ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Современные рентгеновские методы диагностики конденсированных сред

А.П. Орешко,^{1, *} В.А. Бушуев,¹ М.А. Андреева,¹ Е.Н. Овчинникова,¹ Р.А. Баулин,¹ К.А. Акимова¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2 (Поступила в редакцию 10.07.2024; подписана в печать 00.00.2024)

Обсуждаются новые рентгеновские методы, позволяющие исследовать, в том числе и в динамике, особенности электронного, ядерного, магнитного, спинового упорядочения в слабопоглощающих биологических объектах и молекулах, наночастицах и атомах на поверхности и внедренных в различные матрицы, многослойных наноструктурах и переходных слоях, нанофасетных поверхностях и пористых материалах, локально анизотропных и локально хиральных средах.

PACS: 41.50.+h, 61.05.cj, 61.05.cm, 76.80.+y. УДК: 539.2, 543.4, 548.7

Ключевые слова: рентгеновское излучение, мёссбауэровская спектроскопия, дифракция, рефлектометрия, рентгеновская оптика, показатель преломления, интроскопия, фазовый контраст, скользящая геометрия дифракции, малоугловая дифракция, анизотропия рассеяния, оптическая активность, хиральность, тонкие пленки, многослойные наноструктуры, переходные слои, магнетизм.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.79.2460501

введение

Рентгеновские методы исследования давно стали надежными рабочими инструментами физики, химии и геологии, шагнули в археологию, биологию и медицину. Может сложиться обманчивое впечатление, что ничего принципиально нового в этих методах ждать уже не следует, а возможные усовершенствования связаны лишь с развитием аппаратурной части.

Настоящий обзор направлен на то, чтобы показать ошибочность подобного суждения. Рассмотренные методы, на взгляд авторов, являются наиболее характерными примерами успешной реализации абсолютно новых подходов как на традиционных лабораторных, так и на новейших мегасайенс-источниках синхротронного рентгеновского излучения.

1. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФАЗОДИСПЕРСИОННАЯ ИНТРОСКОПИЯ

Традиционными методами исследования объектов, непрозрачных в видимой области спектра, являются рентгеновская трансмиссионная радиография и томография, в основе которых лежит анализ пространственного распределения интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через среду и ослабленного в ней в результате поглощения [1]. Следует, однако, отметить, что чувствительность абсорбционных методов резко понижается при визуализации слабопоглощающих медикобиологических объектов на основе углеводородных соединений. Это связано как со слабым отличием коэффициента поглощения в разных частях объекта, так и с малой величиной контраста изображения от мелких объектов или их фрагментов. В результате контраст изображения объектов с размерами $r \leq 1-5$ мм будет составлять единицы и доли процента, что практически исключает применение абсорбционных методов за приемлемое время и с достаточно хорошей статистикой.

Контраст изображения может быть резко повышен за счет использования явления преломления рентгеновских лучей. Основная идея этого метода достаточно проста и наглядна (рис. 1, a). Так как в результате прохождения рентгеновской волны через объект фаза волны $\varphi(x)$ искажается, то градиент этой фазы вдоль фронта волны эквивалентен локальному изменению угла $\beta(x) = k^{-1} d\varphi/dx$ направления распространения лучей на «языке» геометрической оптики (ГО), где $k = 2\pi/\lambda$. В результате преломления в объекте с показателем преломления $n = 1 - \delta$ рентгеновские лучи отклоняются от первоначального направления распространения на углы β порядка $\delta \leq 10^{-6}$ [2]. Неоднородное пространственно-угловое распределение поля рентгеновского излучения за объектом исследуется известными методами рентгеновской дифрактометрии [2] с помощью кристалла-анализатора (КА).

В приближении геометрической оптики интенсивность изображения определяется соотношением:

$$I(x) = I_{abs}(x)I_R(\Delta\theta_0 - \beta(x)), \qquad (1)$$

где $I_{abs}(x)$ — интенсивность обычного абсорбционного изображения, для регистрации которого детектор помещается сразу после объекта, $I_R(\Delta \theta)$ — интенсивность кривой дифракционного отражения

^{*} E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru



Рис. 1. *а* — Схемы регистрации абсорбционного и фазодисперсионного контраста: И — источник излучения, КМ — кристалл-монохроматор, О — исследуемый объект, КА — кристалл-анализатор в геометрии Брэгга, Д — координатный детектор (при измерении абсорбционного контраста он помещается сразу после объекта); δ — кривая дифракционного отражения с указанием угловых положений для лучей 1–3. Абсорбционный (*e*) и фазодисперсионный (*z*) контрасты полого полиэтиленового капилляра (сплошные кривые 1) и капилляра, заполненного водой (штриховые кривые 2). Радиус капилляра 1 мм, толщина стенок 0.3 мм, излучение AgK_α, KA Si(220), угол поворота КА $\Delta \theta_0 = -0.9$ угл. с.; для полиэтилена $\mu = 0.313$ см⁻¹, $\delta = 0.415 \times 10^{-6}$, для воды $\mu = 0.627$ см⁻¹, $\delta = 0.469 \times 10^{-6}$

(КДО) плоской монохроматической волны, падающей на KA с угловой отстройкой $\Delta \theta$ от точного брэгговского положения, $\Delta \theta_0$ — фиксированный угол поворота КА относительно угла Брэгга θ_B . Лучам, преломленным на разные углы, соответствуют разные точки на КДО (рис. 1, δ). Таким образом, даже слабые изменения углов преломления приводят к весьма значительным изменениям в интенсивности изображения. Действительно, в примере, приведенном на рис. 1, в, контраст абсорбционного изображения составляет единицы процентов, что затрудняет определение даже внешнего и внутреннего радиусов капилляров, тогда как в схеме с KA этот контраст может достигать 50-70 и более процентов и его профиль очень заметно различается для случаев пустого и заполненного капилляров (рис. 1, г).

Впервые, по-видимому, эта идея была успешно реализована в [3] при исследовании малых сферических пластиковых мишеней. В дальнейшем уникальные возможности метода были продемонстрированы экспериментально при изучении целого ряда модельных и медико-биологических объектов [4-21], в том числе и с использованием тепловых нейтронов [4, 5], причем как с расположением КА в геометрии Лауэ [7-14], так и в геометрии Брэгга [6, 15-31]. Помимо таких модельных объектов, как нити, капилляры, пузырьки и пустоты, насекомые и листы растений, наиболее впечатляющими явились результаты по визуализации с достаточно высоким контрастом внутреннего строения аквариумных рыбок [7, 9, 11], белых мышей и лягушек [9], а также маммографические изображения аденокарциномы на различных стадиях развития раковых опухолей [14, 19, 20]. Коллимация рентгеновского пучка и формирование изображения осуществлялись в бездисперсионной схеме путем асимметричных одно- или многократных отражений типа (220), (511), (333), (422) от высокосовершенных монокристаллов кремния. В основном использовалось CuK_{α} -, MoK_{α} - и AgK_{α} -излучение. Регистрация изображения проводилась на фотопластинку при каком-либо фиксированном угловом положении КА $\Delta \theta_0$. В работах по визуализации объектов с применением дифракционного отражения от КА использовались такие названия, как рефракционный контраст [4–6], фазодисперсионная интроскопия (ФДИ) [11], фазоконтрастная интроскопия [8] и радиография [9, 21], фазовый контраст [7, 12, 15, 18], дифракционно усиленное изображение [10, 19].

Наиболее эффективное применение метод ФДИ может получить для рентгенографии живых организмов и ангиографии кровеносных и лимфатических сосудов и узлов. Это вызвано следующими двумя важными обстоятельствами. Во-первых, отпадает необходимость во введении в организм рентгеноконтрастных веществ типа йода или бария, которые не всегда безвредны. А во-вторых, благодаря такому высокому контрасту можно в десятки раз понизить время экспозиции и вредную дозу поглощаемой рентгеновской радиации [8, 9, 12, 13].



Рис. 2. Фазодисперсионные изображения $I_h(x)$ капроновых нитей с радиусами 1 мм (a) и 0.2 мм (б), рассчитанные в рамках волновой теории (сплошные кривые 1) и в приближении геометрической оптики (штриховые кривые 2); AgK_{α}-излучение, кристалл-анализатор из кремния с толщиной t = 540 мкм, отражение (422), коэффициент асимметрии монохроматора $b_m = 1/70$, угол поворота анализатора $\Delta \theta_0 = -0.2$ угл. с. [8]

В первых работах для интерпретации экспериментальных результатов в основном использовались простые рассуждения в рамках геометрической оптики [4–7, 9–11, 13–17, 19, 20]. Вместе с тем очевидно, что вблизи границы объекта, а также для объектов с размерами, соизмеримыми с глубиной экстинкции при дифракции в КА, заметным образом должна проявляться волновая природа рентгеновского излучения [3, 8, 9, 12, 18, 21].

Впервые волновая теория формирования ФДИ с КА в геометрии Лауэ была развита в работах [8, 12], а обсуждаемый в настоящей статье способ фазовой рентгенографии объектов защищен патентом [13].

Следуя [8, 12], рассмотрим кратко формирование изображений в методе ФДИ. После прохождения рентгеновского пучка через некристаллический объект с произвольным распределением коэффициента поглощения $\mu(\mathbf{r})$ и показателя преломления $n(\mathbf{r}) = 1 - \delta(\mathbf{r})$ на КА падает волновой пакет $E_{in}(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{kr})$, где амплитуда $A(\mathbf{r}) = A_0(\mathbf{r}) \exp(-\mu_S/2) \exp(i\varphi)$ определяется поглощением $\mu_S(\boldsymbol{\rho}) = \int \mu(\mathbf{r}) d\mathbf{S}$ и фазой $\varphi(\boldsymbol{\rho}) = -k \int \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{S}$. Здесь интегрирование осуществляется вдоль пути распространения рентгеновских лучей в исследуемом объекте, $A_0(\mathbf{r})$ — амплитуда волны, сформированной отражением от КА.

В геометрии Лауэ выражения для амплитуд проходящей и дифрагированной волн на выходной поверхности КА с толщиной *t* имеют вид:

$$E_{0}(x) = (p/2)[A(x-t) + A(x+t)e^{i2\alpha t}] - (p/2)\int_{x-t}^{x+t} \left\{ \left[i\alpha A(x') + \frac{\partial A(x')}{\partial x'} \right] J_{0}(\xi) + C^{2}\eta^{2}t \frac{J_{1}(\xi)}{\xi} A(x') \right\} e^{i\alpha(x'-x+t)} dx',$$

$$E_{h}(x) = -iC\eta(p/2)\int_{x-t}^{x+t} J_{0}(\xi)A(x')e^{i\alpha(x'-x+t)} dx',$$
(2)

где $\chi_0, \chi_h - \phi$ урье-компоненты поляризуемости КА, $\alpha = \Delta \theta \sin 2\theta_B / |\chi_{hr}|, \Delta \theta = \theta - \theta_B -$ угловая отстройка кристалла по отношению к точному отражающему положению θ_B для плоской волны, $\eta = 1 - i\chi_{hi} / |\chi_{hr}|, C = 1$ и соз $2\theta_B$ для σ - и π -состояний поляризации излучения соответственно, $p = \exp(-i\chi_0 t / \chi_{hr}), J_0$ и $J_1 - \phi$ ункции Бесселя нулевого и первого порядков с аргументом $\xi(x, x') = C\eta[t^2 - (x' - x)^2]^{1/2}.$

Из (2) следует, что локальные по координате соотношения типа (1), т.е. приближение ГО, выполняется лишь в том случае, когда в интервале $x \pm t$ фаза $\varphi(x')$ волны A(x') изменяется линейно. На практике это отвечает объектам с плоскими границами (например, призма, клин и т.п.). В случае объектов произвольной формы приближением ГО можно пользоваться при анализе плавно меняющегося контраста вдали от границ объекта, если его поперечные размеры $r \gg t$. Вблизи же границ или участков излома поверхности объекта, где велик градиент фазы или где она испытывает разрыв, интерференция волн приводит к сложному черно-белому контрасту, не описываемому в рамках ГО. Характерные для метода ФДИ два типа контраста были условно названы в [7, 11] «контрастом площадей» и «контрастом границ».

