доменообразования через некоторое время в слое жидкого кристалла появляется периодическая структура в виде темных и светлых полос – доменов, являющихся линиями вихря. Для ее описания рассмотрим планарный слой нематика с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости. Декартову систему координат выберем так, чтобы ось z была перпендикулярна плоскости слоя толщины d , а вектор невозмущенной ориентации нематика $\mathbf{n}_0$ был направлен вдоль оси x (рис. 1). Магнитное поле $\mathbf{H}$ прикладывается перпендикулярно $\mathbf{n}_0$ вдоль оси z . Энергию сцепления W_S молекул нематика с поверхностью считаем бесконечной ($W_S \rightarrow \infty$).

Рассмотрим малые возмущения директора $\mathbf{n}$ и вектора $\mathbf{v}$ скорости течения нематика:

$$\mathbf{n} \equiv \{1, 0, \theta(x, z)\}, \quad \mathbf{v} \equiv \{v_x(x, z), 0, v_z(x, z)\}.$$

Для заданной геометрии уравнения движения директора и движения нематика с учетом ИЧ в линейном приближении имеют вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} &= \chi_a H^2 \theta + K_1 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \\ &+ K_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \alpha_2 \frac{\partial v_z}{\partial x} - \alpha_3 \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (a), \\ \rho \frac{\partial v_x}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta_1 \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \eta_4 \frac{\partial^2 v_z}{\partial x \partial z} + \\ &+ \eta_5 \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \quad (б), \\ \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta_2 \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \eta_6 \frac{\partial^2 v_x}{\partial x \partial z} + \\ &+ \alpha_4 \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \quad (в), \end{aligned} \right. \quad (1)$$

где η_j – коэффициенты вязкости, выраженные через различные комбинации коэффициентов вязкости Лесли [2], α_i – коэффициенты вязкости Лесли, χ_a – анизотропия диамагнитной восприимчивости, γ_1 – вращательная вязкость, ρ – плотность нематика, p – давление, K_1 – константа упругости поперечного изгиба, K_3 – константа упругости продольного изгиба.

Вычисляя $\frac{\partial}{\partial z}(1б) - \frac{\partial}{\partial x}(1в)$ и вводя функцию тока Лагранжа $\psi(x, z, t)$ [8]

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad v_z = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (2)$$

для уменьшения числа переменных, запишем (1) в безразмерном виде, используя одноконстантное приближение – $K_1 = K_3$:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tilde{t}} &= h^2 \theta + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \tilde{z}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{\alpha_3}{\alpha_2} \frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial \tilde{z}^2}, \\ \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial \tilde{z}^2} \right) &= \mu_1 \frac{\partial^4 \tilde{\psi}}{\partial \tilde{z}^4} + \mu_2 \frac{\partial^4 \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}^4} + \\ &+ \mu_3 \frac{\partial^4 \tilde{\psi}}{\partial \tilde{x}^2 \partial \tilde{z}^2} + \mu_4 \frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tilde{t}} \right) - \mu \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tilde{t}} \right), \end{aligned} \right. \quad (3)$$

где $\tilde{x} = \frac{\pi}{d}x$ и $\tilde{z} = \frac{\pi}{d}z$, $\tilde{\psi} = \frac{\alpha_2}{K_1}\psi$, $\tilde{t} = \frac{t}{\tau_0}$, $h = \frac{H}{H_F}$, $\tau_0 = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_1}$ – характерное время задачи, $H_F = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_1}{\chi_a}}$ – критическое поле Фредерикса для деформации поперечного изгиба, $\mu = \frac{\alpha_2^2}{\rho K_1}$, $\mu_1 = \frac{\gamma_1 \eta_1}{\rho K_1}$, $\mu_2 = \frac{\gamma_1 \eta_2}{\rho K_1}$, $\mu_3 = \frac{\gamma_1 \eta_7}{\rho K_1}$, $\mu_4 = \frac{\alpha_2 \alpha_3}{\rho K_1}$ – коэффициенты ($\eta_7 = \eta_5 + \alpha_4 - \eta_4 - \eta_6$), которые можно определить как отношение пяти чисел ЧЭ:

$$Er = \frac{\alpha_2 \nu l}{K_1}, \quad Er = \frac{\eta_1 \nu l}{K_1}, \quad Er = \frac{\eta_2 \nu l}{K_1},$$

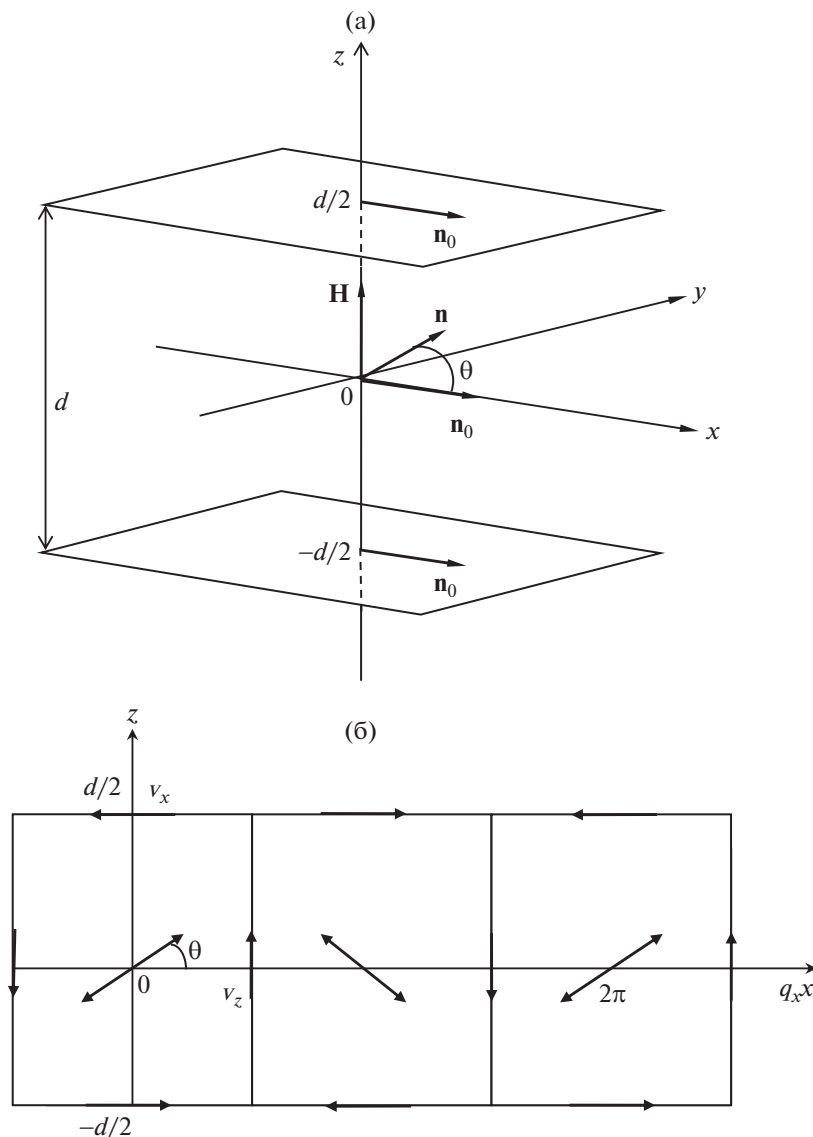


Рис. 1. Геометрия задачи (а), схематичное изображение вихрей в плоскости xz (б): линии вихря параллельны оси y , $\mathbf{n}_0$ – вектор невозмущенной ориентации нематика, $\mathbf{n}$ – директор, $\mathbf{H}$ – магнитное поле, d – высота вихрей по оси z . Вся структура периодична по оси x . Верхняя и нижняя поверхности нематика определяются уравнением $z = \pm \frac{d}{2}$.

$$\text{Er} = \frac{\eta_7 v l}{K_1}, \quad \text{Er} = \frac{\alpha_3 v l}{K_1}$$

к двум числам ЧР:

$$\text{Re} = \frac{\rho v l}{\alpha_2} \quad \text{и} \quad \text{Re} = \frac{\rho v l}{\gamma_1}.$$

Здесь необходимо дать пояснения по поводу количества ЧЭ и ЧР. Система уравнений (1) (строки б, в) содержит восемь коэффициентов вязкости. В ходе преобразования (1) к (3) их количество сводится к пяти (пояснения к (3)). Это влечет за собой определение пяти ЧЭ. В (1а) входят

коэффициент вязкости, определяющий поворот молекул без перемещения их центров масс γ_1 , и два коэффициента вязкости α_2 и α_3 , связанные с перемещением центров масс. Это приводит к обезразмериванию времени через γ_1 , а функцию тока – через α_2 . Что влечет за собой появление двух ЧР.

Введенная функция тока (2) удовлетворяет уравнению несжимаемости

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0.$$

Граничные условия задачи имеют вид:

$$\left. \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{z}=\pm\frac{\pi}{2}} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}}{\partial \tilde{z}^2} \right|_{\tilde{z}=\pm\frac{\pi}{2}} = 0; \quad \theta|_{\tilde{z}=\pm\frac{\pi}{2}} = 0. \quad (4)$$

Решая (3) методом Фурье, найдем зависимость $h^2(\tilde{q}_x^2)$.

РЕШЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решения системы (3) будем искать в виде функций, периодических вдоль оси x :

$$\begin{cases} \tilde{\Psi} = \tilde{\Psi}_0 \cos(\tilde{q}_x \tilde{x}) \cos(\tilde{q}_z \tilde{z}) \exp(\tilde{s} \tilde{t}), \\ \theta = \theta_0 \cos(\tilde{q}_x \tilde{x}) \cos(\tilde{q}_z \tilde{z}) \exp(\tilde{s} \tilde{t}), \end{cases} \quad (5)$$

где $\tilde{q}_x$ и $\tilde{q}_z$ — безразмерные волновые векторы вдоль осей x и z , $\tilde{s}$ — безразмерное обратное время включения доменной структуры. В [4] показано, что $\tilde{q}_z = 1$ для случая абсолютно жесткого сцепления директора с границами. Поэтому (5) запишется как

$$\begin{cases} \tilde{\Psi} = \tilde{\Psi}_0 \cos(\tilde{q}_x \tilde{x}) \cos \tilde{z} \exp(\tilde{s} \tilde{t}), \\ \theta = \theta_0 \cos(\tilde{q}_x \tilde{x}) \cos \tilde{z} \exp(\tilde{s} \tilde{t}), \end{cases} \quad (6)$$

что удовлетворяет граничным условиям (4).

Для анализа получаемых далее соотношений в качестве модельной системы (МС) используем n -метоксibenзилиден- n -бутиланилин, поскольку для него определены все необходимые материальные константы (при 25°C): $\rho = 1.088$ г/см³, $K_1 = 6 \times 10^{-7}$ дин, $\gamma_1 = 77$ сП, $\alpha_2 = -77.5$ сП, $\alpha_3 = -1$ сП, $\alpha_4 = 83$ сП, $\eta_1 = 24$ сП, $\eta_2 = 103$ сП и $\eta_7 = 134$ сП [9]. Имеем $\mu = 9.2 \times 10^5$, $\mu_1 = 2.75 \times 10^5$, $\mu_2 = 1.21 \times 10^6$, $\mu_3 = 1.56 \times 10^6$, $\mu_4 = 1.19 \times 10^4$.

Подставляя (6) в (3), получаем квадратное уравнение для величины $\tilde{s}$:

$$(\tilde{q}_x^2 + 1)\tilde{s}^2 + [-(\tilde{q}_x^2 + 1)h^2 + A\tilde{q}_x^4 + B\tilde{q}_x^2 + \mu_1 + 1 - \mu_5]\tilde{s} - Ch^2 + \mu_2\tilde{q}_x^6 + D\tilde{q}_x^4 + F\tilde{q}_x^2 + \mu_1 = 0, \quad (7)$$

где $A = \mu_2 - \mu + 1 \approx \mu_2 - \mu$; $B = \mu_3 + 2\mu_4 + 2 \approx \mu_3 + 2\mu_4$; $\mu_1 + 1 - \mu_5 \approx \mu_1$ (так как $\mu_i \gg 1$ и 2, а $\mu_1 \gg$

$\gg |1 - \mu_5|$; $\mu_5 = \frac{\alpha_3^2}{\rho K_1} = 153.19$), $C = \mu_2\tilde{q}_x^4 + \mu_3\tilde{q}_x^2 + \mu_1$; $D = \mu_2 + \mu_3$; $F = \mu_1 + \mu_3$.

Решением (7) является функция вида

$$\tilde{s}_{\pm} = \frac{1}{2(X+1)} \times \left\{ Y(X+1) - AX^2 - BX - \mu_1 \pm [Y^2(X+1)^2 + (WX^3 + RX^2 + TX + 2\mu_1)Y + NX^4 + GX^3 + JX^2 + VX + \mu_1^2 - 4\mu_1]^{1/2} \right\}, \quad (8)$$

где $Y = h^2$, $X = \tilde{q}_x^2$, $W = 2(\mu + \mu_2)$, $R = 2(\mu + D - 2\mu_4)$, $T = 2(F - 2\mu_4)$, $N = A^2 - 4\mu_2$, $G = 2(AB - 2(2\mu_2 + \mu_3))$, $J = B^2 + 2\mu_1A - 4(D + F)$, $V = 2\mu_1B - 4F$. Исследуя функцию (8) на экстремум, получаем следующее квадратное уравнение относительно Y :

$$P_1Y^2 + P_2Y + P_3 = 0, \quad (9)$$

где

$$P_1 = \xi X^6 + \phi X^5 + \varpi X^4 + \sigma X^3 + \tau X^2 + \upsilon X + \phi,$$

$$P_2 = \Lambda X^7 + IX^6 + \Gamma X^5 + \Delta X^4 + YX^3 + ZX^2 + NX + \Theta,$$

$$P_3 = \Xi X^8 + \Pi X^7 + PX^6 + \Sigma X^5 + EX^4 + MX^3 + \Phi X^2 + \Omega X + \Psi,$$

а коэффициенты в многочленах P_1 , P_2 и P_3 являются различными алгебраическими комбинациями коэффициентов μ_i . На рис. 2 представлены функции (8) и (9). Очевидно, что кривая $Y(X)$ пересекает семейство кривых $\tilde{s}_{\pm}(X, Y)$ в точках максимумов. Такое же поведение этих функций описано в [2, 10], где дан анализ решения системы (1) без учета ИЧ.

Решение (9) для положительных значений Y можно представить в виде

$$Y_+ = \frac{1}{2} \left\{ \left[-\frac{\Lambda}{\xi} X - \left(\frac{\xi I - \pi \Lambda}{\xi^2} \right) - \delta_1(X) + \left[\left(\frac{\Lambda}{\xi} X + \left(\frac{\xi I - \pi \Lambda}{\xi^2} \right) + \delta_1(X) \right)^2 - 4 \left(\frac{\Xi}{\xi} X^2 + \frac{\xi \Pi - \pi \Xi}{\xi^2} X + \frac{\pi^2 \Xi + \xi(\xi P - \varpi \Xi - \pi \Pi)}{\xi^3} + \delta_2(X) \right) \right]^{1/2} \right] \right\}, \quad (10)$$

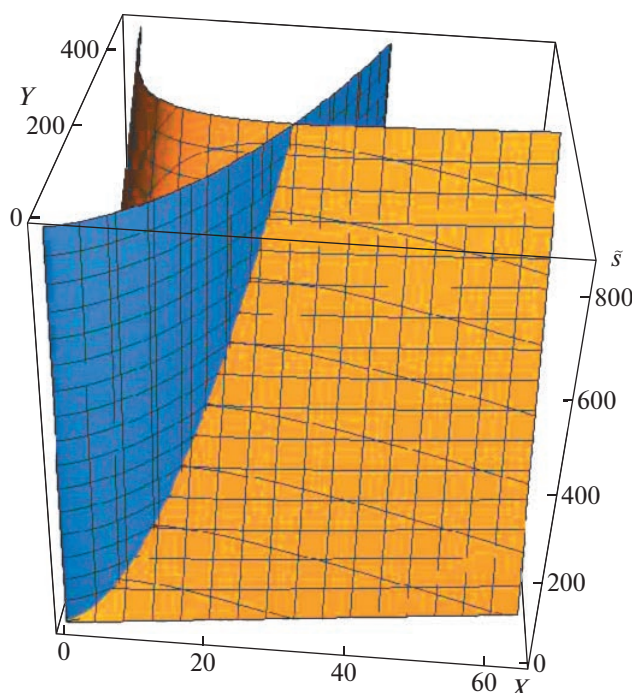


Рис. 2. Функции (8) и (9), представленные в системе координат $X, Y, \bar{s}$.

где $\delta_1(X) = \frac{O_1(X)}{P_1}$ и $\delta_2(X) = \frac{O_2(X)}{P_1}$ – дробные рациональные функции, а $O_1(X)$ и $O_2(X)$ – остатки от деления многочленов P_2 и P_3 на многочлен P_1 соответственно.

Проанализируем полученное решение. В экспериментах по наблюдению МГД-доменов устанавливается связь между величинами h^2 и $\tilde{q}_x^2$. Аппроксимация экспериментальных результатов функцией (10) дает возможность получить дан-

ные по величинам μ_i , если сократить число аппроксимирующих коэффициентов в ней до пяти.

Для уменьшения количества аппроксимирующих коэффициентов применим прием, использованный в [10]. Анализ поведения функций $\delta_1(X)$ и $\delta_2(X)$ показывает, что при $X \rightarrow \infty$ $\delta_1(X)$ и $\delta_2(X) \rightarrow 0$. Следовательно, для больших значений X влиянием этих функций в (10) можно пренебречь. Тогда (10) преобразуется к виду

$$Y_+ = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{\Lambda}{\xi} X - \left(\frac{\xi I - \varphi \Lambda}{\xi^2} \right) + \left[\frac{\Lambda^2 - 4\xi \Xi}{\xi^2} X^2 + \frac{2(\xi \Lambda I - 2\xi(\varphi \Xi - \xi \Pi) - \varphi \Lambda^2)}{\xi^3} X + \frac{(\xi I - \varphi \Lambda)^2 - 4\xi(\varphi^2 \Xi + \xi(\xi P - \varphi \Xi - \varphi \Pi))}{\xi^4} \right]^{1/2} \right\}, \quad (11)$$

где

$$\xi = 4(W^2 - 4A^2); \quad \varphi = 6\xi; \quad \Lambda = -64\mu_2 W;$$

$$\Xi = -64\mu_2 N; \quad \Pi = -64\mu_2(4N + G);$$

$$I = 64\mu_2 R + 16W(A^2 - 13\mu_2) + 8G;$$

$$\varpi = 4W(9W + 4R - 2T) - A(208A + 36(B - \mu_1));$$

$$P = (8N + 2G)^2 + 8N(6G - 2A(2B - \mu_1)) - 16A^2(4N + 4G + J).$$

В [2] экспериментально получена зависимость $\tilde{q}_x^2(h^2)$ для МС. Домены наблюдались в диапазоне значений величины h^2 от 17 до 400. Для данного диапазона ошибка в определении величины $\tilde{q}_x^2$ по (11) уменьшается с 6,2% для $h^2 = 17$

до 2.1% для $h^2 = 400$. Отсюда следует, что функцией (11), учитывая величину ошибки, можно аппроксимировать экспериментальные результаты, поскольку теперь число аппроксимирующих коэффициентов и коэффициентов μ_i становится равным.

Для определения μ_i необходимо решить систему нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \alpha = -\frac{\Lambda}{2\xi} = \frac{(\mu + \mu_2)}{\mu}, \\ \beta = \frac{6\Lambda - I}{2\xi} \approx -\frac{I}{2\xi} = \frac{2\mu_2\mu_4 + \mu\mu_3}{2\mu_2} - \frac{2\mu_2\mu_4 + \mu\mu_3}{2\mu}, \\ \kappa = \frac{\Lambda^2 - 4\xi\Xi}{4\xi^2} \approx -\frac{\Xi}{\xi} = \frac{(\mu + \mu_2)^2}{\mu}, \\ \delta = \frac{\xi\Lambda I - 2\xi^2(6\Xi - \Pi) - 6\xi A^2}{2\xi^3} \approx \\ \approx \frac{\Lambda I - 2\xi(6\Xi - \Pi)}{2\xi^2} = \left(\frac{\mu + \mu_2}{\mu}\right) \times \\ \times \left(\frac{2\mu_2\mu_4 + \mu\mu_3}{\mu_2} - \frac{2\mu_2\mu_4 + \mu\mu_3}{\mu}\right) + \\ + \frac{4\mu\mu_2 + 2(\mu_2 - \mu)(\mu_3 + 2\mu_4) - 2\mu_2^2 - 2\mu^2}{\mu}, \\ \varepsilon = \frac{\xi^2(I - 6\Lambda)^2 - 4\xi^2(\xi(36\Xi + P - 6\Pi) - \varpi\Xi)}{4\xi^4} \approx \\ \approx \frac{I^2 - 4(\xi(36\Xi + P - 6\Pi) - \varpi\Xi)}{4\xi^2} = \\ = \left(\frac{2\mu_2\mu_4 + \mu\mu_3}{2\mu} - \frac{2\mu_2\mu_4 + \mu\mu_3}{2\mu_2}\right)^2 + \\ + \frac{12(\mu_2 - \mu)(\mu_2 - \mu - \mu_3 - 2\mu_4)}{\mu} - \\ - \frac{(\mu_2 - \mu)^2}{\mu} \left(\frac{976}{64} + \frac{64(\mu_3 - \mu_1) - 72\mu}{64\mu_2} - \frac{72\mu_2}{64\mu}\right) - \\ - \frac{1}{8\mu\mu_2} (2(\mu_2 - \mu)^2(4\mu_1 + 6\mu_3 - 20\mu_2) - \\ - 8(\mu_2 - \mu)(\mu_3 + 2\mu_4)(10\mu_2 + \mu_3) - 16\mu_1\mu_2(\mu_2 - \mu)), \end{cases} \quad (12)$$

где $\alpha, \beta, \kappa, \delta, \varepsilon$ — аппроксимирующие коэффициенты, получаемые при обработке экспериментальной зависимости $\tilde{q}_x^2(h^2)$ функцией (11). Поскольку (12) — система нелинейных уравнений, для получения ее решения аналитически она упрощалась путем пренебрежения слагаемыми, имеющими по порядку величины значения много меньшие тех, которые не исключались.

Решение (12) имеет вид:

$$\begin{cases} \mu' = \frac{\kappa}{(\alpha - 2)^2}; \\ \mu'_1 = \frac{1}{8(\alpha - 2)\kappa} \times \\ \times \left(16\kappa^2 + \alpha(2\beta(4\beta + 5\kappa + 2\delta) - 9\kappa^2) + 4\kappa\varepsilon - \right. \\ \left. - 5\kappa\delta - \delta^2 - 4\beta(3\kappa + \delta) - 4\alpha^2\beta^2 \right) - \\ - \frac{(\delta - 2\alpha\beta - 2\kappa)^2}{32(\alpha - 2)(\alpha - 1)^2}; \\ \mu'_2 = \frac{\kappa(\alpha - 1)}{(\alpha - 2)^2}; \\ \mu'_3 = \frac{(\alpha - 1)(2\alpha\beta + 2\kappa - 4\beta - \delta)}{2(\alpha - 2)^2}; \\ \mu'_4 = \frac{2\alpha\beta + \delta - 4\beta - 2\kappa}{4(\alpha - 2)^2}. \end{cases} \quad (13)$$

Рассмотрим ошибки, вносимые в значения μ'_i из (13), приближениями, сделанными при получении (11) и (12). Для этого вычисляем величины из (7), (8), (11) и (12), используя значения μ_i МС. Затем численные значения $\alpha, \beta, \kappa, \delta, \varepsilon$ подставляем в (13) и сравниваем вычисленные значения μ'_i с μ_i . В итоге получим: ошибки в численных значениях $\mu', \mu'_1, \mu'_2, \mu'_3, \mu'_4$ составляют 0.054, 0.065, 0.048, 0.034, 0.6% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован вопрос о том, что нового дает учет ИЧ в уравнении движения нематика для деформации поперечного изгиба в модели МГД-доменов. Во-первых, учет ИЧ позволяет ввести в модель безразмерные параметры — отношения ЧЭ к ЧР, что исключает из модели характерные величины (характерную скорость и толщину слоя нематика) и оставляет лишь материальные константы, характеризующие нематик. Во-вторых, получение величин отношений этих чисел в экспериментах по наблюдению за МГД-доменами позволяет оценить относительную роль упругих и вязких сил в нематиках различной природы. Как было сказано выше, если ИЧ в уравнении движения пренебрегать, то сопоставление такой модели доменной структуры с экспериментом позволяет получать лишь отношения констант упругости и отношения коэффициентов вязкости изучаемого нематика. Следовательно, конечный результат экспериментального исследования МГД-доменов на основе модели, учитывающей ИЧ, является более информативным по сравнению с исследованиями, базирующимися на модели без учета ИЧ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пикин С.А.* Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.
2. *Guyon E., Meyer R., Salan J.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1979. V. 54. P. 261.
3. *Hurd A.J., Fraden S., Lonberg F., Meyer R.B.* // *J. Phys. France.* 1985. V. 46. № 6. P. 905.
4. *Kaznacheev A.V.* // *Mol. Mater.* 1993. V. 2. P. 283.
5. *Leslie F.M.* // *Theory of Phenomena in Liquid Crystals. Advances in Liquid Crystals.* V. 4. New York: Acad. Press, 1979. P. 1.
6. *Калугин А.Г.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2013. Вып. 1. С. 49.
7. *Голованов А.В.* // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 1. С. 111.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120010087>
8. *Берже П., Помо И., Видаль К.* Порядок в хаосе. О детерминистическом подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991. 368 с.
9. *Блинов Л.М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
10. *Голованов А. В.* // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 1. С. 116.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114010056>

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 661.728; 539.25

МИКРОСТРУКТУРА ГЕЛЬ-ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СИНТЕЗИРУЕМОЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ШТАММА *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 НА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ УГЛЕРОДА

© 2023 г. А. Л. Болгова^{1,*}, А. А. Шевцов^{2,3}, Н. А. Архарова^{4,**}, Д. Н. Каримов⁴, И. С. Макаров⁵, Т. И. Громоных^{1,4}, В. В. Ключковская⁴

¹Московский политехнический университет, Москва, Россия

²Институт биоинженерии им. К.Г. Скрябина ФИЦ “Фундаментальные основы биотехнологии” РАН, Москва, Россия

³Институт искусственного интеллекта AIRI, Москва, Россия

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

⁵Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: ashi-chi@yandex.ru

**E-mail: natalya.arkharova@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Проведен сравнительный анализ структуры высушенных пленок бактериальной целлюлозы (БЦ), продуцируемых бактериями штамма *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 при статическом культивировании на питательных средах с различными источниками углерода: глюкоза, сахароза, мальтоза, фруктоза, лактоза. Обнаружено, что надмолекулярная структура пленок представляет собой пространственную сетку из ориентационно-упорядоченных микрофибрилл со средним диаметром от 30 до 60 нм, состоящих из кристаллических и аморфных областей. Анализ рентгенограмм показал, что кристаллические области микрофибрилл сформированы целлюлозой I. В зависимости от состава питательной среды степень кристалличности пленок изменяется в диапазоне от ~20 до 90%. Обнаружено, что независимо от источника углерода микроструктура верхней и нижней поверхностей пленок БЦ различна и определяется статическими условиями культивирования: на верхней поверхности гель-пленок присутствуют поры диаметром до 500 нм; на нижней поверхности распределение пор по размерам носит более широкий характер (до 600 нм). Разница между средними значениями пор на верхних и нижних поверхностях варьируется от 95 до 180 и от 100 до 200 нм соответственно. Результаты измерений механических свойств пленок показали, что максимальную прочность имеют пленки, полученные при культивировании на фруктозе и сахарозе, а минимальную — на лактозе и мальтозе. Приведены данные продуктивности БЦ штамма GH-1/2008.

DOI: 10.31857/S002347612370025X, EDN: IENXQA

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления биологическими процессами с целью создания конечных продуктов с определенными свойствами для различных сфер человеческой деятельности базируется на использовании потенциала биологических агентов и систем различной степени организации и сложности (микроорганизмов, вирусов, растений и животных клеток и тканей), что открывает огромные перспективы для их дальнейшей оптимизации и прогнозирования процессов [1].

Одним из таких уникальных объектов с управляемыми характеристиками является бактериальная целлюлоза (БЦ), представляющая собой

пористую биополимерную матрицу, состоящую из переплетающихся между собой кристаллических нанофибрилл.

Этот биополимер демонстрирует более высокую степень химической чистоты по сравнению с растительной целлюлозой [2, 3], улучшенные механические и влагоудерживающие свойства, высокую степень кристалличности, является биоразлагаемым, биосовместимым и неаллергенным материалом [4, 5]. Это делает его перспективным для биомедицинских приложений, таких как создание тканеинженерных конструкций [6, 7], включая искусственный хрящ [8, 9], протезы сердечных клапанов [10], искусственные кровеносные сосуды [11, 12], оболочку роговицы [13], а

также для лечения корневых каналов зубов и восстановления кожных покровов и в качестве структурирующего агента в чистящих составах [14, 15]. БЦ используется в косметологии в качестве натурального скраба и масок для лица [16, 17].

Биосинтез БЦ изучен достаточно хорошо и на данный момент с целью увеличения выхода материала интерес ученых направлен на изменение условий культивирования, прежде всего за счет варьирования источника углерода. Помимо глюкозы, как основного источника углерода, могут быть использованы другие углеводы: фруктоза, лактоза, глицерин, сахароза и др. Варьирование состава питательной среды, а также условий культивирования продуцентов приводит к изменению их биосинтетических способностей, что, безусловно, влияет на характеристики конечного матрикса БЦ, такие как степень кристалличности, морфологию волокон, водопоглощающую и влагоудерживающую способность, а также оптическую прозрачность полученного полимера, зависящую от плотности фибрилл и количества влаги в полимере [18–20]. Важную роль в применении матрицы БЦ играет морфология поверхности, которая не только отражает структуру контактной области, но и является неотъемлемой частью архитектуры БЦ в целом, как объемного полимерного материала со сложным иерархическим строением. Иерархическое строение БЦ определяется условиями ее культивирования: при выращивании пленки БЦ в статических условиях новые слои формируются снизу на слое полимера в объеме питательной среды, а ранее образовавшиеся слои располагаются выше формирующегося слоя [21]. Поэтому в настоящей работе особое внимание уделено детальному изучению морфологических особенностей поверхностей, сформированных в начале и в конце синтеза пленки БЦ.

Известны работы по исследованию влияния различных источников углерода на формирование структуры гель-пленок БЦ с использованием микроорганизмов рода *Acetobacter*, *Komagataeibacter* и *Gluconacetobacter*, где доказана структурная обусловленность гель-пленок от вида сахаров, используемых в субстрате для культивирования продуцента, а также отмечено изменение количественного выхода БЦ в зависимости от источника углерода в питательной среде [22–26]. Так, показано, что культивирование разных штаммов вида *Komagataeibacter xylinus* на одном и том же источнике углерода не оказывает существенного влияния на микроструктуру пленок, и, напротив, выявлены существенные различия микроструктуры на разных источниках углерода для одного и того же штамма [23].

Таким образом, имея представления об эффективности использования источников углеро-

да, а также о корреляционных характеристиках структуры БЦ, появляется возможность управлять процессом формирования структуры целлюлозы, оптимизировать условия ее получения, что позволит создать платформу для прогнозирования биологических процессов.

Среди выделенных продуцентов БЦ следует особо отметить род *Gluconacetobacter*, а именно российский штамм *G. hansenii*. Растущий интерес к исследованиям БЦ приводит к необходимости синтезировать ее в больших количествах и, как следствие, искать способы удешевления и оптимизации питательных сред. Литературных данных о культивировании штамма *G. hansenii* крайне мало, несмотря на его способность к синтезу олигомера глюкуроновой кислоты, имеющего высокий потенциал для практического применения. Первые проведенные исследования показали, что источник углерода играет селективную роль в соотношении численности популяции целлюлозонегативных и целлюлозоположительных клеток *Gluconacetobacter hansenii*, что в свою очередь может приводить к изменению внутренней структуры пленок [27–29]. До настоящего времени не было изучено влияние культивирования на структурно-морфологические особенности пленок БЦ, продуцируемых штаммом *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 [30].

В настоящей работе впервые рассматривается влияние источника углерода в питательной среде на морфологические особенности микроструктуры пленок БЦ при культивировании штамма *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008. Особое внимание уделено изучению морфологических особенностей полученных пленок, их механическим и сорбционным свойствам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали гель-пленки БЦ, синтезируемые продуцентом *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 [30] в условиях стационарного жидкофазного культивирования на модифицированной питательной среде Хестрина–Шрамма (HS) [31] с различными источниками углерода: глюкоза, лактоза, мальтоза, фруктоза и сахароза. Состав питательной среды HS (мас. %): сахар — 2.0, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 0.3, K_2HPO_4 — 0.2, Na_2HPO_4 — 0.27, моногидрат лимонной кислоты — 0.115, дрожжевой экстракт — 0.5. Культивирование проходило при температуре 27°C, pH = 5.0, в течение 5 сут.

После культивирования выращенные гель-пленки отмывали от остатков питательной среды и бактерий-продуцентов в растворе RIPA в течение 3–5 сут и промывали дистиллированной водой до прекращения образования пены при взбалтывании. Полимер, очищенный от клеток и

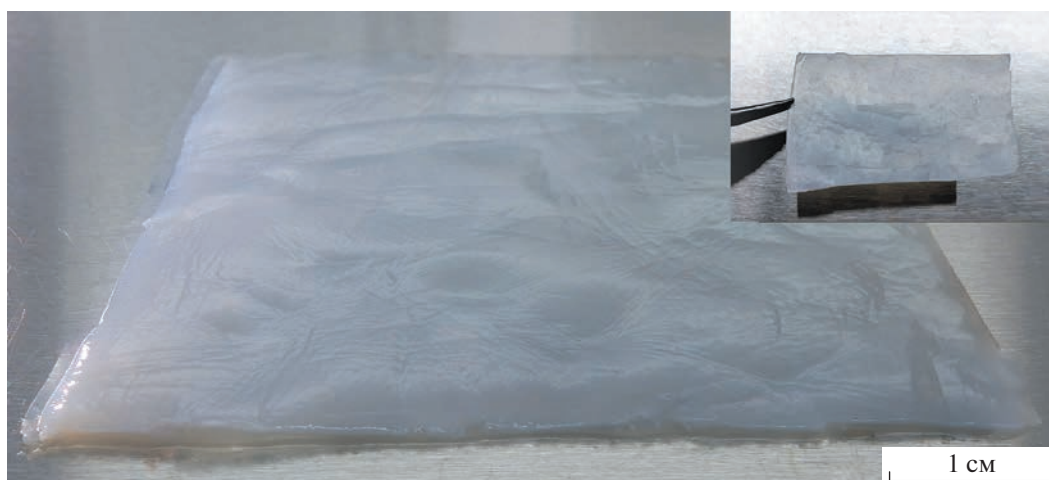


Рис. 1. Изображение исходной и высушенной (на вставке) гель-пленки БЦ, синтезированной продуцентом *Gluconacetobacter hansenii* на среде с глюкозой.

эндотоксина, хранили в закрытой колбе в дистиллированной воде при 5°C.

Массу гель-пленок определяли сразу после извлечения из воды и после сушки до постоянной массы при температуре $60 \pm 2^\circ\text{C}$.

Для исследования структурных особенностей пленок образцы в виде квадратов со сторонами 2 см сушили при комнатных условиях в течение суток.

Морфологию и микроструктуру поверхностей высушенных пленок изучали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью автоэмиссионного растрового электронно-ионного микроскопа Scios FEI при ускоряющем напряжении менее 1 кэВ в режиме Optiplan. Оценка толщины наноприфирилл и размеров пор проведена с помощью плагина DiameterJ в программе ImageJ по полученным РЭМ-изображениям.

Структуру образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 3° до 60° . Степень кристалличности пленок $X(\%)$ была рассчитана по формуле Сегала [32]:

$$X = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100, \quad (1)$$

где I_{200} — суммарная интенсивность рефлекса 200 при $2\theta \approx 22.9^\circ$, I_{am} — интенсивность фонового сигнала при $2\theta \approx 18^\circ$.

Испытания механических характеристик пленок проводили на разрывной машине Instron 1122 при одноосном растяжении образцов целлюлозных пленок по ГОСТ 10213.0-2002. Для этого вырезали образцы размером $3 \times 1 \text{ см}^2$ (погрешность

не более 0.1 мм), на поверхности которых не было структурных дефектов, в том числе трещин, определяемых с помощью оптического микроскопа. Испытания проводили при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Деформацию образцов со скоростью 10 мм/мин проводили до их разрыва.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продуктивность штамма является важным показателем при подборе источника углерода и оценке качества синтезируемых пленок полимера. Результаты синтеза БЦ показали, что на углеводных субстратах штамм *G. hansenii* GH-1/2008 в течение 5 сут культивирования при температурах 27°C позволяет получить пленки белого цвета толщиной до $5.0 \pm 0.6 \text{ мм}$ (рис. 1). Максимальная масса БЦ наблюдается при культивировании штамма на среде с фруктозой и составляет $115.5 \pm 1.5 \text{ г/л}$. Самые низкие показатели массы гель-пленок отмечены на питательных средах с мальтозой ($23.0 \pm 0.9 \text{ г/л}$) и лактозой ($30.7 \pm 1.2 \text{ г/л}$). При этом гель-пленки БЦ, синтезируемые на мальтозе, более рыхлые, хотя абсолютно сухой вес у этих пленок выше, чем у пленок, синтезируемых на лактозе (табл. 1).

РЭМ-анализ. РЭМ-изображения поверхностей пленок БЦ в зависимости от источника углерода представлены на рис. 2. Анализ изображений позволил провести оценку диаметров прифирилл и размеров пор на поверхностях пленок БЦ. Обнаружено, что размер прифирилл, продуцируемых штаммом *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008, варьируется от нескольких нанометров до $\sim 90 \text{ нм}$, установлено, что источник углерода питательной среды оказывает влияние на диаметр прифирилл (оценку диаметров проводили из расчета 100 произвольно выбранных прифирилл на каждом изображении).

Таблица 1. Масса гель-пленок бактериальной целлюлозы, синтезируемой штаммом *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 на средах с различными углеводами

Углевод	Масса до сушки, г	Масса после сушки, г	Масса влаги, %
Фруктоза	115.0 ± 1.5	3.70 ± 0.03	96.8
Глюкоза	94.0 ± 1.3	1.80 ± 0.02	98.1
Сахароза	81.8 ± 1.4	2.00 ± 0.02	97.5
Лактоза	30.7 ± 1.2	0.10 ± 0.01	99.6
Мальтоза	23.0 ± 0.9	0.40 ± 0.02	98.3

жении). Средний размер фибрилл для штамма GH-1/2008 варьируется в диапазоне 30–63 нм, при этом наибольшим средним диаметром волокна, равным ~63 нм, обладают гель-пленки, выращенные на субстрате с сахарозой, а наименьшим – 37 нм на среде с глюкозой (табл. 2). Показано, что диаметры фибрилл на верхней поверхности пленки в среднем больше, чем на нижней. Подобная зависимость характерна для всех гель-пленок БЦ, кроме пленок на основе сахарозы.

Размеры пор на поверхности пленок являются важной характеристикой, показывающей способность адсорбировать внутрь различные комплексы, удерживать их на поверхности/приповерхностном слое. Гель-пленка БЦ имеет иерархическое строение, обусловленное природой ее формирования в процессе синтеза: нижняя часть гель-пленки (погруженная в питательный раствор) имеет более рыхлую структуру по сравнению с верхней (находящейся над раствором), что подтверждается РЭМ-изображениями морфологии верхней и нижней поверхностей пленок БЦ на разных субстратах (рис. 2). Размеры диаметров пор для верхней поверхности варьируются от нескольких десятков до 500 нм, а для нижней поверхности достигают значений до 600 нм. Видно,

что наиболее пористой является пленка на среде с глюкозой со средним значением диаметра пор, равным 185.42 ± 3.5 нм, а менее пористыми – пленки, выращенные на среде с лактозой, сахарозой и фруктозой со средними значениями пор 98.8 ± 3.5 , 111.6 ± 3.5 и 117.6 нм соответственно (табл. 2). На гистограммах распределения диаметров пор по размерам наблюдается сдвиг максимума в сторону увеличения для нижней поверхности по сравнению с верхней независимо от источника углерода. Данный факт, по всей вероятности, связан с разными окружающими условиями для разных поверхностей БЦ: верхняя поверхность, более плотная, расположена на границе питательная среда–воздух, нижняя поверхность полностью находится в питательной среде.

Рентгенофазовый анализ. БЦ представляет собой гомогенное поликристаллическое макромолекулярное соединение, состоящее из кристаллитов и менее упорядоченных аморфных областей [33, 34]. Так, исследования структуры БЦ *Acetobacter xylinum* выявили существование двух кристаллических полиморфных форм Iα и Iβ. Для структуры целлюлозы Iα предложена одноцепочечная триклинная элементарная ячейка с параметрами $a = 6.717$, $b = 5.962$, $c = 10.400$ Å; $\alpha = 118.08^\circ$, $\beta = 114.80^\circ$, $\gamma = 80.37^\circ$ (пр. гр. $P1$). Целлюлоза Iβ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами ячейки: $a = 7.784$, $b = 8.201$, $c = 10.380$ Å; $\gamma = 96.55^\circ$ (пр. гр. $P2_1$). Отношение Iα/Iβ может изменяться при выборе различных штаммов и условий культивирования [35–38]. Эти модификации рентгенографически различаются незначительно и могут присутствовать в образцах одновременно.

Результаты РФА пленок БЦ штамма *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008, выращенных на различных субстратах, представлены на рис. 3. На всех использованных в работе питательных средах формируется пленка со структурой нативной

Таблица 2. Диаметры фибрилл и пор пленок бактериальной целлюлозы, синтезируемой штаммом *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 на средах с различными источниками углерода

Углевод	Диаметр фибрилл*, нм				Диаметр пор**, нм			
	верх		низ		верх		низ	
	ср. зн.	макс. зн.	ср. зн.	макс. зн.	ср. зн.	макс. зн.	ср. зн.	макс. зн.
Глюкоза	36.9	57.2	36.2	50.0	185.4	488.6	195.2	588.1
Лактоза	44.8	69.3	37.2	70.7	98.8	224.8	102.2	312.2
Мальтоза	46.5	64.7	39.6	74.1	133.9	401.0	190.3	451.1
Сахароза	55.6	87.1	62.7	85.1	111.6	226.0	153.6	297.3
Фруктоза	40.4	58.9	40.1	55.1	117.6	311.9	146.9	348.8

Примечание. При измерении диаметра пор указывается ее латеральный размер.

* Погрешность ±1.75 нм.

** Погрешность ±3.5 нм.

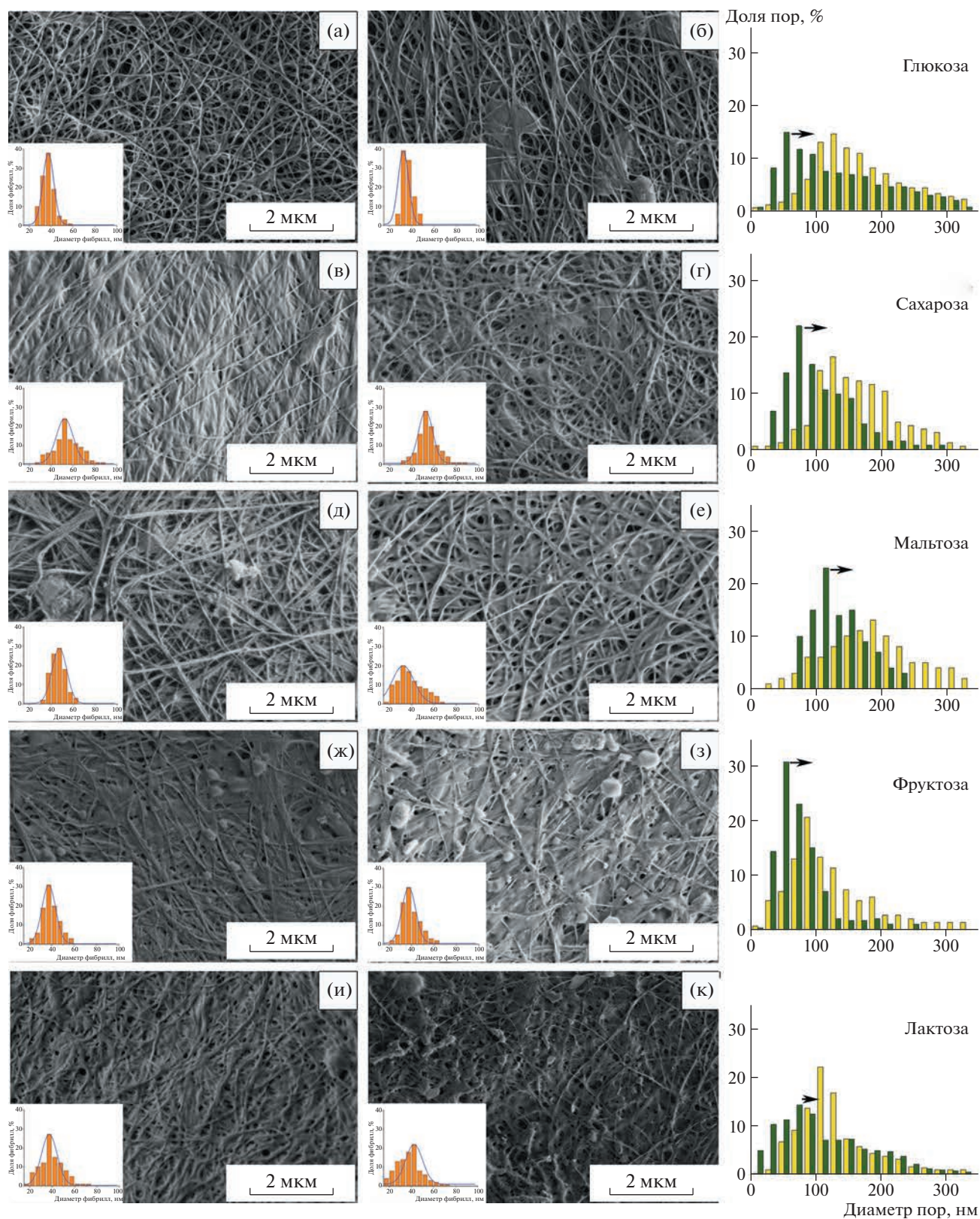


Рис. 2. РЭМ-изображения верхней (слева) и нижней (справа) поверхности гель-пленок БЦ, выращенных на субстратах: а, б – глюкоза, в, г – сахароза, д, е – мальтоза, ж, з – фруктоза, и, к – лактоза. Справа приведены гистограммы распределения пор по размерам на верхней (темный цвет) и на нижней (светлый цвет) поверхностях пленки соответственно. Стрелками показано направление смещения максимума среднего значения диаметров пор на нижних и верхних поверхностях пленок.

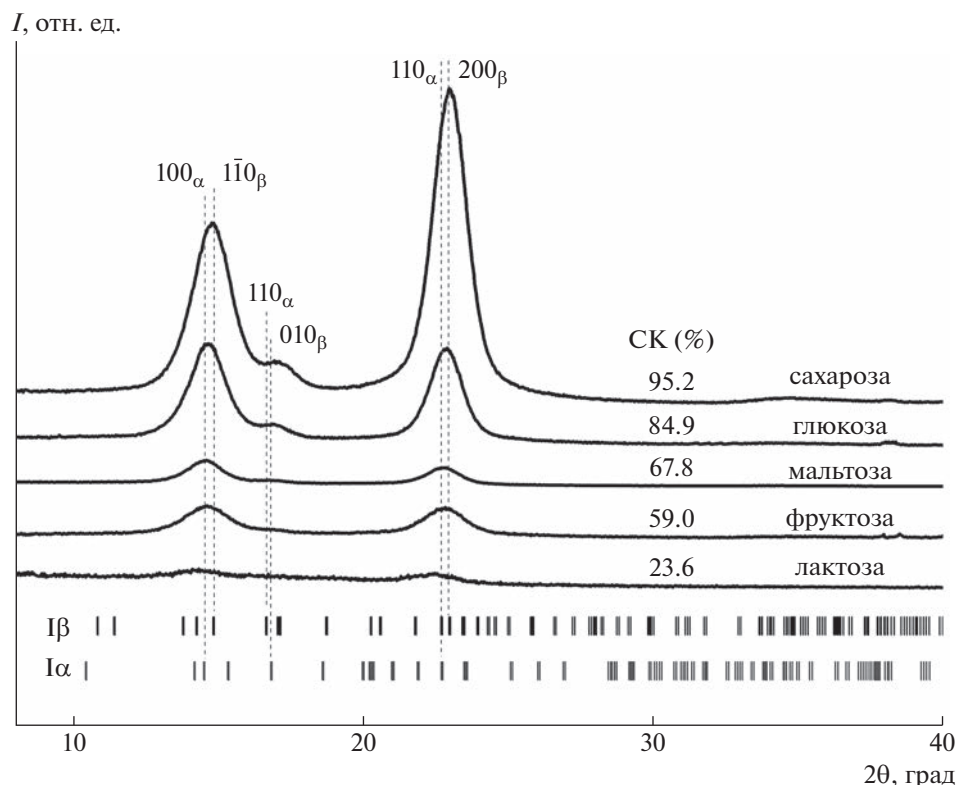


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы гель-пленок БЦ, выращенных на различных субстратах. Показаны угловые положения рефлексов Брэгга для модификаций Iα и Iβ [34]. СК (%) – степень кристалличности.

целлюлозы типа I. На дифрактограммах присутствуют три интенсивных дифракционных пика при $2\theta \sim 15.1^\circ, 16.6^\circ, 22.8^\circ$, которые можно отнести к отражениям от кристаллографических плоскостей (100), (010), (110) целлюлозы Iα и/или плоскостей ($1\bar{1}0$), (110) и (200) целлюлозы типа Iβ. Поскольку пики двух полиморфов нативной целлюлозы I близки друг другу, то, основываясь только на положениях пиков на дифрактограммах, различить две эти фазы не представляется возможным.

Оценка степени кристалличности пленок в зависимости от источника углерода рассчитана для каждой пленки БЦ по формуле (1). Обнаружено, что степень кристалличности по ряду сахара → → лактоза падает от ~90 до ~20% (рис. 3). Степень кристалличности полимерных материалов влияет на их проницаемость, которая является очень важным практическим параметром, поскольку определяет скорость прохождения молекул через полимерную матрицу, что, в свою очередь, зависит от физической структуры полимера (диаметра фибрилл, размера пор, определяющих 3D-сетку полимерной матрицы) [38].

Механические свойства. Механические характеристики пленок БЦ определяются как сформированной структурой в целлюлозных лентах, так

и плотностью физических зацеплений между этими лентами, а также дисперсионным взаимодействием между макромолекулами целлюлозы. Как показали результаты измерений механических свойств пленок, синтезируемых *G. hansenii* GH-1/2008, приведенные в табл. 3, максимальную прочность имеют пленки, полученные при культивировании штамма на фруктозе и сахарозе, минимальную – на лактозе и мальтозе. Пленки БЦ, синтезируемые на среде с мальтозой, имели низкие показатели прочности и относительного удлинения. Наблюдаемые значения хорошо коррелируют с результатами морфологических исследований (микроструктурой полученных пленок): фибриллы в пленках, синтезированных на мальтозе и лактозе, тоньше, чем на сахарозе. Кроме того, средние значения диаметра пор как на верхней, так и нижней поверхности для мальтозы больше, чем данные значения для сахарозы и фруктозы. При этом толщина пленок, синтезируемых на фруктозе и сахарозе, составляла 30 и 24.5 мкм, в то время как на мальтозе и лактозе – 14 и 13.83 мкм соответственно. Пленки, синтезируемые на среде с глюкозой, более эластичные, так как имеют самый высокий показатель удлинения.

Таблица 3. Механические свойства полимеров, синтезируемых штаммом *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008

Углевод	Толщина, мкм	Предел прочности на разрыв, МПа	Модуль Юнга E , ГПа	Удлинение, %
Фруктоза	20.7 ± 0.3	20.3 ± 1.1	1.60 ± 0.05	2.5 ± 0.2
Сахароза	24.5 ± 0.3	19.8 ± 1.2	1.10 ± 0.03	2.8 ± 0.5
Глюкоза	20.3 ± 0.3	17.6 ± 1.8	1.50 ± 0.08	3.3 ± 0.5
Мальтоза	14.0 ± 0.3	5.7 ± 0.6	0.20 ± 0.05	0.8 ± 0.6
Лактоза	13.8 ± 0.3	5.5 ± 0.7	0.20 ± 0.04	2.3 ± 0.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что пленки, синтезируемые продуцентом *G. hansenii* GH-1/2008 на разных источниках углерода, обладают различной микроструктурой. Средний размер фибрилл для штамма GH-1/2008 варьируется в диапазоне 30–63 нм, при этом наибольшим средним диаметром волокна (~63 нм) обладают гель-пленки, выращенные на субстрате с сахарозой, а наименьшим (~37 нм) — на среде с глюкозой. Обнаружено, что на верхней поверхности гель-пленок присутствуют поры диаметром до 500 нм; на нижней поверхности распределение пор по размерам носит более широкий характер (до 600 нм). Разница между средними значениями пор на верхних и нижних поверхностях варьируется от 95 до 180 и от 100 до 200 нм соответственно. Данные РФА показали, что кристаллическая структура всех пленок соответствует целлюлозе I, наблюдается тенденция к увеличению степени кристалличности материала с увеличением возможности биохимической усвояемости продуцентом субстрата. Показано, что максимальная масса БЦ, полученная при культивировании штамма на среде с фруктозой, превышает значение 115 г/л при культивировании в течение 5 сут, наименьший показатель массы наблюдается на питательной среде с мальтозой. Максимальные показатели предела прочности на разрыв и модуля Юнга отмечены у пленок, синтезируемых продуцентом при использовании фруктозы, а минимальные — на средах с мальтозой и лактозой.

Таким образом, полученные данные о структурно-морфологических характеристиках и свойствах пленок, синтезируемых продуцентом *G. hansenii* GH-1/2008 на разных источниках углерода, позволяют расширить не только имеющиеся методики получения БЦ, но и фундаментальные знания о ее строении и синтезе с целью поиска рационального подхода к масштабируемому синтезу БЦ с управляемыми характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00952) с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Культи-

вирование продуцента *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 проведено в рамках государственного задания ФГАОУ ВО “Московский политехнический университет (проект АААА-А20-120092190052-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basu A., Vadan S.V., Lim S. // Sci Rep. 2018. P. 447. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23701-y>
2. Ross P., Mayer R., Benziman M. // Microbiol. Rev. 1991. V. 55. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1128/mr.55.1.35-58.1991>
3. Hassan E.A., Abdelhady H.M., El-Salam S.S. A. et al. // Microbiol. Res. J. 2015. V. 9. P. 1. <https://doi.org/10.9734/BMRJ/2015/18223>
4. Hong F., Qiu K. // Carbohydr. Polym. 2008. P. 545. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.015>
5. Huang Y., Zhu C., Yang J. et al. // Cellulose. 2014. V. 21. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0088-z>
6. Frone A.N., Panaitescu D.M., Nicolae C.A. et al. // Polymers. 2020. V. 14. 5358. <https://doi.org/10.3390/polym14245358>
7. Arkharova N., Suvorova E., Severin A. et al. // Scanning. 2016. V. 38. P. 757. <https://doi.org/10.1002/sca.21325>
8. Svensson A., Nicklasson E., Harrah T. et al. // Biomaterials. 2005. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.049>
9. Буянов А.Л., Гофман И.В., Хрипунов А.К. и др. // Высокмолекулярные соединения. А. 2013. Т. 55. С. 512. <https://doi.org/10.7868/S0507547513050036>
10. Millon L., Wan W. // Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. 2006. V. 79 (2). P. 245. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30535>
11. Klemm D., Schumann D., Udhardt U. et al. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1561. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00021-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00021-1)
12. Wan Y., Gao C., Han M. et al. // Polym. Adv. Technol. 2011. V. 22. P. 2643. <https://doi.org/10.3390/app9010107>
13. Wang J., Gao C., Zhang Y. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2010. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.10.006>

14. Yoshino A., Tabuchi M., Uo M. // *Acta Biomater.* 2013. V. 9. P. 6116.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.12.022>
15. Coffindaffer T.W., Heath B.P., Kyte K.E. et al. U.S. Patent 8.097.574. 2012.
16. Hasan N., Biak D.R.A., Kamarudin S. // *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inform. Technol.* 2012. V. 2. P. 272.
<https://doi.org/10.18517/ijaseit.2.4.201>
17. Amnuaiakit T., Chusuit T., Raknam P. et al. // *Med. Dev.* 2011. V. 4. P. 77.
<https://doi.org/10.2147/MDER.S20935>
18. Czaja W., Romanowicz D., Brown Rm. // *Cellulose.* 2004. V. 11. P. 403.
<https://doi.org/10.1023/b:cell.0000046412.11983.61>
19. Watanabe K., Tabuchi M., Morinaga Y. et al. // *Cellulose.* 1998. V. 5. P. 187.
<https://doi.org/10.1023/a:1009272904582>
20. Wang J., Tavakoli J., Tang Y. // *Carbohydrate Polymers.* 2019. V. 219. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.008>
21. Bakhman M., Petrukhin I.Yu., Butenko I.Ye. et al. // *ЕНО.* 2018. № 6–2 (40). P. 61.
22. Singhsa P., Narain R., Manuspiya H. // *Cellulose.* 2018. V. 25. P. 1571.
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1699-1>
23. Costa A., Almeida F., Vinhas G. et al. // *Front. Microbiol.* 2017. V. 8. P. 528.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02027>
24. Mikkelsen D., Flanagan B.M., Dykes G.A. et al. // *Microbiol.* 2009. V. 107. P. 576.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04226.x>
25. Keshk S.M.A.S., Sameshima K. // *Afr. J. Biotechnol.* 2005. V. 4. № 6. P. 478.
<https://doi.org/10.5897/AJB2005.000-3087>
26. Wang S.S., Han Y.-H., Chen J.-L. et al. // *Polymers.* 2018. V. 10. P. 963.
<https://doi.org/10.1016/10.3390/polym10090963>
27. Киселева О.И., Луценко С.В., Фельдман Н.Б. и др. // *Вестн. Том. гос. ун-та. Биология.* 2021. № 53. С. 22.
<https://doi.org/10.17223/19988591/53/2>
28. Gromovych T.I., Pigaleva M.A., Gallyamov M.O. et al. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 237. P. 116140
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116140>
29. Skvortsova Z.N., Gromov T.I., Grachev V.S. et al. // *Colloid J.* 2019. V. 81. № 4. P. 441.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X19040161>
30. Gromovych T.I., Fan M.K., Danil'chuk T.N. *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008 bacterial strain - bacterial cellulose producer // Patent RF. № 2464307. 2012.
31. Hestrin S., Schramm M. // *Biochem. J.* 1954. V. 58. P. 345.
<https://doi.org/10.1042/bj0580345>
32. Bi J.C., Liu S.X., Li C.F. et al. // *J. Appl. Microbiol.* 2014. V. 117. P. 1305.
33. Atalla R., Vanderhart D. // *Science.* 1984. V. 223. P. 283.
<https://doi.org/10.1126/science.223.4633.283>
34. French A.D. // *Cellulose.* 2014. V. 21. P. 885.
<https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>
35. Fink H.-P., Purz H., Bohn A., Kunze J. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 120. P. 207.
<https://doi.org/10.1021/bm3005929>
36. Ключевская В.В., Баклагина Ю.Г., Степина Н.Д. и др. // *Кристаллография.* 2003. Т. 48. № 5. С. 813.
<https://doi.org/10.1134/1.1612596>
37. Horii F., Yamamoto H., Hirai A. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 120. P. 197.
<https://doi.org/10.1002/masy.19971200120>
38. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. // *Химия растительного сырья.* 2001. № 1. С. 5.

МИКРОСТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ CrSi_2 ,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ Cr И Si © 2023 г. М. С. Лукасов¹, Н. А. Архарова¹, А. С. Орехов¹, Е. В. Ракова¹,
Ф. Ю. Соломкин², В. В. Клечковская^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: klechvv@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

В процессе горячего прессования при 1213 К и последующего отжига на воздухе монокристалла Si в объеме электролитического порошка Cr на границе раздела исходных компонентов происходит формирование промежуточного поликристаллического слоя силицида. Фазовый состав и микроструктура переходного слоя и его окрестностей исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов. Переходный слой имеет кристаллическую структуру гексагональной фазы дисилицида хрома (пр. гр. $P6_22$). Дополнительный отжиг до 120 ч приводит к незначительной рекристаллизации мелких зерен в более крупные.

DOI: 10.31857/S002347612360026X, EDN: IBYRNK

ВВЕДЕНИЕ

Силициды переходных металлов все чаще рассматриваются как перспективные термоэлектрические материалы благодаря их химической и механической стойкости в окислительной среде при высоких температурах, совместимостью с кремниевой технологией, возможностью выбора среди них материалов n - и p -типа проводимости [1].

Согласно диаграмме состояния системы Cr-Si [2–4] и кристаллографической базе данных существуют четыре кристаллические модификации силицида хрома, имеющие элементарные ячейки кубической, тетрагональной и гексагональной сингонии (табл. 1). По термоэлектрическим свойствам фазы Cr_3Si , CrSi и Cr_5Si_3 проявляют свойства полуметаллов и не представляют практического интереса.

Для дисилицида хрома известны две модификации с пр. гр. $P6_22$ и $P6_422$. CrSi_2 обладает полупроводниковыми свойствами и является одним из перспективных среднетемпературных термоэлектриков p -типа проводимости с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ и рекордным фактором мощности, с максимумом 45 мкВт/(К² см) при $T = 600$ К. Стабильность термоэлектрических свойств макромонокристаллов CrSi_2 рассматривалась в [8, 9], где была показана его перспективность для промышленного применения.

Поскольку CrSi_2 имеет широкую область гомогенности, на его термоэлектрические свойства, структуру, микроструктуру сильно влияют методы получения, технология синтеза материала [10, 11]. Как было показано в [2, 9], величина фактора мощности макрообразцов CrSi_2 , полученных методом направленной кристаллизации, зависит от скорости кристаллизации. Так, при быстрой кристаллизации в объеме термоэлектрика наблюдается выделение микрокристаллов кремния, а при длительной – фактор мощности значительно возрастает, дополнительные фазы отсутствуют. При отжиге макромонокристаллов при 1573 К в течение 170 ч фактор мощности CrSi_2 снижается до 20 мкВт/(К² см) при $T = 600$ К, наблюдается твер-

Таблица 1. Кристаллические модификации силицидов хрома

Фаза	Пр. гр.	Параметры ячейки, Å			Литература
		a	b	c	
CrSi_2	$P6_22$	4.427	4.427	6.368	[8]
CrSi_2	$P6_422$	4.4283	4.4283	6.368	[7]
Cr_3Si	$Pm\bar{3}n$	4.555	4.555	4.555	[5]
CrSi	$P2_13$	4.62	4.62	4.62	[5]
Cr_5Si_3	$I4/mcm$	9.17	9.17	4.636	[6]

дотельный фазовый переход с выпадением микрокристаллического кремния [8]. Такой же эффект наблюдается при высокотемпературных измерениях термоэлектрических параметров спрессованных микрокристаллов CrSi_2 , полученных из раствора в расплаве олова [9].

Обладая высокими значениями термоэдс S , удельной проводимости σ , и фактора мощности [12], CrSi_2 имеет низкую термоэлектрическую эффективность ($Z = \sigma S^2/\kappa$), что связано с высоким значением теплопроводности [12]. Одним из путей понижения решеточной теплопроводности является наноструктурирование. Рассеяние носителей заряда на нанонеоднородностях приводит к снижению теплопроводности и к повышению термоэдс. При этом рост термоэдс обусловлен селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокристаллитов. Нанокристаллический CrSi_2 можно получить методом термической обработки аморфной фазы. Для получения аморфной фазы используют метод магнетронного распыления предварительно синтезированного CrSi_2 на холодную подложку с низкой теплопроводностью. Полученная таким образом пленка обладает аморфной структурой и кристаллизуется с образованием нанокристаллитов CrSi_2 размером 10–20 нм [13]. При этом термоэлектрические свойства пленок до кристаллизации близки к свойствам аморфных металлов. Процесс кристаллизации пленок CrSi_2 начинается при температуре 600 К. Дальнейшее повышение температуры до 980 К и/или увеличение продолжительности отжига до 7 ч приводит к изменению соотношения аморфной и нанокристаллической фаз. Термоэлектрические свойства тонких пленок CrSi_2 описаны в [14, 15]. Фактор мощности аморфной пленки значительно ниже нанокристаллической из-за малых значений термоэдс. Длительный отжиг при температуре 1000 К приводит к переходу из нанокристаллического состояния в микрокристаллическое. При этом величина удельной проводимости возрастает, а термоэдс падает и, как следствие, фактор мощности в нанокристаллическом состоянии пленки превышает фактор мощности той же пленки в микрокристаллическом состоянии [15].

Таким образом, обзор литературных данных показывает, что термоэлектрические свойства материала сильно зависят от технологических факторов. В работах отмечается критическая температура (600 К), вблизи которой наблюдаются морфологические, фазовые и структурные перестройки, влияющие на физические свойства CrSi_2 .

В настоящей работе исследовали возможность низкотемпературного синтеза слоя CrSi_2 на границе исходных компонентов (Cr и Si), взятых в избыточном количестве, не соответствующем

стехиометрическому составу соединения. С учетом возможности флуктуации состава полупроводника в пределах области гомогенности [2] и вероятности появления вторичных фаз в результате отжига целью работы стало исследование микроструктуры, фазового и химического состава границы раздела Cr/Si.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Слой CrSi_2 формировали на границе раздела между Cr и Si. Образцы изготавливали методом горячего прессования компонентов (Cr и Si) с последующим отжигом на воздухе. Для изоляции от влияний внешней среды монокристалл Si целиком запрессовывали в объеме мелкодисперсного порошка электролитического хрома. Горячее прессование проводили в вакууме при температуре 1213 К и давлении 1 т/см². Образцы отжигали на воздухе при 1173 К в течение 50 ч.

Механическую шлифовку и полировку поперечного среза образцов проводили на многофункциональной установке Leica EM TXP (Германия), предназначенной для прецизионной механической резки, шлифовки и полировки образцов с непрерывным контролем толщины и микроструктуры под оптическим микроскопом. После достижения зеркальной поверхности образца наружный механически нарушенный слой удаляли ионным травлением Ag^+ на установке Hitachi IM400 Plus (Япония).

Микроструктуру, фазовый и химический состав образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа FEI Quanta 200 3D, оборудованного рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром EDAX с Si(Li), детектором и приставкой регистрации дифракции обратно рассеянных электронов EDAX DigiView EBSD с разрешением 1392×1040 пикселей. Анализ химического состава образца осуществляли при ускоряющем напряжении 20 кВ для минимизации области взаимодействия электронного пучка с образцом. Регистрацию картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) проводили при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 9.7 нА. Регистрацию электронно-дифракционных данных проводили в программном пакете TSL OIM Data Collection, обработку ориентационных данных – в программной среде MATLAB с помощью пакета MTEX [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поперечного среза спеченного образца Cr/Si. Вдоль границы раздела кремний/хром наблюдается равномерный переходный слой толщиной от 200 до

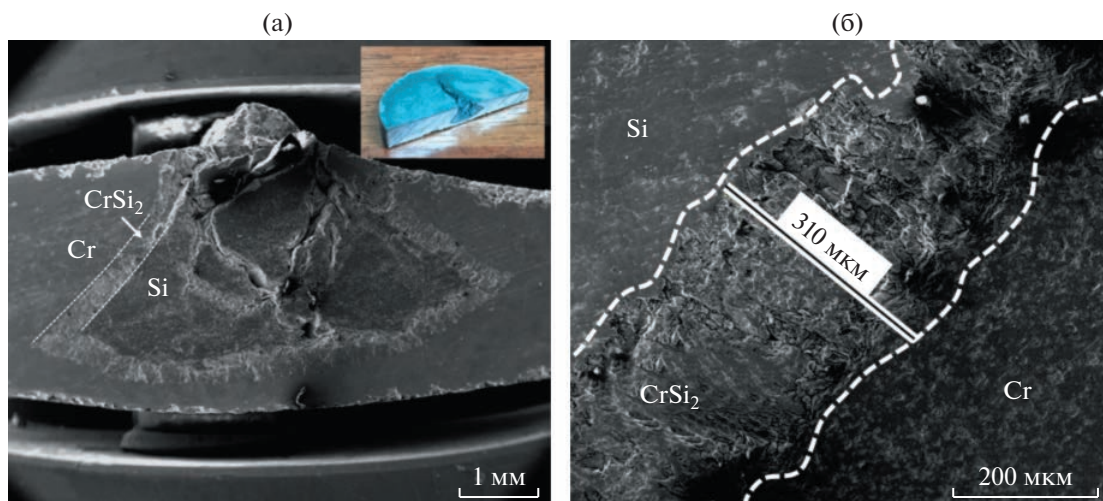


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечного среза спеченного образца Cr/Si, где наблюдается формирование переходного слоя дисилицида хрома (а). На вставке представлено оптическое изображение исследуемого образца. Увеличенное изображение участка границы раздела Cr/Si выявляет пористую структуру слоя CrSi_2 (б).

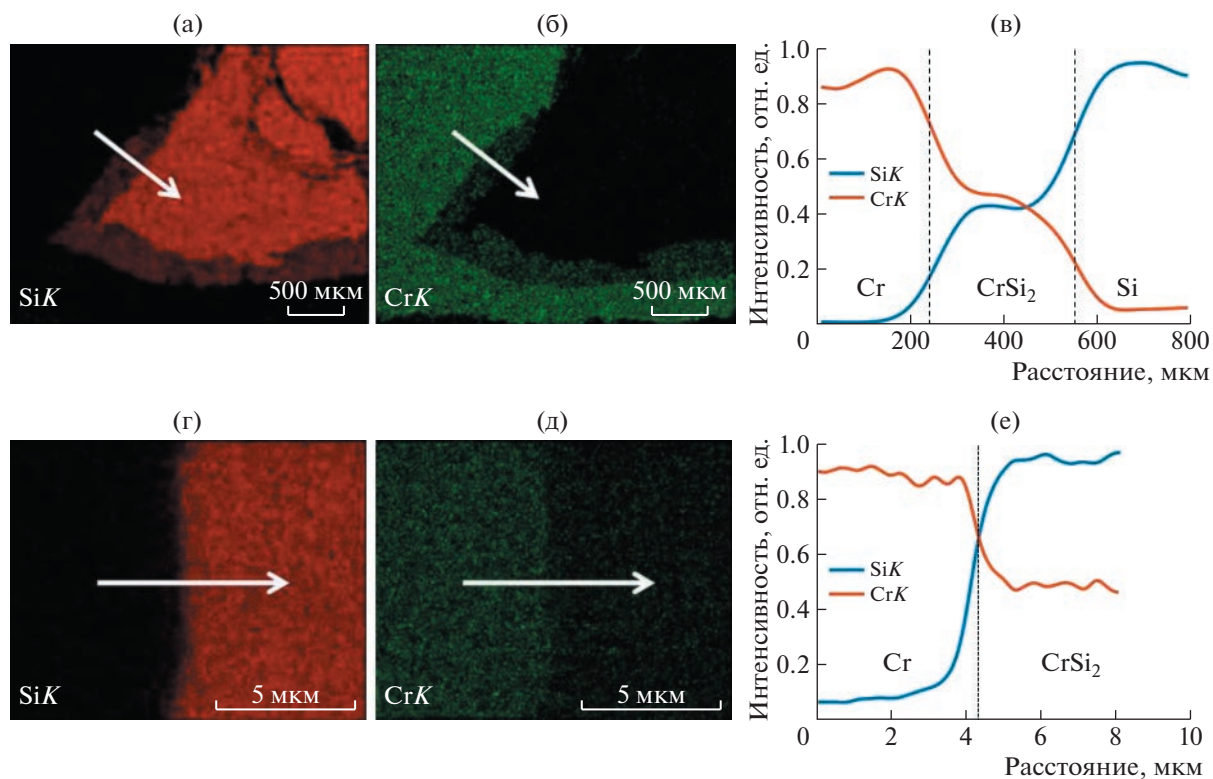


Рис. 2. Карты распределения Si (а, г) и Cr (б, д) при разном увеличении. Картирование элементов при большем увеличении (г, д) не выявило локальных флуктуаций химического состава в слое CrSi_2 . Профили распределения относительной интенсивности Si и Cr (в, е), построенные вдоль линий, отмеченных на рис. а, б, г, д.

400 мкм (рис. 1б). Увеличенное изображение выявляет пористую структуру переходного слоя с размерами пор до нескольких микрон (рис. 1б).

Для оценки распределения элементов в переходной области на границе Cr/Si было проведено картирование методом энергодисперсионной

спектроскопии (ЭДС). Карты распределения кремния и хрома показывают равномерное распределение элементов в области сформировавшегося слоя (рис. 2). Количественный анализ ЭДС спектра показал соотношение $\text{Cr/Si} \approx 1/2$. Профиль распределения относительной интен-

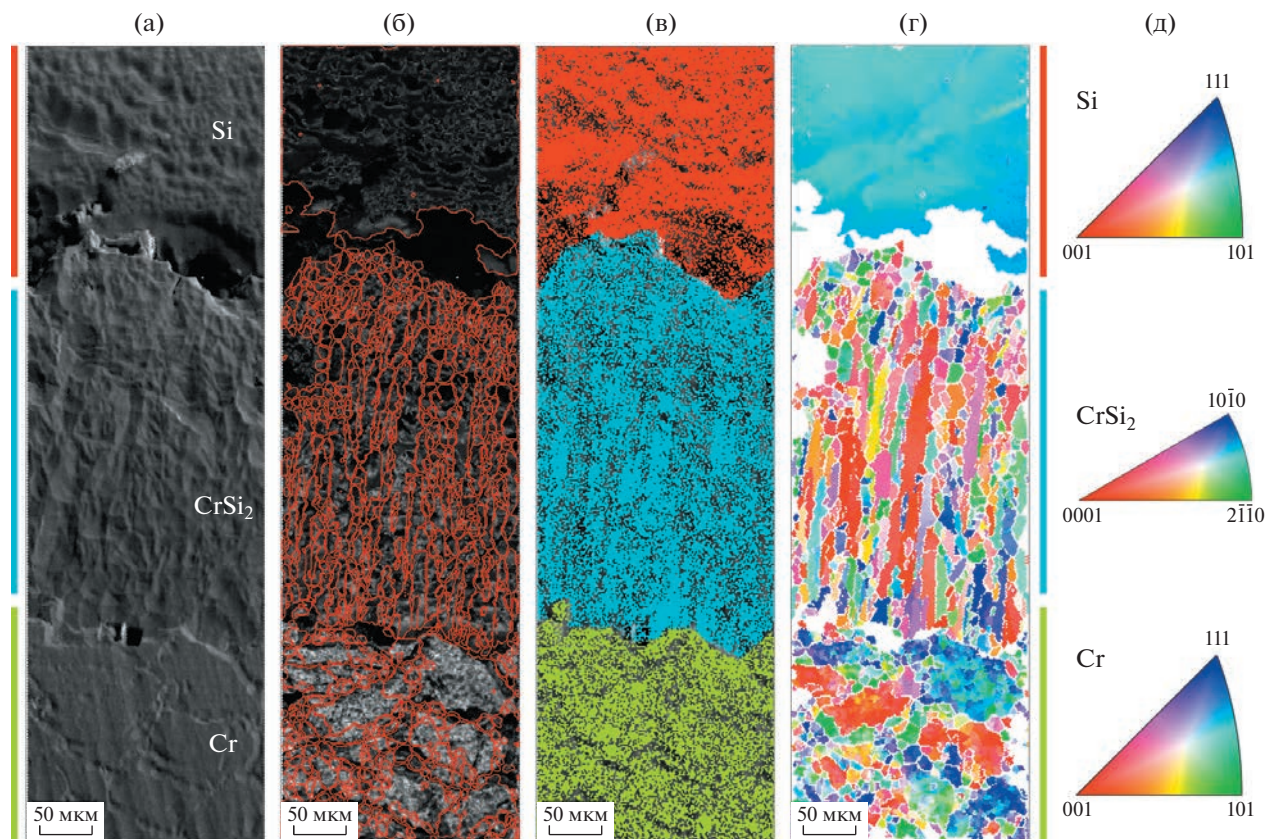


Рис. 3. Ориентационный анализ границы раздела Si/CrSi₂ по данным ДОРЭ. РЭМ-изображение межфазной области (а). Карта качества дифракционных картин с нанесенными границами зерен (б). Фазовая карта, показывающая распределение фаз в области сканирования (в). Ориентационная карта кремния показывает блочный монокристалл, в то время как карты CrSi₂ и Cr характеризуются большим количеством зерен (г). Цветовые коды представленных ориентаций зерен (д).

сивности хрома и кремния, построенный вдоль отмеченной линии, показывает резкое изменение соотношения элементов на межфазных границах Cr/CrSi₂ и CrSi₂/Si (рис. 2в). Картирование элементов при большем увеличении не выявило локальных флуктуаций химического состава слоя CrSi₂ (рис. 2г, 2д). Граница раздела CrSi₂/Si резкая без образования других фаз силицида хрома (рис. 2е).

Для проведения фазового анализа выбрали область образца с кремнием, хромом и переходным слоем силицида хрома. Путем сканирования электронным пучком поверхности образца (220 × 750 мкм с шагом сканирования 1.7 мкм) в автоматическом режиме получили более 67 000 дифракционных картин. Расшифровку дифракционных картин от переходного слоя провели в гексагональной фазе CrSi₂ с пр. гр. $P6_322$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 4.427$, $c = 6.368$ Å, $\gamma = 120^\circ$ [8]. На основе дифракционных данных были построены ориентационные и фазовые карты, представленные на рис. 3. РЭМ-изображение (рис. 3а) показывает неравномерную по-

верхность в области кремния и силицида хрома и равномерную поверхность хрома. Это связано с различной плотностью материала и разной скоростью травления. Помимо этого, на границе раздела Si/CrSi₂ произошло преимущественное вытравливание материала из-за присутствия пор и пустот. Карта качества дифракционных картин (рис. 3б) с нанесенными межзеренными границами выявляет блочную монокристаллическую структуру кремния и поликристаллическую у силицида хрома и хрома. Фазовая карта (рис. 3в) показывает распределение фаз в области сканирования. Ориентационная карта и цветовой код ориентаций зерен относительно нормального направления лабораторной системы координат приведены на рис. 3г, 3д. Часть дифракционных картин низкого качества была исключена из анализа данных (белые области). Зерна CrSi₂ имеют в основном вытянутую форму в направлении, перпендикулярном границе раздела, а порошок хрома кристаллизовался в округлые зерна.