На рис. 2 представлены результаты расчетов ФДИ-контраста в *R*-пучке для нитей с радиусами r = 1 мм и r = 0.2 мм. В качестве материала выбран капрон (поликапроамид $(NH_{11}C_6O)_n)$ с плотностью $\rho = 1.12$ г·см⁻³. Величины δ и μ вычислялись с учетом дисперсионных поправок $\Delta f'$ к фактору атомного рассеяния [32] и значений массовых коэффициентов ослабления σ/ρ [33].



Рис. 3. Фазодисперсионные изображения полого полиэтиленового капилляра с радиусом 2 мм и толщиной стенок 0.4 мм, угловое положение кристалла-анализатора $\Delta \theta_0 = -0.4$ угл. с.; a — интенсивность $I_h(x)$ в дифрагированном пучке, δ — изображение $I_0(x)$ в проходящем пучке. Штриховые линии с точками — эксперимент, сплошные линии — расчет [8]

Примечательно, что черно-белое распределение интенсивности $I_h(x) = |E_h(x)|^2$, характер которого зависит от угла поворота KA, создает ощущение рельефности, т.е. объемности изображения. Для сравнения укажем, что абсорбционный контраст тонкой нити составляет всего 2%, тогда как ФДИ-контраст достигает почти 80%. Из рис. 2 видно, что для нити с большим радиусом расчеты в рамках динамической теории и ГО достаточно близки друг к другу в широкой области координат x за исключением узких участков вблизи границ (рис. 2, a). С другой стороны, соответствующие изображения для тонкой нити кардинальным образом отличаются (рис. 2, δ).

На рис. 3 представлены экспериментальные результаты по фотометрированию изображений полого полиэтиленового капилляра при угле поворота КА $\Delta \theta_0 = -0.4$ угл. с. Сплошными линиями показаны теоретические интенсивности $I_{0,h}(x)$, сглаженные с учетом конечной ширины 50 мкм цели микрофотометра. Излучение $\operatorname{Ag} K_{\alpha 1}$, отражение $\operatorname{Si}(422)$, t = 540 мкм. Следует отметить, что по знаку контрастов кривые в *R*- и *T*-пучках являются взаимодополняющими, что облегчает их визуализацию и интерпретацию.

В геометрии Брэгга амплитуда ФДИ-изображения имеет вид:

$$A_h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\xi) A_0(x-\xi) \exp(is\xi) d\xi, \quad (3)$$

где $G(\xi)$ — функция Грина (функция точечного источника) в задаче дифракции:

$$G(\xi) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} R(q) \exp(-iq\xi) dq, \qquad (4)$$

R(q) — амплитудный коэффициент отражения плоской волны, падающей на КА под углом $q/k_0\gamma_0$ по отношению к точному брэгговскому положению, $\gamma_0 = \sin(\theta_B + \psi), \psi$ — угол наклона отражаю-

щих плоскостей по отношению к поверхности KA $(|\psi| < \theta_B).$

Комплексная амплитуда $A_0(x) = \exp[-\mu_S(x)/2 + i\varphi(x)]$ зависит от материала, формы и размеров объекта, а также от степени коллимации рентгеновского пучка, сформированного отражением от блока монохроматоров.

Пространственное разрешение метода ФДИ определяется как степенью размытия изображения $G(\xi)$ точечного источника на поверхности КА, так и разрешением используемой системы регистрации. Длина пространственного разрешения определяется выражением [21]:

$$\Lambda_x = \Lambda \sin 2\theta_B / 2\gamma_0 \gamma_h, \tag{5}$$

где $\gamma_h = \sin(\theta_B - \psi), \Lambda = \lambda \sqrt{\gamma_0 \gamma_h} / \pi C |\chi_{hr}| -$ глубина экстинкции. Величина Λ_x минимальна в случае симметричного отражения (b = 1) и возрастает как с увеличением, так и с уменьшением коэффициента асимметрии отражения $b = \gamma_0 / \gamma_h$. Так как поляризуемость $\chi_{hr} \sim \lambda^2$, то разрешение $\Lambda_x \sim 1/\lambda$. Угловая полуширина КДО $\Delta \theta_B = \Delta \theta_{BS} / \sqrt{b}$, где $\Delta \theta_{BS} = C |\chi_{hr}| / \sin 2\theta_B$ — полуширина КДО симметричного отражения. Если a_0 — поперечный размер падающего пучка, то ширина отраженного пучка $a_h = a_0/b$. Поэтому в случае b > 1 угловая ширина КДО и размер отраженного пучка сужаются, а при b < 1 — расширяются. Такое поведение Λ_x , $\Delta \theta_B$ и a_h имеет существенное значение для повышения чувствительности и пространственного разрешения метода ФДИ (см. в [21–29]).

Известно, что при брэгговском отражении от толстого кристалла КДО близка к единице в области максимума $|\Delta \theta| \leq \Delta \theta_B$ и резко спадает с увеличением угла поворота КА $|\Delta \theta_0|$ (см. рис. 1, δ). Поэтому для повышения чувствительности следует выбирать положение рабочей точки на крутых и практически линейных склонах КДО с $|y_0| \approx 1 \div 1.5$, где $y_0 = \Delta \theta_0 / \Delta \theta_B$ — нормированная на полуширину КДО угловая отстройка КА. Для повышения



Рис. 4. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) фазодисперсионные изображения полиэтиленового капилляра; а — капилляр с водой, расположенный на воздухе; углы поворота КА $\Delta \theta_0$ (угл. с): 1 — -0.72, 2 — -0.59, 3 — -0.13, 4 — 0.68; б — капилляр со спиртом, помещенный в кювету со спиртом; положения КА $\Delta \theta_0$ (угл. с): 1 — -0.77, 2 — -0.65, 3 — -0.54, 4 — -0.47; Ад $K_{\alpha 1}$ -излучение, Si(220) [21]

контраста следует использовать КДО с малой шириной $\Delta \theta_B$ и рабочие точки, где крутизна склонов КДО максимальна.

Оценим контраст изображения $K = \Delta I_h / I_h$ на примере отражения (220) AgK_{α} -излучения от кристалла кремния с b = 10 и $\Delta \theta_B = 0.27$ угл. с. Будем ориентироваться на экспериментально измеряемую величину контраста K = 10% и положение рабочей точки $y_0 = -1.1$. Тогда можно зафиксировать весьма малые углы преломления $\beta \approx 6 \cdot 10^{-3}$ угл. с., что соответствует относительной разности показателей рефракции двух соседних сред $\Delta \delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$. На малоугловом склоне КДО величина контраста К примерно в 1.5 раза больше, чем в области положительных углов, и эксперименты в [21] подтверждают более высокую чувствительность метода ФДИ в рабочих точках на малоугловом склоне. В реальных экспериментах чувствительность ограничивается расходимостью падающего излучения от монохроматора $\Delta \theta_m$, поэтому для того, чтобы ее уменьшить, необходимо использовать резко асимметричные отражения от одного [3, 6-8, 13] или нескольких [7, 9, 11, 13, 15] монохроматоров с $b_m \ll 1$. Если, например, $b_m = 1/54$, то $\Delta \theta_m \approx 0.12$ угл. с.

Эксперименты проводились на двухкристальном рентгеновском спектрометре с бездисперсионным расположением 220, -220 монохроматора и анализатора из высокосовершенных монокристаллов кремния. Использовалось $\operatorname{Ag}K_{\alpha 1}$ -излучение ($\lambda = 0.0559$ нм, $\theta_B = 8.38^\circ$). Коэффициенты асимметрии отражения монохроматора и анализатора $b_m = 1/54$ и b = 2 соответственно. Объектами служили капроновая нить с радиусом r = 0.22 мм и полиэтиленовый капилляр с r = 1.4 мм и толщиной стенки d = 0.35 мм, заполненный водой или спиртом. В первой серии экспериментов (рис. 4, *a*) объекты находились на воздухе, во второй (рис. 4, *б*) — помещались в кювету со спиртом.

Сплошными линиями на рис. 4 показаны теоре-

тические результаты, полученные на основе соотношения (3) с учетом свертки с КДО монохроматора, обеих поляризаций и сглаживания из-за конечной ширины 50 мкм приемной цели микрофотометра. Из сравнения кривых на рис. 4, *a* и рис. 4, *б* следует практически важный вывод: для того, чтобы наблюдать внутренние границы объекта, характеризуемые слабыми градиентами показателя преломления, такой объект следует помещать в иммерсионную среду с близким к веществу внутри объекта показателем преломления.

Теория, развитая в [8, 12, 21], получила свое дальнейшее развитие в серии статей [22–31] с акцентом на возможные практические применения и с анализом путей решения обратной задачи, учитывающей влияние статистических шумов на точность реконструкции объектов по данным рентгеновской фазодисперсионной томографии.

В работе [22] выполнен расчет фазодисперсионного изображения капилляра со сгустком крови на стенке, т.е. модели кровеносного сосуда с тромбом и атеросклеротическими бляшками. Показано, что контраст абсорбционного изображения составляет всего 2–4%. В то же время тромб, практически незаметный в предыдущем случае, дает очень заметный контраст в методе ФДИ ($\approx 50-70\%$). При этом четко видны внешняя и внутренняя границы сосуда, а также область локализации тромба. Рассмотренные возможности по обнаружению тромбовидных отложений на стенках сосудов методом ФДИ имеют важное значение в медицине для диагностики атеросклероза, ишемической болезни и инсульта.

В [23] показано, что для устранения известной проблемы появления сингулярностей при вычислении функции распределения углов преломления $\beta(x)$ вблизи резких округлых границ раздела следует вводить плавные переходные слои, что как раз и реализуется в реальных медико-биологических мягких тканях.

В приближении геометрической оптики волновой теории дифракции в работах [24, 25] аналитически решена обратная задача реконструкции внутреннего строения объектов по данным метода рентгеновской ФДИ с КА, расположенным в геометрии Брэгга. Характеристики объекта $\mu(\mathbf{r})$ и $\delta(\mathbf{r})$ входят достаточно сложным образом в интеграл (3), поэтому их реконструкция по измеренной интенсивности $I_h(x)$ представляет собой в общем случае очень сложную задачу. Ситуация значительно упрощается для достаточно крупных объектов, если изображение рассматривается в области их геометрической тени и выполняется приближение геометрической оптики при брэгговском отражении. В этом случае, согласно (1), интенсивность ФДИ $I_h(x) = I_{abs}(x) P(\Delta \theta_0 - \beta(x)),$ где $P(\theta) = |R(\theta)|^2 - |R(\theta)|^2$ КДО от КА. Это соотношение справедливо, если поперечный размер объекта $r >> \Lambda_x = \lambda/2\pi\gamma_0\Delta\theta_B$ и градиент углов преломления $d\beta/dx \ll \Delta\theta_B/\Lambda$, где $\Delta \theta_B$ — полуширина КДО. Типичные значения $\Lambda_x \approx 5 - 30$ MKM [21].

Решение обратной задачи удобно разбить на следующие три этапа [24, 25].