В настоящей работе был сделан акцент на детальном анализе переходного слоя CrSi₂ до и

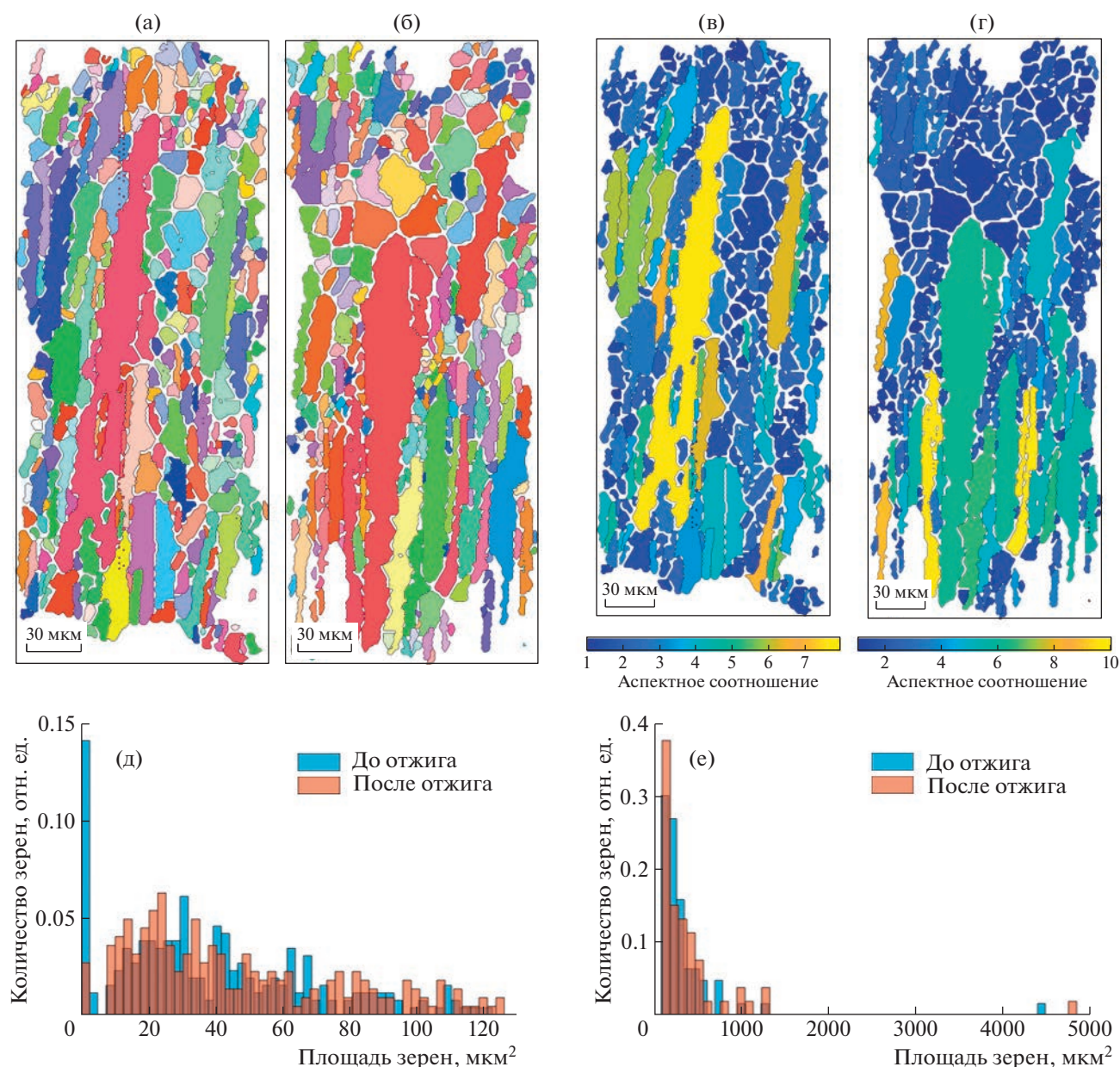


Рис. 4. Ориентационные карты зерен CrSi_2 “до” (а) и “после” (б) отжига, карты зерен, окрашенные согласно величине аспектного соотношения до (в) и после (г) отжига, гистограммы распределения площади зерен CrSi_2 до и после отжига с аспектным соотношением менее (д) и более 2 (е).

после высокотемпературного отжига. Для объективного анализа данных полученные ориентационные карты были скорректированы до одинаковой площади зерен. Ориентационные карты “до” и “после” отжига (рис. 4а, 4б) не выявляют значительного изменения ориентации зерен. Зерна до отжига имеют разброс аспектного соотношения от 1 до 7.9, а после отжига — от 1 до 10. Карты зерен, окрашенные согласно величине аспектного соотношения, приведены на рис. 4в, 4г. Сравнение общей протяженности межзеренных границ показало их уменьшение на 8% после длительного отжига, что свидетельствует об

укрупнении зерен. В связи с большим разбросом зерен по размерам был проведен сравнительный анализ зерен с аспектным соотношением менее и более 2. Гистограммы распределения площади зерен CrSi_2 с аспектным соотношением менее 2 “до” и “после” отжига приведены на рис. 4д, а для зерен с большим аспектным соотношением — на рис. 4е.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ электронно-микроскопических и рентгеновских данных исследования образцов, полученных методом горячего прессования мо-

нокристаллического кремния в электролитическом порошке хрома, показал, что на границе раздела Si/Cr образуется слой CrSi_2 толщиной 150–350 мкм. Переходный слой дисилицида хрома имеет кристаллическую структуру гексагональной фазы с пр. гр. $P6_322$. В условиях низкотемпературного синтеза при избыточном соотношении исходных компонентов на границе их раздела наблюдается синтез только дисилицида хрома. Других фаз из диаграммы состояния Cr–Si не обнаружено. Синтез происходит при температуре значительно ниже приведенной в диаграмме состояния при любом соотношении исходных компонентов, а варьирование длительности отжига позволяет регулировать микроструктуру слоя дисилицида, что открывает новые возможности для пленочных технологий.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkov A.T., Ivanov Y.I.* // Silicide Thermoelectrics. In *Advanced Thermoelectric Materials* / Ed. Park C.R. 2019. V. 165.
2. *Gel'd P.V., Sidorenko F.A.* // Silicides of Transition Metals of the Fourth Period. M.: Metallurgiya, 1971. P. 90.
3. *Gokhale A.B., Abbaschian G.J.* // J. Phase Equilibria. 1987. V. 8. P. 474.
<https://doi.org/10.1007/BF02893156>
4. *Okamoto H.* // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22 P. 593.
<https://doi.org/10.1361/105497101770332866>
5. *Boren B.* // Archive Chem., Mineral. Geol. 1933. V. 11. P. 1.
6. *Dauben C.H., Templeton D.H., Myers C.E.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 443.
<https://doi.org/10.1021/j150538a015>
7. *Tanaka K., Nawata K., Koiwa M. et al.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 646. P. 4.3.1.
8. *Соломкин Ф.Ю., Суворова Е.И., Зайцев В.К. и др.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 2. С. 147.
9. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В. и др.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 2. С. 141.
10. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф. и др.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 1. С. 152.
11. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф. и др.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 5. С. 157.
12. *Fedorov M., Zaitsev V.* // Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano / Ed. Rowe D.M. N.Y.: CRC press, 2006. P. 31.
13. *Burkov A., Vinzelberg H., Schumann J. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 12. P. 7903.
14. *Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J.* // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. № 6. P. 2420.
15. *Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 557. P. 239.
16. *Hielscher R., Schaeben C.* // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 1024.

ИЗУЧЕНИЕ СВЕРХБЫСТРОЙ МАГНИТНОЙ ДИНАМИКИ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ Co/Pt И ПРИМЕРЫ ДРУГИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА УСТАНОВКЕ EUROPEAN XFEL

© 2023 г. Е. Ю. Лобанова^{1,2,*}, С. М. Сугурин², С. Л. Молодцов³, А. Е. Романов^{1,**}

¹Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

³Европейский рентгеновский лазер на свободных электронах, Шенефельд, Германия

*E-mail: elobanova@itmo.ru

**E-mail: alexey.romanov@niuitmo.ru

Поступила в редакцию 24.02.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Европейский лазер на свободных электронах (EuXFEL) — ведущий международный научный центр в области исследований структуры и свойств материалов с использованием когерентного рентгеновского излучения с высоким временным и пространственным разрешением. Кратко представлены результаты сотрудничества специалистов Европейского лазера на свободных электронах с учеными Университета ИТМО в 2015–2022 гг. Уникальные возможности установки EuXFEL продемонстрированы на примере исследований сверхбыстрой магнитной динамики учеными Университета ИТМО в 2019 г.

DOI: 10.31857/S0023476123600222, EDN: ZEKOXB

ВВЕДЕНИЕ

Находящийся в Германии в районе Гамбурга Европейский рентгеновский лазер на свободных электронах (EuXFEL, <https://www.xfel.eu/>) является уникальным международным научным центром. Возможность проведения исследований с использованием рентгеновского излучения с яркостью в миллиард раз выше, чем яркость лучших традиционных рентгеновских источников, открывает перед наукой принципиально новые возможности. В сотрудничестве с международным исследовательским сообществом, особенно из стран-акционеров, на установке класса Мега-сайенс EuXFEL проводятся эксперименты мирового уровня для широкого спектра научных приложений: изучение наноструктур, сверхбыстрых процессов и экстремальных состояний материалов, получение трехмерных изображений атомной структуры вирусов и белков и отслеживание химических реакций в реальном времени. Эксплуатация центра осуществляется некоммерческой организацией — European XFEL, которая тесно сотрудничает со своим крупнейшим партнером DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron — “Немецкий электронный синхротрон”) и другими исследовательскими организациями по всему миру.

Координация участия в экспериментах российских ученых и научное руководство со стороны России осуществляются Национальным исследовательским центром “Курчатовский институт”. EuXFEL использует сверхпроводящий линейный ускоритель электронов общей протяженностью 3.4 км и является одним из крупнейших и наиболее амбициозных мировых исследовательских центров, в создании и работе которого участвуют 12 стран: Великобритания, Венгрия, Германия, Дания, Испания, Италия, Польша, Россия, Словакия, Франция, Швейцария и Швеция.

Как установка класса Мега-сайенс, EuXFEL определяет развитие многих научных областей, включая биологию, медицину, фармакологию, химию, материаловедение, физику, исследования в области энергетики и окружающей среды, электронику, нанотехнологии, фотонику. В настоящей работе рассмотрены направления исследований, проводимых на EuXFEL.

Российские специалисты имеют широкие возможности для проведения исследований на любой из экспериментальных станций EuXFEL. Подготовка уникальных экспериментов требует тесного взаимодействия с сотрудниками мегаустановки и широкой кооперации. Для этой цели еще до запуска установки EuXFEL в сентябре

2017 г. в Университете ИТМО был создан Транснациональный научно-образовательный центр перспективных методов исследования материалов (**Центр UniFEL**), стратегическими направлениями деятельности которого являются разработка методик, подготовка материалов, организация и проведение исследований на EuXFEL.

Рассмотрим некоторые результаты реализации исследовательского проекта “Изучение сверхбыстрой динамики намагниченности в мультислоях Co/Pt”, успешно выполненного на установке EuXFEL сотрудниками Центра UniFEL в 2019–2020 гг.

ПРИМЕР РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА “ИЗУЧЕНИЕ СВЕРХБЫСТРОЙ ДИНАМИКИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МУЛЬТИСЛОЯХ Co/Pt” РОССИЙСКИМИ УЧЕНЫМИ НА УСТАНОВКЕ КЛАССА МЕГАСАЙЕНС EuXFEL

Исследование неравновесной спиновой динамики в упорядоченных магнитных системах является перспективным направлением развития современной науки о магнетизме, позволяющим получать новую информацию о фундаментальных взаимодействиях между спинами, электронами и степенями свободы решетки. В рамках данного направления особый интерес представляет изучение с нанометровым пространственным разрешением неравновесной динамики отклика магнитоупорядоченных материалов на сверхбыстрое оптическое возбуждение [1, 2]. С момента открытия сверхбыстрого отклика спиновой системы на фемтосекундный лазерный импульс [3] достигнут большой прогресс в исследовании оптического управления намагниченностью. В частности, продемонстрирована возможность полностью оптического переключения в ферритмагнетиках [4] и простых ферромагнетиках [5]. Было показано, что существуют два типа полностью оптического переключения [6]: полностью оптическое переключение, зависящее от спиральности **HD-AOS** (*helicity-dependent all-optical switching*) [4, 7, 8], где новая магнитная ориентация определяется оптической поляризацией света, и термическое переключение, вызванное лазерным нагревом [9, 10]. Механизмы, лежащие в основе HD-AOS, в настоящее время являются предметом интенсивных дискуссий [6, 11–16] и требуют дальнейшего изучения. Особенно мало информации доступно о сверхбыстрой пространственной эволюции намагниченности. Так, в [17] изучалась оптическая накачка системы доменов, имеющих размер ~100 нм. Было показано, что размагничиванию доменной системы, сопровождающемуся уширением доменных стенок, способствуют сверхдиффузионные латеральные спиновые токи.

Однако в этом эксперименте (проведенном на ультрафиолетовом лазере на свободных электронах (**ЛСЭ**)) не было возможности получить пространственное разрешение менее 100 нм, следовательно, было невозможно изучение динамики нанометровых локальных неоднородностей. Эксперименты по исследованию магнитного отклика в однодоменной ферритмагнитной системе на масштабах длин меньше 100 нм впервые провели в [18], где были выявлены динамически изменяющиеся магнитные неоднородности, вызванные процессами нелинейной магнитной локализации и коалесценции. Для наноразмерных ферромагнитных многодоменных систем вопрос о роли локальных неоднородностей в динамике оптического размагничивания и перемагничивания остается открытым.

В данной работе описаны результаты исследования сверхбыстрой магнитной динамики с пространственным разрешением в мультислоях Co/Pt. Эксперимент выполнен в 2019 г. на установке класса Мегасайенс EuXFEL международной группой специалистов под руководством И.И. Пронина (сотрудника ФТИ им. А.Ф. Иоффе и Центра UniFEL Университета ИТМО) на станции SCS European XFEL по проекту 2313 “Сверхбыстрая динамика хирально-зависимого полностью оптического переключения намагниченности в сверхтонких пленках кобальта” (“Ultrafast dynamics of helicity-dependent all-optical magnetization switching in ultrathin cobalt films”).

Схема эксперимента показана на рис. 1а. Фемтосекундные импульсы ИК-лазера с длиной волны 800 нм и частотой 280 кГц использовали для сверхбыстрого возбуждения равновесной спиновой системы. Для получения информации о мгновенном распределении спинов с нанометровым пространственным и пикосекундным временным разрешением в эксперименте регистрировали картины резонансного магнитного малоуглового рентгеновского рассеяния **mSAXS** (magnetic small angle X-ray scattering), вызванного взаимодействием магнитной доменной системы с фемтосекундными импульсами ЛСЭ. Картины рассеяния регистрировали в геометрии пропускания мегапиксельным сверхбыстрым рентгеновским детектором DSSC [19].

Чувствительность к флуктуациям намагниченности достигалась путем настройки энергии рентгеновских фотонов на L-край поглощения кобальта (779 эВ). Образец находился на расстоянии 600 мм от детектора для обеспечения нужного пространственного масштаба картин рассеяния. Частота импульсов ЛСЭ составляла 560 кГц — в 2 раза больше частоты лазера накачки. Таким образом, четные импульсы зондирования давали информацию о невозбужденном состоянии магнитной системы, а нечетные — о возбужденном.

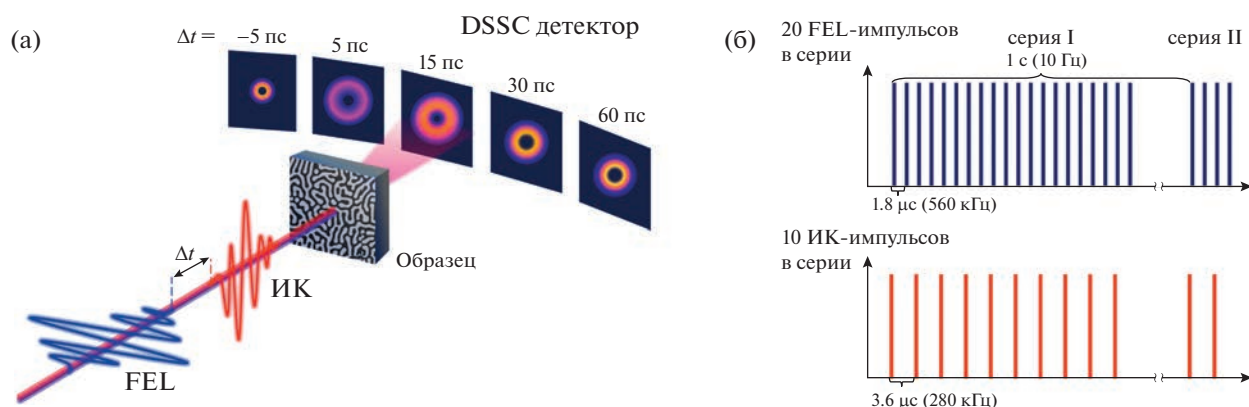


Рис. 1. Схема эксперимента (а) и временная структура импульсов накачки и зондирования (б).

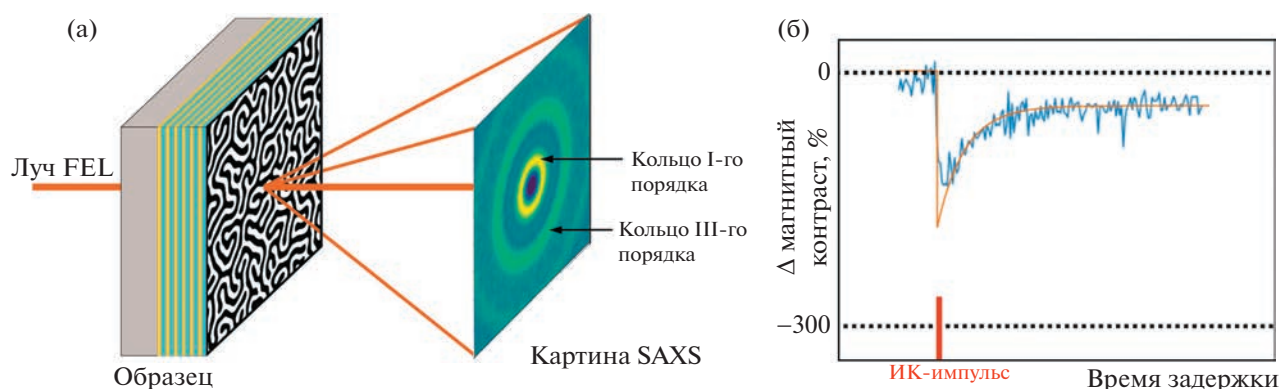


Рис. 2. Схематическое изображение магнитного малоуглового рассеяния от многослойного образца Co/Pt с лабиринтными магнитными доменами (а). Динамическое уменьшение интенсивности третьего порядка рассеяния на пикосекундных временах после ИК-импульса возбуждения (б).

Время задержки между импульсами накачки и зондирования плавно изменялось в диапазоне от -5 до $+60$ пс, чтобы исследовать динамику намагниченности на пикосекундном временном масштабе времени. Временная структура импульсов накачки и зондирования показана на рис. 1б. Для получения картин рассеяния с высоким соотношением сигнал—шум в эксперименте измеряли и усредняли десятки тысяч картин рассеяния.

Основные результаты настоящей работы получены на образце (Co 1.0 нм/Pt 1.2 нм) $\times$ 6 (рис. 2а), выращенном методом магнетронного распыления на мембране Si_3N_4 . Перед проведением измерений образец был размагничен в перпендикулярном поле до состояния нулевой намагниченности, в котором в системе формируются хаотически направленные лабиринтные домены.

Картина малоуглового магнитного рассеяния от лабиринтной структуры доменов обычно представляет собой кольца первого и третьего порядков с диаметрами, обратно пропорциональными периоду доменной структуры (рис. 2а). Посколь-

ку в данном эксперименте первый порядок рассеяния был закрыт маской, на статической картине mSAXS наблюдалось лишь кольцо третьего порядка с волновым вектором q ($q \approx 0.1 \text{ нм}^{-1}$), соответствующим периоду доменов $\sim 190 \text{ нм}$.

Возбуждение образца ИК-лазерным импульсом вызывает мгновенное (фемтосекундное) уменьшение магнитного рассеяния третьего порядка с последующим более медленным (пикосекундным) восстановлением (рис. 2б). Уменьшение магнитного рассеяния соответствует ослаблению магнитного контраста доменной картины, связанному с уменьшением намагниченности насыщения в доменах и/или размытием границ между доменами. Данный феномен является известным признаком сверхбыстрого оптического размагничивания и наблюдался в [4].

Яркой особенностью настоящего исследования, не наблюдавшейся ранее в многодоменных ферромагнитных системах, является возникновение дополнительного кольца нестационарного магнитного рассеяния. Дополнительное переход-

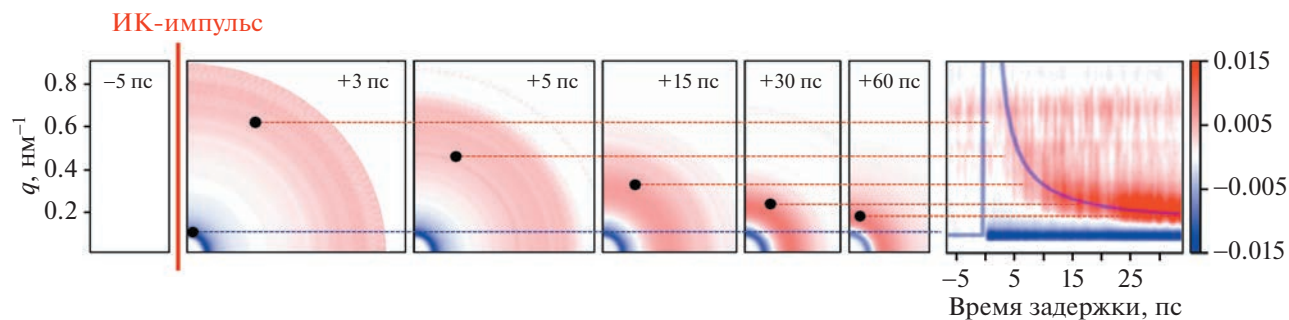


Рис. 3. Картины SAXS образца при его возбуждении ИК-лазером. Фрагменты разностных картин рассеяния, полученных при временах задержки -5 , $+3$, $+5$, $+15$, $+30$, $+60$ пс показаны слева. Справа приведены азимутально проинтегрированные разностные картины SAXS для времен задержки от -5 до 30 пс. Интенсивность показана цветом.

ное кольцо с $q > 0.8 \text{ нм}^{-1}$ (магнитный период больше 8 нм) наблюдалось при плотности накачки более 3.3 МДж/см^2 . Возникая через несколько пикосекунд после ИК-импульса накачки на границе детектора, кольцо быстро уменьшалось в диаметре так, что через 100 пс практически сливалось с рассеянием третьего порядка. Скорость схлопывания кольца рассеяния соответствует скорости увеличения размеров магнитных флуктуаций на уровне нескольких километров в секунду. На рис. 3 приведена серия разностных картин рассеяния, снятых при фиксированных временах задержки от -5 до $+60 \text{ пс}$, а также соответствующая радиальная зависимость интенсивности рассеяния, полученная путем азимутального усреднения картин SAXS. Синие области соответствуют уменьшению интенсивности рассеяния в связи со сверхбыстрым размагничиванием образца, а красные — появлению дополнительного кольца нестационарного рассеяния при больших q . Зависимость положения максимума интенсивности кольца рассеяния от времени была аппроксимирована двойной экспоненциальной функцией. Двойная экспоненциальная кривая (синяя линия) довольно хорошо воспроизводит поведение максимума рассеяния для больших q . Подгонка дает характерные постоянные времени 5.0 ± 0.5 и $58 \pm 4 \text{ пс}$, не зависящие от плотности потока.

Важно отметить, что образец не успевает полностью релаксировать в течение 3.6 мкс между последующими импульсами накачки. Это свидетельствует о квазистатическом увеличении температуры образца от импульса к импульсу на микросекундных временах. Как следствие, максимально яркий нестационарный магнитный сигнал наблюдался после первого импульса накачки. Рассеяние при больших q становилось все меньше при каждой последующей накачке и практически полностью исчезало после нескольких ИК-импульсов. Было показано, что количество ИК-импульсов, необходимых для исчезнове-

ния магнитного сигнала, уменьшается с увеличением плотности энергии ИК-излучения. Полное восстановление исходного магнитного контраста и связанного с ним нестационарного рассеяния происходило во время перерыва в 100 мс между сериями рентгеновских импульсов.

Примечательно, что нестационарное рассеяние, наблюдаемое при больших q , было синхронно с рассеянием третьего порядка от магнитных доменов (наблюдаемого при малых q). Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемое в настоящей работе нестационарное рассеяние связано с оптически индуцированными короткопериодными магнитными флуктуациями, искажающими исходный порядок периодической системы стационарных магнитных доменов. Такие флуктуации могут появляться на границе магнитных доменов в связи с взаимным проникновением встречных спиновых токов, возникающих под действием импульса накачки. Турбулентное перемешивание спиновых токов может приводить к возникновению короткопериодных нанометровых магнитных флуктуаций (пузырьков), что в свою очередь приводит к появлению кольца магнитного рассеяния при больших q . По мере релаксации системы мелкие магнитные флуктуации коалесцируют с появлением все более крупных образований, пока система не вернется к изначальной конфигурации с крупными лабиринтными доменами. Описанная модель также хорошо объясняет уменьшение магнитного контраста, связанного с доменами, поскольку короткопериодные флуктуации нарушают четкую периодичность доменной структуры. Дополнительное доказательство магнитной природы наблюдаемого переходного рассеяния было получено в ходе изучения влияния магнитного поля на динамику размагничивания. При приложении сильного насыщающего поля 350 мТл наблюдали исчезновение третьего порядка магнитного рассеяния от доменов (в том числе, его изменения под действием импульсов накачки), а также прак-

тически полное подавление нестационарного рассеяния при больших q . Магнитную природу нестационарного рассеяния также подтверждает тот факт, что оно вовсе не наблюдалось в нерезонансных условиях.

Таким образом, в настоящей работе впервые для многодоменной ферромагнитной системы Co/Pt наблюдалось яркое нестационарное магнитное рассеяние, связанное со сверхбыстрыми явлениями, происходящими при фемтосекундном ИК-возбуждении спиновой системы. Нестационарное рассеяние с переменным вектором q вызвано появлением, коалесценцией и исчезновением короткопериодных нанометровых флуктуаций на границах магнитных доменов. Подтверждена магнитная природа наблюдаемых флуктуаций и показана корреляция между интенсивностью наблюдаемых флуктуаций и магнитным контрастом, присутствующим в исходной невозбужденной спиновой системе.

ОБСУЖДЕНИЕ ПЛАНОВ НА БУДУЩЕЕ

Сверхбыстрая магнитная динамика в ферро- и ферримагнетиках. Проект 2825 “Роль нанометровых магнитных флуктуаций при сверхбыстром оптическом размагничивании ферромагнитных доменных систем” (“The role of nanometer scale magnetic fluctuations in ultrafast optical demagnetization of ferromagnetic domain networks”) под руководством С.М. Сутурина является продолжением работы по изучению сверхбыстрого перемагничивания. Хотя в предыдущих экспериментах было показано, что наблюдаемое нестационарное рассеяние связано с короткодействующими нанометровыми оптически индуцированными магнитными флуктуациями, все еще остается неясным, в какой именно части доменной системы зарождаются эти флуктуации. Из наблюдаемого следует, что появление переходного рассеяния наиболее ярко выражено при оптически индуцированном разрушении основного параметра магнитного порядка, связанного с лабиринтной доменной структурой. Поэтому разумно предположить, что короткодействующие магнитные флуктуации возникают на доменных границах, делая их нечеткими и уменьшая корреляционную длину. Отметим, что подобное переходное рассеяние может быть вызвано и чисто продольной флуктуацией, приводящей к изменению магнитной плотности перпендикулярно границе [20]. Продольные и поперечные магнитные флуктуации нельзя было различить в предыдущих экспериментах из-за изотропного характера лабиринтного доменного рисунка. Поэтому запланированные исследования будут проведены, в том числе, на образцах с параллельными доменами для оценки анизотропии оптически индуцированных магнитных флуктуаций. Исследования будут

проводиться на ферромагнитных мультислоях Co/Pt, а также на ферримагнитных тонких пленках DyCo₃ для сравнения временной и пространственной эволюции оптически индуцированных магнитных флуктуаций в системах с одинаковыми и разными магнитными подрешетками. Изучение сверхбыстрого магнитного отклика в DyCo₃ при оптической накачке и сравнение оптически индуцированных магнитных флуктуаций в ферро- и ферримагнетиках важны для разработки потенциальных приложений спинтроники, а также с точки зрения фундаментальной физики.

Ранние стадии формирования супрамолекулярных сборок. Целью проекта 2883 “Исследование влияния дефектов на рост кристаллов с помощью фемтосекундного рентгеновского рассеяния” (“Femtosecond X-ray scattering study of defect-mediated crystal growth”) под руководством Е.В. Скорб является изучение ранних стадий формирования супрамолекулярных структур. Супрамолекулярные сборки могут рассматриваться как перспективные вещества для адресной доставки лекарств или биологических молекул и других применений [21–23]. Кроме того, выраженная слоистая структура супрамолекулярных самосборок делает эти вещества кандидатами для формирования 2D-ансамблей и функциональных покрытий в случае, если будет получен инструмент, позволяющий направленно подавлять определенные типы взаимодействий при формировании и росте кристаллов [24]. Управление прочностью связи между отдельными молекулами в самосборке открывает перспективы для создания широкого спектра разнообразных функциональных материалов. Проект направлен на изучение факторов, влияющих на состав, молекулярную структуру, кристалличность и форму частиц супрамолекулярных самосборок на ранних стадиях их образования.

Планируется провести эксперимент по широкоугольному рассеянию рентгеновских лучей (WAXS) при энергии 8 кэВ на станции SPB/SFX European XFEL на суспензиях супрамолекулярных самосборок в водных растворах. Для доставки будут использоваться микрофлюидные устройства для смешивания и ввода, предоставленные EuXFEL. В качестве исследуемых систем выбраны предварительно изученные самосборки на основе цианурат меламина и барбитурат меламина, которые демонстрируют ряд уникальных структурно-зависимых свойств.

Основная цель проекта — проследить процесс формирования и роста структур самосборок. На первом этапе будут проведены измерения растворов различной концентрации для сбора референсной информации и определения рабочего диапазона концентраций. На втором этапе будут смешиваться отдельные компоненты, а рост кри-

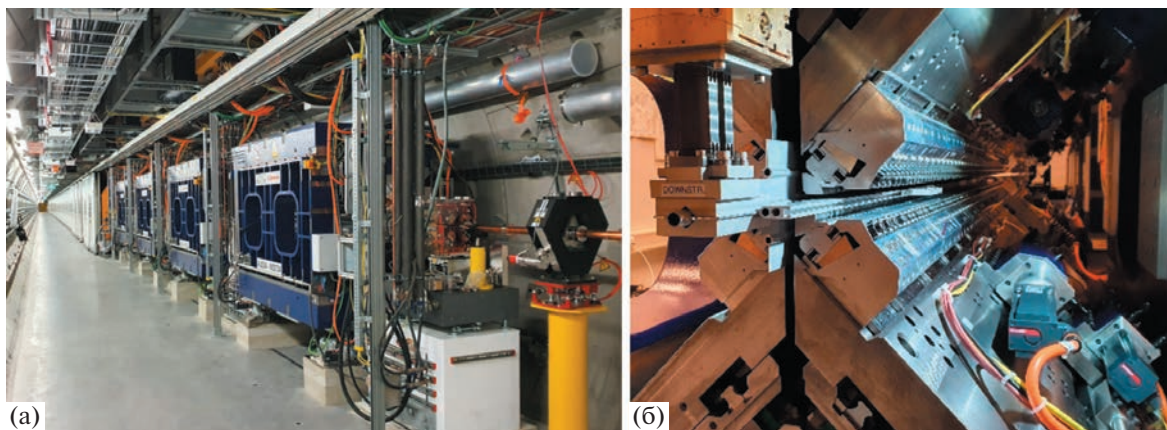


Рис. 4. Фотографии спирального ондулятора, вводимого в эксплуатацию на EuXFEL в 2022 г.: а — общий вид ондулятора, б — отдельная секция ондулятора.

сталлов будет отслеживаться во времени путем изменения расхода подаваемой жидкости и выбора длины каналов, а также будет определяться влияние примесных молекул различной природы на формирование частиц. Это позволит исследовать искомое пространство параметров (состав, температура) и накопить достаточную статистику для усреднения корреляционных функций.

Закрученный свет рентгеновского диапазона. Для исследования наносистем необходима разработка новых взаимодополняющих и взаимоконтролируемых методов диагностики. Одним из перспективных направлений развития диагностических рентгеновских методов является использование так называемых закрученных фотонов [25–27]. Наличие у таких фотонов орбитального углового момента позволяет использовать эту новую, ранее экспериментально недоступную степень свободы при исследовании различных структур. Сотрудниками Университета ИТМО Д.В. Карловцом и А.В. Волоткой совместно со специалистами EuXFEL проводятся теоретические исследования в данном направлении [28, 29].

Важным приложением фотонов с орбитальным моментом являются оптические пинцеты [30], позволяющие не только двигать, но и вращать отдельные микрообъекты, в том числе бактерии и клетки. Аналогичные фотоны рентгеновского диапазона позволят уменьшить на 2–3 порядка размер манипулируемых объектов вплоть до субатомного масштаба.

Как было отмечено, основным устройством, входящим в состав ЛСЭ, является ондулятор. Фотоны, испущенные заряженной частицей в спиральном ондуляторе, являются закрученными на гармониках выше фундаментальной, т.е. обладают ненулевой проекцией орбитального момента импульса на ось распространения [31]. Это позволяет предложить использовать существующие

ЛСЭ, в том числе EuXFEL, в качестве источников закрученных фотонов рентгеновского диапазона. В настоящее время на установке класса Мегасайенс EuXFEL проводятся первые эксперименты со спиральным ондулятором (рис. 4), который позволит приступить к решению задач с помощью закрученного света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установки класса Мегасайенс — лазеры на свободных электронах, включая Европейскую установку EuXFEL, предоставляют уникальные возможности в исследовании классических (естественных) и рукотворных (искусственных) материалов на качественно новом уровне.

Российские ученые принимают активное участие в постановке и проведении таких исследований на установке класса Мегасайенс EuXFEL, координируемых в масштабах России Национальным исследовательским центром “Курчатовский институт”. В Университете ИТМО за взаимодействие с EuXFEL отвечает Центр UniFEL. Стратегической целью Центра являются организация и проведение поисковых работ, включая разработку методик и подготовку материалов для дальнейших исследований на EuXFEL, а также подготовка квалифицированных научных кадров для работы на установках класса Мегасайенс. Часть результатов, полученных учеными Университета ИТМО на установке EuXFEL, представлена выше.

Университет ИТМО является признанным лидером в России в области информационных технологий, в частности в области разработки новых материалов и устройств для передачи и обработки информации. Планируется, что будущие научные исследования Университета ИТМО на установке класса Мегасайенс EuXFEL будут посвящены фундаментальным и прикладным исследованиям

в области передачи и хранения информации на основе новых материалов и квантовых принципов.

Авторы выражают благодарность Е.А. Викторову за ценные замечания, высказанные им при обсуждении концепции статьи, А.В. Ковалеву и Е.О. Тиходеевой за помощь в подготовке материалов, а также Е.В. Скорб, В.В. Шиловских, М.В. Байдаковой, Д.В. Поторочину, Д.В. Карловцу и А.В. Волотке, принимавшим участие в подготовке и выполнении научных проектов на установке класса Мегасайенс EuXFEL от Университета ИТМО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1349).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koopmans B., Malinowski G., Dalla Longa F. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 259. <https://doi.org/10.1038/nmat2593>
2. Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing T. // Rep. Prog. Phys. 2013. V. 76. P. 026501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/2/026501>
3. Beaurepaire E., Merle J., Daunois A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 4250. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4250>
4. Stanciu C.D., Hansteen F., Kimelet A.V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 047601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.047601>
5. Zhang Y., Chen S., Cai Y. et al. // Engineering. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.06.019>
6. Lambert C.-H., Mangin S., Varaprasad B.S.D.Ch.S. et al. // Science. 2014. V. 345. P. 1337. <https://doi.org/10.1126/science.1253493>
7. John R., Berritta M., Hinzke D. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 4114. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04167-w>
8. Vahaplar K., Kalashnikova A.M., Kimel A.V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 117201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.117201>
9. Mangin S., Gottwald M., Lambert C.H. et al. // Nat. Mater. 2014. V. 13 (3). P. 286. <https://doi.org/10.1038/nmat3864>
10. Radu I., Vahaplar K., Stamm C. et al. // Nature. 2011. V. 472 (7342). P. 205. <https://doi.org/10.1038/nature09901>
11. Ostler T.A., Barker J., Evans R.F.L. et al. // Nat. Commun. 2012. V. 3 (1). P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms1666>
12. Gorchon J., Yang Y., Bokor J. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 020409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.020409>
13. Ellis M.O.A., Fullerton E.E., Chantrell R.W. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 30522. <https://doi.org/10.1038/srep30522>
14. Hadri E., Pirro M.S., Lambert P. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94 (6). P. 064412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.064412>
15. Medapalli R., Afanasiev D., Kim D.K. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96 (22). P. 224421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224421>
16. El Hadri M.S., Hehn M., Mangin S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 215054. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aabf2b>
17. Pfau B., Schaffert S., Müller L. et al. // Nat. Commun. 2012. V. 3. P. 1100. <https://doi.org/10.1038/ncomms2108>
18. Iacocca E., Liu T.-M., Reid A.H. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 1756. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09577-0>
19. Porro M., Andricek L., Aschauer S. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2021. V. 68. P. 1334. <https://doi.org/10.1109/TNS.2021.3076602>
20. Sant T., Ksenzov D., Skorb E.V. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 15064. <https://doi.org/10.1039/c6cp07456a>
21. Imoro N., Shilovskikh V.V., Nesterov P.V. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6 (27). P. 17267. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01124>
22. Shilovskikh V.V., Timralieva A.A., Skorb E.V. et al. // Chem. A Europ. J. 2020. V. 26 (70). P. 16603. <https://doi.org/10.1002/chem.202002947>
23. Shilovskikh V., Timraliev A., Skorb E.V. et al. // Appl. Magn. Res. 2020. <https://doi.org/10.1007/s00723-020-01254-6>
24. Orekhov N., Kondratyuk N., Skorb E.V. et al. // Cryst. Growth. Des. 2021. V. 21 (4). P. 1984. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01285>
25. Mancuso C.A., Hickstein D.D., Grychtol P. et al. // Phys. Rev. A. 2015. V. 91. P. 031402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.031402>
26. Milošević D.B., Becker W. // Phys. Rev. A. 2016. V. 93. P. 063418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.063418>
27. Mancuso C.A., Hickstein D.D., Dorney K.M. et al. // Phys. Rev. A. 2016. V. 93. P. 053406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.053406>
28. Karlovets D.V., Serbo V.G., Surzhykov A. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104 (2). P. 023101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.023101>
29. Volotka A., Samoilenko D., Surzhykov A. et al. // Ann. Phys. 2022. P. 2100252. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2212.06311>
30. Polimeno P., Magazzu A., Marago O.M. et al. // J. Quant. Spec. Radiat. Trans. 2018. V. 218. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.07.013>
31. Müller J., Scheer M., Schmid P. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 034801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.034801>

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 532.6:533.1/7:536-3:53.08:544.2: 54-14/-16: 548.3/5:54.03

МОНОКРИСТАЛЛ ТРАНС-СТИЛЬБЕНА, ВЫРАЩЕННЫЙ ИЗ РАСТВОРА И ЕГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. М. С. Лясникова^{1,*}, А. А. Кулишов¹, Г. А. Юрасик¹, В. А. Постников^{1,**},
А. И. Каракаш², А. Э. Волошин¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²НПП “Доза”, Зеленоград, Россия

*E-mail: mlyasnikova@yandex.ru

**E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 23.05.2023 г.

Монокристаллы *транс*-стильбена представляют большой интерес как сцинтилляторы, характеризующиеся высоким световыходом. Используя метод роста из раствора анизол, выращены объемные монокристаллы *транс*-стильбена. Получены спектры пропускания, фотолюминесценции и исследована кинетика распада фотолюминесценции монокристалла. Также исследованы сцинтилляционные свойства элемента ($17 \times 12 \times 5$ мм), изготовленного из выращенного кристалла *транс*-стильбена при облучении γ - и рентгеновским излучением. Показано, что световыход полученного кристалла не уступает световыходу сцинтилляционного детектора на основе кристалла *транс*-стильбена (31.5×10 мм), выращенного из расплава.