1. Определение углов преломления $\beta(x)$ по измеренной функции $J(x) = I_h(x)/I_{abs}(x)$. Так как обычно структура КА известна, то известны амплитуда и фаза отражения: $R = |R| \exp(i\eta)$, то углы преломления $\beta(x)$ можно восстановить:

$$\beta(x) = \Delta\theta - [2Y(x)C\chi_h\sqrt{b} - i\chi_{0i}(1+b)]/2b\sin 2\theta_B, \quad (6)$$

где

$$Y(x) = [1 + J(x) \exp(i2\eta)] / [2J^{1/2}(x) \exp(i\eta)].$$

2. Вычисление функции $F(x,z) = -\partial \delta(x,z)/\partial x$ в линейном интеграле

$$\beta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x, z) dz.$$
(7)

Для этого вначале находится фурье-образ $\beta(q)$ уже известной из (6) функции $\beta(x)$:

$$\beta(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \beta(x) \exp(-iqx) dx.$$
 (8)

Учтем, что в общем случае фаза $\varphi(x)$ и углы $\beta(x)$ зависят от угла поворота α системы координат (x', z'), жестко связанной с объектом, по отношению к лабораторной системе (x, z). Тогда уравнение линии, вдоль которой проводится интегрирование при вычислении фазы $\varphi(x)$, имеет вид $x = x' \cos \alpha + z' \sin \alpha$, а $\beta(q, \alpha)$ в (8) является фурье-образом F(x, z) в (7). Введем функцию

$$S(x,\alpha) = (1/4\pi^2) \int_{-\infty}^{\infty} \beta(q) |q| \exp(iqx) dq.$$

Тогда функция F(x, z) в (7) определяется путем интегрирования этой функции $S(x, \alpha)$ по всем углам поворота образца α в интервале от 0 до π :

$$F(x,z) = \int_0^{\pi} S(x,\alpha) d\alpha.$$
(9)

3. На заключительном этапе осуществляется восстановление искомого двумерного распределения структуры объекта $\delta(x, z)$ по функции F(x, z) (9):

$$\delta(x,z) = \int_0^x F(x',z)dx'.$$
 (10)

На ряде модельных объектов показана справедливость предложенной процедуры восстановления изображения, если характерные размеры объекта превышают радиус первой зоны Френеля и глубину экстинкции [24, 25]. Аналогичным образом обратная задача решена также и в случае расположения КА в геометрии Лауэ [30].

В [26] методом ФДИ в схеме с щелевым кристаллом-анализатором впервые получены изображения шнура теплого воздуха, нагретого пучком непрерывного СО₂-лазера с диаметром 4.6 мм. Величина контраста K(x) в максимуме составляла 0.6, 0.9 и 1.1 % при мощности лазера 22, 28 и 34 Вт соответственно. Статистические ошибки измерений составляли 0.3 %. Тем самым продемонстрирована уникально высокая чувствительность метода ФДИ к сверхмалым величинам изменения плотности и относительным декрементам преломления рентгеновских лучей на сверхнизком уровне $\delta \sim (0.55 \div 0.73) \delta_0$, где $\delta_0 = 4.11 \times 10^{-9}$ — декремент преломления воздуха при комнатной температуре. Температуры воздуха в лазерном пучке 380±30, 660±50 и 800±50 °С.

Так как при проведении реальных экспериментов важную роль играет наличие статистических ошибок измерений, в [28, 29] исследовано влияние статистических погрешностей в измеряемых интенсивностях рентгеновской фазоконтрастной томографии на точность решения обратной задачи по реконструкции внутреннего строения объектов. Показано, что статистические погрешности на уровне 3–5%, которые являются губительными в абсорбционном методе, вовсе не мешают с приемлемой точностью проводить восстановление профиля декремента преломления $\delta(x)$, если характерные размеры объекта или его частей $\Delta r \geq (2 \div 3)\Lambda_x$.

Следует подчеркнуть, что именно вследствие высокого контраста фазодисперсионных изображений в схеме с кристаллом-анализатором влияние статистических ошибок много меньше по сравнению с традиционным абсорбционным методом. С учетом этого обстоятельства, а также в связи с возможностью проведения фазоконтрастных томографических исследований без использования дополнительного контрастирования доза вредного рентгеновского излучения, поглощенного объектом, может быть снижена на 1–2 порядка, что крайне важно для медицинской диагностики.

Ранее в работах [8, 12, 21–30] решались прямые и обратные задачи волновой теории формирования фазодисперсионных изображений в предположении о полностью когерентном падающем рентгеновском излучении и объектах с заданными размерами, формой и, что более существенно, с детерминированным пространственным распределением диэлектрической проницаемости. В работе [31] с использованием формализма, развитого в статистической оптике и радиофизике, впервые проведено последовательное рассмотрение формирования фазодисперсионного контраста в слабопоглощающих некристаллических объектах со статистически распределенными мелкомасштабными неоднородностями плотности при падении рентгеновского излучения с произвольной степенью пространственной когерентности. Дано объяснение ранее обнаруженным в [14, 20] явлениям повышения и/или уменьшения контраста от областей с хаотически распределенными микрокальцинатами в зависимости от их среднеквадратичных размеров, относительного декремента преломления, длин пространственной когерентности излучения и корреляции фазы в результате дифракционно усиленного диффузного рассеяния. Следует подчеркнуть, что обнаружение микрокальцинатов (Ca₅(PO₄)₃OH — фосфат кальция, СаС₂О₄ — оксалат кальция и проч.) особенно важно в тех случаях, когда наличие микрокальцинатов и динамика их роста являются единственными выявляемыми признаками ранней стадии рака при радиографическом исследовании молочной железы.

2. СИНХРОТРОННАЯ МЁССБАУЭРОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ

Зеркальное отражение мёссбауэровского излучения от пленки ⁵⁷Fe было исследовано еще в 1963 г. [34]. В эксперименте, в частности, была обнаружена исключительная поверхностная чувствительность мёссбауэровской рефлектометрии (MP). Идея использовать этот метод для исследований распределения по глубине сверхтонких взаимодействий (СТВ) и магнитного упорядочения в ультратонких пленках была дополнена созданной М.А. Андреевой теорией мёссбауэровсого отражения (ядерно-резонансного отражения — ЯРО), учитывающей анизотропию рассеяния мёссбауэровскими ядрами в условиях сверхтонкого расщепления ядерных уровней [35, 36]. Экспериментальная реализация метода оказалась непростой (см., например, [37]), поскольку радиоактивные источники излучают в угол 4*π*-стерадиан, а для рефлектометрии необходимы коллимированные пучки. Открытие синхротронных станций ядерно-резонансного рассеяния (ЯРР) [38], работающих с остронаправленным синхротронным излучением (СИ), обеспечило эффективное развитие метода МР. Хотя на начальном этапе ЯРР было возможно регистрировать на непривычной для традиционной мёссбауэровской спектроскопии временной шкале (по времени задержки после практически мгновенного импульса СИ [39–43]) уже первые эксперименты продемонстрировали уникальные возможности метода [44–47]: существенное расширение шкалы скользящих углов от области полного отражения до первых брэгговских максимумов отражения от периодических многослойных структур (MC), обнаружение «магнитных» брэгговских максимумов и пика отражения вблизи критического угла полного отражения, селективность спектров ЯРО в различных брэгговских максимумах к распределению СТВ по глубине одного периода и т.д.

Вопрос о структурной чувствительности брэгговских максимумов ЯРО от периодических МС был подробно проанализирован в нашей работе [48]. Амплитуда отражения в кинематическом приближении описывается выражением

$$R = L_N(\theta, D) F(\theta, \omega), \tag{11}$$

где L_N — амплитуда известной функции Лауэ [49], обеспечивающей возникновение брэгговских максимумов отражения:

$$L_N = (1 + e^{iQD} + e^{2iQD} + e^{3iQD} + \dots + e^{(N-1)iQD}) =$$
$$= \frac{1 - e^{iNQD}}{1 - e^{iQD}}, \quad (12)$$

 $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, D — период структуры, θ — угол скольжения, λ — длина волны излучения, а F — структурная амплитуда периода, для вычисления которой мы разбиваем период на k ультратонких слоев:

$$F = \frac{i\lambda}{\sin\theta} \sum_{k=1}^{K} \sigma_k f_k e^{iQ\xi_k}, \qquad (13)$$

 ξ_k — координата тонкого слоя по глубине периода, $f_k=f_k^{el}+f_k^{nuc}(\omega)$ — амплитуда рассеяния на атомах (f_k^{el}) и резонансных ядрах $(f_k^{nuc}(\omega))$ в слое (последняя может быть представлена матрицей в поляризационных ортах в случае анизотропного SPP), σ_k — поверхностная плотность атомов. При рассмотрении временных спектров ЯРО вычисляют фурье-преобразование амплитуды (10), а фактически (13). В брэгговских отражениях разного порядка набег фазы для амплитуд рассеяния от разных слоев в периоде e^{iQ_k} существенно различны, что определяет различия формы спектров ЯРО как в энергетическом, так и во временном представлениях в разных порядках отражения и соответственно структурную чувствительность этих спектров. Возможность селективно исследовать СТВ в интерфейсах и средней части резонансных слоев продемонстрирована в работе [50] для периодической структуры [⁵⁷Fe₆Co₃]₃₅ (см. рис. 5). Для образца $Mg(001)/V(5ML)/[{}^{57}Fe(7ML)/V(5ML)]_{20}/V(5ML)$ (ML — атомный монослой) спектры ЯРО были



MgO/[⁵⁷Fe(6 ML)/Co(3ML)]*35/V(10MC)

Рис. 5. a — Мёссбауэровский спектр, измеренный на [Fe₆Co₃]₃₅ образце в лаборатории на конверсионных электронах, и его разложение на 3 мультиплета. δ — Временной спектр ядерно-резонансного отражения, измеренный на синхротроне ESRF от этого образца в первом брэгговском максимуме. Толстая линия представляет расчет в предположении, что меньшее значение B_{hf} характеризует Co/Fe и Fe/Co интерфейсы. Тонкая линия соответствует первоначально предполагаемому бо́льшему B_{hf} в интерфейсах. Ориентация B_{hf} перпендикулярна плоскости рассеяния (направление <110>). Из [50]

измерены в двух брэгговских максимумах [51]. При обработке этих временных спектров слои ⁵⁷Fe разбивались на 7 подслоев (фактически это атомные слои). В процессе подгонки был восстановлен резонансный спектр в каждом подслое.

Магнитное упорядочение в МС представляет большой интерес, поскольку такие структуры являются основой современной микро- и наноэлектроники. За открытие гигантского магнитосопротивления в многослойных структурах, характеризующихся аниферромагнитным межслойным упорядочением, в 2007 г. была присуждена Нобелевская премия. Исследование перестройки магнитного упорядочения под действием внешних полей также важно. Например, для монокристаллической MC MgO(211)/Cr(9 нм)[Fe(8.5 нм)/Cr(1.36 нм)]₁₂, обладающей одноосной анизотропией иантиферромагнитным ($A\Phi$) межслойным упорядочением, была получена «ступенчатая» кривая намагниченности [52]. Для интерпретации такой зависимости предлагалась модель поочередного поворота намагниченности в разных слоях. В то же время теоретический анализ дал более сложную картину последовательного разворота намагниченности в АФ упорядоченных слоях под действием приложенного поля [53, 54].