DOI: 10.31857/S0023476123600271, EDN: IDFSUN

ВВЕДЕНИЕ

Сцинтилляторы на основе органических люминофоров являются эффективными материалами для детектирования α -, β -излучений и быстрых нейтронов на фоне γ -излучения в связи с их низким атомным номером ($Z_{\text{эф}} \sim 7$), а также могут представлять интерес для оценки биологического воздействия в дозиметрии. Их важным достоинством является малое время высвечивания (~ 1 нс) по сравнению с неорганическими сцинтилляторами (~ 10 нс и более) [1, 2]. Органические сцинтилляторы обладают высокой прозрачностью к собственной люминесценции, что позволяет изготавливать сцинтилляционные детекторы большого размера. При этом длина волны их излучения лежит вблизи максимума кривой спектральной чувствительности наиболее широко применяемых фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), что обеспечит высокую эффективность детекторов на их основе [2]. Все это обуславливает важную роль органических сцинтилляторов в фундаментальных и прикладных исследованиях.

В сравнении с жидкими, пластиковыми и поликристаллическими материалами сцинтилляторы на основе органических монокристаллов обладают большей прозрачностью, высоким спектральным разрешением и наибольшим световыходом [2, 3]. Для выращивания объемных

органических кристаллов в основном применяются методы роста из расплава [4–6]. Отличительные особенности получаемых кристаллов — отсутствие огранки, наличие большого количества дефектов и низкая термомеханическая прочность [7–9].

Традиционные методы получения неорганических кристаллов из водных растворов могут быть успешно использованы для выращивания органических монокристаллов [10, 11]. Кристаллы, выращенные из растворов, по оптическому качеству (прозрачность) предпочтительнее кристаллов, полученных с помощью расплавных методов, а по сцинтилляционным свойствам им не уступают [6, 10, 11]. Однако в настоящее время методы роста объемных органических монокристаллов размером от 20 мм из раствора еще слабо развиты.

Получение объемных монокристаллов *транс*-стильбена из раствора анизол описано в [12]. Кристаллы высотой до 10 см были получены на затравках-столбиках, ориентированных вдоль оси *b*. Показано, что световыход монокристаллов *транс*-стильбена увеличивается с повышением степени чистоты исходных реактивов.

Среди органических сцинтилляторов *транс*-стильбен характеризуется высокой способностью к разделению различных типов излучений [10].

Он обладает большей радиационной стойкостью, чем *пара*-терфенил, нафталин и антрацен [1]. В сравнении с антраценом *транс*-стильбен, хотя и обладает несколько меньшим световым выходом, длительность сцинтилляции у него значительно короче (6.4 нс для возбуждения γ -излучением [1] и 8.5 нс для возбуждения α -излучением [13]), что позволяет использовать его в тех экспериментах, где требуется регистрация очень интенсивного излучения. Внешний квантовый выход фотолюминесценции кристалла *транс*-стильбена достигает $\Phi_F = 63\text{--}65\%$, что сопоставимо со значениями Φ_F для кристаллов антрацена и *пара*-терфенила [13]. А для растворов *транс*-стильбена величина Φ_F меньше 10% [14]. Согласно [15] кристалл стильбена является оптимальным детектирующим элементом в системе регистрации нейтронных потоков и спектрометрии нейтронного излучения термоядерной плазмы.

Цель данного исследования — разработка метода выращивания из раствора объемных монокристаллов *транс*-стильбена и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик при УФ-возбуждении и сцинтилляционных свойств при воздействии γ - и рентгеновского излучений для использования их в качестве элемента сцинтилляционного детектора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для выращивания кристаллов использовали коммерческий *транс*-стильбен (ос.ч.) и анизол (ос.ч.) в качестве растворителя. Для повышения чистоты *транс*-стильбена и увеличения стабильности раствора исходный реактив был перекристаллизован в толуоле (ос.ч.).

Рост кристаллов. Кристаллы выращивали из раствора *транс*-стильбена в анизоле методом снижения температуры в кристаллизаторах объемом 2 л, оборудованных системой автоматического регулирования температуры с точностью $\pm 0.02^\circ\text{C}$ и системой перемешивания раствора с возможностью плавной регулировки скорости вращения мешалки [16, 17]. Крышка кристаллизатора была изготовлена из устойчивого к воздействию органических растворителей капролона, а мешалка раствора и платформа для кристалла — из алюминия [11].

Рост кристаллов *транс*-стильбена осуществляли путем заливки подготовленного раствора в кристаллизатор с установленным затравочным кристаллом и последующим контролируемым снижением температуры раствора в течение 30 дней. Средняя скорость снижения температуры составляла $0.8^\circ/\text{сут}$.

Для ростовых экспериментов использовали затравочные кристаллы длиной до 3 см, вытянутые вдоль оси *b*, полученные из растворов *транс*-

стильбена в толуоле при комнатной температуре при изотермическом испарении растворителя. Перед вклеиванием в ростовую платформу затравочные кристаллы подвергали механической обработке.

Раствор *транс*-стильбена в анизоле для выращивания монокристаллов выдерживали при температуре насыщения ($T_{\text{нас}}$) в течение нескольких дней при постоянном перемешивании для достижения равновесного состояния. Затем раствор перегревали на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ выше температуры насыщения и фильтровали через фильтр Шотта. Полученный раствор заливали в прогретый кристаллизатор с заранее помещенной туда платформой с затравочным кристаллом, раствор охлаждали до температуры $T \leq T_{\text{нас}}$. Перед достижением равновесной температуры раствора поверхность затравочного кристалла частично растворялась. Средняя скорость роста кристалла в направлении [010] составила $0.8\text{--}0.9\text{ мм/сут}$.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый анализ монокристаллического образца ($17 \times 12 \times 5\text{ мм}$) и определение его кристаллографической ориентации выполнены на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$.

Рентгеновская топография. Реальную структуру кристалла изучали методом проекционной рентгеновской топографии по Лангу. Рентгеновская топограмма образца получена в отражении от плоскостей (210) (угол Брэгга $\theta = 5^\circ$, межплоскостное расстояние $d = 4.065\text{ \AA}$) в излучении $\text{MoK}\alpha_1$. Съемки проводили на установке ДТС производства СКБ ИК АН, изображения фиксировали на пластинки для ядерных исследований MP-10 с толщиной эмульсии 10 мкм.

Оптическая спектроскопия. Для определения степени чистоты перекристаллизованного *транс*-стильбена измеряли спектры поглощения и фотолюминесценции ($\Phi\text{Л}$) растворов в *n*-гексане в кварцевой кювете размером $10 \times 10\text{ мм}$.

Спектр $\Phi\text{Л}$ монокристалла толщиной $d_1 = 1\text{ мм}$ регистрировали при его расположении под углом 45° к возбуждающему лучу. Измерение спектров проводили с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC и спектрофлуориметра Shimadzu RF-5301PC. Возбуждение люминесценции в растворе и кристалле проводилось при 295 и 275 нм соответственно.

Спектр пропускания монокристаллического элемента из *транс*-стильбена толщиной $d_2 = 5\text{ мм}$ измеряли на автоматическом двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-Vis.

Времена жизни $\Phi\text{Л}$. Затухание $\Phi\text{Л}$ монокристалла *транс*-стильбена толщиной $d_1 = 1\text{ мм}$ измеряли с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счетом фотонов FluoTime 300



Рис. 1. Схема установки для исследования световыхода (а) и сцинтилляционный детектор на основе монокристалла стильбена (“эталон 1”) (б).

(PicoQuant, Германия). Возбуждение ФЛ проводилось на длине волны 275 нм (импульсный светодиод PLS 270-10). Сигнал регистрировали в области максимума ФЛ ($\lambda_{em} = 380$ нм). Функцию отклика прибора регистрировали на рассеивающем образце шлифованного кварцевого стекла сразу после измерения кривой затухания. Для определения времени жизни ФЛ аппроксимацию кривой затухания проводили с применением моноэкспоненциальной модели с помощью программного пакета Easytau 2.

Сцинтилляционные свойства. Исследование световыхода полученного образца проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1а. В качестве детектора использовали ФЭУ R-10131 (Hamamatsu, Япония). Для улучшения светосбора от исследуемого сцинтиллятора использовали оптическую смазку ВС-630 (Saint-Gobain, США). Токовый сигнал с ФЭУ подавали на интегрирующий усилитель БУИ 3-К с постоянной времени интегрирования 2 мкс. Сформированный сигнал оцифровывали с помощью АЦП USB-ADC-4 К (Парсек, Россия). В качестве образцов сравнения использовали сцинтилляционный детектор на основе выращенного из расплава монокристалла стильбена цилиндрической формы размером 31.5×10 мм (п.я. Г-4319, ТУ-6-09-2101-79, СССР, 1982 г.) — “эталон 1” (рис. 1б) и пластмассовый сцинтиллятор ВС-408 (Bicron, США) — “эталон 2”. Для улучшения светосбора от исследуемых образцов использовали алюминизированную майларовую (лавсановую) пленку, которую размещали на кристалле-сцинтилляторе со стороны источника излучения. В качестве источников ионизирующего излучения использовали образцовые спек-

трометрические γ -источники (ОСГИ) Am-241 (59.5 кэВ — γ -линия, 13.9 кэВ — рентгеновская линия), Cd-109 (23.5 кэВ), Ba-133 (31.3 кэВ), Eu-152 (40 кэВ) [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллов. Выращен монокристалл *транс*-стильбена размером $56 \times 45 \times 33$ мм (рис. 2). Для исследования сцинтилляционных свойств из полученного кристалла вырезали образец размером $17 \times 12 \times 5$ мм (рис. 3). Его рабочие грани, параллельные плоскости (001), были отполированы.

Рентгенофазовый анализ и морфология кристалла. Кристаллическая структура *транс*-стильбена моноклинная, пр. гр. $P2_1/a$ ($Z = 4$), параметры элементарной ячейки: $a = 12.4056(7)$, $b = 5.7411(3)$, $c = 15.7977(8)$ Å; $\beta = 111.8510(10)^\circ$ [19].

Рентгеновская дифрактограмма монокристаллического образца *транс*-стильбена, снятая при отражении от грани (001), приведена на рис. 4. Полученные результаты хорошо согласуются со структурными данными [19], приведенными на этом же рисунке. Спектр дифракционных рефлексов исследуемого кристалла представляет собой набор узких пиков, положения которых приблизительно кратны положению первого максимума при $2\theta_1 = 6.06^\circ$ и соответствуют кратным отражениям от плоскостей {001}.

Реконструкция морфологии кристалла *транс*-стильбена, выполненная с помощью программы WinXMorph [20] на основе структурных данных [19], представлена на рис. 5а. Для сравнения показан выращенный монокристалл с выделенны-

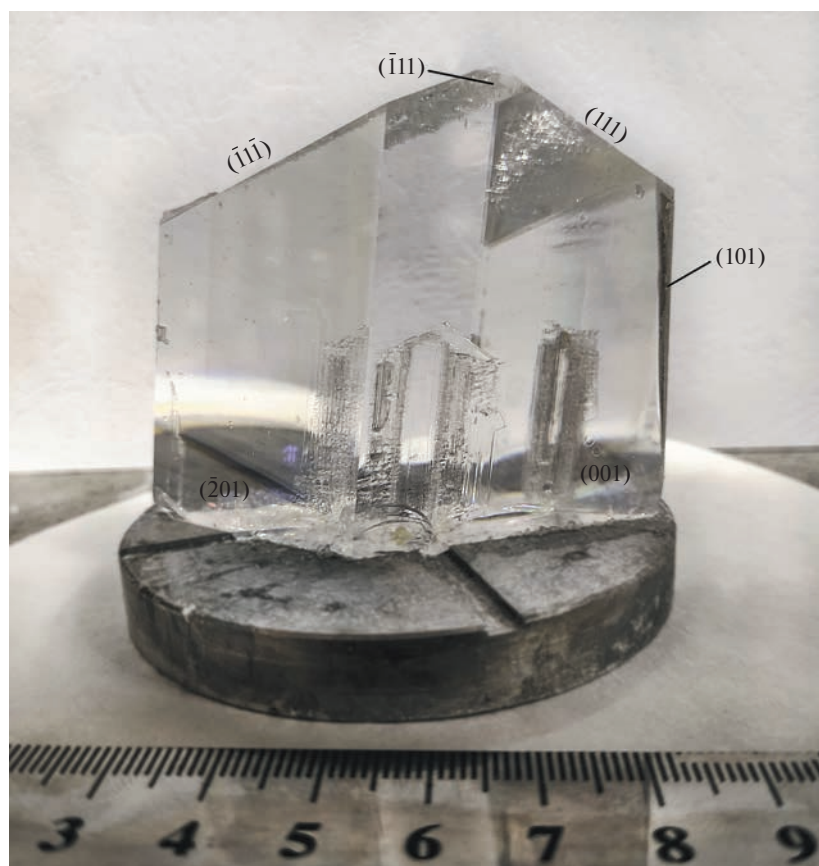


Рис. 2. Монокристалл *транс*-стильбена на ростовой платформе.

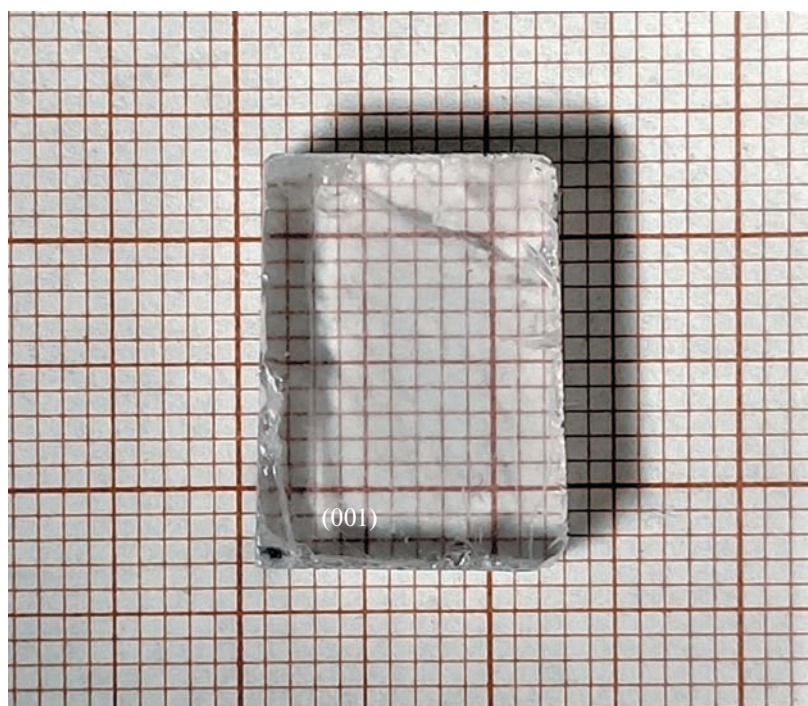


Рис. 3. Образец, вырезанный из монокристалла *транс*-стильбена.

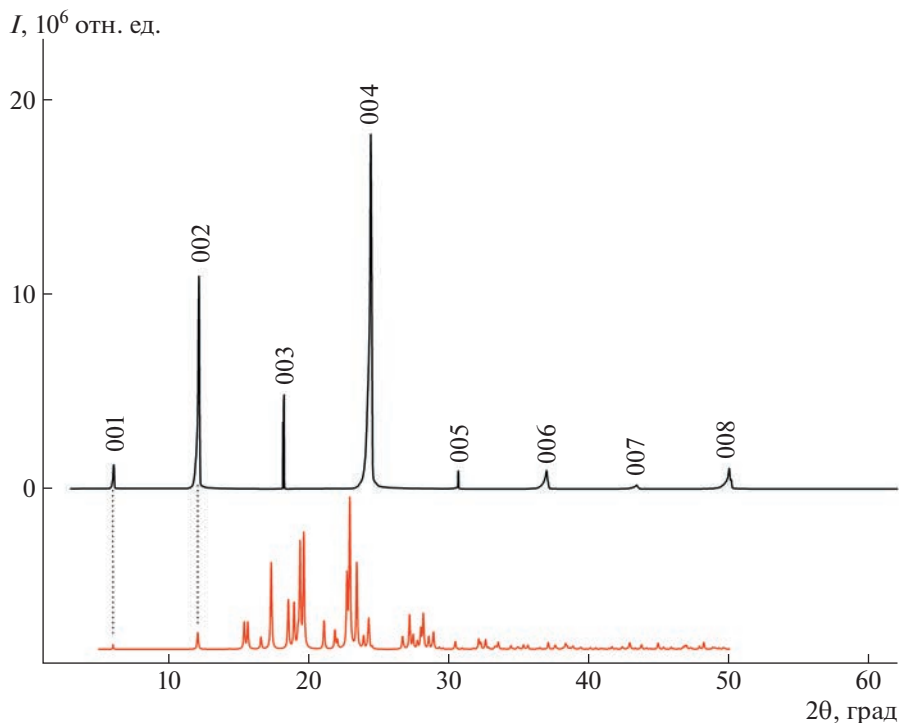


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллического образца *транс*-стильбена (вверху) и расчетная порошковая дифрактограмма [19] (внизу).

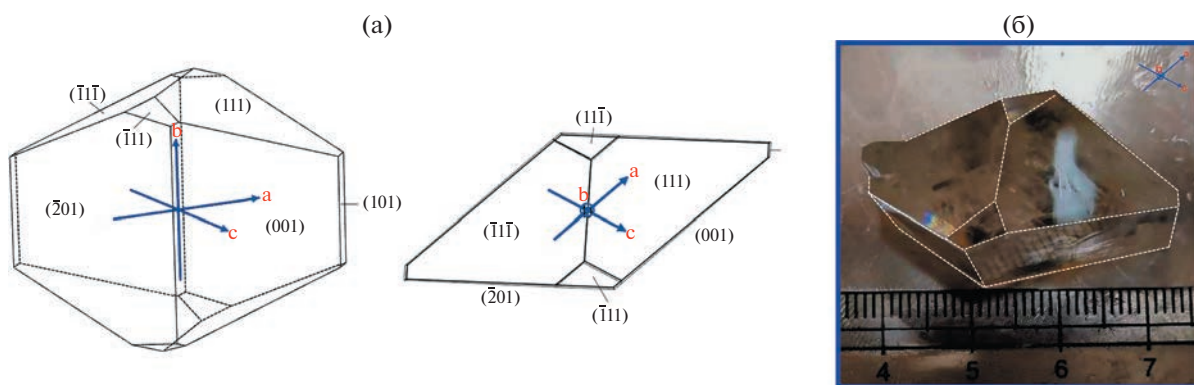


Рис. 5. Габитус кристалла *транс*-стильбена (а) и выращенный монокристалл с соответствующей огранкой (б).

ми белым пунктиром ребрами (рис. 5б). У выращенных кристаллов грани $(\bar{2}01)$, (001) , $(\bar{1}1\bar{1})$ и (111) оказались наиболее выражены, а грани (101) , $(\bar{1}11)$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ вырождаются (рис. 2, 5б).

Рентгеновская топография. На рис. 6а представлена рентгеновская топограмма монокристаллического образца, его участки А и В имеют разный контраст. Участок А принадлежит сектору роста грани (001) , но, поскольку образец был вырезан из верхней части этого ростового сектора, по всей видимости, участок В принадлежит сектору роста грани $(\bar{1}1\bar{1})$. Сдвиг угла Брэгга меж-

ду участками А и В составляет $\sim 0.1^\circ$. Поскольку $\Delta\theta = \frac{\Delta d}{d} \operatorname{ctg} \theta$, разницу межплоскостных расстояний между этими участками можно оценить как $\Delta d \approx 6 \times 10^{-4} \text{ \AA}$.

Вблизи границы между участками А и В (т.е. вблизи секториальной границы) располагается протяженное полое (заполненное раствором) включение 1, оптическое изображение которого показано на рис. 6б. Внутренний размер включения составляет $\sim 800 \text{ мкм}$. Внутренние стенки включения гладкие и предположительно ограни-

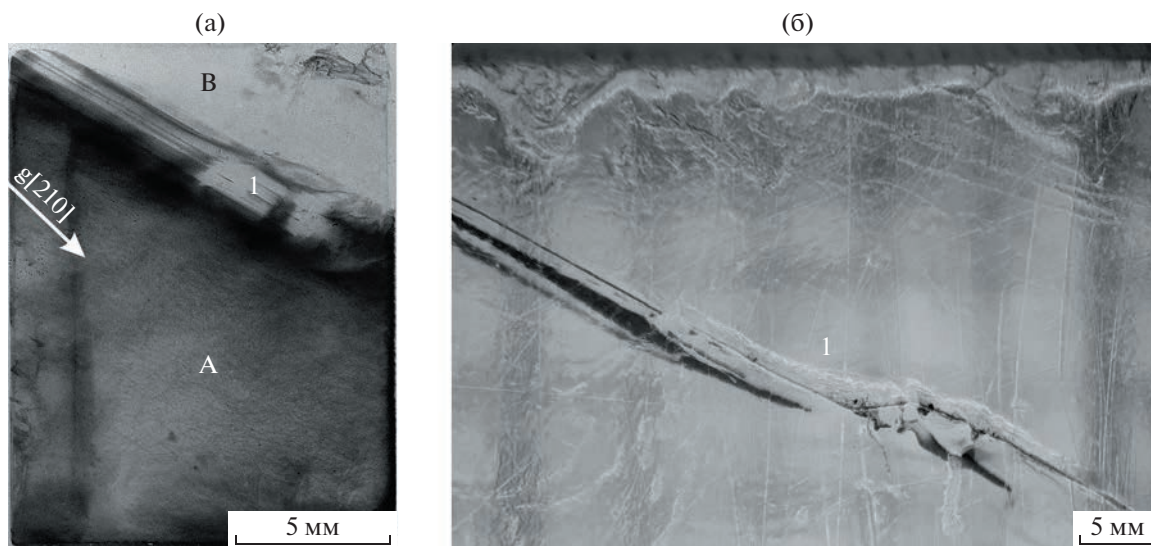


Рис. 6. Рентгеновская топограмма образца (рис. 3), $g[210]$ (а) и микрофотография включения в нем (б). А и В – участки секторов роста граней (001) и $(\bar{1}11)$ соответственно, 1 – включение.

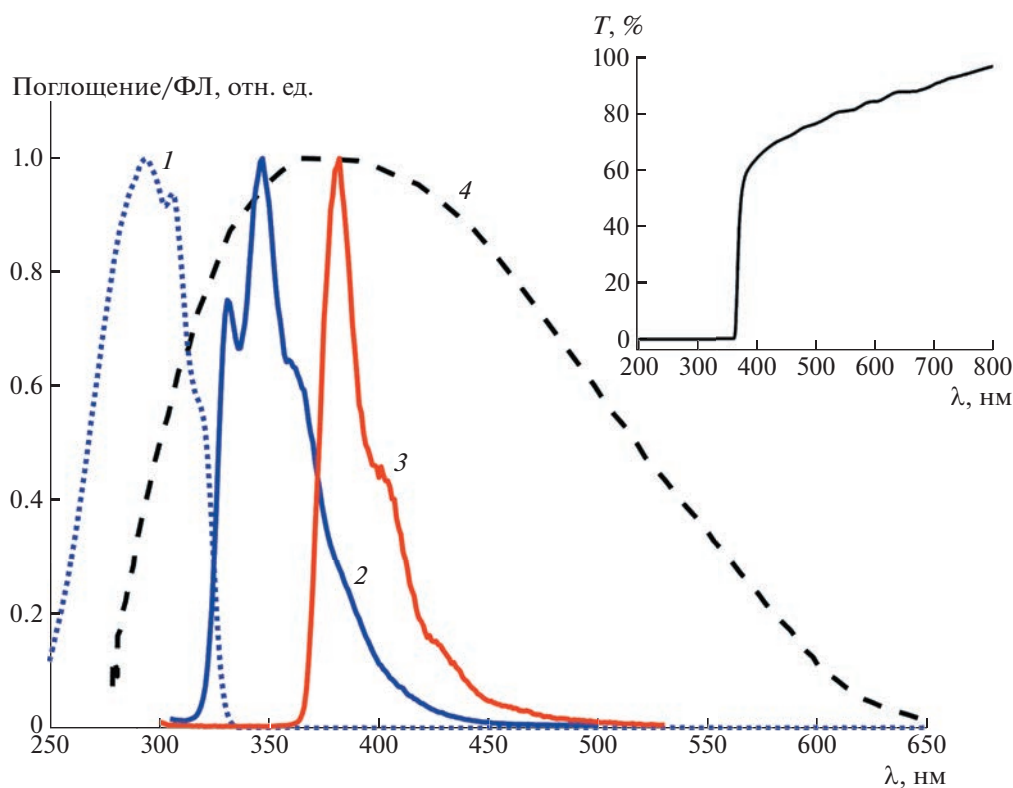


Рис. 7. Нормированные спектры оптического поглощения (1) и фотолюминесценции (2) раствора *транс*-стильбена в *n*-гексана; спектр ФЛ монокристалла *транс*-стильбена толщиной $d_1 = 1$ мм (3); аппаратная функция фотокатода детектора R10131 в единицах квантовой эффективности (4). На вставке в правом верхнем углу изображения – спектр пропускания образца на основе монокристалла *транс*-стильбена ($d_2 = 5$ мм).

ны плоскостями $\{111\}$. Отметим, что данное включение не привело к генерации дислокаций в отличие от описанных в [21]. Изученный образец не содержит дислокаций, что говорит о низком уровне упругих напряжений в нем.

Оптико-люминесцентные свойства растворов и кристаллов. На рис. 7 представлены спектры поглощения и ФЛ раствора в *n*-гексана (кривые 1 и 2 соответственно), спектр ФЛ монокристалла (кривая 3). Также на данном рисунке представле-

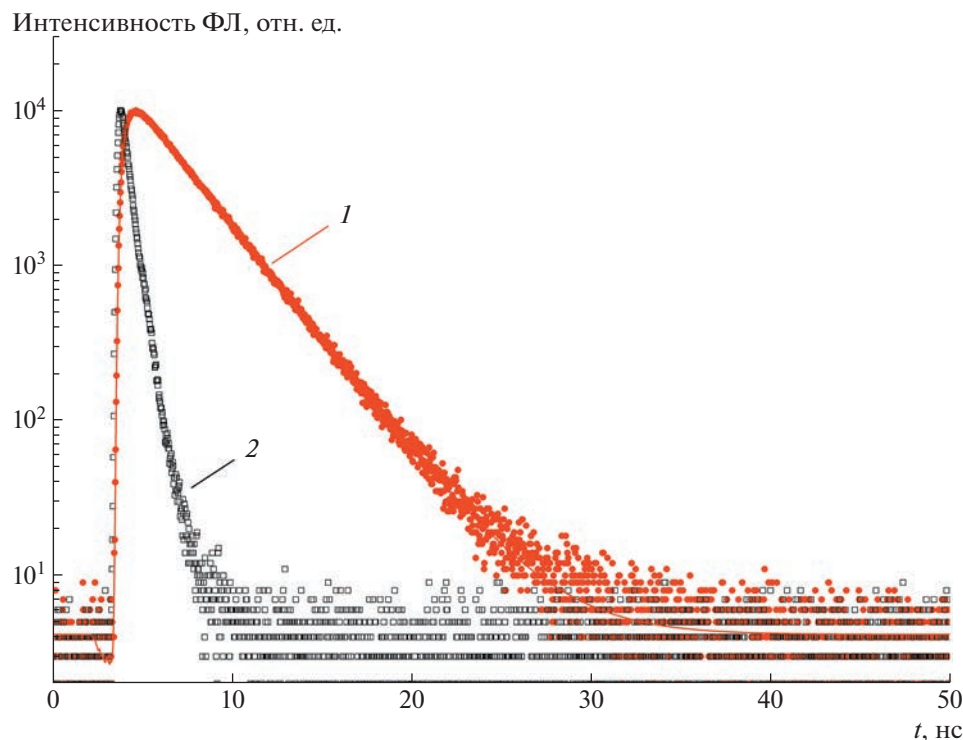


Рис. 8. Кинетика затухания фотолюминесценции кристалла *транс*-стильбена (1) и функция отклика прибора (2).

на аппаратная функция фотокатода ФЭУ R-10131 (кривая 4), используемого для измерения сцинтилляционных свойств изготовленного образца на основе монокристалла *транс*-стильбена (рис. 3).

В спектре поглощения раствора видна колебательная структура с максимумом при 294 нм (оптическая плотность в максимуме составляла 0.95), локальным максимумом на 306 нм и плечом в области 320 нм. На спектрах люминесценции наблюдаются колебательная структура с максимумами при 331, 346 нм и плечом в области 360 нм. Формы и максимумы спектров поглощения и люминесценции соответствуют известным из данных [22], что указывает на отсутствие других флуорофоров.

Спектр ФЛ монокристалла батохромно смещен относительно спектра ФЛ раствора приблизительно на 70 нм. Максимум в спектре люминесценции кристалла наблюдается при 382 нм, а также наблюдаются плечи в области 404 и 427 нм с большой и малой интенсивностями соответственно. Максимум спектра лежит в области максимальной чувствительности фотодетектора R-10131 (кривая 4 на рис. 7). Положение и величина максимумов спектра фотолюминесценции соответствуют представленным в литературе для кристалла размером $5 \times 5 \times 0.5$ мм, полученного из расплава [13].

На врезке рис. 7 представлен спектр пропускания кристаллического образца (рис. 3). В интервале от 385 до 360 нм оптическое пропускание стремительно падает до нуля и для более коротковолнового УФ-излучения материал непрозрачен. В интервале длин волн от 400 до 800 нм пропускание монокристаллического образца возрастает с 65 до 97%. Отметим, что изготовленный образец кристалла толщиной 5 мм заметно превосходит по оптическому пропусканию монокристаллический отполированный элемент толщиной 1 мм, вырезанный из выращенного из расплава по методу Бриджмена монокристалла *транс*-стильбена [6].

Кривая затухания ФЛ кристалла *транс*-стильбена представлена на рис. 8. Определенное в результате аппроксимации кривой затухания время жизни ФЛ составило $\tau = 3.0$ нс. Полученное значение τ для УФ-возбуждения хорошо согласуется с измеренным в [23] временем жизни радиолюминесценции кристалла *транс*-стильбена при γ -возбуждении.

Сцинтилляционные свойства. На рис. 9 приведен амплитудный спектр источника Am-241 для монокристалла стильбена и образцов сравнения. В зарегистрированных спектрах пики полного поглощения аппроксимировали функцией Гаусса.

На рис. 10 приведены графики зависимости положения пиков полного поглощения от энер-

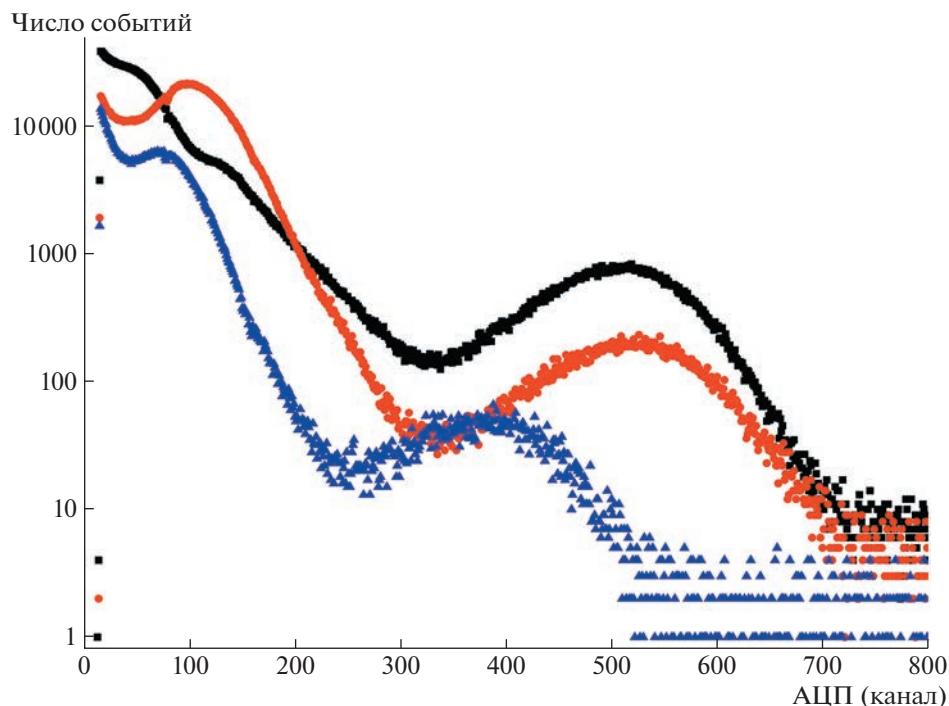


Рис. 9. Спектр источника Am-241 для монокристаллического образца *транс*-стильбена (●) и образцов сравнения “эталон 1” (■) и “эталон 2” (▲).

гии гамма/рентгеновских квантов источников Am-241, Cd-109, Ba-133, Eu-152 для образца монокристалла стильбена и образца сравнения “эталон 1”.

По данным, представленным на рис. 10, была рассчитана чувствительность, которая составила:

- для монокристаллического элемента *транс*-стильбена 8.94 ± 0.39 (канал/кэВ);
- для “этало́на 1” 8.86 ± 0.39 (канал/кэВ).

Из полученных результатов видно, что световых выход выращенного из раствора кристалла не уступает образцу сравнения на основе выращенного из расплава кристалла *транс*-стильбена (“эталон 1”) и почти на 30% превосходит световых выход коммерческого пластмассового сцинтиллятора (“эталон 2”). Отметим, что при оптимизации светосбора световых выход монокристаллического элемента *транс*-стильбена может быть заметно выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ выращивания объемных монокристаллов *транс*-стильбена из раствора анизолы методом снижения температуры. Изготовленный образец размером $17 \times 12 \times 5$ мм на основе выращенного монокристалла *транс*-стильбена характеризуется высокой оптической прозрачностью в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Время жизни ФЛ для монокристаллического образца при возбуждении УФ-излучением (273 нм) составляет $\tau = 3.0$ нс. Световых выход образца при облучении γ -излучением от источников Am-241, Cd-109, Ba-133, Eu-152 не уступает сцинтилляционному детектору на основе выращенного из расплава кристалла *транс*-стильбена (ТУ-6-09-2101-79) и почти на 30% больше, чем у

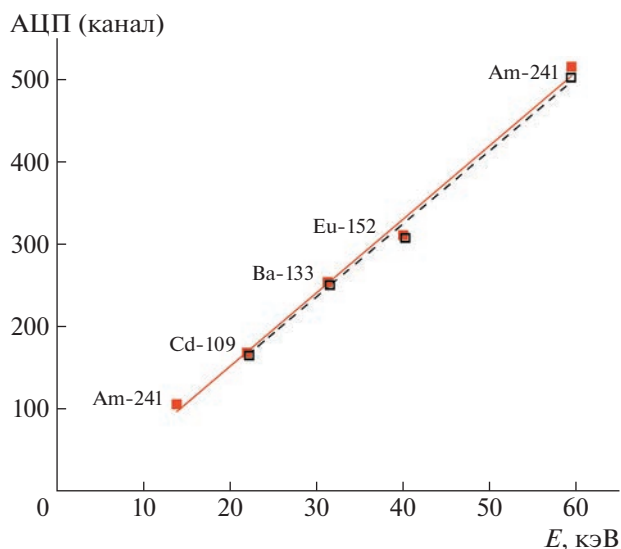


Рис. 10. Относительный световых выход для монокристаллического образца *транс*-стильбена (■) и образца сравнения “эталон 1” (□) в зависимости от энергии гамма/рентгеновских квантов.

коммерческого пластмассового сцинтиллятора ВС-408. Таким образом, полученные из раствора монокристаллы *транс*-стильбена имеют большой потенциал для применения в качестве сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1362). В работе использовано оборудование ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Birks J.B.* The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press Ltd, 1967. 662 p.
2. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. *Gorbacheva T.E., Galunov N.Z., Lazarev I.V. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2014. V. 81. P. 164. <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9904-y>
4. *Arulchakkaravarthi A., Lakshmanaperumal C.K., Santhanaraghavan P. et al.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 246. P. 85. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01696-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01696-2)
5. *Ai Q., Chen P., Feng Y., Xu Y.* // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1879. <https://doi.org/10.1063/1.5000464>
6. *Yamato S., Yamaji A., Kurosawa S. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.051>
7. *Hong I.H., Tan K.J., Toh M. et al.* // J. Cryst. Growth. 2013. V. 363. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.10.002>
8. *Bhukkal S., Kumar B.* // J. Cryst. Growth. 2020. V. 535. P. 125534. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125534>
9. *Будаковский С.В., Крайнов И.П., Мнацканова Т.Р., Ткаченко В.Ф.* Сцинтиллятор на основе монокристалла стильбена и способ его получения: патент SU 948171 A1. СССР: Государственный комитет по делам изобретений и открытий, 1998.
10. *Zaitseva N.P., Newby J., Hamel S. et al.* // Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI. 2009. V. 7449. P. 744911. <https://doi.org/10.1117/12.829870>
11. *Zaitseva N., Carman L., Glenn A. et al.* // J. Cryst. Growth. 2011. V. 314. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.139>
12. *Carman L., Zaitseva N., Martínez H.P. et al.* // J. Cryst. Growth. 2013. V. 368. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.01.019>
13. *Katoh R., Katoh S., Furube A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 2961. <https://doi.org/10.1021/jp807684m>
14. *Birks J.B.* Photophysics of aromatic molecules. London: Wiley-Interscience, 1970. 704 p.
15. *Клименков Е.Е., Кашук Ю.А., Красильников и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2004. Т. 2. С. 35.
16. *Маноменова В.Л., Степнова М.Н., Гребенев В.В. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 505. <https://doi.org/10.7868/s0023476113030156>
17. *Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 963. <https://doi.org/10.1134/s0023476118060255>
18. <http://www.lnhb.fr/nuclear-data/nuclear-data-table/>
19. *Harada J., Ogawa K.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 10884. <https://doi.org/10.1021/ja011197d>
20. *Kaminsky W.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 382. <https://doi.org/10.1107/S0021889807003986>
21. *Klapper H., Zaitseva N., Carman L.* // J. Cryst. Growth. 2015. V. 429. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.07.012>
22. *Tranca D.C., Neufeld A.A.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 141102. <https://doi.org/10.1063/1.3116786>
23. *Harihar P., Chen H., Stapor W.J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1994. V. 345. P. 500. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90506-1](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90506-1)

СРАВНЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО И АНАЛИТИЧЕСКОГО РАСЧЕТОВ ФУНКЦИИ РАЗРЕШЕНИЯ ПОРОШКОВОГО НЕЙТРОННОГО ДИФРАКТОМЕТРА

© 2023 г. К. А. Дрогжзов^{1,*}, Ю. А. Кибалин², В. В. Тарнавич¹, И. В. Голосовский¹

¹Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

²Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

*E-mail: drozhzhov_ka@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 25.01.2023 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Для дифрактометра высокой светосилы, создаваемого для реактора ПИК (Гатчина), выполнены расчеты разрешения как численно, так и аналитически. Эти два подхода дали разные результаты. При численном расчете все траектории нейтронов ограничены геометрией оптических элементов. Поэтому дифракционный профиль имеет форму трапеции, что хорошо видно при больших углах дифракции. Аналитические формулы предполагают гауссовый профиль линии. Различие профилей приводит к различию кривых разрешения, рассчитанных численно и аналитически. Это различие особенно заметно для дифрактометров со средним и низким разрешением, оптимизированных на максимальную светосилу.