Для исследования послойного перемагничивания слоев было предложено использовать MP как наиболее информативный метод селективного по глубине анализа ориентации магнитного сверхтонкого поля **B**_{hf}. Эксперимент был нами осуществлен на станции BL09XU японского синхротрона SPring-8 [55]. Образцы $[{}^{57}$ Fe/Cr]_n, характеризующиеся АФ межслойным упорядочением, были изготовлены в Индии (Indore Center, UGC-DAE Consortium for Scientific Research). На угловых зависимостях ЯРО хорошо проявились брэгговские максимумы с полуцелыми индексами, соответствующие удвоению магнитного периода при АФ упорядочении между слоями ⁵⁷Fe. Для выявления послойного перемагничивания слоев кривые MP в области углов, включающей «магнитный» максимум и брэгговский максимум 1-го порядка, измерялись пошагово при постепенно увеличивающемся поле от 0 до 1500 Э, приложенном сначала вдоль пучка излучения, а затем перпендикулярно плоскости рассеяния. АФ межслойное упорядочение при этом постепенно переходило в ферромагнитное, и «магнитный» максимум должен был исчезать. В поле, перпендикулярном плоскости рассеяния, вместо монотонного уменьшения «магнитного» максимума наблюдалось значительное его увеличение при величине поля ~600 Э. Этот эффект, очевидно, объясняется выстраиванием АФ упорядоченных в соседних слоях намагниченностей поперек полю (спин-флоп эффект), то есть вдоль пучка СИ.

Временные спектры MP измерялись в трех максимумах кривой ЯРО: в критическом угле, в «магнитном» максимуме и в брэгговском максимуме первого порядка, при двух ориентациях возрастающе-



Рис. 6. Временные спектры ядерно-резонансной рефлектометрии, измеренные в трех максимумах отражения при различной величине внешнего поля, приложенного вдоль пучка СИ. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — подгонка (из [55]). Аналогичные спектры измерялись при ориентации внешнего поля, перпендикулярного пучку СИ (здесь не приводятся)

го поля: вдоль пучка СИ и для перпендикулярной ориентации внешнего поля к плоскости рассеяния (рис. 6). Фурье анализ спектров, измеренных при разных углах скольжения, продемонстрировал различные вклады в эти спектры магнитных секстетов с разных глубин.

При обработке всего массива данных обнаружилась достаточно сложная картина распределения по слоям направлений \mathbf{B}_{hf} при изменении величины приложенного поля (рис. 7). Если в предшествующих работах предполагалось (см., например, [56]), что изменение направления \mathbf{B}_{hf} под действием приложенного поля происходит синфазно во всех слоях ⁵⁷Fe (изначально АФ-упорядоченных), то наши результаты показывают, что последовательный разворот направлений \mathbf{B}_{hf} происходит скорее как скручивание, чем согласованное выстраивание. Несмотря на сложность полученной картины, это заключение вполне согласуется с микромагнитными расчетами, представленными, например, в работах [53, 54] для АФ-упорядоченных [Fe/Cr]_n-сверхрешеток.

МР на МС $[Dy_{19}Gd_{19}]_{20}$ (подстрочные индексы указывают число атомных слоев) измерялась на синхротроне ESRF для резонансного перехода в¹⁶¹Dy $I_0 = \frac{5}{2}(-) \Rightarrow I_e = \frac{5}{2}(+)$ с мультипольностью *E*1 и энергией 25.65 кэВ. Образцы изготовлялись в Институте физики металлов РАН методом магнетронного напыления диспрозия с естественным содержанием резонансного изотопа ¹⁶¹Dy



Рис. 7. Изменение эффективного азимутального угла для направления \mathbf{B}_{hf} в слоях ⁵⁷ Fe в функции возрастающего внешнего поля, полученное при совместной подгонке измеренных угловых зависимостей и временных спектров ядерно-резонансной рефлектометрии

(18.9%) на подложку (110) Al_2O_3 , с буферными слоями Nb(100 нм)/Y(50 нм), поверхность пленки покрыли слоем Al(10 нм). Структура резонансных спектров ¹⁶¹Dy при наличии магнитного сверхтонкого расщепления включает 16 переходов, однако с учетом поляризации пучка СИ для намагниченного образца число возбуждаемых переходов уменьшается (рис. 8, 6-г) [57].



Рис. 8. Схема разрешенных переходов для ¹⁶¹ Dy (*a*) и штрих-диаграммы возбуждаемых мёссбауэровских переходов при скользящих углах падающего σ -поляризацованного излучения при разных направлениях \mathbf{B}_{hf} (δ -*z*). Расчет для величины $\mathbf{B}_{hf} = 550$ T. (∂) Временные спектры ЯРО от образца [Dy₁₉Gd₁₉]₂₀, измеренные в критическом угле в температурном диапазоне от 4 до 110 К. Символами показаны экспериментальные данные, сплошными линиями — обработка. Пунктирная линия на нижнем графике представляет естественный распад со средним временем жизни $\tau = 41.81$ нс. Из [57]

Наибольшему расщеплению линий в магнитном спектре ~400 мм/с соответствуют квантовые биения с периодом $\Delta t \approx 0.12$ нс $\left(\Delta t(\text{hc}) = \frac{h}{\Delta E(\text{hr} \text{B})}\right)$, что существенно меньше разрешения аппаратуры, регистрирующей временной распад возбужденного состояния ядер на специализированных станциях СИ (разрешение временных АРD детекторов в настоящее время ~0.3 нс). Но квантовые биения, отражающие интерференцию близко расположенных линий, все же возможно детектировать.

Измеренные спектры характеризуются фактически одной частотой квантовых биений (рис. 8, ∂) [58]. Она определяется интерференцией двух центральных компонент магнитного спектра диспрозия, и эти спектры однозначно определяют величину \mathbf{B}_{hf} . При 4 К получаем $\mathbf{B}_{hf} = 569.7$ Т, что хорошо согласуется с [59]. По спектрам наглядно видно, что период биений увеличивается с увеличением температуры, то есть \mathbf{B}_{hf} уменьшается. Отличие скорости распада возбужденных состояний ядер от естественного распада при температуре 4 К объясняется известным эффектом «ускорения распада» (speed-up) при когерентном рассеянии в условиях зеркального отражения. Временные спектры при повышении температуры постепенно «схлопываются» к началу распада, что может быть объяснено только спиновой релаксацией, увеличивающейся с повышением температуры. Для описания релаксации мы ввели увеличение ширины линии рассеяния ΔГ на отдельном ядре:

$$f^{nucl}(\omega) \propto \frac{\Gamma_0/2\hbar}{\omega - \omega_0 + i\frac{\Gamma_0 + \Delta\Gamma}{2\hbar}}.$$
 (14)

При этом, очевидно, время релаксации τ определяется соотношением $\tau = \frac{h}{\Delta\Gamma}$. Вблизи магнитного фазового перехода при температуре ~110 К значение τ оказалось равным ~16 нс, что согласуется с работой [60]. Полученная при обработке временных спектров температурная зависимость времени

релаксации τ от температуры аппроксимировалась уравнением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) (k_B - по$ стоянная Больцмана), и для энергии активации по $лучено значение <math>E_a/k_B = 167$ К.

Важной новой идеей в интерпретации спектров и угловых зависимостей ЯРО явилось высказанное нами предположение о влиянии стоячих рентгеновских волн (СРВ), сформированных в момент попадания импульса СИ на поверхность образца, на задержанное ЯРО [48, 61-63]. В первую очередь эта идея объясняла возникновение пика вблизи критического угла полного отражения, наблюдавшегося на интегральной по времени задержки угловой зависимости ЯРО [44]. Кроме того, особенности варьирования профиля распределения СРВ по глубине структуры с углом скольжения предполагали дополнительную возможность селективных по глубине структуры исследований СТВ на ядрах ⁵⁷Fe. Теоретически нами доказано, что амплитуда отражения от ультратонкого слоя $\hat{r}(\omega, z)$, находящегося на глубине z в MC, модулируется стоячей рентгеновской волной

$$\hat{r}'(\omega, z) = E_{tot}^2(z)\hat{r}(\omega, z), \qquad (15)$$

где $E_{tot}(z)$ — амплитуда суммарной (проходящая плюс отраженная) волны (стоячая волна). Резонансный вклад в отраженный сигнал селективно выделяется при регистрации ЯРР по времени задержки. В теории переход к временному спектру отражения осуществляется фурье-преобразованием амплитуды ЯРО, рассчитанной в энергетическом представлении.

Как известно, положения пучностей СРВ смещаются при небольших изменениях угла, поэтому угловая зависимость ЯРО (так же, как и сигнала флуоресценции) определяет глубинный профиль плотности резонансных ядер (или флуоресцирующих атомов) [64–66], только в случае отражения модуляция селектируемой интенсивности пропорциональна четвертой степени $E_{tot}(z)$, а не модулем в квадрате $|E_{tot}(z)|^2$, как в случае вторичных процессов типа флуоресценции.

В работе [67] для демонстрации влияния СРВ на ЯРО был изготовлен специальный образец Si(9.8)/Ag(2.2)/⁵⁷Fe(4)/Ag(1.9)/Si(z)/[W(2.1)//Si(3.1)]₁₀/стекло (толщины слоев указаны в нанометрах), в котором ультратонкий слой ⁵⁷Fe размещался на некотором расстоянии от «генератора CPB» [W/Si]₁₀ и был дополнительно обрамлен слоями Ag для усиления поля в нем.

В [67] также измерялись кривые выхода Fe K_{α} -флуоресцентного излучения и было обнаружено, что форма и смещение пиков флуоресцентного излучения и кривых ЯРО относительно брэгговского максимума достаточно похожи, что иллюстрирует влияние СРВ не только на выход вторичного (флуоресцентного) излучения, но и на интенсивность задержанного ЯРО. Совместная обработка рентгеновских и кривых ЯРО позволила восстановить точное положение слоя 57 Fe в структуре (рис. 9, *в*), а по анализу временных спектров ЯРО найти распределение СТВ по глубине слоя железа.

Формирование резонансного слоя над «генератором СРВ» было также предпринято в работе [68] для исследования изменений магнитного упорядочения в резонансном слое за счет контакта со сверхпроводящим слоем Nb. Образец был изготовлен в Институте физики микроструктур РАН (см. рис. 10, а). Измерения временных спектров ЯРО проведено на синхротроне ESRF в критическом угле и в окрестности брэгговского отражения от нижележащей [Mo/Si]₄₅ структуры, селективно высвечивающего разные подслои в ⁵⁷Fe-слое. Различие формы спектров (рис. 10, 6) иллюстрирует неоднородность распределения СТВ по глубине ⁵⁷Fe-слоя, проявляющееся за счет влияния СРВ на отражение. К сожалению, изменения спектров ЯРО при изменении температуры в окрестности сверхпроводящего перехода (с 11 K до 3 K, для слоя Nb $T_s = 8 \text{ K}$) оказалось незначительным и было обусловлено исключительно увеличением магнитной составляющей в спектре при понижении температуры. Аналогичная задача решалась в [69] для слоя ⁵⁷Fe, контактирующего со сверхпроводящим слоем ванадия, но и в этом случае изменений магнитного состояния слоя за счет эффекта близости со сверхпроводящим слоем обнаружено не было.

СРВ-волны, как оказалось, оказали влияние на несколько неожиданное усиление магнитных осцилляций на временных спектрах ЯРО при увеличении угла скольжения для пленки Fe₆₀Al₄₀, подвергнутой облучению ионами Ne для создания областей магнитного упорядочения в первоначальное немагнитной фазе Fe₆₀Al₄₀ [70]. Предполагалось, что магнитная фаза должна быть сосредоточена на глубинах, на которых приходится максимальная плотность проникших ионов. Усиление магнитных осцилляций с углом скольжения было объяснено не возникновением магнитной фазы в интерфейсе с подложкой, а смещением пучности СРВ к середине пленки, где и была сосредоточена максимальная плотность ионов и максимальная плотность ферромагнитных областей.