DOI: 10.31857/S0023476123600209, EDN: JSAMDN

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области физики твердого тела являются основой высоких технологий, без которых невозможно развитие современной промышленности. Такие исследования предполагают наличие соответствующей экспериментальной базы. В рамках решения этой важной задачи в Петербургском институте ядерной физики (НИЦ “Курчатовский институт”, ПИЯФ, Гатчина, Россия) ведутся работы по созданию приборной базы, в частности порошковых нейтронных дифрактометров для структурных исследований [1].

Функциональные возможности дифракционных приборов определяются прежде всего их основными параметрами: разрешением и светосилой, расчеты которых всегда предшествуют созданию конкретного прибора. Существуют два метода расчета разрешения и светосилы: численный (основанный на анализе виртуальных траекторий нейтронов от источника до детектора) и аналитический. Сегодня наиболее популярными для численных расчетов являются пакеты McStas и Vitess, тогда как аналитические расчеты обычно основаны на исходных формулах G. Caglioti [2], получивших дальнейшее развитие в [3–8].

В исследовании представлен сравнительный анализ профилей дифракционных рефлексов, полученных численным расчетом (McStas) и с по-

мощью аналитических формул Caglioti [2], который показывает различие результатов, что обусловлено спецификой численного расчета. Цель работы — показать, что численный метод не всегда дает адекватный результат и желательно сравнение результатов, полученных с использованием аналитических формул. В качестве исходных параметров использовали параметры нового порошкового дифрактометра D3, создаваемого для реактора ПИК в рамках государственной программы приборного оснащения.

Порошковый нейтронный дифрактометр D3 создается как прибор высокой светосилы и предназначен для структурных исследований [9]. Эксперименты, где необходима высокая интенсивность, можно разделить на две части. Во-первых, для которых нужна высокая скорость измерений — это эксперименты с временным разрешением, т.е. с возможно малым временем измерения. В частности, это исследования “*in-situ*” и “*in-operando*”, для которых важна скорость сбора данных, чтобы определить быстро исчезающих предшественников или посредников химических реакций. Быстрый сбор данных также необходим для исследований фазовых переходов, чтобы наблюдать эволюцию структуры при изменениях температуры, давления, магнитных и/или элект-

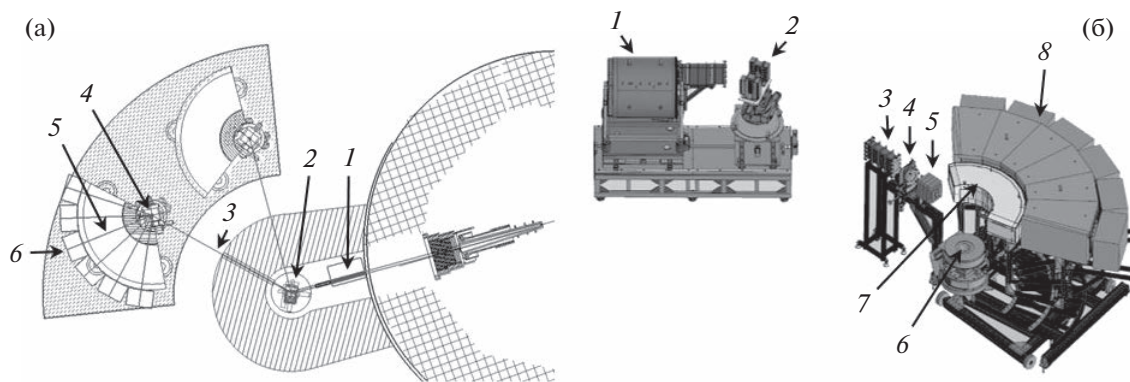


Рис. 1. Схема порошкового дифрактометра D3 на реакторе ПИК (а): 1 – “in-pile” коллиматор с расходимостью α_1 , 2 – КМ с мозаичностью η , 3 – угловая расходимость после КМ α_2 , 4 – образец, 5 – угловая расходимость перед детектором α_3 , 6 – регистрирующий элемент. 3D-изображение (б). Защита КМ не показана. 1 – “in-pile” коллиматор, 2 – сменный монохроматор (HOPG_{002} и Ge_{511}), 3 – вакуумный кожух, 4 – диафрагма и монитор пучка, 5 – PG-фильтр, 6 – узел образца, 7 – радиальный осциллирующий коллиматор, 8 – позиционно-чувствительный детектор.

трических полей, т.е. при большом числе измерений в разных условиях на образце.

Вторая категория включает в себя эксперименты, когда доступно крайне малое количество образца (иногда не более 10 мг), а также количественный фазовый анализ, слабое магнитное рассеяние и водородсодержащие образцы. Многие соединения не могут быть синтезированы в достаточном количестве в однофазном состоянии, например соединения, которые получаются при высоком давлении. Другие примеры – это тонкие пленки, эксперименты с ячейками высокого давления, где можно исследовать лишь небольшой объем.

В этой же категории находятся эксперименты на наноструктурированных объектах, где количество материала, как правило, незначительно и дифракционные рефлексы из-за размерного эффекта сильно размыты, поэтому регистрируемый сигнал, особенно в случае дифракции нейтронов, очень слабый. Таким образом, измерения наноструктурированных объектов требуют светосильных дифрактометров и обычно возможны только на высокопоточных реакторах и синхротронных источниках.

Отметим, что дифракционные приборы являются наиболее востребованными для структурных исследований. Три порошковых дифрактометра: два высокой светосилы D1B [10] и D20 [11] и один дифрактометр высокого разрешения D2B [12] в Институте Лауэ–Ланжевена (ILL, Франция) обеспечивают более четверти всех проводимых экспериментов. Дифрактометры высокой светосилы эксплуатируются практически во всех нейтронных центрах, в частности дифрактометр HRPT (PSI, Швейцария) [13, 14] или дифрактометр WOMBAT (ANSTO, Австралия) [15, 16]. Основными аналогами дифрактометра D3 являются дифрактометры D20 и D1B (ILL).

ПОРОШКОВЫЙ ДИФРАКТОМЕТР ВЫСОКОЙ СВЕТОСИЛЫ D3 ДЛЯ РЕАКТОРА ПИК

Дифрактометр D3. На рис. 1 показаны схема и расположение порошкового дифрактометра D3 на канале ГЭК-9 реактора ПИК. Предусмотрены два угла кристалла-монохроматора (КМ) $2\theta_M$: 44.22° и 90° , которые соответствуют двум режимам работы. При угле монохроматора $2\theta_M = 44.22^\circ$ реализуется режим высокой светосилы (основной), тогда как режим работы с лучшим разрешением соответствует углу монохроматора $2\theta_M = 90^\circ$. Таким образом, дифрактометр может занимать две позиции относительно КМ.

Выбор угла монохроматора $2\theta_M = 44.22^\circ$ обусловлен двумя причинами. Во-первых, этот угол дифракции соответствует рабочей длине волны $2.52 \text{ \AA}$ для пирографита, что делает возможным использование графитового фильтра [17]. Заметим, что дифракционный сигнал тем больше, чем больше длина волны. Во-вторых, основное назначение дифрактометра D3 – это исследование магнитного порядка. Поскольку при магнитном рассеянии интенсивность рассеяния с ростом угла дифракции (или переданного импульса) сильно падает из-за магнитного форм-фактора, то лучшее разрешение предпочтительно иметь на меньшем переданном импульсе. Поскольку минимум функции разрешения находится в области $2\theta_M$, отсюда и выбор угла монохроматора. Вторая позиция дифрактометра, с углом монохроматора 90° , является дополнительной и предназначена для структурных работ с лучшим разрешением.

В дальнейшем предполагается оснащение дифрактометра техникой поляризованных нейтронов, а именно, использовать недавно разработанный метод “поляризационного отношения” для по-

рошковой дифракции [18]. Это метод основан на измерении двух дифрактограмм для падающих нейтронов, поляризованных в двух противоположных направлениях относительно приложенного магнитного поля. В отличие от обычной дифракции нейтронов этот метод дает возможность измерить тензор локальной магнитной восприимчивости для каждого магнитного иона [19].

Этот подход широко используется в монокристаллах, однако для поликристаллов применялся редко, так как в этом случае дифракционный сигнал значительно меньше, чем для монокристаллов, особенно в наноструктурированных системах, где уширение дифракционных пиков еще больше уменьшает дифракционный сигнал. Такой метод можно использовать только на дифрактометрах с большой светосилой.

Рассеянные нейтроны на образце регистрируются большим позиционно-чувствительным детектором (ПЧД), который представляет собой сборку из 126 линейных позиционно-чувствительных счетчиков, собранных в шесть горизонтальных секций.

Для подавления паразитного рассеяния от криостата и фона зала перед детекторной сборкой установлен большой радиальный осциллирующий коллиматор с расходимостью 0.7° [20, 21] (рис. 1б).

Любые расчеты разрешения и светосилы дифрактометра предполагают знание основных параметров прибора, а именно угловой расходимости коллиматоров, установленных перед КМ, образцом и детектором, обозначаемых α_1 , α_2 , α_3 , и мозаичности КМ (η) (рис. 1а). Обычно расходимости α_1 , α_2 и α_3 определяются соответствующими соллеровскими коллиматорами. Однако на дифрактометрах высокой светосилы таких соллеровских коллиматоров перед счетчиками нет, поэтому параметр α_3 требует специального рассмотрения.

Разрешение позиционно-чувствительного детектора. Угловая расходимость пучка α_3 , регистрируемая детектором. Для дифрактометра D3 предполагается использовать линейные позиционно-чувствительные гелиевые счетчики, образующие большой ПЧД, который покрывает диапазон углов дифракции 0° – 120° . Счетчики собраны в шесть секций, каждая из которых включает в себя 21 счетчик, которые располагаются горизонтально друг над другом и обеспечивают вертикальную угловую апертуру $\sim 7^\circ$. Общий телесный угол 0.28 ср. Такая конструкция относительно дешевая по сравнению с пиксельным детектором и используется в ряде дифрактометров [22, 23].

Каждый счетчик представляет собой заполненную ^3He трубку, в центре которой располагается анод из никель-хромовой нити с высоким

сопротивлением. Сравнивая амплитуды сигнала на разных концах нити, можно определить положение электронного облака, возникающего при попадании нейтрона в счетчик, т.е. место захвата. В зависимости от типа счетчика (диаметр трубки, газовый состав, сопротивления анодной нити) линейное разрешение может составлять от 2.5 до 10 мм. Кроме этих факторов реальное разрешение сильно зависит от соотношения загрузки, времени и способа обработки сигнала электронной схемой.

Параметр α_3 , во многом определяющий разрешение дифрактометра, характеризуется двумя углами. Во-первых, углом, под которым каждая точка цилиндрического образца “видит” расстояние, соответствующее линейному разрешению счетчика (d), и, во-вторых, углом, под которым каждая точка счетчика “видит” образец (L) (рис. 2а). В этом случае угловая зависимость распределения интенсивности (пропускание) имеет форму трапеции (рис. 2в), параметры которой определяются величинами d , L и расстоянием R от образца до счетчика.

Однако поскольку образец обычно имеет цилиндрическую форму, дифрагирующий объем зависит от ширины пучка, который, в свою очередь, определяется углом рассеяния, диаметром образца D и линейным разрешением счетчика d (рис. 2б). Интегрирование по объему образца искажает трапецеидальный вид профиля и приводит к “колоколообразной функции” с меньшей шириной на половине высоты (рис. 2в). Поглощением в образце пренебрегаем, так как для нейтронного рассеяния этот фактор, как правило, не играет роли.

Например, при расстоянии между образцом и детектором 1.5 м, линейном разрешении счетчика 3 мм и при ширине образца L , равной 5 мм, угловая расходимость α_3 при “линейном образце” составляет $11.4'$, тогда как для реального случая с цилиндрическим образцом ($D = L$) – только $9.5'$ (рис. 2). Выполненные аналитические расчеты по Caglioti [2] при разных значениях параметра α_3 показывают, что меньшая угловая расходимость α_3 приводит к заметному изменению кривой разрешения (рис. 3).

В случае, когда образец полностью находится в пучке и диаметр образца меньше линейного разрешения детектора, то угловая расходимость полностью определяется линейным разрешением детектора и расстоянием d/R . Для расстояния образец–детектор 1.5 м и линейного разрешения счетчика 3 мм этот параметр равен $7'$, что близко к угловой расходимости соллеровских коллиматоров перед счетчиками, которые используются на дифрактометрах высокого разрешения.

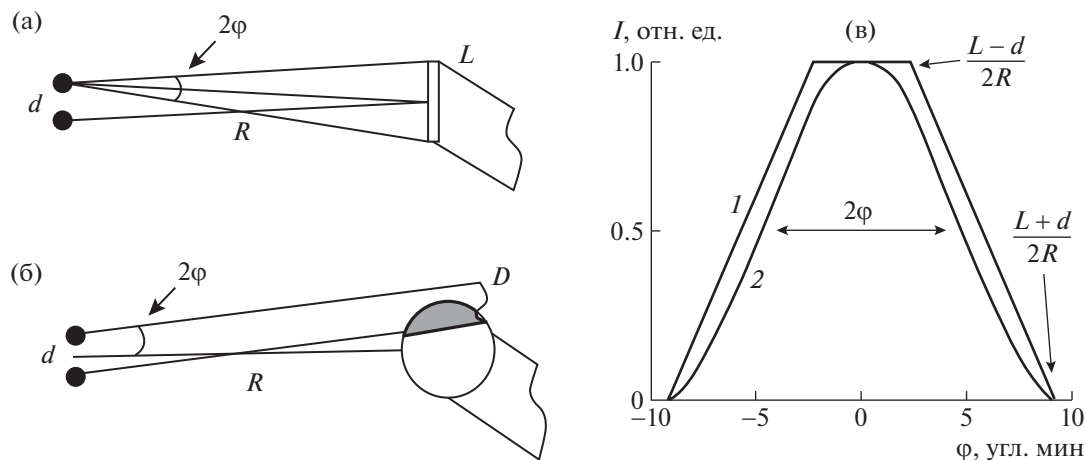


Рис. 2. Схема рассеяния для “линейного” (а) и цилиндрического образца (б). L – ширина “линейного” образца, D – диаметр цилиндрического образца, d – “линейное” разрешение счетчика, R – расстояние счетчик–образец. Профили пучка на детекторе (нормированные) (в): 1 – “линейный” образец, 2 – цилиндрический образец.

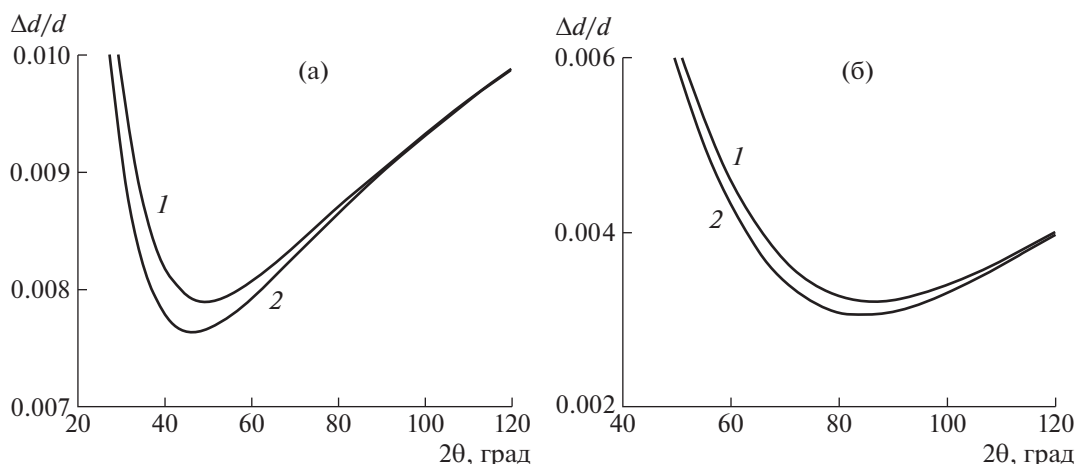


Рис. 3. Разрешение для “линейного” образца, $\alpha_3 = 11.7'$ (1), и цилиндрического образца, $\alpha_3 = 9.5'$ (2): а – режим $2\theta_M = 44.22^\circ$, б – режим $2\theta_M = 90^\circ$.

РАЗРЕШЕНИЕ ПОРОШКОВОГО ДИФРАКТОМЕТРА: MCSTAS ИЛИ CAGLIOTI

Оптимизация параметров порошкового дифрактометра. Точность физических параметров, полученных из дифракционных исследований, определяется двумя базовыми параметрами – инструментальным разрешением (**FWHM** – Full Width at Half Maximum), которое определяет ширину дифракционных рефлексов, и светосилой, определяющей интенсивность дифракционного сигнала. Задача выбора параметров коллиматоров и КМ, формирующих нейтронно-оптическую схему прибора, – это получение максимальной светосилы при наилучшем разрешении для конкретной физической задачи. Отметим, что само понятие оптимального соотношения достаточно условно [23].

Впервые аналитические зависимости разрешения и светосилы дифрактометра были получены в [2]. На основании этих формул оптимальный вы-

бор параметров предложен в [3]. Дифрактометр, оптимизированный по этому методу, обладает максимальной светосилой при фиксированном инструментальном разрешении FWHM_0 на выбранном угле дифракции $2\theta_0$.

Соответствующие оптимальные расходимости коллиматоров α_1 , α_2 , α_3 , которым соответствует максимум светосилы, можно получить минимизацией. Условие максимума светосилы приводит к системе уравнений, решение которых методом Лагранжа [4], при фиксированных значениях $2\theta_0$, угла монохроматора $2\theta_M$, η , FWHM_0 дает значения величин α_1 , α_2 , α_3 . Выбор мозаичности КМ η определяется другими факторами.

Для дифрактометров высокого разрешения при $2\theta_M \sim 120^\circ$ наилучшее разрешение получается при условии [6]:

$$\alpha_1 : \eta : \alpha_2 : \alpha_3 \approx 1 : 2 : 4 : 1, \quad 2\theta_M = 120^\circ.$$

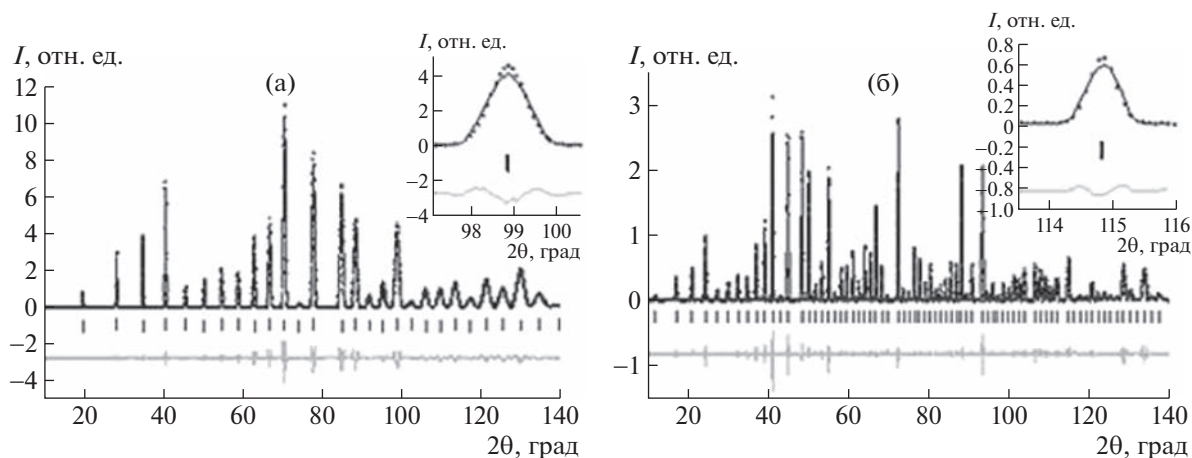


Рис. 4. Нейтронограммы образца “NAC” для углов КМ $2\theta_M = 44.22^\circ$ (длина волны $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) (а), режим $2\theta_M = 90^\circ$ (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) (б). На вставке показано отличие расчетного профиля от гауссовой линии.

В [8] было предложено использовать дополнительные условия, а именно, анализируя отношение инструментального разрешения (FWHM) к расстоянию между брэгговскими рефлексами для кубической решетки. При этом минимум дисперсионной кривой (наилучшее инструментальное разрешение) должен находиться в области, где расстояние между дифракционными рефлексами минимально, что соответствует большим углам дифракции. В соответствии с этим подходом оптимальные параметры дифрактометра определяются параметром элементарной ячейки исследуемого образца.

Отметим, что система уравнений, определяющих разрешение и светосилу, “переопределена” и не имеет однозначного решения. Поэтому все методы оптимизации используют те или иные дополнительные условия для получения оптимального решения.

Сравнение расчета разрешения для порошкового дифрактометра D3 численно (McStas) и по аналитическим формулам (Caglioti). Рассматриваемая задача возникла при создании нового порошкового дифрактометра для реактора ПИК, поскольку разрешение дифрактометра определяет функционал прибора. Для расчета разрешения, как правило, применяются аналитические формулы Caglioti [2]. Такой подход используется давно, хорошо апробирован, рассчитанные зависимости полностью соответствуют эксперименту. Однако в последнее время большое развитие получили численные расчеты параметров дифракционных приборов, в частности пакеты McStas, Vitess и другие. Такие численные расчеты разрешения обычно используются для оптимизации порошковых дифрактометров [8].

С целью сравнения двух подходов, численного и аналитического, был выполнен численный расчет разрешения дифрактометра с помощью паке-

та McStas для реперного образца $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (известного как “NAC”) в цилиндрическом контейнере диаметром 5 мм и высотой 20 мм. Использовали следующие параметры дифрактометра: $2\theta_M = 44.22^\circ$ (HOPG₀₀₂) или 90° (Ge₅₁₁), $\alpha_1 = 20'$, $\alpha_2 = 24.7'$ (HOPG) или $45'$ (Ge), $\alpha_3 = 9.5'$ и $\eta = 30'$ (HOPG) или $20'$ (Ge). Параметр α_2 , угловая расхожимость после КМ, был рассчитан исходя из ширины КМ и диаметра образца. Используемые параметры соответствуют параметрам дифрактометра D3.

На первом этапе с помощью пакета McStas были рассчитаны модельные нейтронограммы для реперного образца (рис. 4). Затем с помощью профильного анализа этих нейтронограмм (Full-Prof, matching mode), предполагая гауссову форму рефлекса, уточнены параметры инструментального разрешения U , V , W . По этим параметрам построены зависимости ширины рефлекса $\text{FWHM}(2\theta)$ и соответствующего разрешения $\Delta d/d(2\theta)$ (рис. 5). На этом же рисунке для сравнения показаны соответствующие зависимости $\text{FWHM}(2\theta)$ и разрешения $\Delta d/d(2\theta)$, рассчитанные по аналитическим формулам Caglioti [2]. Использованы те же исходные параметры α_1 , α_2 , α_3 , η и $2\theta_M$.

Из разностных кривых на рис. 4 (нижняя кривая) видно, что профили дифракционных рефлексов, рассчитанные численно, заметно отличаются от гауссиана. Как следствие, кривые разрешения, рассчитанные аналитически и численно (рис. 5), также заметно различаются, особенно на больших углах. Это ожидаемый результат, который обусловлен тем, что численный расчет предполагает ограничение траекторий нейтронов геометрическими границами оптических элементов, в частности коллиматоров и КМ. Данное базовое ограничение приводит к тому, что дифракционный профиль на

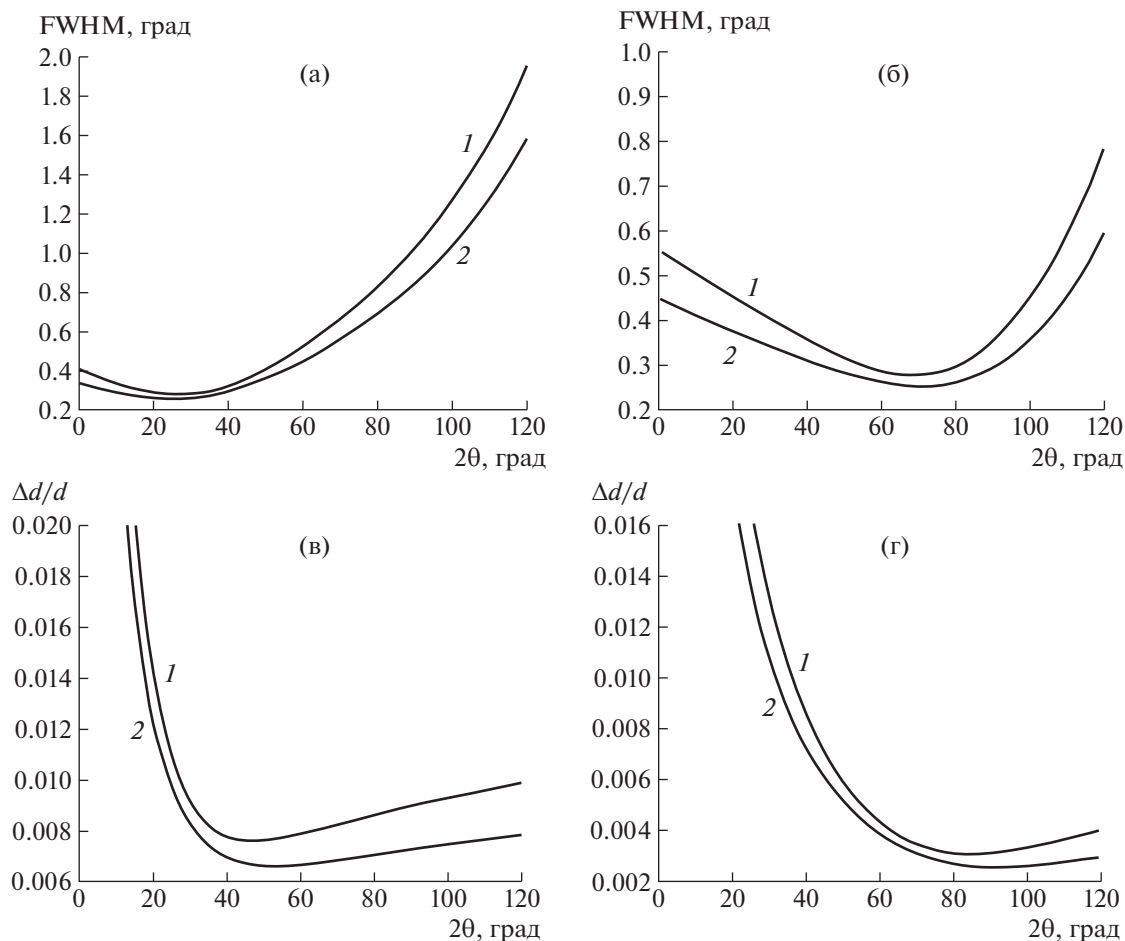


Рис. 5. Зависимости $\text{FWHM}(2\theta)$ и $\Delta d/d(2\theta)$ при угле монохроматора $2\theta_M = 44.22^\circ$ (а, в) и $2\theta_M = 90^\circ$ (б, г): 1 – аналитический расчет по Caglioti, 2 – численный расчет.

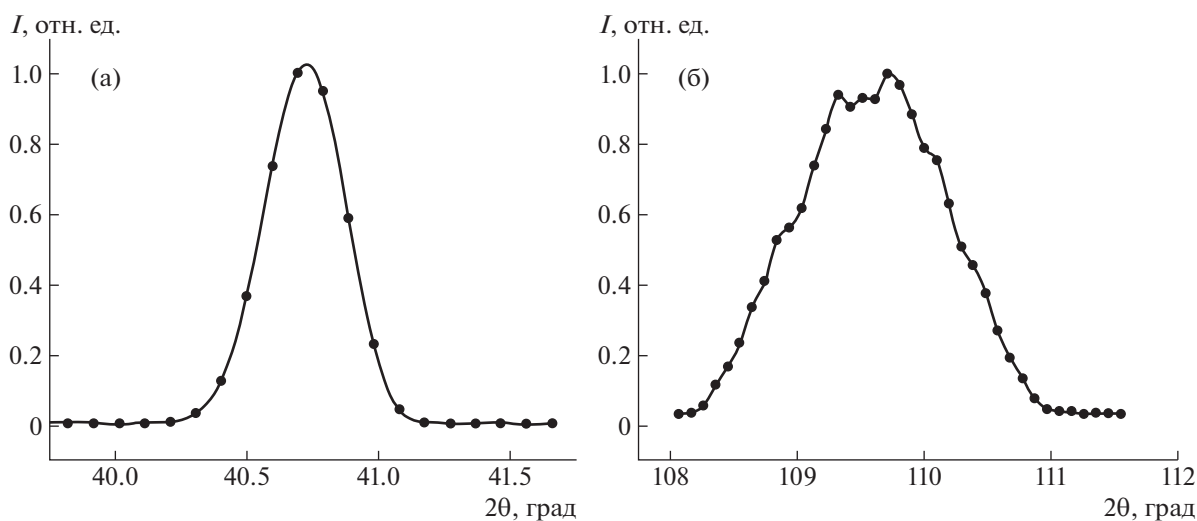


Рис. 6. Профили дифракционных рефлексов, рассчитанные численно для угла монохроматора $2\theta_M = 44.22^\circ$ и диаметра образца 5 мм: а – малые углы дифракции, рефлекс 220, б – рефлекс 622 на больших углах дифракции.

больших углах имеет форму трапеции (рис. 6). Поскольку профильный анализ предполагает гауссову форму дифракционного рефлекса,

разрешение, рассчитанное из уточнения нейтронограммы с искаженными профилями, не совпадает с аналитическим расчетом.

Дифракционный профиль в форме трапеции при численном расчете существует для всех углов, но наблюдается на больших углах дифракции, когда ширина дифракционного рефлекса большая. Поскольку разрешение порошкового дифрактометра на больших углах дифракции практически определяется расходимостью α_3 , обнаруженный эффект заметно проявляется только при больших значениях α_3 , т.е. при больших диаметрах образца.

Эффект существует при любом разрешении, но его величина определяется отношением FWHM к шагу измерений. Для дифрактометров высокого разрешения ширина дифракционного рефлекса на больших углах мала, поэтому отличие расчетного профиля от гауссовой формы очень мало, и искажения наблюдаются только при очень малом шаге измерений, меньше 0.05° . При большем шаге численный расчет будет давать практически такой же результат, что и аналитические формулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При численном расчете из-за ограничений рассматриваемых траекторий геометрией оптических элементов дифракционный профиль имеет форму трапеции, что хорошо видно при больших углах дифракции. Это приводит к различию разрешения, рассчитанному численно и полученного из аналитических формул, которые предполагают гауссовый профиль. Это различие особенно заметно для дифрактометров со средним разрешением, оптимизированных на максимальную светосилу.

Гауссова форма пропускания оптических элементов является более адекватной реальному эксперименту, поскольку всегда есть небольшое, но конечное пропускание на краях, которое не учитывается при численном расчете. Поэтому трапециевидальная форма дифракционного рефлекса при численном расчете является приближением, и расчет по аналитическим формулам дает более точный результат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-02-00109-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчук М.В., Воронин В.В., Гаврилов С.В. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 5. С. 785. <https://doi.org/10.31857/S0023476122050095>
2. Caglioti G., Paolioti A., Ricci F.P. // Nucl. Instrum. Methods. 1958. V. 3. P. 223. [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X)
3. Popovici M. // Nucl. Instrum. Methods. 1965. V. 36. P. 179. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(65\)90422-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(65)90422-2)
4. Архипов Г.И., Садовничий В.А., Чубариков В.Н. Лекции по математическому анализу. М.: Высшая школа, 1999. 695 с.
5. Cooper M.J., Nathans R. // Acta Cryst. 1967. V. 23 (3). P. 357. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67002816>
6. Bobrovskii V.I., Zhdakhin I.L. // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 2007. V. 1 (4). P. 72. <https://doi.org/10.1134/S102745100704012X>
7. Hewat A.W. // Nucl. Instrum. Methods. 1975. V. 127. P. 361. [https://doi.org/10.1016/S0029-554X\(75\)80006-1](https://doi.org/10.1016/S0029-554X(75)80006-1)
8. Leo D. Cussen // Nucl. Instrum. Methods. 2016. V. 821. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.03.052>
9. Балагуров А.М., Голосовский И.В., Курбаков А.И. и др. // Дифрактометры на реакторе ПИК для решения фундаментальных и прикладных задач. РНСИ-КС, устные доклады. 2014. С. 50.
10. Puente-Orench I., Clergeau J.F., Martínez S. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 549. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/549/1/012003>
11. Hansen T.C., Henry P.F., Fischer H.E. et al. // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19. P. 034001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/3/034001>
12. Suard E., Hewat A. // Scientific Review: The Super-D2B project at the ILL. Neutron News, 2001. V. 12 (4). P. 30. <https://doi.org/10.1080/10448630108245006>
13. Fischer P., Frey G., Koch M. et al. // Physica B. 2000. V. 276–278. P. 146. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01399-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01399-X)
14. Fischer P., Keller L., Schefer J. et al. // Neutron News. 2000. V. 11 (3). P. 19. <https://doi.org/10.1080/10448630008233743>
15. Avdeev M., Hester J.R., Peterson V.K. et al. // Neutron News. 2009. V. 20 (4). P. 29. <https://doi.org/10.1080/10448630903241100>
16. Studer A.J., Hagen M.E., Noakes T.J. // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 1013. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.323>
17. Loopstra B.O. // Nucl. Instrum. Methods. 1966. V. 44. P. 181. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(66\)90149-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(66)90149-2)
18. Kibalin I.A., Gukasov A. // Phys. Rev. Res. 2019. № 1. 033100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.1.033100>
19. Gukasov A., Brown P.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 502201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/50/502201>
20. Wright A.F., Berneron M., Heathman S.P. // Nucl. Instrum. Methods. 1981. V. 180. P. 650. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(81\)90113-0](https://doi.org/10.1016/0029-554X(81)90113-0)
21. Stone M.B., Niedziela J.L., Loguillo M.J. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2014. V. 85. P. 085101. <https://doi.org/10.1063/1.4891302>
22. Wannberg A., Mellergard A., Zetterstrom P. et al. // Neutron Research. 1999. V. 8. P. 133. <https://doi.org/10.1080/10238169908200050>
23. Кибалин Ю.А., Голосовский И.В., Филимонов А.В. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2008. Т. 56. С. 116. <https://elibrary.ru/item.asp?id=12802818>

КОМПЛЕКС ЛАБОРАТОРНОГО РОСТОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ РАСТВОР-РАСПЛАВНОГО СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FeVO_3 , А ТАКЖЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2023 г. С. В. Ягупов¹, Ю. А. Могиленец¹, К. А. Селезнев¹, М. Б. Стругацкий¹, К. А. Селезнева¹, И. А. Наухацкий¹, Н. И. Снегирёв^{2,*}, М. В. Любутина², И. С. Любути²

¹Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

²Институт кристаллографии им А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Разработан и сконструирован лабораторный ростовой комплекс, предназначенный для раствор-расплавного синтеза высокосовершенных монокристаллов бората железа и кристаллов на его основе. Оснащение ростовых установок функциональными узлами с программным управлением позволило полностью автоматизировать технологический процесс. В результате тестовых экспериментов получены монокристаллы бората железа FeVO_3 и монокристаллы, легированные диамагнитными атомами галлия $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Высокая степень структурного совершенства образцов подтверждена рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами высокого разрешения.

DOI: 10.31857/S0023476122600203, EDN: JNCVDT

ВВЕДЕНИЕ

Метод раствор-расплавной кристаллизации является известным и высокоэффективным способом выращивания монокристаллов [1, 2]. В частности, он используется для синтеза кристаллов семейств гранатов [3–5], ферритов [6], шпинелей [7], боратов [8–10] и множества других соединений. Кристаллизация из растворов-расплавов сочетает в себе достоинства растворных и расплавных методов и активно применяется в исследовательских работах, нацеленных на получение новых кристаллических материалов со специфическими свойствами [11–15].

Применение данного метода для синтеза кристаллов FeVO_3 обеспечивает получение монокристаллов высокого структурного совершенства в виде тонких пластин [16–18]. Прозрачный антиферромагнетик FeVO_3 обладает слабым ферромагнетизмом, в котором магнитные моменты двух подрешеток железа и слабый ферромагнитный момент лежат в базисной плоскости (пр. гр. $R\bar{3}c$). Этот кристалл является уникальным объектом для многочисленных фундаментальных исследований [19] и современных практических применений в разных областях науки и техники. При использовании монокристаллов бората железа в качестве монокроматоров в синхротронных технологиях нового поколения [20] особое внимание

уделяется их кристаллическому совершенству. Для получения высокосовершенных кристаллов FeVO_3 важно не только правильно выбрать температурный режим, но и реализовать его точное поддержание. Также важно обеспечить извлечение кристаллов до затвердевания раствора-расплава и их плавное охлаждение. Поэтому дальнейшее развитие раствор-расплавного метода синтеза FeVO_3 неразрывно связано с совершенствованием ростового оборудования и оснастки.

Цель настоящего исследования — разработка автоматизированного лабораторного ростового комплекса, предназначенного для раствор-расплавного синтеза высокосовершенных монокристаллов для современных высокотехнологичных применений и фундаментальных исследований.

КОНСТРУКЦИЯ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАБОРАТОРНОГО РОСТОВОГО КОМПЛЕКСА

Комплекс включает в себя три одинаковые ростовые установки (рис. 1), состоящие из шахтной электропечи, терморегулятора и блока электро-механических устройств, и малогабаритную электропечь для наплавления шихты. Это позволяет одновременно проводить несколько эксперимен-

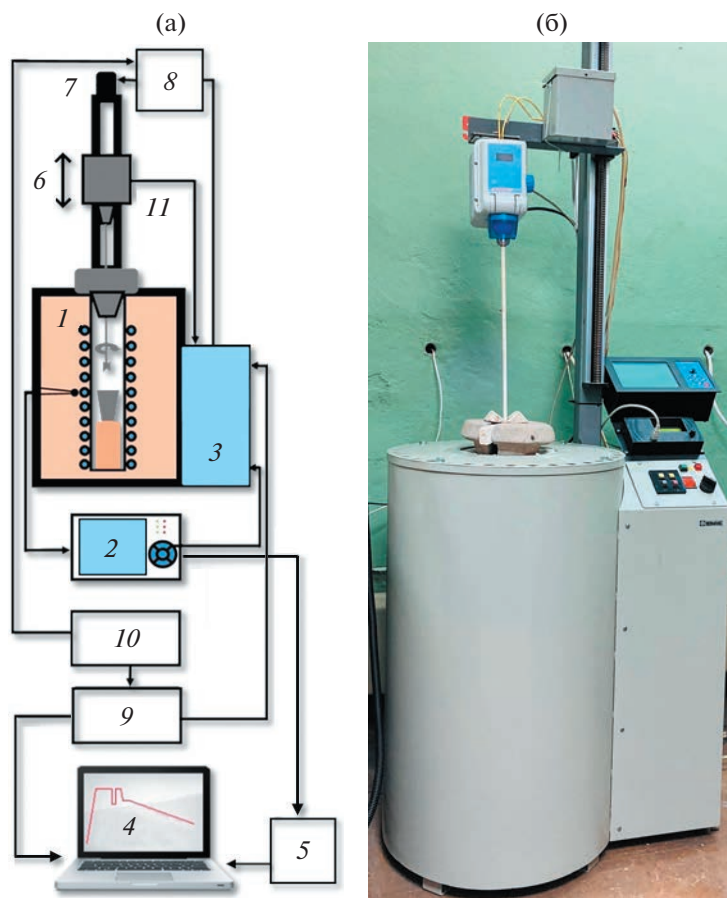


Рис. 1. Ростовая установка: а – блок-схема: 1 – электропечь шахтная СШОЛ-1.3/12-И1, 2 – программный регулятор ТЕРМОДАТ-19Е5, 3 – силовой блок электропечи, 4 – компьютер, 5 – конвертер RS485/USB, 6 – модуль линейного перемещения CBX1605-1000, 7 – серводвигатель BLM57180-1000, 8 – драйвер ACS606, 9 – контроллер PLC001-G2, 10 – импульсные источники питания LPS-150-48, RS-15-12, 11 – верхнеприводное перемешивающее устройство SMR-308; б – общий вид.