Создание синхротронного мёссбауэровского источника (Synchrotron Mössbauer Source (SMS)) для мёссбауэровсокго перехода 14.4 кэВ в ⁵⁷Fe на синхротронных станциях ЯРР [71] сделало синхротронные мёссбауэровские эксперименты более привлекательными для многих исследователей. Мёссбауэровские спектры отражения, измеряемые на энергетической шкале, предоставляют возможность более понятной и адекватной интерпретации даже для сложного вида СТВ. Единственным отличием синхротронных мёссбауэровских экспериментов от лабораторных измерений с радиоактивным источником явилась практически полная π -поляризация излучения от SMS, что обусловило специфические соотношения интенсивности линий в спектрах [72].

Эксперимент по MP на образце $Al_2O_3/Cr(70\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(20\text{\AA})]_{30}/Cr(12\text{\AA})$ при



Рис. 9. a — Распределение поля излучения $|E_{tot}(z)|^2$ в исследуемом образце в функции угла скольжения ($Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$) в окрестности брэгговского отражения и глубины, резонансный слой ⁵⁷Fe выделен штриховкой. δ — Кривые рентгеновского и ядерно-резонансного отражения для 14.4 кэВ излучения, измеренные на синхротроне ESRF. Символы — экспериментальные точки, сплошные линии — подгонка. e — Профили изменения по глубине Si/Ag/⁵⁷Fe/Ag/Si/[W/Si]₁₀/стекло образца электронной и ядерной плотности, полученные при совместной обработке кривых рентгеновского отражения, выхода флуоресценции атомов железа и ядерно-резонансного отражения. Из [67]



Рис. 10. a — Схематичное представление образца Si/[Mo/Si]₄₅/⁵⁷Fe/Nb; δ — временные спектры ядерно-резонансного отражения (смещены по вертикали), измеренные при 3 К в критическом угле и для трех углов в окрестности брэгговского максимума

4 К (указаны номинальные толщины слоев), проведенный на ESRF, продемонстрировал уникальные возможности расшифровки магнитной структуры по глубине образца [73]. Толщина прослоек хрома в образце была промежуточной между значениями, определяющими либо ферро-, либо антиферромагнитное межслойное упорядочение, поэтому хотя на рефлектометрической кривой ЯРО (измеряемой



Рис. 11. a — Угловые зависимости электронного (верхняя кривая) и смешанного электронно-ядерного (нижняя кривая) отражения синхротронного излучения от многослойного зеркала [⁵⁷Fe/Cr]₃₀ при 4 K в отсутствие внешнего поля. На вставках: мёссбауэровские спектры отражения, измеренные в области критического угла и в положении магнитного брэгговского максимума. Сплошные линии — подгонка, пунктирная линия — расчет для модели АФ межслойного упорядочения \mathbf{B}_{hf} в слоях железа [73]. δ — Ориентация \mathbf{B}_{hf} в слоях железа на разной глубине, полученная при подгонке экспериментальных данных, представленных на (a), звездочки отмечают поля в четных слоях железа, а прямоугольники — в нечетных

как интеграл по спектрам отражения в функции угла скольжения) присутствовал магнитный максимум (рис. 11), отвечающий за удвоение магнитного периода при АФ типе упорядочения, но он был слабым и значительно уширенным. Существенно, что при приложении внешнего магнитного поля этот максимум увеличивался, достигая максимума при 0.15 T, а затем пропадал (уже при 1 T). Соотношение интенсивностей линий магнитного сверхтонкого расщепления указывало на существование смешанного ферро- и антиферромагнитного упорядочения в системе слоев железа. Всесторонний анализ всех полученных данных раскрыл удивительную картину, представленную на рис. 11, б. Обнаружилось весьма необычное поведение векторов намагниченности в слоях железа с погружением в глубину.

На поверхности зеркала в отсутствие внешнего поля имелось почти АФ-упорядочение между соседними слоями железа. С погружением в глубину магнитные моменты слоев железа поворачиваются, образуя винтовую структуру. При этом в системе четных слоев вращение идет в одном направлении, а в системе нечетных слоев — в противоположную. Вращение магнитных моментов в противоположных направлениях приводит на глубине около 20 нм к почти полному ферромагнитному выстраиванию. Далее происходит внезапное опрокидывание магнитных моментов на противоположное в каждой системе четных и нечетных слоев. При дальнейшем погружении магнитные моменты вращаются в направлениях, противоположных прежним, но опять навстречу друг другу. После наложения внешнего поля 0.15 Т картина существенно меняется. Основная часть структуры имеет АФ-упорядочение в направлении, перпендикулярном внешнему полю, но поверхностные слои и слои, прилегающие к подложке, выстраиваются ферромагнитно вдоль внешнего поля. Таким образом, мёссбауэровские спектры ЯРО, измеренные при разных углах скольжения с помощью SMS, показали уникальную чувствительность к распределению намагниченности в МС. Кроме того, полученные в этой работе результаты показали, что путем вариации толщин ультратонких магнитных слоев можно в широких пределах изменять магнитные свойства таких МС.

Детерминированная π -поляризация SMS позволяет еще более расширить экспериментальные возможности метода MP, подключив анализ поляризации отраженного излучения. Если в обычной (нерезонансной) рентгеновской рефлектометрии поляризация излучения при отражении не меняется, то для мёссбауэровского рассеяния, анизотропного при наличии сверхтонкого расщепления резонансных уровней, поляризация отраженного пучка существенно изменяется и дает новый источник информации об исследуемом объекте, аналогично методу оптической эллипсометрии. Важным моментом является то, что при селекции поляризации, ортогональной к поляризации падающего излучения, мы практически полностью исключаем вклад электронного рассеяния (и соответственно интерференцию двух каналов рассеяния: электронного и ядерно-резонансного), — что, кроме всего, существенно облегчает интерпретация спектров ЯРО.

Выделение чисто ядерно-резонансного вклада в отражение с помощью поляризационного анализа позволяет опять поставить вопрос о влиянии СРВ на отраженный сигнал. Расчет мёссбауэровских спектров ЯРО с выделенной ортогональной поляризацией можно проводить по обобщенной кинематической теории [62], включающей влияние СРВ с основной π -поляризацией падающей волны (фактор $E_{\pi}^2(\theta, z, E_{ph})$ в соотношении (16), $E_{ph} = \hbar\omega$ — энергия фотонов) на ЯРО (при условии относительной малости ЯРР):

$$I_{\pi \to \sigma'}(\theta, E_{ph}) = \left| \frac{i\pi}{\lambda \sin \theta} \int \chi^{\pi \to \sigma'}(z, E_{ph}) E_{\pi}^{2}(\theta, z, E_{ph}) dz \right|^{2}.$$
(16)

Наиболее интересный результат влияния СРВ на ЯРО возникает в критическом угле полного внешнего отражения. Для ортогональной отраженной поляризации угловая зависимость отражения выглядит не как обычная рефлектометрическая кривая с наличием ступеньки в критическом угле, а обнаруживает пик в критическом угле. Это наше теоретическое предсказание было экспериментально подтверждено в [74, 75].

Другое важное преимущество МР с анализом поляризации отраженного пучка — это селективность к ферромагнитно-упорядоченным фазам, поскольку только для отражения от таких составляющих сложных структур не происходит углового усреднения амплитуд ЯРР, при котором селектированная ортогональная поляризация в отраженном пучке обнуляется. Этот момент был экспериментально продемонстрирован на примере отражения от МС $[{}^{57}\text{Fe}(10\text{\AA})/\text{V}(10\text{\AA})]_{20}$ в [76]. В образце имелось ферромагнитное упорядочение между слоями железа. Однако верхние слои этой структуры были нарушены за счет окисления, адсорбции и т.д., так что мёссбауэровские спектры ЯРО при критическом угле, когда глубина проникновения излучения составляет всего насколько нанометров, измеренные без анализа поляризации и с селекцией ортогональной σ -поляризации, содержали достаточно различные вклады (рис. 12). При большем угле скольжения, соответствующем брэгговскому максимуму отражения от этой периодической структуры, глубина проникновения значительно больше, при этом основной вклад в спектр дают ферромагнитно упорядоченные глубинные слои железа. Эти слои характеризуются определенным значением \mathbf{B}_{hf} , так что спектры представляют собой почти чистый магнитный секстет (хотя спектр, измеренный в брэгговском угле без анализа поляризации, имеет асимметричное искажение, обусловленное интерференцией ядерно-резонансного и электронного рассеяний). Таким образом, сопоставление спектров позволило выделить наличие в поверхностном слое окисленных фаз и других магнитно-неупорядоченных примесей.

Резюмируя, констатируем, что использование синхротронного излучения для мёссбауэровской спектроскопии привело к развитию существенно новых методов, позволяющих проводить уникальные селективные по глубине исследования магнитных MC. Проведенные нами тестовый эксперименты позволяют надеяться, что после введения в строй синхротронов на территории России такие исследования станут активно применяться для структурного анализа многослойных наноструктур.

3. МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В СКОЛЬЗЯЩЕЙ ГЕОМЕТРИИ (GISAXS)

Метод малоугловогорассеяния рентгеновских лучей в скользящей геометрии (GISAXS — Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) получил в последние годы мощный импульс развития благодаря доступности высокоинтенсивных синхротронных источников рентгеновского излучения. Отличием GISAXS от проводимых в прежние годы экспериментов по диффузному рассеянию рентгеновского излучения является отказ от сканирования анализатором по углу скольжения: карты GISAXS получают с помощью координатных детекторов при неподвижном (относительно пучка монохроматического остронаправленного излучения) образце. Это позволяет не только выявить детали формы и расположения нанообъектов, но и снять с посекундным разрешением кино развития наноточек в процессе их напыления или трансформации под разными воздействиями (см., например, [77]). Первый эксперимент по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей в скользящей геометрии был сделан Дж. Левиным с соавторами в 1989 г. на рентгеновской трубке с вращающимся анодом [78, 79], в эксперименте изучалась структура золотых наночастии на кремниевой поверхности (001). Эксперимент продемонстрировал уникальные возможности новой методики, такие исследования немедленно стали эффективно реализовываться на синхротронном излучении [80-83], а после повсеместного использования двумерных координатных детекторов GISAXS превратился в важнейший метод исследований наночастиц на поверхности и внедренных в различные матрицы, пленок блок-сополимеров, нанонитей, биологических молекул, нанофасетных поверхностей, пористых материалов, дефектов при имплантации и т.д. [84-86]. В разных синхротронных центрах были созданы программные модули для обработки двумерных карт GISAXS [84, 87, 88]. Важнейшим достижением метода стали in situ исследования нуклеации атомов в процессе напыления, процессов роста и формирования нанокластеров, эволюции нанопор, процессов каталитических реакций и т.д. [77, 89–91]. Новые перспективы для метода GISAXS открываются с использованием эффектов резонансного рассеяния, например недавно проведен эксперимент по ЯРР в геометрии GISAXS для исследования магнитных доменов [92].



Рис. 12. a — Рефлектометричская кривая отражения от [⁵⁷Fe(10 Å)/V(10 Å)]₂₀ образца и мёссбауэровские спектры отражения, измеренные без анализа поляризации (верхние вставки) и с выделением отраженной σ -поляризации (нижние вставки) для углов, отмеченных вертикальными пунктирными линиями. δ — Результат обработки спектров: магнитно-неупорядоченные компоненты разложения спектров для верхнего слоя представлены вверху, основные мультиплеты, представляющие ферромагнитно-упорядоченные состояния ядер ⁵⁷Fe и присутствующие во всей периодической структуре, представлены штрих-диаграммой

Следует отметить, что большинство исследований наночастиц проводилось на поверхности или в приповерхностных областях, и сравнительно меньше исследовались МС и системы с распределением неоднородностей по глубине [93–100]. В то же время кластерно-слоистые МС с ультратонкими ферромагнитными прослойками обнаруживают большое разнообразие интересных магнитных свойств, таких как гигантское магнитосопротивление [101–104], кондо-подобное поведение сопротивлние с температурой и т.д. [105–107]. Интересны также трансформации функциональных характеристик под действием облучения ионами или при допированном или ионно-стимулированном росте пленок [108, 109].

Геометрия эксперимента GISAXS представлена на рис. 13: монохроматическое СИ, падающее под малым фиксированным углом θ к поверхности образца, рассеивается неоднородностями в направлениях, определяющихся углами (ψ , α). Особенности рассеяния вдоль угла α отражают характерные свойства по глубине, а вдоль угла а ψ — вдоль поверхности исследуемого объекта.

Для расчета интенсивности GISAXS обычно применяется борновское приближение с искаженными волнами (Distorted Wave Born Approximation), при этом используется метод слайсинга — разбивки структуры на тонкие подслои (~ 0.1 нм). В каждом подслое m на глубине z_m рассчитывается амплитуда полного поля излучения для падающей $E_i^{tot}(z_m, \theta)$ и исходящей $E_f^{tot}(z_m, \alpha)$ волн. В итоге интенсивность рассеянного излучения представляет собой когерентную сумму по всем подсло-



Рис. 13. Геометрия эксперимента GISAXS

ям [110, 111]:

$$I(q) \sim \left| \sum_{m} E_{i}^{tot}(z_{m}, \theta) E_{f}^{tot}(z_{m}, \alpha) \bar{F}(q^{\parallel}, z_{m}) \sqrt{W_{m}} \right|^{2} \times S(q^{\parallel}) e^{-\sigma^{\perp^{2}} q^{\perp^{2}}}, \quad (17)$$

где $F(q^{\parallel}, z_m)$ — форм-фактор частицы, определяющий рассеяние излучения на одной частицей (примеры форм-факторов правильных геометрических объектов см. [84, 112]); $S(q^{\parallel})$ — интерференционный (структурный) фактор, описывающий пространственное распределение и корреляцию частиц



Рис. 14. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) карты GISAXS от образцов [Fe(0.12 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀ (внизу) и [Fe(0.08 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀ (вверху) при угле скольжения $\theta = 0.3^{\circ}$, длина волны $\lambda = 0.086$ нм

в латеральной плоскости; $q^{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin\theta + \sin\alpha)$, $q^{||} = \frac{2\pi}{\lambda}\sin\psi$; множитель $e^{-\sigma^{\perp^2}q^{\perp^2}}$ учитывает частичную потерю когерентности при интерференции рассеянных от разных подслоев волн при увеличении угла α ; W_m — относительный вес неоднородностей в разных подслоях.

В [111] методом GISAXS исследовались кластерно-слоистые образцы $[Fe(0.12 \text{ нм})/Cr(1.05 \text{ нм})]_{30}$, $[Fe(0.08 нм)/Cr(1.05 нм)]_{30}$, обладающие эффектом Кондо-подобного поведения электрического сопротивления [106, 107]. Картины GISAXS измерялись на станции «Ленгмюр» Курчатовского специализированного источника синхротронного «КИСИ-Курчатов». Номинальные излучения толщины прослоек железа в этих образцах настолько малы, что они не образуют непрерывные слои [106], и поэтому как на кривых ренгеновской рефлектометрии [107], так и на картинах GISAXS (рис. 14) отсутствуют брэгговские максимумы. Наблюдаются только осцилляции Кизиха вдоль угла α (рис. 14), которые, в случае GISAXS-измерений, соответствуют максимальной толщине, на которой расположены неоднородности. Хорошо различимые боковые максимумы при $\psi\,=\,\pm 0.30^\circ$ для [Fe(0.12 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀ и при $\psi \pm 0.36^{\circ}$ для $[Fe(0.08 \text{ нм})/Cr(1.05 \text{ нм})]_{30}$ характеризуют наличие корреляции в латеральном распределении

кластеров в образце.

Моделирование картин проводилось на основе общего выражения (17). Использовался форм-фактор, соответствующий цилиндру [84]:

$$F_{cyl}(q^{\parallel}, z_m) =$$

$$= 2\pi\Delta\rho_m H_m \sum_n \left(p_n R_n^2 \frac{J_1(q^{\parallel} R_n)}{q^{\parallel} R_n} \right) / \sum_n p_n, \quad (18)$$

где дополнительно применялось усреднение частиц по радиусу R_m нормальным распределением:

$$p_n = e^{-\frac{(R_n - R_m)^2}{2\sigma_m}}.$$
 (19)

Для интерференционной функции $S(q^{||})$ использовалась функция паракристалла [84, 113–115], удобная для описания систем, в которых существует ближний, но отсутствует дальний порядок:

$$S(q^{||}) = \frac{1 - P(q^{||})^2}{1 + P(q^{||})^2 - 2P(q^{||})\cos(|q^{||}D)},$$
 (20)

где

$$P(q^{\parallel}) = \exp\left(-\frac{D}{\Lambda}\right) e^{\frac{-q^{\parallel^2} \sigma_D^2}{2}},$$
 (21)

D — характерное расстояние между частицами, σ_D — среднеквадратичное отклонение. Для учета



Рис. 15. Горизонтальные при $\alpha = 0.21^{\circ}$ (слева) и вертикальные при $\psi = 0^{\circ}$ (справа) срезы карт GISAXS от образцов [Fe(0.12 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀ (вверху) и [Fe(0.08 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀ (внизу). Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — результат обработки. Разница в положении максимумов для двух образцов обозначена пунктирной и сплошной вертикальными линиями

конечного числа когерентно рассеивающих частиц в (21) используется множитель $\exp\left(-\frac{D}{\Lambda}\right)$ [88].

Обработка GISAXS-картин осуществляется путем фитирования горизонтальных и вертикальных срезов (рис. 15). В результате фита получены средние размеры кластеров железа $R_m = 5.4$ нм со среднеквадратичным отклонением $\sigma_m = 2$ нм и межкластерным расстоянием D = 15.4 нм (между центрами частиц) со среднеквадратичным отклонением $\sigma_D = 2$ нм для [Fe(0.12 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀. Аналогично $R_m = 4$ нм, $\sigma_m = 1.6$ нм, D = 12.6 нм и $\sigma_D = 2.2$ нм для [Fe(0.08 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀. Примечательно, что столь неболышая разница в размерах кластеров оказывает сильное влияние на поведение электрического сопротивления [111].

В [110] исследовалась многослойная структура [Fe(0.8 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀ обладающая АФ межслойным упорядочением [72]. В отличие от [107, 111] номинальная толщина слоя железа в 0.8 нм уже достаточна для обеспечения сплошного слоя, поэтому на кривой рентгеновской рефлектометрии [72] и на картине GISAXS (рис. 16) присутствует брэгговский максимум при $\alpha = 3.03^{\circ}$. Наличие максимумов при $\psi = \pm 0.28^{\circ}$ свидетельствует о наличие корреляции в латеральном распределении неоднородностей.

Моделирование картины GISAXS (рис. 16) осуществлялось также на основе (17). Однако, в отличие от рис. 14, использовалась корреляция неоднородностей по глубине, что обеспечивает возникновение брэгговского максимума при $\alpha = 3.03^{\circ}$, положение которого соответствует периоду D = 1.6 нм.

В результате выявлено, что существуют скоррелированные в латеральной плоскости неоднородности со средним радиусом $R_m = 5.5$ нм (среднеквадратичное отклонение $\sigma_m = 1.5$ нм) и средним расстоянием между центрами D = 19.1 нм (среднеквадратичное отклонение $\sigma_D \sim 2$ нм).

В [116] методом GISAXS исследовались нанокомпозиты (FeCoZr)_x(MgF₂)_{100-x} с разной концентрацией x металлических включений. Выявлено существование ближнего порядка между кластерами и зависимость средних размеров кластеров от концентрации. Отметим, что даже небольшие изменения в размерах кластеров и межкластерных расстояний приводят к значительным изменениям магнитных свойств [117].

Резюмируя, отметим, что GISAXS становится неотъемлемым методом рентгеновской диагностики кластерных, многослойных и нанокомпозитных стуруктур, свойства которых критически зависят от размеров и формы включений. В настоящий момент метод уже реализован на существующих российских синхротронах, а также планируется использоваться на строящихся синхротронах нового поколения.

4. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ РЕЗОНАНСНЫЕ СИНХРОТРОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С момента открытия РЛ не утихает интерес к изучению поляризационных явлений, возникающих при их взаимодействии с веществом [118, 119].



Рис. 16. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) карты GISAXS от образца [Fe(0.8 нм)/Cr(1.05 нм)]₃₀ при угле скольжения $\theta = 0.48^{\circ}$, длина волны $\lambda = 0.095$ нм

Хотя первые поляризационные эксперименты проводились на лабораторных источниках еще в первой половине прошлого века, исследования поляризационных эффектов, возникающих при рассеянии или поглощении РЛ в кристаллах, в настоящее время переживают настоящий ренессанс, обусловленный как развитием источников СИ, так и совершенствованием аппаратуры. Все это привело к созданию большого количества новых экспериментальных методов, основанных на поляризационных измерениях.

Ренттеновские поляризационные эффекты, связанные с анизотропией взаимодействия излучения с веществом, проявляются главным образом при энергии падающего излучения, близкой к краям поглощения атомов вещества, т.е. там, где существенны эффекты химической связи электронов в атомах и магнитные взаимодействия. Важно подчеркнуть, что в отличие от оптики видимого света, в которой длина волны излучения гораздо больше межатомных расстояний, в оптике РЛ существенное влияние на оптические характеристики вещества оказывает дифракция.

Долгое время считалось, что эффекты дихроизма для РЛ пренебрежимо малы. Взаимодействие РЛ происходит со всей электронной оболочкой атома и вдали от краев поглощения преобладающий вклад в поглощение и рассеяние дает взаимодействие фотонов со в среднем сферически симметричными внутренними оболочками [120–122]. Однако вблизи краев поглощения, где имеют место резонансные переходы между внутренними и незаполненными внешними состояниями, вклад в поглощение или рассеяние от взаимодействия фотонов с внешними оболочками резко возрастает [121, 122], что приводит к возникновению кругового и линейного дихроизмов в этой области, причем величина эффектов может достигать 40–50% [123, 124].

Действительно, полное эффективное сечение поглощения СИ атомом вещества имеет вид [125]

$$\sigma_{abs}\left(\omega_{\mathbf{k}}\right) = 4\pi^{2} \alpha \frac{\hbar}{m^{2} \omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|\alpha_{f}\rangle} \left| \left\langle \alpha_{f} \left| \left(\left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \mathbf{p} \right) + i\hbar \mathbf{s} \left[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \right] + i\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2mc^{2}} \mathbf{s} \left[\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{p} \right] \right\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left| \alpha_{i} \right\rangle \right|^{2} \rho_{f}, \quad (22)$$

где m, \mathbf{p} и \mathbf{s} — масса, импульс и оператор спина электрона, c — скорость света, α — постоянная тонкой структуры, $\omega_{\mathbf{k}} = |\mathbf{k}| \times c$ — круговая частота плоской волны с волновым вектором \mathbf{k} , $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ — единичный вектор поляризации, r — положение электрона атома относительно ядра этого атома, суммирование проводится по всем возможным возбужденным конечным состояниям атома вещества $|\alpha_f\rangle$, а $\rho_f \equiv \rho (\varepsilon_f = \varepsilon_i + \hbar \omega_k)$ — плотность конечных состояний, зависящая от условий нормировки волновых функций $|\alpha_f\rangle$. При этом связанные состояния при резонансных переходах нормированы на фактор Брейта–Вигнера $\rho_f = \frac{\Gamma/2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_f + \hbar \omega_k)^2 + (\Gamma/2)^2}$ (Γ — ширина возбужденного состояния). Непосредственное вычисление полного эффективного сечения поглощения (22) невозможно без знания волновых функций начального $|\alpha_i\rangle$ и конечного $|\alpha_f\rangle$ состояний.