тов по синтезу кристаллов при разных условиях роста.

Электропечь шахтная. В качестве основного функционального узла ростовой установки была использована лабораторная шахтная электропечь СШОЛ-1.3/12-И1 (ООО “НПФ “ТерМИКС”, Россия), которая обеспечивает:

- рабочий температурный диапазон до 1200°C;
- возможность плавного изменения температуры;
- быструю стабилизацию температуры;
- равномерность распределения тепла в ростовой зоне шахты печи;
- возможность неоднократного воспроизведения заданного температурного режима.

С целью изоляции нагревателя электропечь дооснастили высокотемпературной керамической трубой диаметром 95 мм и высотой 600 мм, которая выполняет роль вертикальной шахты печи (1, рис. 1а). Это позволило исключить воздей-

ствие агрессивной среды на нагреватель, а также избежать короткого электрического замыкания между металлической оснасткой и тиглем. В случае загрязнения или повреждения внутренней поверхности шахты возможна ее быстрая замена.

Для измерения температурного градиента использовали универсальный вольтметр АКИП В7-78/1 (АКИП™, АО “ПриСТ”, Россия). Высота безградиентной зоны ($\Delta T \leq 1^\circ\text{C}$) составила ~7 см (рис. 2), что достаточно для размещения тигля с раствором-расплавом. Для установки тигля в безградиентную зону печи использовали подставки из огнеупорного материала. Кроме того, были разработаны и изготовлены контейнеры для фиксации тиглей в печи; специальные шахтные крышки, обеспечивающие беспрепятственное извлечение затравкодержателя с образцами из горячей зоны печи; керамические держатели для закрепления платиновой мешалки и затравкодержателя.

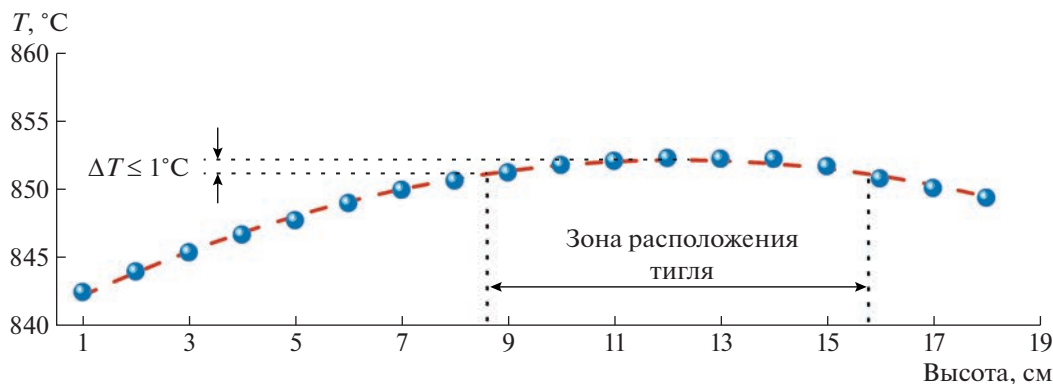


Рис. 2. Распределение температуры в шахте печи СШОЛ-1,3/12-И1.

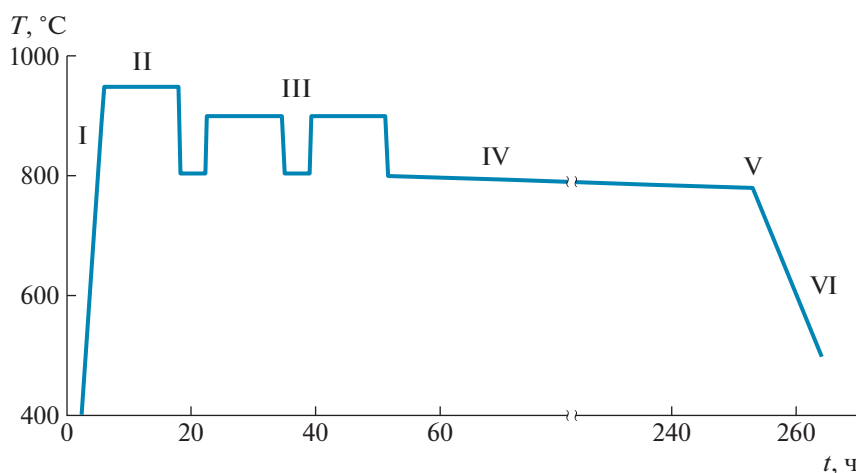


Рис. 3. Пример технологического режима синтеза монокристаллов FeBO_3 .

Управление температурой в ростовой установке. В заводской комплектации электропечь СШОЛ-1,3/12-И1 оснащена терморегулятором Omron E5CWL без функции программного управления температурным режимом. Данный регулятор не позволяет реализовать многоэтапный технологический процесс, необходимый для синтеза монокристаллов FeBO_3 : нагрев (I), гомогенизация (II), многократное быстрое снижение и подъем температуры в заданном интервале (III), плавное охлаждение (IV), извлечение образцов (V) и выключение (VI) (рис. 3).

Поэтому для программного управления технологическим процессом синтеза использовали четырехканальный программный регулятор температуры ТЕРМОДАТ-19Е5 (Приборостроительный завод “Термодат” ООО НПП “Системы контроля”, Россия) (2, рис. 1а), сопряженный с силовым блоком электропечи (3, рис. 1) с сохранением функций аварийных блокировок.

Выбор данного терморегулятора обусловлен следующими его характеристиками:

- возможность задания температурного режима любой сложности;
- наличие нескольких каналов вход/выход для управления, контроля и автоматической записи температурного режима;
- автоматический учет сигнала датчика “холодных спаев” при вычислении температуры;
- точность поддержания температуры составляет $\pm 0.2^\circ\text{C}$;
- наличие большого дисплея позволяет наблюдать за качеством регулирования температуры (все параметры отображаются на приборе в режиме “графика”);
- передача параметров на компьютер (4) с использованием конвертера RS485/USB (5, рис. 1а) для дальнейшей обработки программой “TermodatNET” и записи технологических параметров на цифровой носитель.

Управление температурой и ее контроль обеспечиваются термопарами типа S. Контрольная термопара располагается в шахте печи у дна тиг-

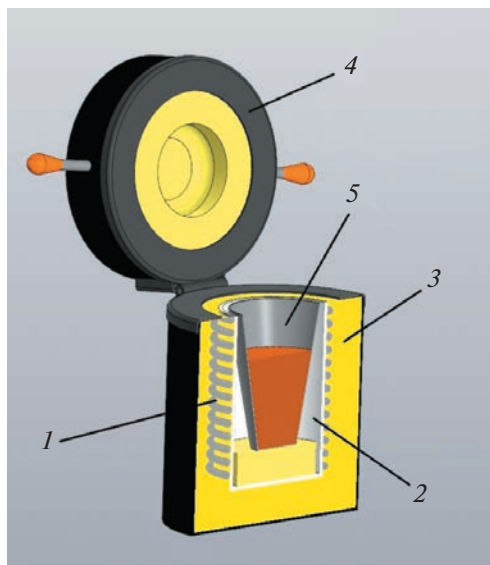


Рис. 4. Конструкция малогабаритной печи с вертикальной загрузкой: 1 – нагреватель, 2 – алундовый стакан, 3 – теплоизолятор, 4 – огнеупорная крышка, 5 – тигель с шихтой.

ля, а рабочий спай управляющей термопары находится в непосредственной близости от спирального нагревателя. Отметим особую важность контроля температуры именно в области размещения тигля с раствором-расплавом, так как отклонение от разработанного температурного режима приводит не только к снижению качества образцов, но и к появлению других кристаллических фаз. Калибровку используемых термопар проводили с применением термостата “холодных спаев” от терморегулятора РИФ101 (погрешность поддержания температуры в термостате не более $\pm 0.05^\circ\text{C}$) и универсального вольтметра АКИП В7-78/1.

Блок электромеханических устройств. Модуль линейного перемещения CBX 1605-1000 (PureLogic R&D, Россия) (6, рис. 1а) предназначен для выполнения механических манипуляций в ходе ростового процесса: перемещение с заданной скоростью перемешивающего устройства, прецизионное позиционирование затравкодержателя. Он закреплен строго вертикально на несущей конструкции в виде стальной прямоугольной трубы размером $2000 \times 50 \times 50$ мм и толщиной стенки 3 мм.

Каретка (подвижная часть модуля) расположена на винте, за счет вращения которого происходит ее перемещение в вертикальном направлении. Винт вращается с помощью серводвигателя BLM57180-1000 (PureLogic R&D, Россия) (7). Драйвер ACS606 (8) обеспечивает связь двигателя с контроллером PLC001-G2 (PureLogic R&D, Россия) (9, рис. 1а). Перемещение каретки с за-

данным ускорением, скоростью и точным позиционированием осуществляется контроллером с применением программы “PLC00x-G2 Configurator”. Импульсные источники тока LPS-150-48, RS-15-12 (PureLogic R&D, Россия) (10, рис. 1а) обеспечивают электропитание серводвигателя, драйвера и контроллера.

Для осуществления равномерной подачи кристаллообразующих компонент к затравочному кристаллу каждая шахтная электропечь оснащена верхнеприводным перемешивающим устройством SMR-308 (HT Machinery, Япония–Тайвань) (11, рис. 1а), закрепленным на каретке модуля перемещения. Перемешивающее устройство снабжено зажимным патроном, позволяющим закреплять керамический вал в виде трубки или стержня диаметром 7 мм для крепления затравкодержателя или мешалки. На цифровом дисплее устройства отображаются установленная частота вращения вала в диапазоне 0–375 об./мин и направление его вращения.

Малогабаритная печь для наплавления шихты с вертикальной загрузкой (рис. 4) разработана и изготовлена с целью оптимизации процесса подготовки к кристаллизации.

Нагреватель (1) выполнен из нихромовой проволоки диаметром 2 мм, намотанной на алундовый стакан (2) с толщиной стенки 2 мм и размером $\varnothing 89 \times 132$ мм. Для теплоизоляции нагревательного элемента использована огнеупорная муллитокремнеземистая вата (3). Легкая открывающаяся огнеупорная крышка печи (4, рис. 4) оснащена концевым механизмом для отключения нагревателя в момент ее открытия, что обеспечивает безопасность при наплавлении шихты. Вблизи нагревательного элемента расположена управляющая термопара типа S, обеспечивающая высокую точность поддержания температуры. Для контроля температуры в тепловой зоне используется дополнительная термопара типа S с универсальным вольтметром В7-78/1. Управление печью осуществляется с помощью регулятора Omron E5CWL. Рабочая температура до 1100°C , точность поддержания температуры в шахте печи составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Потребляемая мощность нагревателя – 450 Вт. Габаритные размеры печи $\varnothing 173 \times 220$ мм.

Предложенная конструкция печи обеспечивает возможность вертикальной загрузки малых порций шихты без извлечения тигля, что повышает безопасность процесса наплавления, значительно сокращает время подготовки раствора-расплава, а также исключает механическую деформацию платинового тигля.

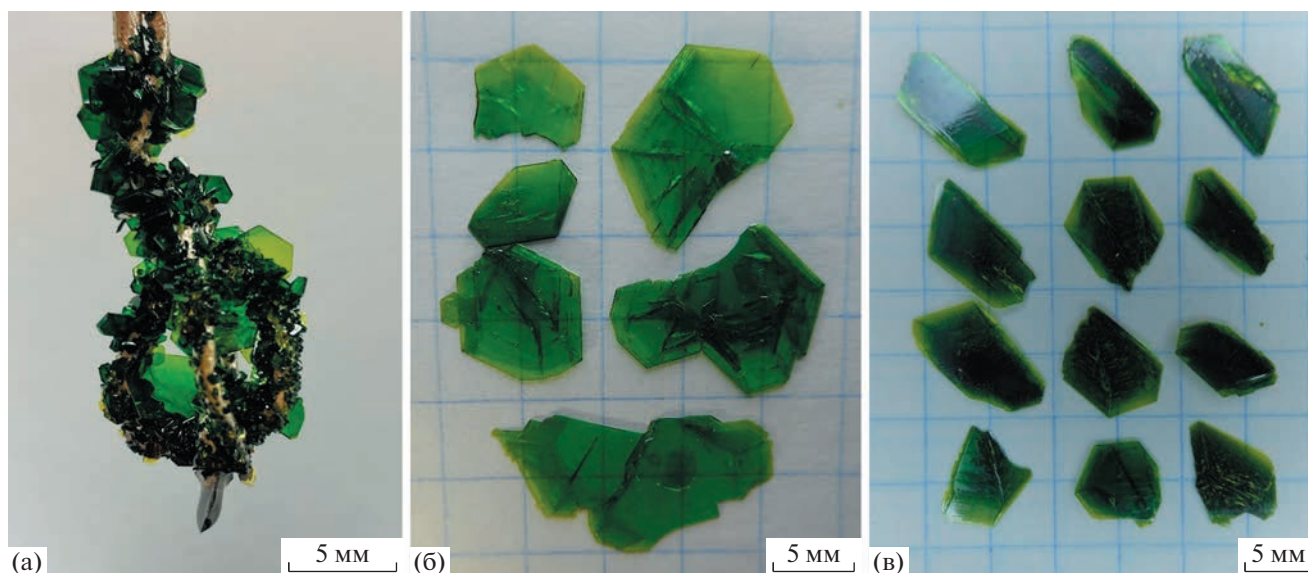


Рис. 5. Монокристаллы FeBO_3 , полученные различными методами: а — кристаллы, выращенные на затравкодержателе, б — монокристаллы, синтезированные методом «с переворотом», в — монокристаллы, обогащенные изотопом ^{57}Fe , выращенные из восстановленного раствора-расплава.

АПРОБАЦИЯ РОСТОВОГО КОМПЛЕКСА НА ПРИМЕРЕ СИНТЕЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БОРАТА ЖЕЛЕЗА

Технологические возможности созданного лабораторного ростового комплекса позволяют реализовывать разные методики раствор-расплавного синтеза монокристаллов высокого структурного совершенства на основе бората железа, включая монокристаллы, содержащие железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe . Синтез таких кристаллов проводится в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—PbO—PbF}_2$, где B_2O_3 используется как кристаллообразующий компонент и входит в состав растворителя. Применение довольно агрессивного растворителя $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO—PbF}_2$ обуславливает необходимость использования платиновых тиглей и кристаллодержателей. Этот материал устойчив по отношению к оксидам, к смене температур и может использоваться при температурах до 1600°C .

Апробацию разработанного комплекса проводили с применением следующих методик раствор-расплавного синтеза монокристаллов бората железа:

— синтез на затравку с использованием вращающегося кристаллодержателя, обеспечивающего равномерную подачу кристаллообразующих компонент к затравочному кристаллу, а также извлечение выращенных кристаллов до затвердевания раствора-расплава [16, 17]. На рис. 5а в качестве примера показаны монокристаллы FeBO_3 на кристаллодержателе. Наиболее крупные образцы

имели размеры до 5–7 мм в поперечнике и толщину 80–140 мкм.

— синтез с переворотом тигля, который позволяет сливать высокотемпературный раствор-расплав [21], что обеспечивает возможность получения кристаллов высокого качества до 10–12 мм в поперечнике, толщиной 50–160 мкм (рис. 5б).

— многократное использование раствора-расплава при синтезе монокристаллов с изотопом железа $^{57}\text{FeBO}_3$ [22]. Эта методика позволяет увеличить количество синтезируемых высокосовершенных кристаллов $^{57}\text{FeBO}_3$ из исходного объема дорогостоящего оксида $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, что существенно удешевляет процесс синтеза. На рис. 5в показаны кристаллы $^{57}\text{FeBO}_3$, выращенные из восстановленного раствора-расплава.

Кроме кристаллов «чистой» фазы FeBO_3 по разработанной методике получили монокристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$, в которых часть ионов железа замещена ионами галлия. Путем изоморфного диамагнитного разбавления можно менять температуру магнитного фазового перехода, что расширит область применения таких кристаллов в современных технологиях. В частности, синтезирован ряд монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ с концентрацией галлия $0 \leq x \leq 0.2$. Элементный состав исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с помощью спектрометра «Rigaku Supermini200». Компонентов растворителя в полученных образцах не обнаружено. С помощью магнитных и гамма-резонансных исследований установлено, что увеличение содержания галлия

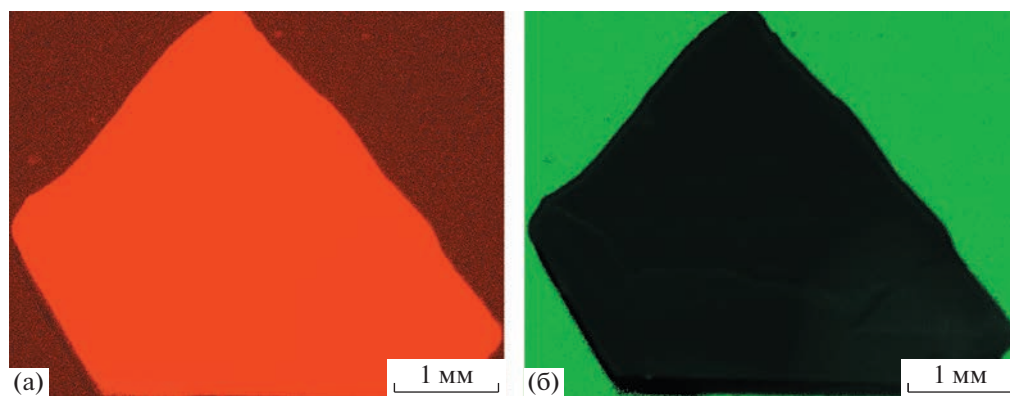


Рис. 6. Карты пространственного распределения железа (а) и галлия (б) в кристалле $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$.

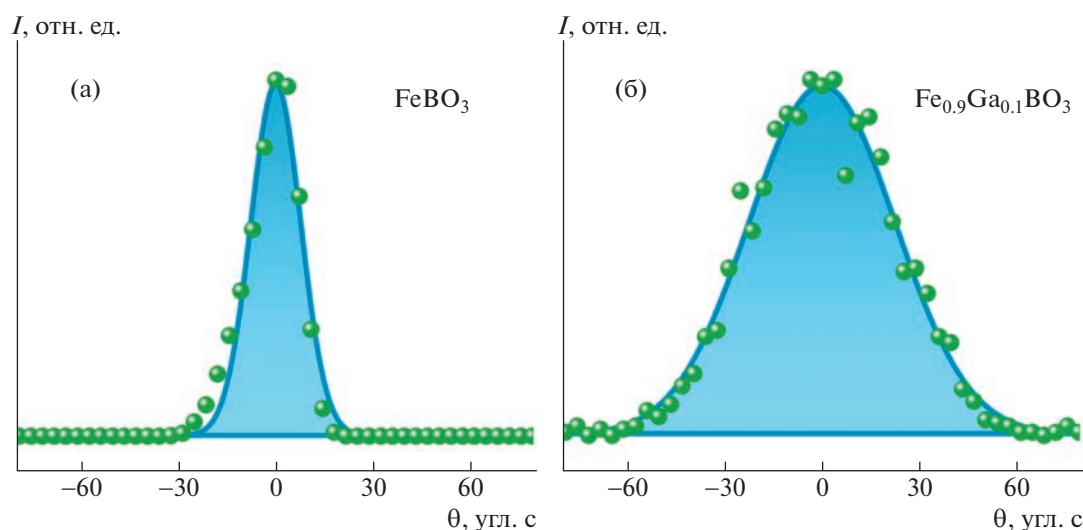


Рис. 7. Рентгеновские кривые качания монокристаллов FeBO_3 (а) и $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$ (б). Точками показаны экспериментальные данные, закрашенная область — результат аппроксимации функцией Гаусса.

в монокристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ведет к уменьшению их удельной намагниченности и понижению температуры Нееля, которая составляет ~ 348 К для FeBO_3 и ~ 316 К для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ [23].

Высокая степень структурного совершенства образцов была подтверждена исследованиями с использованием рентгеновских и электронно-микроскопических методов высокого разрешения. Рисунок 6 демонстрирует карты пространственного распределения железа и галлия в монокристалле $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$. Измерения проведены с помощью РФЛА-спектрометра Orbis EDAX в режиме ускоряющего напряжения 30 кВ, 100 мкА. Размер области сканирования — 30 мкм.

Известно, что при синтезе кристаллов “смешанного” состава отклонение параметров кристаллизации от заданной программы приводит к появлению зонарной структуры за счет периодического изменения концентрации захватываемой

примеси [2]. Как видно из рис. 6, распределение элементов Fe и Ga в синтезированном кристалле $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$ гомогенно (в пределах разрешающей способности метода). Это позволяет сделать вывод о стабильности поддержания параметров кристаллизации в разработанном ростовом комплексе.

На рис. 7 представлены рентгеновские кривые качания, полученные для синтезированных кристаллов FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$ (рефлекс 104 в ромбоэдрической установке) на рентгеновском дифрактометре (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178$ Å), оснащенный Ge (022) монохроматором. Поправка на дисперсию и аппаратное уширение составляет $\sim 10''$.

Кривые качания имеют форму, близкую к гауссовой, и сравнительно небольшие полуширины: $\sim 18''$ для FeBO_3 и $\sim 50''$ для $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$. Некоторое уширение кривой качания кристалла

$\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{VO}_3$ связано с тем, что из-за различия ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} ионы галлия являются дефектами в структуре FeVO_3 [16].

В ходе многочисленных экспериментов по синтезу монокристаллов на основе бората железа подтверждены стабильность показателей регулирующей системы и эффективность работы лабораторного ростового комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технология выращивания монокристаллов FeVO_3 методом раствор-расплавной кристаллизации требует нестандартного ростового оборудования и оснастки. В результате проведенной работы были подобраны необходимые комплектующие и проработаны технические решения по их сопряжению. Сконструирован лабораторный ростовой комплекс, состоящий из трех ростовых установок и малогабаритной печи, которая служит для наплавления шихты. Автоматизация ростового процесса обеспечивает существенное сокращение времени подготовки и проведения кристаллизации, а также позволяет выращивать монокристаллы FeVO_3 высокого структурного совершенства. Разработанный ростовой комплекс и применение различных методик синтеза монокристаллических структур на основе FeVO_3 позволяет в определенной степени управлять процессом кристаллизации и с хорошей воспроизводимостью получать образцы кристаллов с заданными параметрами.

Несомненным достоинством ростового комплекса является использование узлов и агрегатов российского производства. Разработанный ростовой комплекс может быть использован для раствор-расплавного синтеза других соединений в воздушной атмосфере при температурах до 1200°C .

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12016/21-мк) в части расширения технологических возможностей, настройки и подготовки к эксплуатации лабораторного ростового оборудования, а также синтеза монокристаллов и рентгеновского анализа. РФЛА-измерения проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП. Шахтные печи СШОЛ-1.3/12-И1, терморегуляторы ТЕРМОДАТ-19Е5 и верхнеприводные перемешивающие устройства SMR-308 приобретены в рамках Программы развития ФГАОУ ВО “КФУ им. В.И. Вернадского” на 2014–2024 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 268 с.
2. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1979. 408 с.
3. Тимофеева В.А., Квапил И. // Кристаллография. 1966. Т. 11. С. 289.
4. Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники. М.: Сов. радио, 1972. 384 с.
5. Куприянов М.Ф., Кабиров Ю.В., Рудская А.Г. и др. Физико-химические основы создания активных материалов. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2011. 278 с.
6. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
7. Elwell D. Man-made gemstones. New York: E. Horwood, 1979. 191 p.
8. Bezmaternykh L.N., Kharlamova S.A., Temerov V.L. // Crystallography Reports. 2004. V. 49. P. 855. <https://doi.org/10.1134/1.1803319>
9. Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A. et al. // Crystallography Reports. 2005. V. 50. P. 97. <https://doi.org/10.1134/1.2133981>
10. Diehl R., Jantz W., Nolang B.I. et al. // Current Topics in Materials Science. New-York: Elsevier, 1984. P. 87.
11. Леонюк Н.И. // Кристаллография. 2008. Т. 53. С. 546.
12. Маслов В., Воронов В., Исхакова Л. и др. // Неорганические материалы. 2019. Т. 15. С. 1219.
13. Кузьмин Н., Мальцев В., Волкова Е. и др. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. С. 873.
14. Коржнева К., Исаенко Л., Елисеев А. и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15. С. 11.
15. Мурашкевич А.Н., Жарский И.М. Теория и методы выращивания монокристаллов. Минск: БГТУ, 2010. 213 с.
16. Smirnova E.S., Snegirev N.I., Lyubutin I.S. et al. // Acta Cryst. B. 2020. V. 76. P. 1100. <https://doi.org/10.1107/S2052520620014171>
17. Snegirev N., Lyubutin I., Kulikov A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. P. 161702. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161702>
18. Kotrbova M., Kadečková S., Novak J. et al. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 71. P. 607.
19. Овчинников С.Г., Руденко В.В., Казак Н.В. и др. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. С. 184.
20. Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2012. V. 19. P. 559. <https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
21. Ягунов С.В., Могиленец Ю.А., Снегирёв Н.И. и др. Способ выращивания монокристаллов $^{57}\text{FeVO}_3$ высокого структурного совершенства. Патент РФ № 2740126.
22. Ягунов С.В., Могиленец Ю.А., Снегирёв Н.И. и др. Способ многократного использования раствора-расплава при синтезе $^{57}\text{FeVO}_3$. Патент РФ № 2769681.
23. Снегирёв Н.И., Богач А.В., Любутина И.С. и др. // Физика металлов и материаловедение. 2023. Т. 124. С. 141. , EDN: K VXUCB <https://doi.org/10.31857/S0015323022601325>

ИСТОРИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

УДК 548-1; 54.03

ЛЕВ МИХАЙЛОВИЧ БЛИНОВ И ЕГО ЖИЗНЬ В НАУКЕ (1939–2023)

© 2023 г. М. И. Барник¹, В. В. Беляев³, А. С. Золотко², И. Н. Компанец², В. В. Лазарев¹,
Б. И. Островский^{1,*}, С. П. Палто^{1,**}, С. А. Пикин¹, Е. П. Пожидаев², А. А. Сонин⁴,
Б. А. Уманский¹, Н. М. Штыков¹, С. Г. Юдин¹, С. В. Яблонский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³Московский государственный областной университет, Москва, Россия

⁴Московский политехнический университет, Москва, Россия

*E-mail: ostrenator@gmail.com

**E-mail: sergei.palto@gmail.com

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 02.06.2023 г.

Статья посвящена крупному ученому и организатору науки, профессору Льву Михайловичу Блинову, посвятившему свою жизнь исследованию жидких кристаллов и организованных молекулярных структур. Лев Михайлович является основателем школы экспериментальных исследований органических пленок и жидких кристаллов в Советском Союзе, им воспитаны десятки молодых ученых, ставших кандидатами и докторами наук. Л.М. Блиновым написаны сотни научных статей, множество обзоров, монографий и учебников, читались лекции как в России, так и по всему миру. Кратко изложена биография Льва Михайловича, дан обзор его наиболее значимых достижений и отдельных публикаций, получивших широкий резонанс в научном сообществе. Приведены воспоминания учеников и коллег.

DOI: 10.31857/S0023476123700261, EDN: IFHTZC

ВВЕДЕНИЕ

16 марта 2023 г. ушел из жизни замечательный человек и выдающийся ученый, профессор, доктор физико-математических наук Л.М. Блинов. Лев Михайлович прожил в науке не одну, как у многих, а несколько жизней. Спектр его научных интересов и достижений чрезвычайно широк — это не только жидкие кристаллы, где он является одним из основоположников данного направления в мировой науке, но и полупроводники, электроника и оптика органических гетероструктур, пленки Ленгмюра–Блоджетт, фотонные структуры.

Лидерские качества и целеустремленность Льва Михайловича позволили ему организовать лабораторию жидких кристаллов в НИОПИК, а затем в течение более чем двадцати лет возглавлять работу в области жидких кристаллов (ЖК) и упорядоченных молекулярных систем в Институте кристаллографии, где он проработал более 40 лет.

Еще в Советском Союзе Лев Михайлович как крупный ученый и организатор создал сильный коллектив исследователей и единомышленников и выполнил с ними целый ряд блестящих экспе-

риментальных работ. Результаты исследований ЖК этого периода были отмечены присуждением Л.М. Блинову в 1985 г. в составе авторского коллектива Государственной премии СССР.

Лев Михайлович обладал глубоким видением людей, своеобразным “магнетизмом”, позволявшим вдохновлять и мотивировать их. Будучи весьма строгим и требовательным руководителем, Л.М. Блинов всегда искал и находил индивидуальный подход к каждому сотруднику, учитывая особенности и склонности человека. Его достижения — результат внутренней силы, энергии, знаний, и одновременно — умение работать в команде, использовать лучшие качества и достижения сотрудников. При этом Блинов никогда не держался за старые наработки, легко переключался с одной задачи на другую, двигался вперед, руководствуясь своей интуицией и жадой познания.

Во время длительного пребывания в Козенце (Италия) он способствовал становлению школы ЖК в этой части Европы. Париж, Дармштадт (Германия), Осака (Япония) — это лишь краткий перечень тех мест, где Лев Михайлович оставил частицу себя как ученого и человека. Глядя на



Рис. 1. Л.М. Блинов в пути на Первую всероссийскую конференцию по жидким кристаллам в Иваново (сентябрь, 2012 г.).

путь, пройденный Л.М. Блиновым в науке, нельзя не поражаться его фантастической результативности, которая не могла не привести его к заслуженному мировому признанию. Сотни научных статей и множество обзоров, монографий и учебников, чтение лекций как в России, так и в Европе, сотрудничество с лабораториями по всему миру — все это сделало его тем Блиновым, которого ценят и уважают во всем мире.

Лев Михайлович, чрезвычайно общительный и контактный по своей природе, был вовлечен в широкую сеть научно-организационных связей как в России, так и во всем мире. В течение многих лет он являлся членом редколлегии целого ряда научных журналов, возглавлял редакцию журнала *Molecular Materials*, являлся председателем и членом оргкомитетов многих научных форумов (рис. 1).

Ко всему прочему Л.М. Блинов — отличный рассказчик, остроумный собеседник, любитель поэзии и литературной классики, знаток истории, оригинально и критически мыслящий человек. При этом заядлый спортсмен, с азартом играющий в хоккей и футбол, катающийся на горных лыжах.

КРАТКАЯ БИОГРАФИЯ

Лев Михайлович Блинов родился 27 июня 1939 г. в Архангельске, а затем семья переехала в Нарьян-Мар, с которым у Льва Михайловича связаны яркие детские и юношеские воспоминания (рис. 2). В 1956 г. юный Лев окончил Нарьян-Марскую среднюю школу и продолжил образование на факультете радиосвязи Ленинградского электротехнического института связи, которое завершил в 1962 г. Затем молодой специалист по-



Рис. 2. Лев Михайлович с мамой (Жилкина Елена Григорьевна) в день своего рождения, 27 июня 2003 г.

ступил на работу в филиал Государственного оптического института (ФГОИ, г. Казань), где занимался исследованиями новых полупроводниковых и фотоэлектрических материалов. В 1964 г. Лев Блинов поступил в аспирантуру физического факультета МГУ, обучаясь на кафедре физики полупроводников. Однако большую часть времени Лев Михайлович работал в лаборатории физики полупроводников Физического института АН СССР (ФИАН) под руководством известных ученых-физиков В.С. Вавилова и Г.Н. Галкина. Предметом изучения были электронные процессы в кристаллах полупроводников, возбуждаемых мощным лазерным излучением. В то время эти работы находились на самом передовом крае исследований в оптике и электронике. По результатам этих работ Лев Михайлович в 1967 г. защитил кандидатскую диссертацию.

Следующим этапом жизни Л.М. Блинова, в значительной мере определившим его научные интересы и дальнейшую карьеру, оказалась работа в НИИ органических полупродуктов и красителей (НИОПИК, г. Долгопрудный). В НИОПИК во второй половине 1960-х гг. было образовано отделение “Фотоника”, в котором активно развивались работы по химии и физике новых органических материалов. Немаловажным обстоятельством для укрепления этого направления оказалось то, что сотрудникам предоставлялось жилье. Кроме того, близкое соседство с Физтехом позволяло брать оттуда на работу блестяще образованных и инициативных выпускников.

Первоначально Лев Михайлович занимался в НИОПИК исследованиями оптических и полярных свойств упорядоченных органических пленок как традиционными спектроскопическими методами, так и с использованием штарк-спектроскопии. Однако необходимость в разработке новых быстродействующих электрооптических материалов, пригодных для использования в плоских дисплеях и сенсорах, довольно быстро привела к идее изучения тогда еще мало кому известных ЖК-сред. В неполные 30 лет Лев Блинов становится заведующим лабораторией физики жидких кристаллов, в которой проводились систематические исследования влияния поверхности, электрического и магнитного полей на ориентационную структуру ЖК. Успеху работ в значительной мере способствовало то, что в НИОПИК в то время работало много искусных химиков-синтетиков. В лаборатории Блинова выполнялись работы по изучению энергии сцепления нематических жидких кристаллов (НЖК) с подложкой, исследования различных электрооптических эффектов в ЖК и эффекта “гость–хозяин” в ЖК с дихроичным красителем. Значительные усилия были направлены на изучение электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости в ЖК, а также флексоэлектрического эффекта. При этом особое внимание уделялось возможности дисплейных применений ЖК. На смену эффекта динамического рассеяния света пришел открытый Шадтом и Хелффрихом в нематиках твист-эффект. Все эти идеи оказались востребованы — современный мир немислим без плоских ЖК-дисплеев, в которых реализованы различные перестраиваемые электрическим полем ориентационные ЖК-структуры.

Уже в 1974 г. в УФН вышел обзор Льва Михайловича, посвященный ориентационным эффектам, неустойчивостям в ЖК и их дисплейным применениям. По результатам этих работ Блинов в 1977 г. защитил докторскую диссертацию. Тогда же в издательстве “Наука” вышла его монография “Электро- и магнитооптика жидких кристаллов”, ставшая первым системным описанием свойств и ориентационных неустойчивостей в ЖК на русском языке. Книга разошлась немислимым по нынешним временам тиражом в 4000 экземпляров и оказала несомненное влияние на развитие фундаментальных и прикладных исследований ЖК в СССР.

Именно в НИОПИК в полной мере проявился талант Льва Михайловича и как крупного ученого, и как организатора, который создал сильный коллектив исследователей и выполнил с ним ряд выдающихся работ. Нельзя не отметить, что Лев Михайлович сделал в НИОПИК стремительную административную карьеру, пройдя путь от заведующего лабораторией до начальника отдела и главного химика института. Последнее обстоя-

тельство служило источником непрекращающихся шуток со стороны его друзей-физиков.

Параллельно в лаборатории Блинова проводились работы по получению и изучению физических свойств упорядоченных органических пленок — моно- и мультимолекулярных слоев Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Исследовались оптические свойства и спектры электронных возбуждений различных органических гетероструктур. Особое внимание уделялось и методам приготовления полярных пленок ЛБ. С помощью метода штарк-спектроскопии изучались свойства возбужденных состояний органических молекул, а также характер упорядоченности молекул в отдельных молекулярных слоях.

В 1982 г. по приглашению академика Б.К. Вайнштейна Лев Михайлович возглавил лабораторию жидких кристаллов в Институте кристаллографии АН СССР, став преемником первого заведующего лабораторией Игоря Григорьевича Чистякова. Лев Михайлович был внутренне готов к переходу из института, в основном ориентированного на решение прикладных задач, в конкурентную академическую среду. В этом решении отразились его нацеленность на фундаментальные исследования и желание расширить сферу научных контактов по всему миру. Поскольку в лаборатории ЖК продолжало работать по своим устоявшимся направлениям немало исследователей, а Лев Михайлович привлек и ряд новых сотрудников, это потребовало от него больших организационных и дипломатических усилий для выстраивания успешной работы лаборатории.

Возглавив новую лабораторию, Л.М. Блинов существенно расширил направления исследований ЖК и родственных органических материалов. Развитие микроэлектроники и компьютерной техники потребовало поиска новых ЖК-сред и изучения принципиально новых электрооптических эффектов, способных улучшить оптические характеристики, быстродействие и режимы управления ЖК-устройств. В первую очередь это относится к холестерическим жидким кристаллам (ХЖК) и хиральным смектикам С (фаза С*), обладающим сегнетоэлектрическими свойствами. Это позволяло использовать хиральные смектики С и ХЖК как перспективные вещества для создания быстродействующих оптических модуляторов и устройств отображения информации.

Работы по получению и изучению физических свойств ЛБ-пленок в лаборатории жидких кристаллов ИК РАН продолжались и приобрели новый размах. Лев Михайлович с сотрудниками проводил экспериментальные исследования эффекта фотоиндуцированной оптической анизотропии в ЛБ-пленках, в результате которых удалось объяснить механизм фотоориентации таких пленок. Большой резонанс вызвали работы



Рис. 3. Лев Михайлович в Италии, недалеко от кампуса Университета Калабрии (май 2005 г.).

Л.М. Блинова и его соавторов по получению и исследованию полярных ЛБ-пленок на основе полимера винилиденфторида, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами вплоть до толщин, соизмеримых с размером молекул. Эти пионерские исследования явились плодом совместной работы лаборатории жидких кристаллов, группы проф. В.М. Фридкина в ИК РАН и группы проф. С. Дюшарма (Университет Небраски, США).

Фотоника ЖК — это еще одна область интересов Л.М. Блинова в начале 2000-х гг. Благодаря активности и организационным способностям Льва Михайловича работы велись одновременно в ИК РАН и в Университете Калабрии (г. Козенца, Италия). Были опубликованы десятки совместных статей, относящихся как к усилению люминесценции красителей в ЖК-слоях, так и к лазерному эффекту, который был изучен для различных геометрий ячеек.