Таким образом, в наиболее общем случае сечение поглощения зависит от частоты (энергии) и волнового вектора падающего излучения, то есть обладает энергетической и пространственной дисперсией. Помимо этого, сечение поглощения зависит и от поляризации (вернее от направления вектора поляризации) падающего излучения, то есть существует дихроизм поглощения. Иными словами, сечение поглощения описывается тензором, число независимых компонент которого определяется группой симметрии кристалла [126].

С помощью методов, основанных на использовании различных видов дихроизма, получена новая информация о некоторых физических свойствах кристаллов, в том числе о переходах, магнитных моментах (включая спиновую и орбитальную составляющую), а также установлено существования анапольных моментов [123, 124]. Вместе с тем в большинстве работ считается, что возникновение дихроизма вызывает только один анизотропный фактор (как правило — локальное окружение резонансного атома), хотя еще в 2000 г. В. Е. Дмитриенко и Е. Н. Овчинникова впервые рассмотрели вопрос о совместном влиянии нескольких анизотропных факторов на коэффициент поглощения [127].

В [128–131] впервые методы рентгеновского естественного кругового дихроизма (XNCD) и рентгеновского естественного линейного дихроизма (XNLD) были использованы для определения сечения поглощения атомов, занимающих неэквивалентые кристаллографические положения.

На рис. 17 приведены спектры поглощения и ли-

нейного дихроизма в монокристалле CeCoGe₃, измеренные вблизи *K*-края поглощения Ge на синхротроне ESRF в режиме флуоресценции, а также спектры, рассчитанные с помощью квантово-механических вычислений [132]. В этом кристалле атомы Ge занимают два кристаллографически неэквивалентных положения, вклад от которых в поглощение невозможно разделить экспериментально, но возможно — с помощью математического моделирования (см. рис. 17, δ).

В [133] метод XNCD впервые использовался для визуализации распределения хиральных доменов в кристаллах. На рис. 18 представлена картина распределения правых и левых доменов в мультиферроике SmFe_{2.95}Al_{0.05}(BO₃)₄.

В [134] для изучения электронных, магнитных, орбитальных, фононных свойств конденсированных сред на атомном уровне В.Е. Дмитриенко и Е.Н. Овчинникова предложили новый метод резонансной дифракции синхротронного излучения, основанный на анализе спектральных, азимутальных и поляризационных зависимостях дифракционных брэгговских отражений, полученных вблизи краев поглощения атомов вещества.

Сечение упругого рассеяния СИ на атоме определяется выражением [135]:

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\left(\hbar\omega_{\mathbf{k}f}\right)^2}{\hbar^3 c^3} \frac{1}{c/V} \frac{2\pi}{\hbar} \left|\left\langle f\right| T_{i\to f} \left|i\right\rangle\right|^2 \rho_f,\tag{23}$$

где $T_{i \rightarrow f}$ — оператор перехода системы из начального состояния «атом вещества $\langle \alpha_i |$ и фотон $\langle \mathbf{k}_i, \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} | \gg$ в конечное состояние «атом $\langle \alpha_f |$ и фотон $\langle \mathbf{k}_f, \mathbf{e}_{\mathbf{k}f} | \gg$ вблизи краев поглощения содержит анизотропную часть, которая может быть представлена как матрица размера 2×2 в поляризационных ортах и определяется оператором перехода [134]:

$$\langle f | T_{i \to f} | i \rangle \approx \frac{r_0}{m} \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|\alpha_n\rangle} \left(-\frac{E\left(a_n\right) - E\left(a_i\right)}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right) \frac{\langle \alpha_i | C^-\left(\mathbf{k}_f\right) | \alpha_n \rangle \langle \alpha_n | C^+\left(\mathbf{k}_i\right) | \alpha_i \rangle}{E\left(\alpha_i\right) - E\left(\alpha_n\right) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}},\tag{24}$$

где

$$C^{\pm}\left(\mathbf{k}\right) = \left\{ \left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\pm}\mathbf{p}\right) - i\hbar\mathbf{s}\left[\mathbf{k}\times\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\pm}\right] + i\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^{2}}\mathbf{s}\left[\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\pm}\times\mathbf{p}\right] \right\} e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{n}}$$

 r_0 — классический радиус электрона, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^+ \equiv \mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ и $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^- \equiv \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^*$, а знак «звездочка» означает комплексное сопряжение.

Учитывая, что в рентгеновском диапазоне длин волн для большинства внутренних уровней атома выполняется условие $\mathbf{kr} \ll 1$ (r — характерный радиус уровня), то множитель $e^{i\mathbf{kr}}$ можно разложить в ряд $e^{i\mathbf{kr}} \approx 1 + i\mathbf{kr} + \frac{(i\mathbf{kr})^2}{2} + \dots$ и тем самым представить резонансную часть атомного сечения рассеяния в виде разложения по мультиполям [136]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \begin{vmatrix} A_{res}^{e1e1} + A_{res}^{e1e2} + A_{res}^{e2e2} + A_{res}^{e1m1} + A_{res}^{e2m1} + A_{res}^{e2m1} + A_{res}^{e1m1} + A_{res}^{e2m1} + A_{res}^{e1m1} + A_{res}^{e2m1} + A_{res}^{e1m1} + A$$

где при разложении $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ в ряд учтены только первые два члена и введены обозначения: A_{res}^{e1e1} (электрическая диполь-дипольная), A_{res}^{e1e2} (электрическая диполь-квадрупольная), A_{res}^{e2e2} (электрическая квадруполь-квадрупольная), A_{res}^{e1m1} (электрическая

дипольная-магнитная дипольная), A_{res}^{e2m1} (электрическая квадрупольная-магнитная дипольная) и A_{res}^{m1m1} (магнитная диполь-дипольная), A_{res}^{e1sp1} (электрическая дипольная-спин-позиционная дипольная), A_{res}^{e2sp1} (электрическая квадрупольная-



Рис. 17. *а* — Спектр флуоресценции (черная), а также экспериментальные (синяя) и рассчитанные (красная) спектры поглощения и линейного дихроизма в кристалле CeCoGe₃ вблизи К-края поглощения Ge. *б* — Рассчитанные вклады от разных позиций атомов германия в сигнал линейного дихроизма [132]



Рис. 18. *а* — Сигнал кругового дихроизма в предкраевой части спектра поглощения в кристалле SmFe_{2.95}Al_{0.05}(BO₃)₄ вблизи *К*-края поглощения Fe. Красная линия — сигнал, отвечающий левому домену, синяя — правому. *б* — Изображение распределения доменов разной хиральности в части исследуемого образца [133]

спин-позиционная дипольная), A_{res}^{m1sp1} (магнитная дипольная-спин-позиционная дипольная) и A_{res}^{sp1sp1} (спин-позиционная диполь-дипольная) компонента сечения резонансного рассеяния. При этом величина компонент сечения рассеяния убывает с ростом мультипольности резонансного перехода.

При энергии падающего СИ вдали от энергий, соответствующих краям поглощения атома в веществе, сечение упругого рассеяния является скалярной величиной [120], а поляризационные свойства брэгговских отражений тривиальны — поляризации не меняются после рассеяния. Вблизи краев поглощения ситуация кардинально меняется: значительно возрастает компонента сечения рассеяния, обусловленная резонансом между энергией фотонов и виртуальным возбужденным электронным состоянием, что приводит к анизотропии сечения рассеяния и может проявляться, в частности, в возникновении дополнительных брэгговских отражений, запрещенных законами погасаний пространственной группы кристалла для скалярного сечения рассеяния [137], и рассеянии с изменением поляризации [134]. Причины же такой тензорной анизотропии могут быть совершенно различными [138–140].

В первых работах по резонансной дифракции возникновение «запрещенных» отражений было обусловлено единственной причиной: асимметрией локального окружения атома [141], локальной хиральностью [142], асимметрией тепловых колебаний [143] или точечными дефектами [144]. Значительно более интересными являются «запрещенные» отражения, вызванные сразу несколькими анизотропными факторами [127]. Тогда в энергетических спектрах и поляризационных зависимостях отражений проявляется интерференционный характер резонансного рассеяния, что позволяет извлечь дополнительную информацию.

Так, например, в наших работах [145–150] рассматривались «запрещенные» отражения в Ge, вюрцитах ZnO и GaN, вызванные интерференцией излучения, рассеянного через каналы, связанные с компонентами сечения рассеяния, обусловленные мультипольными переходами высших порядков и смещениями атомов из положения равновесия при тепловых колебаниях. Полученные результаты позволили обосновать правомочность использования адиабатического приближения в теории конденсированных сред и разработать новую методику определения корреляционных функций среднеквадратичных относительных смещений атомов.

Интерференционные явления в спектрах «запрещенных» отражений позволяют изучать явления, связанные не только с малыми смещениями атомов, но также и с неэквивалентыми кристаллографическими положениями атомов [151] или числами заполнения атомных позиций. Интересной иллюстрацией этого служат «запрещенные» отражения в кристаллах семейства KDP (KH₂PO₄). В этих кристаллах присутствует фазовый переход из высокотемпературной параэлектрической фазы в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу, который сопровождается упорядочением положений атомов водорода. В высокотемпературной фазе атомы водорода занимают только половину кристаллографической позиции и мигрируют между двумя близко расположенными положениями, образуя множество возможных мгновенных атомных конфигураций. В наших работах [152-154] для изучения поведения протонов атомов водорода в высокотемпературной фазе изоструктурных кристаллов KDP и RDP был использован метод резонансной дифракции СИ. Экспериментальные исследования проводились на синхротронах PETRAIII, DIAMOND и ESRF вблизи K-краев поглощения Rb и К. Температурные зависимости спектров «запрещенных» отражений 006 и 550 в RDP, 002 и 222 в KDP продемонстрировали плавный рост интегральной интенсивности в параэлектрической фазе, а также резкий скачок интенсивности при фазовом переходе в сегнетоэлектрическую фазу. В результате проведенных исследований были определены как энергии активации различных типов мгновенных конфигураций атомов водорода в высокотемпературной фазе, так и температурные зависимости вероятности заполнения этих конфигураций.

Одним из наиболее ярких примеров использования метода резонансной дифракции СИ является определение знака взаимодействия Дзялошинского–Мории (ДМ) в серии изоструктурных соединений MnCO₃, FeBO₃, CoCO₃, NiCO₃. Эти соединения являются слабыми ферромагнетиками

с симметрией R3c. Магнитные моменты на атомах переходных металлов в элементарной ячейке упорядочены антиферромагнитно, но скошены за счет суперобменного взаимодействия ДМ, $H_{DM} \sim \mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$, где \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 — спины соседних магнитных атомов, **D** — вектор ДМ. Чтобы знать направление вектора ДМ, надо точно знать направления спинов на каждом атоме. Это оказывается возможным сделать благодаря интерференции квадрупольного резонансного вклада в сечение рассеяния, амплитуда которого определяется структурой кристалла, и нерезонансного магнитного рассеяния СИ, фаза которого определяется ориентацией спинов атомов [155]. Благодаря наличию слабого ферромагнитного момента можно с помощью внешнего поля переориентировать направления спинов атомов, при этом знак магнитного рассеяния СИ меняется на противоположный и в результате интерференции с квадрупольным резонансным рассеянием СИ происходит изменение спектра «запрещенного»брэгговского отражения 009 в FeBO₃. На рис. 19 показана схема эксперимента, а также изменение спектра запрещенного отражения 009 в FeBO₃ при повороте приложенного к образцу магнитного поля на 180° [156]. Результаты проведенной работы показали, что знак вектора ДМ определяется локальной «закруткой» окружения резонансного атома Fe. образованного атомами кислорода в соселних плоскостях, отстоящих друг от друга на 1/3 периода кристаллической решетки. Последующие измерения знака вектора ДМ в серии изоструктурных соединений переходных металлов в сочетании с расчетами методом функционала электронной плотности показали, что в соединениях Mn и Fe он является отрицательным, а в соединениях Со и Ni положительным, т.е. также определяется степенью заполнения 3*d*-оболочки металла [157, 158].