Исключительно полезное и плодотворное сотрудничество связывало Льва Михайловича со многими коллегами и научными центрами по всему миру. Эта тема настолько многогранна, что заслуживает отдельного исследования. В рамках данной публикации остановимся на некоторых совместных проектах Льва Блинова с зарубежными лабораториями. Один из первых примеров подобного сотрудничества относится к лаборатории физики твердого тела Университета Орсе (Франция), где Л.М. Блинов вместе с Ж. Дюраном занимался исследованиями поверхностных свойств и флексоэлектрического эффекта в НЖК (1985–1992 гг.). Общие научные интересы связывали Л.М. Блинова с лабораторией Х. Мовалда в университете г. Майнца (Германия). Эти работы относились к исследованию оптических свойств и эффекта фотоиндуцированной анизотропии в

ЛБ-пленках (1989–1995 гг.). Неформальная международная научная группа была организована Л.М. Блиновым и В. Хаазе в университете г. Дармштадта (Германия) для исследования структуры и ряда физических свойств ЖК (1991–2006 гг.). Основное внимание уделялось изучению диэлектрических, оптических и сегнетоэлектрических свойств хиральных смектиков C^* . В середине 1990-х гг. совместные усилия привели к открытию антисегнетоэлектрических свойств в ахиральном полимерном смектическом C жидком кристалле с чередующимся наклоном молекул в бислоях.

В 1991–1997 гг. Л.М. Блинов активно сотрудничал с Ж. Симоном и Ф. Турнияком из парижской Высшей школы промышленной физики и химии (Ecole Supérieure de physique et de chimie industrielles — ESPCI). При непосредственном участии сотрудников лаборатории ЖК в Москве проводились совместные исследования структуры, оптических и полярных свойств полифильных ЖК. Давнее научное сотрудничество связывало Льва Блинова с Лабораторией химии и физики ЖК при университете г. Галле (Германия, 1985–2003 гг.). В этой работе с немецкой стороны принимали участие Д. Демус, Г. Пельцл, З. Диле и В. Вайсфлог. Основные усилия были направлены на изучение структуры и полярных свойств различных смектических ЖК, синтезированных в этой же лаборатории. В 1999–2005 гг. Лев Михайлович неоднократно посещал лабораторию ЖК в Университете г. Осака (Япония), возглавляемую К. Ёшино и М. Озаки. В этой лаборатории проводились совместные исследования поверхностной поляризации и флексоэлектрического эффекта в пленках нематических ЖК.

Особое место занимает работа Л.М. Блинова в университете Калабрии (г. Козенца, Италия) в 2002–2010 гг. (рис. 3). В рамках специальной программы правительства Италии Лев Михайлович получил там профессорскую позицию и создал научную группу по исследованию физики ЖК и родственных материалов. В области исследования ЖК были начаты новые и перспективные направления, включающие в себя фотонику ЖК и лазерную генерацию в ЖК-средах с пространственной периодичностью поля директора. Л.М. Блинову удавалось совмещать преподавательскую деятельность в Университете с проведением научных исследований. Работа велась в тесном контакте с итальянскими коллегами — Р. Бартолино, Р. Барберри, А. Чекко и рядом других, при этом многие сотрудники лаборатории ЖК в Москве имели возможность проводить совместные исследования в Италии.

В заключение этого биографического раздела нельзя не сказать добрые слова в адрес семьи Льва Михайловича, которая поддерживала его на про-

тяжении всей жизни (рис. 4). Это жена Галина Николаевна, дочь Анастасия и внук Тимофей.

РАБОТЫ Л.М. БЛИНОВА

Львом Михайловичем вместе с учениками и коллегами более чем за 50 лет служения науке написано огромное количество статей, обзоров и книг. Из всего этого наследия постараемся выделить наиболее значимые и яркие работы. С известной степенью условности труды Л.М. Блинова можно разделить на три больших раздела: жидкие кристаллы, пленки ЛБ и фотонные структуры. Однако для понимания его становления как ученого нельзя пройти мимо его первых работ по исследованию электронных процессов в полупроводниках. С этого и начнем.

Ранние исследования. Первой из известных работ Л.М. Блинова по исследованию электронных процессов в полупроводниках является статья, посвященная измерению сечения захвата дырок ионами ртути (Hg^+) в германии (Ge) [1]. Для изучения кинетики носителей заряда в данной работе использовалось измерение частотного спектра генерационно-рекомбинационного шума. По-видимому, эта работа сделана еще в Казани. Обращает на себя внимание, что эта вполне зрелая статья подписана одним автором, что весьма редко для экспериментальных работ. Все последующие работы, выполненные в 1966–67 гг., относятся к периоду, когда Лев Блинов учился в аспирантуре в МГУ, а эксперименты проводил в лаборатории физики полупроводников ФИАН под руководством В.С. Вавилова и Г.Н. Галкина. В [2] изучалась зависимость фотоэдс, возникающей в области p – n -перехода в кристалле кремния, от мощности падающего излучения. Интересно, что в качестве источника света во всех этих работах использовался рубиновый оптический квантовый генератор (ОКГ) с модулированной добротностью, что позволяло достигать высокой импульсной мощности. Следующие две статьи [3, 4] посвящены экспериментальным исследованиям зависимости излучательной рекомендации в Ge , Si и GaAs от интенсивности возбуждения ОКГ. В целом можно заключить, что время, проведенное Львом Михайловичем в ФГОИ (г. Казань) и ФИАН, заложило крепкие экспериментальные навыки в области оптических измерений и глубокое понимание процессов поглощения и излучения света в конденсированных средах, а также электронных процессов в полупроводниках. Этот фундамент сыграл важнейшую роль в его дальнейшей научной карьере.

Работы по жидким кристаллам. В начале 1970-х гг. в лаборатории жидких кристаллов в НИОПИК под руководством Л.М. Блинова осуществлялись работы по изучению ориентационных эффектов в ЖК под действием электриче-



Рис. 4. Л.М. Блинов и его семья, 1995 г. Нижний ряд: внук Тимофей, дочь Анастасия, мама Елена Григорьевна, сестра Анна Савельевна. Верхний ряд: жена Галина Николаевна.

ского и магнитного полей [5–7]. Одновременно получили развитие методические основы измерений комплекса свойств ЖК с учетом их анизотропии — диэлектрической проницаемости, электропроводности, вращательной вязкости, коэффициентов упругости Франка и ряда других параметров [8]. Хорошо известно, что под действием электрического поля ориентация директора в НЖК меняется так, чтобы минимизировать упругую энергию искажений (переход Фредерикса). При этом необходимо учитывать граничные условия на поверхности электродов. Ориентационные эффекты квадратичны по полю и характеризуются энергией взаимодействия $\sim \epsilon_a E^2$, где ϵ_a — анизотропия диэлектрической проницаемости ЖК. Переориентация директора ЖК под действием поля сопровождается изменением направлений локальных оптических осей в анизотропной среде, что приводит к различным электрооптическим эффектам. Существуют несколько вариантов перехода Фредерикса, отличающихся геометрией исходной ориентации директора на подложках и знаком ϵ_a . Особый интерес представляет так называемый твист-эффект. В этом случае за счет специальной обработки подложек создается закрученное на 90° распределение директора по толщине ячейки. Такая структура поворачивает вектор поляризации света на угол $\pi/2$, а при наложении поля ($\epsilon_a > 0$) эффект поворота исчезает, так как директор ориентируется преимущественно вдоль направления элект-

трического поля. Используя пленочные поляризаторы, можно получить бинарный или аналоговый электрооптический элемент, который и использовался в дисплеях того времени.

Удачным примером реализации этих идей является создание управляемых оптических транспарантов для применения в оптических системах обработки информации. Эта работа проводилась Л.М. Блиновым в начале 1970-х гг. в сотрудничестве с И.Н. Компанцом (ФИАН) [9–12].

В середине 1970-х гг. значительные усилия в лаборатории Блинова в НИОПИК были направлены на экспериментальные исследования ЭГД-неустойчивости в НЖК [13, 14]. Эти работы выполнены в сотрудничестве с М.И. Барником и М.Ф. Гребенкиным. Известно, что протекание тока через слой ЖК, содержащий пространственно распределенные заряды, приводит к течению ЖК, сопровождающемуся периодическими искажениями распределения директора. При наблюдении в скрещенных поляризаторах это проявляется в виде периодических полосок (доменов), ориентированных перпендикулярно к исходному направлению директора ЖК — так называемые домены Капустина–Вильямса [6, 7]. В пределе низких частот (так называемый проводящий режим) период доменов имеет порядок толщины ячейки. При дальнейшем увеличении напряжения происходит переход к турбулентному режиму (динамическое рассеяние света).

В работах Л.М. Блинова и сотрудников экспериментально найдена зависимость порогового напряжения ЭГД-неустойчивости от анизотропии электропроводности и диэлектрической анизотропии. Были подробно исследованы частотные зависимости порога ЭГД-неустойчивости в планарной и гомеотропной ориентации, обнаружен новый вид частотно-зависимой ЭГД-неустойчивости в тонких слоях НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией. Параллельно проводилась теоретическая работа по описанию ЭГД-неустойчивости в НЖК (С.А. Пикин и В.Г. Чигринов [13]).

Примерно в те же годы Л.М. Блиновым с сотрудниками НИОПИК М.И. Барником, А.Н. Труфановым и Б.А. Уманским были проведены пионерские исследования флексоэлектрического эффекта в НЖК [15, 16]. Это явление заключается в том, что деформация поля директора приводит к появлению поляризации даже в центросимметричных фазах, к которым относятся нематические и смектические ЖК. В этом смысле флексоэффект в ЖК-фазах является аналогом пьезоэлектрического эффекта в твердых кристаллах. Известен и обратный флексоэффект в ЖК. Он заключается в том, что поляризация, возникающая под действием электрического поля, приводит к возникновению периодической деформации ди-

ректора НЖК. Помимо соотношения между диэлектрической анизотропией и разностью флексоэлектрических коэффициентов, решающим условием наблюдения этого эффекта является соотношение между удельной электропроводностью ЖК и толщиной ячейки [15, 16]. Практически в то же время С.А. Пикин и Ю.П. Бобылев (1977 г.) разработали теорию этого эффекта, получив хорошее согласие с результатами [15, 16].

Параллельно Л.М. Блинов и С.В. Яблонский развили экспериментальные методы наблюдения прямого флексоэлектрического эффекта в НЖК, при котором деформация поля директора приводила к появлению поляризации [17]. Несколько позже эти исследования были продолжены в Университете Орсе (Франция) в сотрудничестве с Ж. Дюраном [18]. Для определения суммы флексоэлектрических коэффициентов в НЖК использовалась оригинальная методика модуляционной эллипсометрии в условиях полного внутреннего отражения. Измерения поверхностной и флексоэлектрической поляризации в НЖК были затем продолжены пьезоэлектрическими методами в сотрудничестве с К. Ёшино и М. Озаки (Университет г. Осака, Япония) [19].

В 1980-е гг. в стенах ИК АН Л.М. Блиновым продолжены начатые в НИОПИК исследования оптических и полярных свойств сегнетоэлектрической хиральной C^* фазы. В этих работах принимали активное участие Л.А. Береснев и Е.П. Пожидаев. Для данной зеркально-асимметричной фазы характерно наличие спонтанной поляризации P , направленной перпендикулярно плоскости наклона молекул в смектических слоях. Хиральность молекул смектика C^* также приводит к образованию геликоидальной структуры, в которой азимутальный угол поворота директора меняется от слоя к слою.

Была изучена взаимосвязь между молекулярной структурой ЖК и величиной спонтанной поляризации в фазе C^* , обнаружены новые режимы оптического переключения (быстрые моды, частичная раскрутка спирали) [20]. Эксперименты выявили вклад в диэлектрическую проницаемость геликоидального смектика C^* как от голдстоуновской моды, связанной с частичной раскруткой спирали, так и от “мягкой” моды, соответствующей синхронному изменению поляризации и угла наклона молекул в слоях [20]. Эти результаты оказались в хорошем согласии с теоретическими расчетами С.А. Пикина и М.А. Осипова.

Были исследованы динамика переполаризации и особенности формы и амплитуды электрооптического отклика сегнетоэлектрического смектика C^* , причем оказалось, что вращательная вязкость в фазе C^* сравнима с вязкостью НЖК [21]. Изучались новые геометрии электрооптических ячеек, а также новые режимы управ-

ления хиральными смектиками C^* . В частности, было обнаружено быстрое электрооптическое переключение сегнетоэлектрических ЖК в широко используемой в наши дни IPS геометрии (переключение в плоскости ячейки).

Отметим пионерскую работу Л.М. Блинова с сотрудниками по получению негеликоидального сегнетоэлектрического C^* ЖК [22]. Для этого эксперимента использовались смеси различных хиральных смектиков C^* , различающихся знаком закрутки спирали. При некоторой концентрации энантиомеров геликоидальная структура хирального ЖК оказывалась скомпенсированной, и волновой вектор спирали обращался в ноль. В [23] получены принципиально новые результаты, проясняющие микроскопические механизмы возникновения поляризации в фазе C^* и учитывающие частичное упорядочение коротких осей молекул. В работе Береснева, Блинова и соавторов [24] впервые в системе из хиральных молекул обнаружена антисегнетоэлектрическая структура с чередующимся направлением наклона молекул в слоях. В другой работе этого периода авторам удалось обнаружить сегнетоэлектрический отклик в лиотропном наклонном ЖК, в который была введена хиральная добавка [25]. Подобный ЖК являлся структурным аналогом биологической мембраны.

В начале 2000-х гг. под руководством Л.М. Блинова и В. Хаазе (Дармштадт) проводились исследования по созданию безгистерезисных, нечувствительных к знаку управляющего напряжения и “беспороговых” электрооптических элементов на основе поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических ЖК – V-образное переключение (V-shaped switching) [26, 27]. Подобного рода ячейки предполагалось использовать в ЖК-дисплеях нового поколения, разрабатываемых в компании Sony.

Начиная с середины 1980-х гг., Лев Михайлович серьезно увлекся физикой поверхности ЖК и исследованиями энергии сцепления W НЖК с ограничивающими подложками. Эти работы проводились Л.М. Блиновым главным образом в сотрудничестве с А.А. Сониным. Основные результаты приведены в [28–30]. Знание энергии сцепления необходимо при проведении расчетов распределения поля директора в НЖК, помещенном в электрооптическую ячейку, и используется при конструировании ЖК-дисплеев. При участии А.Ю. Кабаенкова, А.В. Казначеева, Е.И. Каца и В.В. Лебедева [28, 29] была проведена комплексная работа по измерению и расчету W . Величина W экспериментально определялась с использованием ряда традиционных методов, таких как переход Фредерикса, флексоэлектрический эффект, измерение двулучепреломления в ЖК-ячейках с гибридной (гомеопланарной) ори-

ентацией нематического директора. Л.М. Блиновым был также предложен оригинальный метод оценки W по измерениям флексоэффекта, стабилизированного магнитным полем.

Значительный интерес представляют работы Л.М. Блинова и сотрудников по исследованию ориентации НЖК сколами твердых кристаллов. Многочисленными экспериментами (при участии Н.А. Тихомировой) и расчетами (выполненными В.Г. Чигриновым, Т.В. Коркишко и Р.В. Галиулиным) был подтвержден вывод Ф. Гранжана о том, что вид текстур капель НЖК, находящихся на сколах твердых кристаллов, определяется симметрией этих сколов [28, 30].

Л.М. Блиновым придуман остроумный эксперимент для оценки радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил кристаллической подложки [30], заключающийся в нанесении на свежий скол слюды мусковита лесенки пленок ЛБ (при участии С.Г. Юдина и Н.Н. Давыдовой). На каждую ступеньку этой лесенки помещалась капля НЖК. Слюда ориентировала нематический директор дальнедействующими ван-дер-ваальсовыми силами планарно, а ЛБ-пленки, короткодействующими силами сцепления, – гомеотропно. В результате при определенной критической толщине ЛБ-пленки, достаточной для экранирования ван-дер-ваальсового потенциала кристаллической подложки, происходил переход из планарной ориентации директора в каплях НЖК в гомеотропную. Это так называемый локальный переход Фредерикса, впервые теоретически описанный П.-Ж. де Женем и Э. Дюбуа-Виолет. Таким образом, был оценен эффективный радиус действия ван-дер-ваальсовых сил кристаллической подложки, имеющий порядок 100 Å [30].

Отдельной строкой следует упомянуть электрооптику ХЖК, интерес к которой не ослабевал на протяжении всей научной жизни Льва Михайловича. Одна из первых его работ относится к наблюдению высших порядков в брэгговском отражении ХЖК (разд. “Фотонные структуры”) [31]. Примечательно, что эти наблюдения стали возможны благодаря модуляционной электрооптической методике с использованием фазочувствительного метода регистрации сигнала, которую Л.М. Блинов широко применял в штарк-спектроскопии. Под руководством Л.М. Блинова выполнены пионерские исследования оптических и электрооптических свойств двух типов холестерических структур с различной ориентацией молекул на подложках [6, 7]. Для ячеек с гомеотропными граничными условиями были определены пороговые параметры и электрооптические характеристики индуцированного электрическим полем фазового перехода “холестерик–нематик”. Значительно позже в ХЖК была обнаружена быстрая электрооптическая мода, связанная с

сильной деформацией спирали в поперечном по отношению к ее оси импульсном электрическом поле. Благодаря тому что деформация спирали локализована на коротком промежутке, равном четверти от ее шага, электрооптический эффект оказывался в сотни раз быстрее, чем в слоях НЖК аналогичной толщины [32].

Новые типы наклонных смектических фаз обнаружены среди полифильных ЖК. Эти работы проводились Л.М. Блиновым в сотрудничестве с Ж. Симоном, Ф. Турником (ESPCI, Париж) и С.В. Яблонским. Параллельно исследования структуры и фазового поведения этих ЖК-материалов осуществлялись Т.А. Лобко и Б.И. Островским. Рентгеновская дифракция и исследования спектров ИК-поглощения показали, что подобные молекулы в смектической *C* фазе находятся в сильно изогнутой конформации [33]. Оптимальная плотная упаковка таких изогнутых молекул в смектической *C* фазе достигается только при нарушении симметрии в расположении “голов” и “хвостов” молекул в слоях. Симметрия смектических слоев при этом становится полярной и допускает существование поляризации в плоскости наклона молекул. Этот полярный отклик и был обнаружен в некоторых из изученных смесей полифильных ЖК с помощью оригинального пьезоэлектрического воздействия — “метод пульсирующей капли” [34].

Ряд новых полярных состояний обнаружен Л.М. Блиновым и соавторами в ахиральной бислойной смектической *C* фазе с чередующимся направлением наклона молекул в соседних слоях [35–37]. Эти работы были выполнены в лаборатории В. Хаазе (Дармштадт) в сотрудничестве с Е. Сото Бустаманте. Подобное упорядочение является в общем случае неполярным вследствие симметрии в расположении “голов” и “хвостов” молекул в слоях. Однако эта симметрия может быть нарушена при использовании гребнеобразных ЖК-полимеров [35, 36]. Аналогичное проявление антисегнетоэлектричества позднее найдено в смектической *B2* фазе, образованной молекулами бананообразной формы [38].

Пленки Ленгмюра–Блоджетт. Оптика и молекулярная электроника наноразмерных гетероструктур. В 1980-е гг. прошлого столетия одно из очень популярных направлений исследований в области физики органических материалов было связано с молекулярной электроникой, в частности с пленками ЛБ. Пленки ЛБ из-за специфики их получения — последовательного наращивания отдельных мономолекулярных слоев — представляли собой уникальные модельные объекты для широкого спектра физико-химических и физических исследований. Это направление, конечно, не могло пройти мимо Л.М. Блинова и частично нашло отражение в его обзорных статьях, посвя-

щенных методам получения ЛБ-пленок и их свойствам [39, 40]. Эти обзоры получили широкую известность и популярность. Лев Михайлович даже ввел термин “молекулярное зодчество”, который очень удачно характеризовал суть пленок ЛБ как объектов молекулярного конструирования.

По инициативе Льва Михайловича и М.И. Барника в лаборатории ЖК в НИОПИК была создана группа по изучению ЛБ-пленок. Новое подразделение занималось не только развитием методов получения пленок ЛБ, но и исследованиями их оптических, электрооптических, фотоэлектрических и пироэлектрических свойств. Благодаря тому, что коллектив физиков очень удачно дополнялся рядом высококвалифицированных химиков, для технологии ЛБ было синтезировано огромное количество новых органических веществ с аббревиатурой “МЭЛ” (от слова “молекулярная электроника”). Именно на классе этих веществ в ЛБ-пленках впервые обнаружены такие эффекты, как пироэлектричество, фотоиндуцированная оптическая анизотропия, фотоиндуцированное наведение полярного упорядочения в электрическом поле и ряд других, обсуждаемых ниже.

Научные достижения лабораторий ЖК в НИОПИК и ИК РАН в области получения и исследования пленок ЛБ трудно переоценить. Во-первых, были разработаны уникальные экспериментальные установки для переноса мономолекулярных слоев из нескольких веществ [41]. Это, в свою очередь, позволило впервые получить полярные пленки ЛБ, обладающие пироэлектрическими свойствами [42]. Из разных типов молекул также удалось приготовить молекулярные сверхструктуры, состоящие из двух разновидностей полярных молекулярных подрешеток. При этом направление дипольных молекул в каждой из них варьировалось с использованием технологии переноса мономолекулярных слоев, что было подтверждено методом модуляционной штарк-спектроскопии [43].

О модуляционной штарк-спектроскопии следует сказать отдельно, так как именно благодаря Льву Михайловичу и его ученикам этот метод получил развитие применительно к молекулярным кристаллам и пленкам ЛБ. Метод уникален тем, что посредством регистрации изменений в оптических спектрах пропускания удается определить изменения статического дипольного момента и поляризуемости молекул при переходе их в возбужденные состояния. Это, в свою очередь, позволило исследовать целый ряд уникальных физических свойств и эффектов, таких как состояния с переносом заряда [44, 45], ориентационная упорядоченность молекул в пленках ЛБ [46], локальные электрические поля [47]. Отметим, что рабо-

ты по исследованию состояний с переносом заряда в ЛБ-пленках были уникальными и в последующем широко цитировались. Соответствующие работы проводились в сотрудничестве с группой К. Талиани в Институте молекулярной спектроскопии (Болонья, Италия). Этот пример — еще одно свидетельство того, как обаяние и легкость общения Льва Михайловича ведут к плодотворному научному взаимодействию. При этом Л.М. Блинов отличал особый нюх на выбор настоящего важных направлений исследований.

В донорно-акцепторных мультислойных пленках ЛБ благодаря межмолекулярному переносу заряда наблюдался и фотоэлектрический эффект. Фотоэлектрический эффект в органических полупроводниках интересовал Л.М. Блинова на протяжении всей его научной жизни, и выполненные им и его соавторами экспериментальные работы оставили яркий след в этом разделе науки. В пленках ЛБ были исследованы фотоэлектрические эффекты, связанные как с межмолекулярным, так и внутримолекулярным переносом заряда [48]. В последние годы Лев Михайлович интересовался фотоэлектрическими свойствами пленок из органических полупроводников, а также из композиционных материалов на основе фуллеренов и фталоцианинов, которые образуют объемные донорно-акцепторные гетеропереходы. Квантовая эффективность в таких пленках приближается к значениям, характерным для неорганических полупроводников [49, 50].

Рассматривая работы Льва Михайловича в области пленок ЛБ, нельзя не упомянуть еще об одном ярком открытии. В 1980-е гг. в лаборатории ЖК впервые получены пленки ЛБ, приобретающие аномально высокую оптическую анизотропию после их облучения линейно поляризованным светом в полосе поглощения. Иными словами, исходная оптически изотропная пленка ЛБ становилась оптически анизотропной после облучения поляризованным светом. Л.М. Блинов всячески поддерживал это научное направление, проливающее свет на физический механизм фотоориентации. В результате появились уникальные экспериментальные исследования при гелиевых температурах, в которых Лев Михайлович принимал непосредственное участие [51]. Было также инициировано совместное с лабораторией Х. Мовальды в Университете г. Майнца (Германия) исследование эффекта фотоиндуцированной анизотропии. В этих работах открыт эффект наведения в пленках ЛБ полярного упорядочения при одновременном воздействии поляризованного света и электрического поля. Эти исследования вызвали повышенный интерес в научном обществе [52].

Одним из наиболее значимых результатов в изучении пленок ЛБ, вызвавшем чрезвычайно

широкий резонанс в мире, является открытие двумерного (2D) сегнетоэлектричества в пленках, состоящих из нескольких мономолекулярных слоев сополимера поливинилиденфторида-трифторэтилена (ПВДФ-ТРФЭ) [53–56]. В этих работах был поднят фундаментальный вопрос о самом существовании собственного сегнетоэлектричества в сверхтонких пленках толщиной в несколько молекулярных слоев. Кроме того, большое значение придавалось изучению изменений сегнетоэлектрических свойств системы при переходе от объемных 3D-образцов к сверхтонким 2D-пленкам [57]. Эти исследования, выполненные в рамках международной кооперации — лаборатории Л.М. Блинова (ИК РАН), В.М. Фридкина и К.А. Верховской (ИК РАН) и С. Дюшарма (Университет Небраски, США), — в значительной степени стали возможны благодаря умению Л.М. Блинова объединять различные коллективы одной целью.

Фотонные структуры. В начале 2000-х гг. все большую популярность приобретают направления исследований, связанные с недисплейными применениями ЖК. Соответственно, активировалось такое научное направление, как “Фотоника жидких кристаллов” [58] (рис. 5). В отношении к этим исследованиям одним из уникальных классов ЖК-материалов являются ХЖК. Для этих веществ характерно самопроизвольное образование закрученных спиральных структур, и при определенных граничных условиях ХЖК способны образовывать моодоменные геликоидальные структуры со строго заданным направлением оси спирали. В оптическом спектре пропускания таких ЖК-слоев возникают так называемые “стоп-зоны” — области энергий фотонов, для которых распространение циркулярно поляризованного света запрещено. Таким образом, ХЖК являются представителями одномерных фотонных кристаллов.

ХЖК были объектом особого интереса со стороны Л.М. Блинова, и это нашло отражение в серии его работ. Одним из интереснейших эффектов в этих ЖК-материалах, предсказанных теорией, является раскрутка холестерической спирали в электрическом поле. Кроме того, в электрическом поле ожидалось наведение слабых высших порядков брэгговского отражения. Соответствующие экспериментальные исследования выполнены с участием Льва Михайловича всего через несколько лет после появления теоретических работ на эту тему [31]. Впоследствии вопрос о непрерывной раскрутке холестерической спирали в ограниченных слоях долго оставался актуальным, так как в экспериментах не наблюдалось бездефектной непрерывной раскрутки. Многие важнейшие особенности этой проблемы, связанные с топологией закрученных состояний, рассмотре-



Рис. 5. Л.М. Блинов в Бельгии, Международная конференция “Жидкие кристаллы для фотоники”. Гент, 2006 г.

ны в более поздней работе [59], которая вызвала широкий интерес в научном сообществе.

Еще одно из интереснейших направлений в фотонике ЖК — это лазерная генерация и, соответственно, ЖК-микролазеры. Еще на заре исследований ЖК Львом Михайловичем были инициированы пионерские работы по модуляции лазерного излучения, которые привели к изобретению лазера с управляемой модуляцией добротности. При этом НЖК-ячейка, в которой переориентация директора (переход Фредерикса) осуществлялась за счет электрического поля, помещалась внутри резонатора лазера. Приложение электрического поля к НЖК синхронизировало генерацию мощного лазерного моноимпульса [60, 61].

В начале 2000-х гг. Лев Михайлович, занимаясь преподаванием в Университете Калабрии (г. Козенца, Италия), сохранял тесное взаимодействие с лабораторией ЖК в ИК РАН и активно участвовал в работах по лазерной генерации, которые широким фронтом были развернуты в мире. Важно отметить, что изучение лазерного эф-

фекта не ограничилось исследованиями систем на основе классических ХЖК, хотя и в этой области были получены очень интересные новые результаты. К ним относятся управляемый электрическим полем лазерный эффект [62], а также наблюдение вытекающих лазерных мод [63]. Оба лазерных эффекта связаны с особенностями ЖК-систем. Характерным примером является трехслойная ЖК-система, в которой два слоя ХЖК разделены слоем НЖК [62]. Электрическое поле в НЖК позволяет управлять условием фазового синхронизма по петле обратной связи, охватывающей все три слоя ЖК. Как следствие, условие лазерной генерации на определенной длине волны в области стоп-зоны возникает лишь при определенном электрическом напряжении в слое НЖК. Особенностью лазерных ЖК-систем является то, что условие генерации может быть одновременно выполнено для множества направлений, что, в частности, приводит к возможности наблюдения вытекающих лазерных мод. Исследования не ограничивались генерирующими ЖК-системами с распределенной обратной связью, характерной для ХЖК. Например, впервые были выполнены эксперименты по наблюдению усиления лазерной генерации с помощью слоя НЖК, где в качестве источника использовался микролазер на ХЖК [64]. Была также получена лазерная генерация в НЖК в планарной геометрии. При этом не требовалось пространственной модуляции коэффициентов преломления или усиления в ЖК-слое [65], что выглядело весьма необычно. Как оказалось, лазерная генерация в этом случае объясняется специфической геометрией ЖК-системы, при которой апертура оптической накачки слоя ЖК и, соответственно, размер активной (усиливающей) области значительно превышают толщину этого слоя. В такой геометрии эффект Фабри–Перо, обусловленный многократным отражением от границ слоя ЖК и обеспечивающий условия для лазерной генерации, может проявляться для электромагнитных волн, распространяющихся под большим углом по отношению к нормали слоя ЖК.

Лев Михайлович очень серьезно относился к обнародованию новых научных результатов, и достижения в области ЖК-микролазеров были представлены в сборнике, где он совместно с проф. Р. Бартолино выступил в качестве редактора [66]. В этот сборник вошли не только работы от различных групп с участием Льва Михайловича, но и, что особенно важно, целый ряд выдающихся работ от научных групп со всего мира. Таким образом, эта книга стала своего рода путеводителем в этой новой области исследований.

В 2011 г. в издательстве Springer вышла книга Л.М. Блинова “Structure and Properties of Liquid Crystals” (авторизованный перевод на русский язык вышел в издательстве URSS в 2013 г.) [67].

В этой книге представлены главы, относящиеся к самому широкому спектру науки о ЖК: структурный анализ, фазовые переходы, теория упругости ЖК и дефекты, электрооптика ЖК, хиральные и полярные фазы. В книге проанализированы многие из работ, выполненных Львом Блиновым и его соавторами. В каком-то смысле эту работу можно рассматривать как итоговую книгу его жизни в науке.

ЛИЧНЫЕ ВОСПОМИНАНИЯ

В этом разделе представлены воспоминания о Льве Михайловиче, написанные его друзьями, учениками и коллегами. Основу этих воспоминаний составляют заметки, собранные в публикации (*Кристаллография*, 2019, том 64, № 5, с. 832–835), приуроченной к 80-летию со дня рождения Л.М. Блинова. Также представлен ряд новых материалов, специально подготовленных для этой статьи (рис. 6).

С.А. Пикин (д. ф.-м. н., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН). Как мне повезло, что на далеком Севере рядом оказался этот молодой человек, которого я не знал и даже не подозревал о его существовании, бегая по деревянным тротуарам, а он был рядом, любил маму, науку, девушек, футбол — и все до самопожертвования. Недалом позднее он стал главным химиком (тогда НИИОПИК). Всегда он оказывался заводилой, даже совсем в юной по научным меркам компании, впервые поехавшей в далекую по тем временам зарубежную поездку (ГДР). А потом — неожиданная встреча на конференции в Америке, в концертном зале на открытом воздухе. Теперь Л.М. Блинов — отец ЖК у нас в стране и за рубежом. Потом было очень тесное и плодотворное сотрудничество (совместно с учениками) по описанию ЭГД-неустойчивостей в НЖК. В основе работы лежал эксперимент, удививший своей тщательностью и ставший классическим. Затем было исследование флексоэлектрического эффекта в нанопленках, работы, осуществленные впервые в мире и до сих пор никем не превзойденные. Изящество опытов и стремление докопаться до истины — черта характера Л.М. Блинова, которая меня всегда поражала. Став заведующим лабораторией ИК РАН, он ничуть не изменился, хоть и изменились области интересов — теперь это фотонные ЖК, электрооптические эффекты в наноразмерных гетероструктурах, электронные свойства полупроводников. Но футбол — это его постоянная любовь наряду с написанием книг и застольями с гостями из разных стран. Естественность и простота общения — вот что в нем подкупает. Горжусь таким соратником, книгами, написанными в соавторстве с ним, и желаю всем брать

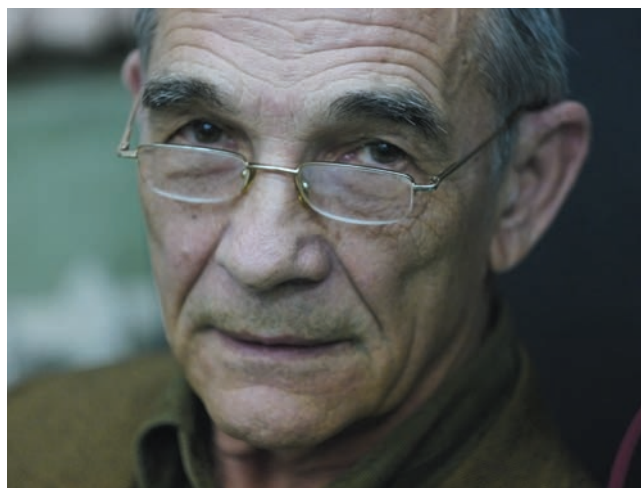


Рис. 6. Лев Михайлович Блинов, июль 2011 г.

пример со Льва Михайловича Блинова во всех его ипостасях.

Б.И. Островский (д. ф.-м. н., Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН). В первый раз я увидел Льва Михайловича Блинова в начале 1970-х гг. на конференции по ЖК в Иваново. Я только начинал свой путь в науке и жадно впитывал все новое, что происходило в физике ЖК. Лев Михайлович вел одну из секций, на которой рассматривались тогда чрезвычайно актуальные проблемы ЭГД-неустойчивостей в НЖК. Передо мной сидел молодой, красивый, элегантно одетый мужчина, и из его вопросов и реплик складывалось впечатление, что он лучше знает и понимает суть явлений, чем многочисленные докладчики на секции. В этом не было никакой позы или нарочитости, просто ощущение собственной силы и интеллекта, уверенность и глубокое знание предмета. Я спросил, кто это. Мне ответили — Блинов. Уже позже я увидел и оценил его обзор в УФН, посвященный ориентационным эффектам в ЖК, узнал, что он защитил докторскую диссертацию.

Мои научные интересы пересеклись в 1977–1979 гг. с исследованиями Л.М. Блинова, проводимыми в возглавляемой им лаборатории в НИОПИК. Речь идет о хиральных смектиках С, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Лев Михайлович согласился стать моим оппонентом на защите кандидатской диссертации. До сих пор у меня перед глазами его яркая и образная речь в Большой физической аудитории физфака МГУ на защите диссертационной работы в апреле 1981 г. На этом наши взаимоотношения не закончились. В 1983 г. Л.М. Блинов пригласил меня на работу в лабораторию жидких кристаллов Института кристаллографии АН СССР, которую он незадолго до этого возглавил.

С тех пор я имел удовольствие в течение двух десятилетий работать под его началом, а в последние годы он являлся для меня старшим коллегой и мудрым советчиком как в науке, так и в жизни.

Я считаю, что и НИОПИК, а затем и Институту кристаллографии РАН очень повезло, что работы в области ЖК и пленок ЛБ проводились под руководством такого одаренного и энергичного человека, как Лев Михайлович Блинов. Он всегда стремился к новым свершениям, желал быть первым во всех своих начинаниях. Блинов очень быстро вникал в суть дела и сразу говорил — да или нет. Никогда не слышал от него: надо подумать, надо обсудить. Не терпел проволочек, бездействия, равнодушия. При этом людям инициативным и самостоятельным он предоставлял полную свободу действий. Именно эти черты его характера и обусловили успех и высокую результативность большинства возглавляемых им проектов.

И.Н. Компанец (д. ф.-м. н., Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН). Весной 1970 г. по инициативе Нобелевского лауреата, академика Н.Г. Басова в лаборатории квантовой радиофизики ФИАН были поставлены исследования по созданию оптоэлектронной вычислительной машины (**ОЭВМ**), которая могла бы конкурировать по производительности с электронными вычислительными системами того времени. Мне, как аспиранту, мой научный руководитель Н.Г. Басов персонально поручил проведение исследований по созданию ключевых элементов ОЭВМ — управляемых транспарантов (**УТ**), или многоканальных модуляторов света, способных обрабатывать информацию в виде больших массивов (изображений). Мне было необходимо самому выбрать наиболее подходящий для использования в УТ материал, и я, проработав почти все лето в библиотеке, выбрал ЖК. Выбор оказался удачным, так как в научном и практическом отношении ЖК, подобно полупроводникам, оказались на долгие годы источником новых разнообразных свойств и применений.

Первыми моими консультантами по ЖК в сентябре 1971 г. были ведущий сотрудник ИКАН Л.К. Вистинь и сотрудники НИИ “Платан” З.Г. Петренко, В.М. Шошин и Ю.П. Бобылев. Они же сообщили о I Всесоюзной конференции по ЖК, которая вскоре должна была состояться в Иваново на базе местного университета. Конференция оказалась очень удачной, кстати не только для меня, но и для Л.М. Блинова. Наверное, никто, кроме нас двоих, не задавал на конференции так много вопросов докладчикам. На этой почве мы и познакомились, а вскоре договорились и о сотрудничестве.

Две пионерские работы сотрудников ФИАН и Л.М. Блинова по ЖК были опубликованы в 1972 г.

С помощью экспериментального макета УТ на стекловолоконной шайбе с динамическим рассеянием света в слое ЖК впервые была осуществлена запись в голограмму массива цифровой информации с УТ [9]. И почти одновременно вышла статья по чисто фазовой модуляции света в ЖК, где был впервые описан метод получения π -импульса [10]. В следующем году вышли из печати еще две наши общие статьи [11, 12].

Я очень благодарен Льву Михайловичу за сотрудничество. Замечу, что оно всегда велось на основе дружеских (“джентельменских”) договоренностей, которые были для нас крепче любых официальных соглашений. В заключение хочу сказать, что не часто приходится встречать в жизни таких одновременно умнейших, деловых, обязательных, доброжелательных, отзывчивых, мудрых и душевно щедрых коллег, как Лев Михайлович.

С.П. Палто (д. ф.-м. н., Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН). Вспоминаю свои студенческие годы. Тогда, в 1983 г., перед окончанием Московского физико-технического института передо мной стоял вопрос — где продолжить трудовую деятельность? Область моих интересов была далека от ЖК, но в стенах моего базового “Института радиотехники и электроники” неоднократно звучала фамилия Блинова как ученого, создавшего в СССР школу по ЖК. Через несколько лет судьба свела меня именно со Львом Михайловичем, который открыл новый этап в моей жизни. Его живой интерес к текущим задачам и нацеленность на результат зажигали в буквальном смысле этого слова, создавали особую научную атмосферу. Я был аспирантом в НИОПИК — в той его части, которая территориально находится в г. Долгопрудном. Лев Михайлович, будучи руководителем моей диссертационной работы, работал в Институте кристаллографии РАН. Несмотря на пространственный барьер, он еженедельно приезжал в Долгопрудный, и мы детально обсуждали полученные результаты, планировали дальнейшую работу. Хотя она не была связана с ЖК, все же выполнялась в лаборатории ЖК, к созданию которой именно Лев Михайлович приложил свои силы. Жидкие кристаллы — важная область научной деятельности Льва Михайловича, но не единственная. Тогда нас интересовали физические свойства упорядоченных органических пленок — монокристаллов и мультимолекулярных слоев ЛБ. Используя метод штарк-спектроскопии, изучали свойства возбужденных состояний молекул, а также степень упорядоченности молекул в отдельных монокристаллических слоях. Работа нашей группы, руководимой в части науки Львом Михайловичем в НИОПИК, а позже и в Институте кристаллографии, принесла много результатов и даже открытий, таких, например, как двумерное сегнето-

электричество. Научная активность Л.М. Блинова до сих пор является примером для молодых ученых.

Помимо высокой научной активности и фантастической работоспособности Льва Михайловича отличали особые человеческие качества. Будучи в контакте с ним на протяжении почти сорока лет, я всегда ощущал некое особое отношение с его стороны, которое выражалось не только в стимулировании моей научной деятельности, но и в мудрых жизненных советах. Он легко делился воспоминаниями из своей жизни в северных краях, где он рыбачил, охотился и путешествовал. В обычной жизни он был человеком исключительной простоты, которая особым образом гармонизировала с его научными регалиями.

В.В. Лазарев (к. ф.-м. н., Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН). Лев Михайлович — уроженец Архангельска. Здесь, в краю северного Поморья, на берегах рек Северной Двины и Печоры, прошли его детские и юношеские годы, именно здесь, в суровом климате Севера, ковался и закалялся характер будущего ученого. Природная амбициозность (в хорошем смысле слова), упорство в достижении цели, дотошность в исследовательской работе — отличительные черты Льва Михайловича. Эти качества и несомненные организаторские способности позволили ему создать еще в 1970-е гг. прошлого столетия хорошо известную в нашей стране и за рубежом научную школу по изучению физики ЖК. Выходцы из этой школы и поныне продолжают успешно работать в этой области. Многие годы совместной исследовательской работы со Львом Михайловичем дают мне право называться его учеником. Уход из жизни Л.М. Блинова — тяжелая, невосполнимая потеря для всех нас. Нам будет не хватать его знаний, остроты мысли и житейской мудрости. Я горжусь своим учителем и надеюсь дальше нести по жизни то понимание науки, что он заложил в нас, своих учеников.

Е.П. Пожидаев (д. ф.-м. н., Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН). Я познакомился со Львом Михайловичем весной 1979 г. на футбольном поле, во время дружеского матча между сборной НИОПИК (организованной Л.М. Блиновым) и сборной МФТИ. Не помню уже, кто меня пригласил подменить одного из отсутствовавших игроков, да это и не важно. Главное, что через год я стал аспирантом Льва Михайловича, что и определило мой дальнейший путь в науке, связав его с физикой ЖК. В общении с Л.М. Блиновым импонировало его умение верно оценивать и в полной мере раскрывать потенциал своих подопечных. Он давал своим ученикам возможность учиться у него без малейших проявлений авторитаризма, не навязывая свой научный стиль и свои задачи.

Лев Михайлович останется в нашей памяти талантливым ученым и проницательным педагогом, мудрым советчиком и глубоким собеседником. Так сложилось, что своей судьбой в науке я обязан Л.М. Блинову, за что ему безмерно благодарен.

А.А. Сонин (д. ф.-м. н., Московский политехнический университет). В 1981–1982 гг., будучи студентом последнего, пятого курса, я работал над дипломом у И.Г. Чистякова, возглавлявшего тогда лабораторию ЖК в Институте кристаллографии АН СССР. После защиты дипломной работы я был зачислен в эту лабораторию на должность стажера-исследователя. В конце 1982 г., после безвременной кончины И.Г. Чистякова, Лев Михайлович Блинов стал моим новым шефом и научным руководителем кандидатской диссертации.

Нужно сказать, что для Льва Михайловича я оказался не подарком. Ему пришлось с завидным терпением учить меня азам эксперимента, в частности электрооптическим измерениям в ЖК. Лев Михайлович научил меня работать с электрооптической установкой и показал простейшие правила техники безопасности. Меня всегда поражало то, с каким удовольствием и азартом он сам занимался экспериментами и учил меня это делать.

Я был молод и амбициозен и поэтому хотел сделать диссертацию как можно быстрее — года за три. Являясь научным сотрудником, а не аспирантом, я не был связан какими-либо сроками выполнения диссертационной работы. Это позволяло Льву Михайловичу “несправедливо” (как мне тогда казалось) не выпускать меня на защиту. Впоследствии я понял, конечно, что мой научный руководитель стремился привить мне как можно больше экспериментальных навыков и подтянуть мою работу до достаточно высокого уровня, характерного для его учеников. Конечно, я ему за это благодарен.

В результате я завершил работу по кандидатской диссертации за шесть лет и на момент защиты имел уже не менее десятка статей по ее теме, опубликованных в серьезных научных журналах. Знания и умения, полученные от Л.М. Блинова, оченьгодились мне в дальнейшей научной работе.

В начале 1992 г. наши со Львом Михайловичем пути разошлись, я уехал работать за границу. Но мы встретились с ним снова уже довольно скоро, во время его приезда с научным визитом в Париж в конце 1992 г. Я тогда проходил стажировку в парижской Высшей нормальной школе. Доминик Ланжевен, моя научная руководительница, чрезвычайно хвалила меня за собранную экспериментальную установку, большую работоспособность и полученные интересные научные результаты (что, особенно в двух последних пунктах, думаю,

было преувеличением). Но я видел, что Льву Михайловичу хвалебные слова в адрес его ученика были очень приятны.

В.В. Беляев (д.т.н., проф., главный научный сотрудник Государственного университета просвещения). Меня и многих коллег по НИОПИК поражала способность Льва Михайловича понять любую информацию, докладываемую на семинарах зачастую в сложном виде, а затем донести ее до всех участников просто и понятно. Несмотря на большое количество сотрудников в лаборатории жидких кристаллов НИОПИК, Блинов еженедельно встречался с каждым из них, беседовал, записывал в свой рабочий журнал весь комплекс конкретных заданий и на следующей беседе внимательно проверял их исполнение. Это я тоже постарался у него перенять. Во многих статьях, подготовленных при его непосредственном участии, его имени нет, в этих случаях Блинов часто просил снять его фамилию. При этом его ученики всегда понимали и до сих пор ценят плодотворное сотрудничество со Львом Михайловичем.

Л.М. Блинов был пионером и еще в одном важном начинании. Он был первым, кто организовал в середине 1970-х гг. образовательный курс по ЖК в НИОПИК. В течение примерно полугода проходили еженедельные лекции для всех желающих. Потом они стали основой для его первой книги по электрооптике ЖК (1978 г.).

Научная школа Льва Михайловича сложилась довольно быстро. К 1980 г. была защищена пятая кандидатская диссертация под его научным руководством, вскоре ему было присуждено ученое звание профессора. У Льва Михайловича было примерно 50 защитившихся учеников не только в СССР и России, но и в других странах мира. Все они входят в костяк российской науки. Непосредственным научным руководителем Л.М. Блинова был Виктор Сергеевич Вавилов, у которого среди учителей в последовательных “научных поколениях” были С.И. Вавилов, П.П. Лазарев, П.Н. Лебедев и даже Карл Фердинанд Браун, изобретатель катодной трубки. И у нас, учеников Льва Михайловича, есть свои ученики — кандидаты и доктора наук, и у них уже появляются свои ученики. Так что пока мы, его ученики, продолжаем его дело и воспитываем новое поколение ученых, будет жить и научное наследие Льва Михайловича Блинова.

С.В. Яблонский (д. ф.-м. н., Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН). В 1975 г. мой товарищ, Николай Кириченко, в то время аспирант Льва Михайловича, заканчивающий кандидатскую диссертацию по органическим полупроводникам, познакомил меня с моим будущим научным руководителем, заведующим лабораторией жидких кристаллов в

НИОПИК Львом Михайловичем Блиновым. В дальнейшем в течение почти пятидесяти лет моя научная жизнь была связана с этим замечательным ученым и человеком.

Знакомство произошло на футбольном поле. Это место было сакральным, так как футбол играл большую роль в жизни Льва Михайловича (потом футбол заменил хоккей). Быстро переговорили, и я оказался сотрудником лаборатории ЖК в НИОПИК, г. Долгопрудный, где до этого получил Физтеховское образование в группе биофизики с базой, находящейся в Академгородке в г. Пушкино. То есть направление моего обучения оказалось довольно близким к тематике ЖК. Стартовал я с любимого детища Льва Михайловича — исследования штарк-эффекта в органических пленках. Нужно сказать, что Льва Михайловича отличало стремление ко всему новому, что проявлялось в организации многочисленных поисковых работ, быстро приводящих к росту научного потенциала лаборатории и ее известности как в России, так и за рубежом. Лев Михайлович последовательно привлекал меня к различным интересовавшим его темам, включавшим в себя интегральную оптику, электрокинетический эффект, флексоэлектрический эффект в нематиках, полимерные ЖК, сегнетоэлектрические ЖК, свободно подвешенные пленки, пьезоэлектрический эффект и эффекты полифильности в ЖК. Особое место заняли исследования фотовольтаического эффекта в органических соединениях — тема, которой Лев Михайлович увлекся в последние годы своей научной карьеры. По всем этим направлениям были опубликованы совместные работы.

Сейчас, оглядываясь назад и удивляясь, как быстро пролетело время, начинаешь осознавать, рядом с какой масштабной личностью тебе удалось прожить в науке множество замечательных лет. Личные качества Льва Михайловича, несомненно, помогали созданию дружеской атмосферы в тех лабораториях, где он работал, и налаживанию плодотворных международных контактов. В связи с этим нельзя не вспомнить жидкокристаллический гимн, написанный им совместно с Л. Карамышевой: *“Споем, коллеги, песнь про жидкие кристаллы, про те из них, что уподоблены кентавру”*. Этот гимн стал широко известен, переведен на ряд европейских языков — International Liquid Crystals Song, и неоднократно исполнялся на Российских и Международных конференциях.

С.Г. Юдин (д. ф.-м. н., Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН), 1938–2022. Сергей Георгиевич, ушедший от нас в прошлом году, обладал несомненным поэтиче-

ским даром. Мы приводим здесь одно из его стихотворений, посвященных Л.М. Блинову.

Блинову Льву Михайловичу

Когда тебе в Калабрии вдруг

Станет не в “дугу”,

Ты позвони. Я помогу.

Я помогу тебе расписать портвейн,

Иль даже водки пригубить.

Ты не стесняйся, говори.

О том, о сем.

И если что, то может песню пропоём.

Давай мы вспомним снежный Север,

И в белой ночи Ленинград,

Друзей в НИОПИКе, ИКРАН.

Поверь, при том

Не будем трогать старых ран.

И, может, станет легче

На душе тебе вдали.

Звони. Нам всем. Звони.

26.06.2008 г.

Светлая память о Льве Михайловиче Блинове, замечательном человеке, видном ученом и организаторе науки, воспитателе молодых ученых, навсегда останется в сердцах его коллег и учеников, всех тех, кто его знал и вместе с ним работал.

ИЗБРАННЫЕ НАУЧНЫЕ ТРУДЫ Л.М. БЛИНОВА

1. Блинов Л.М. Сечение захвата дырок атомами ртути в германии // ФТТ, Краткие сообщения. 1965. Т. 7. С. 925.
2. Блинов Л.М., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. Фотоэкс. на рп-переходе в полупроводнике при интенсивном возбуждении // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 3. С. 361.
3. Блинов Л.М., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. Концентрация носителей заряда в полупроводнике, освещенном оптическим квантовым генератором // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 854.
4. Блинов Л.М., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. Изменение оптических свойств и концентрация носителей заряда в Si и GaAs при интенсивном фотовозбуждении рубиновым ОКГ // ФТП. 1967. Т. 1. С. 1351.
5. Блинов Л.М. Электрооптические эффекты в жидких кристаллах // УФН. 1974. Т. 114. С. 67.
6. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с. (Blinov L.M. Electrooptical and magneto-optical properties of liquid Crystals. NY: Wiley, 1983).
7. Blinov L.M., Chigrinov V.G. Electrooptic effects in liquid crystal materials. New York: Springer-Verlag, 1993.
8. Беляев В.В., Блинов Л.М., Румянцев В.Г. Времена нарастания и спада S-эффекта в нематических жидких кристаллах // Микроэлектроника. 1976. Т. 5. С. 544.
9. Компанец И.Н., Морозов В.Н., Никитин В.В., Блинов Л.М. Управляемый транспарант на жидком кристалле для записи голограмм // Квантовая электроника. 1972. № 3(9). С. 79.
10. Басов Н.Г., Блинов Л.М., Березин П.Д. и др. Фазовая модуляция когерентного света с помощью жидких кристаллов // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 200.
11. Березин П.Д., Блинов Л.М., Компанец И.Н., Никитин В.В. Электрооптическое переключение в ориентированных пленках жидкого кристалла // Квантовая электроника. 1973. № 1(13). С. 127.
12. Румянцев В.Г., Березин П.Д., Блинов Л.М., Компанец И.Н. Ориентационный порядок и молекулярные параметры ЖК с положительной диэлектрической анизотропией // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 1104.
13. Барник М.И., Блинов Л.М., Гребенкин М.Ф. и др. Электрогидродинамическая неустойчивость в нематических жидких кристаллах // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 1080.
14. Blinov L.M. Electrohydrodynamic effects in liquid crystals // Sci. Prog. Oxf. 1986. V. 70. P. 263.
15. Барник М.И., Блинов Л.М., Труфанов А.Н., Уманский Б.А. Флексоэлектрические домены в нематических жидких кристаллах // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 1936.
16. Barnik M.I., Blinov L.M., Trufanov A.N., Umanskii B.A. Flexo-Electric Domains in Liquid Crystals // J. Physique. 1978. V. 39. P. 417.
17. Яблонский С.В., Блинов Л.М., Пикин С.А. Наблюдение прямого флексо-электрического эффекта в нематических жидких кристаллах // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 226.
18. Blinov L.M., Durand G., Yablonsky S.V. Curvature oscillations and linear electro-optical effect in a surface layer of a nematic liquid crystal // J. Phys. II. 1992. V. 2. P. 1287.
19. Blinov L.M., Barnik M.I., Ozaki M. et al. Surface and flexoelectric polarization in a nematic liquid crystal directly measured by a pyroelectric technique // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 8091.
20. Блинов Л.М., Береснев Л.А. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы // УФН. 1984. Т. 143. С. 391.
21. Pozhidaev E.P., Blinov L.M., Beresnev L.A., Belyaev V.V. The dielectric anomaly near the transition from the smectic A* to smectic C* Phase and visco-elastic properties of ferroelectric liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 124. P. 359.
22. Береснев Л.А., Байкалов В.А., Блинов Л.М. и др. Первый негеликоидальный сегнетоэлектрический жидкий кристалл // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. С. 553.
23. Пожидяев Е.П., Блинов Л.М., Береснев Л.А., Пикин С.А. Новый вклад в спонтанную поляризацию сегнетоэлектрических жидких кристаллов // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. С. 73.
24. Beresnev L.A., Blinov L.M., Baikalov V.A. et al. Ferroelectricity in tilted smectics doped with optically active additives // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 89. P. 327.
25. Блинов Л.М., Давидян С.А., Петров А.Г. и др. Проявление сегнетоэлектричества в литропном жидком кристалле с киральной добавкой: структурном аналоге биомембраны // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 259.

26. *Blinov L.M., Pozhidaev E.P., Podgornov F.V. et al.* "Thresholdless" hysteresis-free switching as an apparent phenomenon of surface stabilized ferroelectric liquid crystal cells // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 66. 021701.
27. *Blinov L.M., Palto S.P., Pozhidaev E.P. et al.* High frequency hysteresis free switching in thin layers of smectic C* ferroelectric liquid crystals // *Phys. Rev. E*. 2005. V. 71. 051715.
28. *Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А.* Физика поверхности термотропных жидких кристаллов // *УФН*. 1987. Т. 152. С. 449.
29. *Blinov L.M., Kabayenkov A.Yu., Sonin A.A.* Experimental studies of the anchoring energy of nematic liquid crystals // *Liquid Crystals*. 1989. V. 5. P. 645.
30. *Blinov L.M., Sonin A.A.* Anisotropy and effective range of the van der Waals forces of the solid crystalline substrates investigated by means of liquid crystals // *Langmuir*. 1987. V. 3. P. 660.
31. *Беляев С.В., Блинов Л.М., Кизель В.А.* Наблюдение высших порядков полос брэгговского отражения света от холестерического жидкого кристалла, индуцированных электрическим полем // *Письма в ЖЭТФ*. 1979. Т. 29. С. 344.
32. *Палто С.П., Барник М.И., Блинов Л.М. и др.* Быстрая ангармоническая мода в электрооптическом переключении жидкокристаллических структур на основе хиральных нематиков // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 138. С. 544.
33. *Blinov L.M., Lobko T.A., Ostrovskii B.I. et al.* Smectic layering in polyphilic liquid crystals: X-ray diffraction and infra-red dichroism study // *J. Phys. II France*. 1993. V. 3. P. 1121.
34. *Tournilhac F., Blinov L.M., Simon J., Yablonsky S.V.* Ferroelectric liquid crystals from achiral molecules // *Nature*. 1992. V. 359. P. 621.
35. *Soto Bustamante E.A., Yablonskii S.V., Ostrovskii B.I., Beresnev L.A., Blinov L.M., Haase W.* Antiferroelectric achiral mesogenic polymer // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 260. P. 447.
36. *Soto Bustamante E.A., Yablonskii S.V., Ostrovskii B.I., Beresnev L.A., Blinov L.M., Haase W.* Antiferroelectric behaviour of achiral mesogenic polymer mixtures // *Liq. Cryst.* 1996. V. 21. P. 829.
37. *Blinov L.M.* On the way to polar achiral liquid crystals // *Liq. Cryst.* 1998. V. 24. P. 143.
38. *Blinov L.M., Barnik M.I., Soto Bustamante E. et al.* Dynamics of electrooptical switching in the antiferroelectric B2 phase of an achiral bent-core shape compound // *Phys. Rev. E*. 2003. V. 67. P. 021706.
39. *Блинов Л.М.* Физические свойства и применение лэнгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // *Успехи химии*. 1983. Т. 52. С. 1263.
40. *Блинов Л.М.* Ленгмюровские пленки // *УФН*. 1988. Т. 155. С. 443.
41. *Юдин С.Г., Костылев К.А., Шулаков В.Н., Палто С.П., Блинов Л.М.* Установка для нанесения мультимолекулярных слоев. А. с. № 1374520, Заявка № 3971377, Приоритет изобретения 20 августа 1985 г., Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР 15.10.1987 г.
42. *Blinov L.M., Dubinin N.V., Mikhnev L.V., Yudin S.G.* Polar Langmuir-Blodgett films // *Thin Sol. Films*. 1984. V. 120. P. 161.
43. *Блинов Л.М., Палто С.П., Юдин С.Г.* Эффект Штарка в системе из двух молекулярных подрешеток // *Оптика и спектроскопия*. 1986. Т. 60. С. 756.
44. *Блинов Л.М., Кириченко Н.А.* Штарк эффект и состояния с переносом заряда в органических полупроводниках // *ФТТ*. 1972. Т. 14. С. 2490.
45. *Blinov L.M., Palto S.P., Ruani G. et al.* Location of charge transfer states in [REMOVED FIELD]sexithienyl determined by the electroabsorption technique // *Chem Phys. Lett.* 1995. V. 232. P. 401.
46. *Блинов Л.М., Дубинин Н.В., Юдин С.Г.* Линейный эффект Штарка в оптически анизотропных мультимолекулярных структурах // *Оптика и спектроскопия*. 1984. Т. 56. С. 280.
47. *Blinov L.M., Palto S.P., Udalyev A.A., Yudin S.G.* Measurements of local fields of molecular dipoles in Langmuir-Blodgett films // *Thin. Sol. Films*. 1989. V. 179. P. 351.
48. *Блинов Л.М., Лазарева В.Т., Михнев Л.В., Юдин С.Г.* Прямое наблюдение внутримолекулярного переноса заряда при фотовозбуждении // *Докл. АН СССР*. 1986. Т. 287. С. 367.
49. *Блинов Л.М., Лазарев В.В., Юдин С.Г., Палто С.П.* Спектральная фоточувствительность органического полупроводника при использовании субмикронной металлической решетки // *ЖЭТФ*. 2016. Т. 149. С. 415.
50. *Лазарев В.В., Блинов Л.М., Юдин С.Г., Палто С.П.* Деградация и восстановление внешней квантовой эффективности органической фотовольтаической структуры // *Кристаллография* 2017. Т. 62. № 2. С. 300.
51. *Palto S.P., Khavrichiev V.A., Yudin S.G., Blinov L.M., Udalyev A.A.* On model of photoinduced optical anisotropy in Langmuir Blodgett films: Low Temperature Studies // *Mol. Mater.* 1992. V. 2. P. 63.
52. *Palto S.P., Blinov L.M., Yudin S.G. et al.* Photoinduced optical anisotropy in organic molecular films controlled by an electric field // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 202. P. 308.
53. *Palto S., Blinov L., Bune A. et al.* Ferroelectric Langmuir-Blodgett Films // *Ferroelectrics*. 1996. V. 184. P. 127.
54. *Palto S., Blinov L., Dubovik E. et al.* Ferroelectric Langmuir-Blodgett films showing bistable switching // *Europhys. Lett.* 1996. V. 34. P. 465.
55. *Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L.M. et al.* Two-dimensional ferroelectric films // *Nature*. 1998. V. 391. P. 874.
56. *Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П. и др.* Двумерные сегнетоэлектрики // *УФН*. 2000. Т. 170. С. 247.
57. *Ducharme S., Fridkin V.M., Bune A.V., Palto S.P., Blinov L.M. et al.* The Intrinsic Ferroelectric Coercive Field // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 175.
58. *Палто С.П., Блинов Л.М., Барник М.И. и др.* Фотолика жидкокристаллических структур // *Кристаллография*. 2011. Т. 56. С. 667.

59. *Blinov L.M., Palto S.P.* Cholesteric Helix: Topological Problem, Photonics and Electro-optics // *Liquid Crystals*. 2009. V. 36. № 10–11. P. 1037.
60. *Беляев В.В., Блинов Л.М., Румянцев В.Г., Чигринов В.Г.* Способ модуляции монохроматического линейно поляризованного света. А. с. СССР № 678966 МКИ2 G02F1/13, приор. 1.08.1977.
61. *Баленко В.Г., Беляев В.В., Блинов Л.М., Мизин В.М.* Лазер с управляемой модуляцией добротности. А. с. СССР № 719443. МКИ2 H01S3/11, приор. 4.09.1978.
62. *Barnik M.I., Blinov L.M., Lazarev V.V. et al.* Lasing from photonic structure: cholesteric-voltage controlled nematic-cholesteric liquid crystal // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 123113.
63. *Blinov L.M., Cipparrone G., Mazzulla A. et al.* Quasi-in-plane leaky modes in lasing cholesteric liquid crystal cells // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 103115.
64. *Штыков Н.М., Барник М.И., Блинов Л.М. и др.* Усиление генерации жидкокристаллического микролазера с помощью однородного жидкокристаллического слоя // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. Т. 85. С. 734.
65. *Blinov L.M., Cipparrone G., Pagliusi P. et al.* Mirrorless lasing from nematic liquid crystals in the plane waveguide geometry without refractive index or gain modulation // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 031114.
66. *Liquid Crystal Microlasers* / Eds. Lev M. Blinov, Roberto Bartolino. Transworld Research Network, T.C. 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023 Kerala, India, 2010.
67. *Блинов Л.М.* Жидкие кристаллы: структура и свойства М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ”, 2013 (перевод с английского: Lev M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, Heidelberg, New York, 2011).

АНАТОЛИЙ СЕРГЕЕВИЧ АВИЛОВ (к 80-летию со дня рождения)

DOI: 10.31857/S0023476123700273, EDN: IGCBNY



В этом году исполняется 80 лет Анатолию Сергеевичу Авилову, доктору физико-математических наук, крупному специалисту в области электронографического структурного анализа, дифракции электронов, кристаллохимии и физики и химии твердого тела. А.С. Авилов — один из наиболее видных представителей поколения “70-х”, научные достижения которого в полной мере проявились во время его работы в Институте кристаллографии РАН. Анатолий Сергеевич родился 12 августа 1943 г. в Москве, во время Великой Отечественной войны, в один год с образованием Института кристаллографии. Его способности к физике и математике и интерес к естественным наукам проявились еще в школе, по окончании которой он поступил в Московский университет на физический факультет, где на третьем курсе распределился на кафедру физики кристаллов.

Знакомство с профессором З.Г. Пинскером, “отцом” электронографии, произошло в 1964 г. в Институте кристаллографии РАН, тогда Авилов был студентом четвертого курса. Первые экспе-

риментальные (лабораторные) работы на электронографе ЭГ-1 были проведены на физфаке МГУ под руководством Наташи Потемкиной. Там же проходила и преддипломная и дипломная практики уже под руководством Р.М. Имамова, тогдашнего аспиранта З.Г. Пинскера. Структурные исследования тонких, нанометровой толщины полупроводниковых пленок настолько увлекли А.С. Авилова, что он после получения диплома распределился в лабораторию электронографии в феврале 1966 г. и с тех пор и по настоящее время вся научная деятельность Анатолия Сергеевича связана с развитием метода электронографии, исследованиями структуры наноматериалов и их связи с физическими свойствами. Сейчас научно-технологическое направление, связанное с наноматериалами, стремительно развивается и сулит огромные перспективы практического применения в связи с их особыми физико-химическими свойствами.

Кандидатская диссертация (1973 г.) была посвящена структурным исследованиям ряда трехкомпонентных полупроводниковых материалов. В ней А.С. Авилов начал работы по развитию методов учета эффектов динамического рассеяния при дифракции электронов. Позже на базе теории Бете им была создана методика и разработана соответствующая компьютерная программа для учета многоволновых эффектов в текстурированных пленках. Рассмотрена причина искажений электронограмм от текстур, связанная с длиной волны падающих электронов.

Главной задачей А.С. Авилов считал повышение точности и информативности метода дифракции электронов с целью извлечения более тонкой и полной информации о структуре наноматериалов (тонкие пленки, поверхностные слои, наночастицы). Для этого развивались методы электронной дифрактометрии, учета динамического рассеяния, использования фильтров неупругого рассеяния электронов. Результаты методических и структурных исследований стали основой докторской диссертации под названием “Прецизионная электронография”, защищенной в 1999 г.

Очень полезный творческий контакт возник при взаимодействии с известным специалистом в

области квантовой химии профессором В.Г. Цирельсоном. Был осуществлен цикл работ по использованию дифракции электронов с применением разработанных к тому времени методов прецизионного измерения интенсивностей электронограмм к исследованию химической связи в тонких кристаллах, количественному определению распределения электростатического потенциала (ЭСП) и его топологического анализа с помощью теории Бэйдера. Эти исследования имеют принципиальное значение, поскольку ЭСП определяет практически все физические свойства кристаллов. Были выполнены конкретные исследования ряда полупроводников с ионным типом связи и впервые использована мультипольная модель для ковалентного полупроводника – германия. Впервые была продемонстрирована возможность вычисления некоторых физических свойств напрямую из электронно-дифракционных данных (диамагнитная восприимчивость, статическая электронная поляризуемость и для кубических кристаллов-диэлектриков – ширина запрещенной зоны и диэлектрическая проницаемость). В случае наноматериалов это особенно актуально, поскольку далеко не всегда имеется возможность измерения физических свойств нанообъектов. Конкурсная работа в этом направлении молодых сотрудников группы Авилова была удостоена премии им. Н.В. Белова в 1998 г. А в 2001 г. на общем конкурсе научных работ уже более общая работа – премии им. Б.К. Вайнштейна. Совместными аспирантами А.С. Авилова и В.Г. Цирельсона были выполнены две кандидатские работы, защищенные в конце 90-х и в начале 2000-х гг.

Следует отметить конструкторские разработки в области дифрактометрии. Например, Авиловым получен патент на метод измерения двумерных картин в электронографе путем одномерного сканирования и вращения образца вокруг оси пучка. Развита также метод измерения интегральных интенсивностей для электронограмм от мозаичного монокристалла. Авилов тесно взаимодействовал с Сумским заводом электронных микроскопов на Украине, где серийно выпускались электронографы. Итогом такого взаимодействия стала новая модель полностью компьютеризованного электронографа ЭМР-110К, разработанного по проекту А.С. Авилова. Первый опытный экземпляр такого прибора установлен в ИК РАН в 2007 г.

Нельзя не остановиться на объектах, которые исследовались при участии Авилова. Это помимо кристаллических полупроводниковых тонких пленок аморфные полупроводники. Гидрированный аморфный углерод, используемый для преобразования солнечной энергии в электрическую, аморфный алмазоподобный углерод, применяемый в качестве сверхтвердых и изно-

состойких покрытий, а также аморфный политетрафторэтилен для антифрикционных покрытий. Для изучения структуры аморфных объектов им в соавторстве О.И. Васиным из ИФП СО РАН (Новосибирск) разработан метод и создана компьютерная программа автоматического расчета функций радиального распределения для изучения структуры ближнего порядка в аморфных веществах, позволяющая рассчитывать фон, производить нормировку и расчет ряда параметров ближнего порядка.

После открытия Шехтманом в 1986 г. квазикристаллов в сплаве Al_6Mn Авилов по предложению Б.К. Вайнштейна воспроизвел этот эксперимент и начал изучать причины возникновения пятерной симметрии. Для этого была создана лазерная напылительная установка для получения тонких пленок того же состава. Было показано, что ближний порядок в указанном сплаве уже содержит элементы пятерной симметрии. Большая работа была проведена по разработке на основе дисульфида молибдена антифрикционных покрытий. Удалось создать покрытия, для которых невозможно было измерить коэффициент трения имеющимися приборами, настолько он был низкий. В итоге такие покрытия начали использоваться в гироскопах на спутниках Земли. По результатам этой работы получены два патента.

Нельзя не вспомнить про многочисленные исследования структуры наночастиц, проводимых вначале аспиранткой и затем научной сотрудницей М.А. Запорожец. Эти работы широко публиковались и докладывались на российских и международных конференциях. А Запорожец получила дважды поддержку в виде гранта Президента РФ для молодых сотрудников. По результатам в 2006 г. она успешно защитила кандидатскую диссертацию.

Анатолий Сергеевич в соавторстве опубликовал около 200 научных статей в рейтинговых журналах, три книги и одну монографию под названием “Современное состояние электронографического структурного анализа” в соавторстве с Б.К. Вайнштейном и Б.Б. Звягиным. Монография вышла во втором томе книги Дж. Каули “Electron diffraction methods” в 1992 г. Получены три патента. Под его руководством защищено четыре кандидатские диссертации, работало и проходило дипломную и преддипломную практику большое количество студентов и аспирантов.

А.С. Авилов ведет активную научную деятельность. В сфере его интересов продолжение развития методов дифрактометрии в плане повышения быстродействия для проведения время разрешающих динамических исследований быстропотекающих процессов. Для чего конструируются новые системы детектирования интенсивностей рассеянных электронов, разрабатываются новые

компьютерные программы для управления процессами измерений, совершенствуется конструкция электронного дифрактометра. Активно исследуются нестехиометрические фториды, содержащие РЗЭ. Научный интерес к этим объектам связан с выяснением физических причин возникновения суперионной проводимости в диэлектриках в зависимости от содержания РЗЭ.

А.С. Авилов возглавляет Отдел электронной кристаллографии, заведующим которым он стал в 2012 г. Отдел объединяет четыре подразделения: лабораторию электронной микроскопии, лабораторию электронографии, сектор зондовой микроскопии и сектор электронной дифрактометрии. Отдел успешно работает в направлении, посвященном “изучению структуры и свойств наноматериалов с помощью электронов и зондовой микроскопии”.

Следует особо подчеркнуть роль лаборатории электронографии в развитии творческой деятельности А.С. Авилова. Эта лаборатория, основанная профессором З.Г. Пинскером, оказалась весьма продуктивной в плане подготовки высококвалифицированных кадров. Из нее вышли академик Б.К. Вайнштейн (директор ИК РАН), профессор Б.Б. Звягин (зав. лаб. в ИГЕМ РАН), зав. лабораторией Р.М. Имамов (ИК РАН), член-корреспондент и директор НИЦ “Курчатовский институт” М.В. Ковальчук. Сначала в лаборатории сформировалась группа по электронной дифрактометрии, из которой позже в 2001 г. был создан Сектор электронной дифрактометрии, где А.С. Авилов стал заведующим. Сейчас лаборатория электронографии под руководством профессора В.В. Клечковской продолжает работать очень продуктивно, выдает результаты высоко-рейтингового уровня.

А.С. Авилов широко известен своими работами в международных кругах. Он много раз участ-

вовал в работе международной школы в Халле-Заале (Германия) в качестве лектора и руководителя российской делегации, а также в работе международной школы по электронной кристаллографии в Эриче в 2004 г. (Италия) и в качестве лектора и директора школы в 2011 г. В 2003 г. он организовал Международную школу по этому же направлению в ИК РАН. А в 2007 г. им была организована первая в мире Международная конференция по многомасштабному моделированию материалов (ЭМММ-2007), которая впервые была посвящена сопоставлению теории с электронно-микроскопическим экспериментом. В 2002 г. на конгрессе Международного союза кристаллографов он был избран в комиссию по дифракции электронов и участвовал в работе этой комиссии до 2014 г. В 2008 г. на очередном конгрессе в Осаке (Япония) он возглавил микросимпозиум, посвященный исследованиям связи структуры с физическими свойствами с помощью дифракционных методов. А.С. Авилов — активный организатор трех последних Российских конференций по электронной микроскопии: РКЭМ-27, РКЭМ-28 и РКЭМ-29.

В жизни А.С. Авилов — скромный и отзывчивый человек. В институте знают, что Анатолий Сергеевич обладает красивым баритоном. В свое время, начиная работать в ИК РАН (1966 г.), он прошел прослушивание в Гнесинском училище и остро встал вопрос о певческой карьере. Но он выбрал науку.

Друзья, ученики, коллеги и редколлегия журнала “Кристаллография” сердечно поздравляют Анатолия Сергеевича Авилова с 80-летием и ждут от него новых выдающихся результатов. Желаем ему оставаться таким же увлеченным и деятельным в своих начинаниях и передавать свой богатейший опыт молодым ученым. Желаем ему крепкого здоровья и семейного благополучия.

СТАНИСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ БОРИСОВ (07.07.1930–18.02.2023)

DOI: 10.31857/S0023476123700285, EDN: IGERPKI



Трудно поверить, что не стало легкого и быстрого на подъем доктора физико-математических наук, профессора Станислава Васильевича Борисова. После окончания в 1953 г. физико-математического факультета Горьковского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ГГУ, ныне ННГУ) он поступил в аспирантуру к академику Николаю Васильевичу Белову и начал работать ассистентом на кафедре “Кристаллография и физика металлов”. Летом 1957 г. вместе со студентами участвовал в освоении целинных земель, за что имеет благодарность. Его три первые публикации — С.В. Борисов, П.В. Павлов, Н.В. Белов “Графический метод решения основных неравенств Харкера–Каспера”; С.В. Борисов, В.П. Головачев, Н.В. Белов “О произвольно задаваемых знаках при прямых способах расшифровки кристаллических структур”; С.В. Борисов, В.П. Головачев “Об уточнении радиуса камеры по рентгенограммам” — вышли в журнале Кристаллография в 1958 г. (общее количество статей только в этом журнале — 43).

В мае 1958 г. С.В. Борисов был переведен из ГГУ в теоретический отдел ИНХ СО АН СССР (г. Новосибирск), руководителем которого был Георгий Борисович Бокий. В том же году была

организована лаборатория структурной химии (с 1976 г. — лаборатория структуры твердого тела, с 1984 г. — лаборатория кристаллохимии), в которой Станислав Васильевич трудился до последнего времени и прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего. В начале 60-х гг. при его активном участии (публикации в соавторстве с В.В. Илюхиным) был разработан метод анализа функции Патерсона и в 1964 г. под руководством Н.В. Белова защищена кандидатская диссертация “Обобщение импликационных методов расшифровки патерсоновской функции. Практическое применение к решению кристаллических структур кредита, уклонсколита и симпсонита”. В 1965 г. Н.В. Белов, характеризуя молодого кандидата физико-математических наук С.В. Борисова при его избрании на должность старшего научного сотрудника, писал: “О высоких деловых качествах С.В. Борисова мне неоднократно приходилось говорить директору ИНХ академику А.В. Николаеву. Я лично очень горжусь своим учеником по Горьковскому госуниверситету и не могу не отметить большое достоинство С.В. Борисова уже сейчас проявлять себя старшим научным сотрудником в смысле оказания существенной помощи в работе тем, кто его окружает...”. Это качество Станислав Васильевич сохранил до самого последнего времени — в Институте или на конференциях (старшие и младшие, кандидаты наук и доктора) могли запросто подойти к нему и обсудить самые сложные вопросы по симметрии, кристаллообразованию и кристаллохимии. Он написал огромное число отзывов на статьи и авторефераты и они всегда были максимально справедливыми и благожелательными.

Основные научные интересы Станислав Васильевича в начале 70-х гг. были связаны с продолжением работ по систематическому анализу функции Патерсона (публикации в Кристаллографии и ЖСХ с В.П. Головачевым, В.В. Илюхиным и Э.А. Кузьминым), а также кристаллохимическому анализу структур широкого ряда минералов и синтетических неорганических фаз, среди которых можно выделить практически важные тетрафториды урана, калий-иттриевые молибдаты и вольфраматы (основные соавторы: Ф.А. Брусенцев, Р.Ф. Клевцова, В.В. Бакакин, Л.П. Плясова, Н.В. Подберезская, Т.М. Полянская).

По результатам этих исследований в 1974 г. С.В. Борисов защищает докторскую диссертацию “Кристаллоструктурный анализ соединений с тяжелыми многозарядными катионами”. В дальнейшем тема определяющей роли тяжелых (объемных) фрагментов в построении структур становится основной: одной из значимых вех является совместная с Н.В. Подберезской монография “Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов”.

С 1988 по 2001 г. Станислав Васильевич возглавлял лабораторию кристаллохимии и вывел ее, действительно, на мировой уровень (количество журнальных публикаций сотрудников лаборатории достигло 80 в год), в это время под его руководством защищен ряд кандидатских диссертаций (Н.В. Подберезская, Т.М. Полянская, В.И. Лисойван, Н.А. Близнюк, И.А. Байдина). Признанием крупного вклада С.В. Борисова в фундаментальную кристаллографию и кристаллохимию явилось присуждение (совместно с чл.-корр. Г.Б. Бокием) премии им. Е.С. Федорова за цикл работ “Систематика природных силикатов и оксидов и зоны структурообразования в неорганических соединениях”.

В 1986 г. в ЖСХ вышла небольшая статья С.В. Борисова “О катионных подрешетках в структурах неорганических соединений”, которая вылилась в целое направление кристаллохимического анализа. В ней был сформулирован оригинальный подход к анализу общего мотива упаковки кристаллических структур. За этим последовал систематический анализ огромного числа структур неорганических и координационных

соединений, были найдены закономерности и выделены особые случаи. После создания специальной программы для проведения необходимых вычислений (С.А. Громилов, Е.А. Быкова, С.В. Борисов “Алгоритмы, программа и примеры анализа псевдотрансляционных подрешеток в кристаллических структурах” // Кристаллография. 2011 г.) метод окончательно оформился и получил широкое распространение.

Начиная с 2012 г. Станислав Васильевич начинает активно развивать и пропагандировать метод кристаллографического анализа структур, в основе которого лежит рассмотрение наиболее заполненных плоскостей. Коллективная монография (С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина “Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур” Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2012) и многочисленные публикации (более 50) охватывают широкий круг актуальных объектов, от минералов до сложных супрамолекулярных фаз.

Станислав Васильевич долгое время был членом Международного и Национального союзов кристаллографов, входил в Редакционный совет Журнала структурной химии, был членом нескольких Диссертационных советов. Это был человек феноменального научного трудолюбия (общее число публикаций 313, в том числе 7 монографий), спортсмен, дачник, любитель природы и настоящий патриот.

Коллеги и друзья сохраняют память об этом светлом, добром и мудром человеке на всю свою жизнь!