Использование кругополяризованного излучения для исследования кристаллов в геометрии дифракции также представляет интерес. В нашей работе [159] впервые было показано, что круговой дихроизм в дифракции, т.е. разность интенсивности «запрещенных» отражений, полученных при правой и левой круговых поляризациях падающего излучения, может присутствовать в нецентросимметричных кристаллах, группа симметрии которых не содержит винтовых осей. Экспериментально предсказанный эффект наблюдался в брэгговском отражении 110 в кристалле $Cu(BO_2)_2$ на синхротроне ESRF [159]. В этом кристалле атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, но вклад в отражения hh0, h = 2n + 1дает только одна из них. Необходимым условием для существования дифракционного кругового дихроизма является наличие в сечении рассеяния СИ в линейных ортах члена, описывающего рассеяние СИ с изменением поляризации.

На рис. 20 показаны спектры «запрещенного» отражения 110 в $Cu(BO_2)_2$ при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения меди, измеренные для правой и левой круговых поляризаций па-



Рис. 19. *а* — Схема эксперимента по измерению знака взаимодействия Дзялошинского–Мории в FeBO₃. *б* — Изменение спектра интенсивности отражения 009 вблизи *К*-края поглощения Fe в FeBO₃ при повороте магнитного поля на 180° [156]



Рис. 20. *а* — Спектры интенсивности отражения 110 в кристалле Cu(BO₂)₂ вблизи *K*-края поглощения Cu, измеренные при правой (красная линия) и левой (синяя линия) круговой поляризации падающего излучения. *б* — Азимутальные зависимости интенсивности отражения 110 в кристалле Cu(BO₂)₂ вблизи *K*-края поглощения Cu, измеренные при правой (красная линия) и левой (синяя линия) круговой поляризации падающего излучения [159]

дающего излучения, а также их разность и спектр поглощения Cu(BO₂)₂. В эксперименте также были измерены азимутальные зависимости отражения 110 для правой и левой круговых поляризаций падающего излучения, что в сопоставлении с расчетами позволило определить компоненты тензора сечения рассеяния, ответственные за появление отражения.

Поскольку «запрещенные» отражения в резонансной дифракции СИ возникают исключительно в кристаллах, пространственная группа которых является несимморфной, этот метод неприменим к большинству интересных с физической точки зрения функциональных материалов, в нашей работе [160] обсуждается вопрос о возможности использования поляризационного анализа для отделения резонансного рассеяния СИ от нерезонансного рассеяния на электронной плотности. Основанием для этого является отсутствие сигнала с изменением поляризации в нерезонансном случае и возможность его появления вблизи краев поглощения. Такой эксперимент требует, однако, очень хорошей экспериментальной техники, позволяющей точно фиксировать поляризацию падающего излучения и измерять поляризацию рассеянного. Альтернативой является использование круговых поляризаций и измерение кругового дифракционного дихроизма. Создание стопроцентной круговой поляризации также является непростой задачей, тем не менее в ряде случаев возможно отделить вклад от сопутствующей примеси линейной поляризации.

Принципиальное допущение метода резонансной дифракции СИ состоит в использовании кинематического приближения теории дифракции для интерпретации полученных экспериментальных данных. Однако в наших работах был предсказан чисто динамический эффект аномального прохождения в условиях резонансной дифракции СИ [161], построена точная динамическая теория резонансной дифракции [162, 163] и проведена успешная интерпретация первого эксперимента по наблюдению эффекта аномального прохождения [164].

В нашей работе [165] был исследован сигнал CID (Circular Intensity Differential) в разрешенном брэгговском отражении 300 в кристалле ZnO со структурой вюрцита. Этот сигнал отличается от дифракционного кругового дихроизма тем, что он нормируется на сумму интенсивностей дифракционных отражений с правой и левой поляризацией. Целью измерений являлось выделение вклада в резонансное рассеяние СИ, обусловленного диполь-квадрупольным вкладом в тензор сечения рассеяния. Группа симметрии w-ZnO не позволяет наблюдать явление XNCD, но тензор гиротропии содержит векторный вклад (вектор Войта-Федорова), который ассоциируется с существованием дипольного момента в кристалле. Нами было показано, что поворот образца на 180° сигнал CID меняет знак, а это, в свою очередь, позволяет отделить сигнал XNCD от постоянного сигнала XNLD. Особый интерес подобные эксперименты могут представлять для кристаллов, обладающих металлической проводимостью.

Использование кругополяризованного СИ эффективно для определения абсолютной хиральности вещества. Этот вопрос особенно актуален в биологии и медицине, поскольку медицинский препарат, составленный из энантиомеров одной модификации, может являться лекарством, а другой неэффективен или вообще вреден для здоровья. Ярким примером такого является препарат талидомид [166]. Разделить молекулы или кристаллы противоположной хиральности можно с помощью оптических методов, если вещество прозрачно, в противном случае приходится использовать проникающее СИ. Однако, традиционный рентгеноструктурный анализ не может решить эту проблему, поскольку существует закон Фриделя, вследствие которого в дифракционной картине всегда присутствует центр инверсии. Одним из методов, дающих решение, помимо упомянутого ранее XNCD, является использование кругополяризованного СИ в геометрии дифракции не только в резонансной области, но и с энергией, далекой от края поглощения атомов вещества. В нашей работе [167] выполнено исследование азимутальной зависимости «запрещенного» брэгговского отражения 002 в кристалле кварца с заранее известной хиральностью. Это отражение запрещено законами погасаний группы симметрии кварца в случае однократного рассеяния СИ, но может возникать благодаря многократному рассеянию, давая набор максимумов, представляющих собой отражения Реннингера. Нами был рассмотрен случай трехволновой дифракции в кристалле кварца и показано, что интенсивность брэгговских отражений меняется при использовании СИ правой и левой круговых поляризаций, причем энергия падающего излучения далека от края поглощения кремния. Особенно сильное различие проявляется в областях между многоволновыми максимумами, а сопоставление результатов измерений с расчетами позволяет сделать заключение об абсолютной хиральности образца (рис. 21). В наших работах [167, 168] показана эффективность данного метода также и при исследовании моноатомных кристаллов, например теллура, что затруднительно сделать с помощью других методов исследований.



Рис. 21. Сопоставление экспериментальных (внизу) и расчетных (вверху) азимутальных зависимостей интенсивности «запрещенного» брэгговского отражения 002 для правой (синяя линия) и левой (красная линия) круговых поляризаций падающего СИ для правого (слева) и левого (справа) изомеров кристалла кварца [167]

Резюмируя, заметим, что поляризационные резонансные синхротронные методы исследования в поглощении и рассеянии позволили получить уникальную информацию о электронном, спиновом, магнитном, орбитальном упорядочении в локально анизотропных средах. Проведенные нами эксперименты позволяют надеяться, что после введения в строй новых синхротронов на территории России такие методы станут активно применяться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящем обзоре сведения убедительно показывают активную динамику развития рентгеновских методов исследования конденсированного состояния вещества и дают надежду предполагать, что с введением в строй новых отечественных специализированных источников синхротронного излучения эти методы из уникальных также превратятся в надежные рабочие инструменты.

- Хофер М. Компьютерная томография. Базовое руководство. М.: Медицинская литература, 2011, 224 с.
- [2] Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 368 с.
- [3] Forster E., Goetz K., Zaumseil P. // Kristall und Technik. 15, N 8. 937. (1980).
- [4] Подурец К.М., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш.
 // ЖТФ. 59, № 6. 115 (1989). (Podurets K.M., Somenkov V.A., Shilstein S.Sh. // Sov. Phys. Tech. Phys. 34, N 6. 654 (1989)).
- [5] Podurets K.M., Somenkov V.A., Shilstein S.Sh. // Physica B. 156-157. 691. (1989).
- [6] Соменков В.А., Ткалич А.К., Шильштейн С.Ш. // ЖТФ. 61, № 11. 197 (1991). (Somenkov V.A., Tkalich A.K., Shilstein S.Sh. // Sov. Phys. Tech. Phys. 36, N 11. 1309 (1991)).
- [7] Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // J. Phys. D. 28, N 10. 2314. (1995).
- [8] Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А. // Кристаллография. 41, № 5. 808 (1996). (Bushuev V.A., Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Crystallogr. Rep. 41. 766 (1996)).
- [9] Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Physica Medica.
 12, N 2. 75. (1996).
- [10] Chapman D., Thomlinson W., Arfelli F. et al. // Rev. Sci. Instrum. 67. 3360. (1996).
- [11] Ингал В.Н., Беляевская Е.А. // ЖТФ. 67, № 1.
 68 (1997). (Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Tech. Phys. 42. 59 (1997).
- [12] Bushuev V.A., Beliaevskaya E.A., Ingal V.N. // Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. **19 D**, N 2-4. 513. (1997).
- [13] Ингал В.Н., Беляевская Е.А., Бушуев В.А. Способ фазовой рентгенографии объектов и устройство для его осуществления (варианты). // Патент РФ RU N 2115943 С1. Приоритет от 16 января 1997г., свидетельство от 20 июля 1998 г., бюл. N 20.
- [14] Beliaevskaya E.A., Gambaccini M., Ingal V.N. et al. // Physica Medica. 14, N 1. 19. (1998).
- [15] Davis T.J., Gao D., Gureyev T.E. et al. // Nature.
 373. 595. (1995).
- [16] Davis T.J., Gureyev T.E., Gao D. et al. // Phys. Rev. Lett. 74, N 16. 3173. (1995).
- [17] Шильштейн С.Ш., Подурец К.М., Соменков В.А., Манушкин А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. № 3-4. 231 (1996). (Shilstein S.Sh., Podurets K.M., Somenkov V.A., Manushkin A.A. // Surf. Invest. 12. 451 (1997)).
- [18] Gureyev T.E., Wilkins S.W. // Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. **19 D**, N 2-4. 545. (1997).
- [19] Chapman D., Thomlinson W., Johnston R.E. et al. // Phys. Med. Biol. 42. 2015. (1997).
- [20] Ingal V.N., Beliaevskaya E.A., Brianskaya A.P., Merkurieva R.D. // Phys. Med. Biol. 43, N 9. 2555. (1998).

- [21] Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А. // Кристаллография. 43, № 4. 586 (1998). (Bushuev V.A., Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Crystallogr. Rep. 43, N 4. 538 (1998)).
- [22] Бушуев В.А., Сергеев А.А. // Письма в ЖТФ.
 24, № 21. 55 (1998). (Bushuev V.A., Sergeev A.A. // Tech. Phys. Lett. 24. 851. (1998)).
- [23] Бушуев В.А., Коне А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. № 10. 5 (1998). (Bushuev V.A., Kone A. // J. Surf. Invest. 14, 1245 (1999)).
- [24] Бушуев В.А., Сергеев А.А. // Письма в ЖТФ. 25, № 3. 1 (1999). (Bushuev V.A., Sergeev A.A. // Tech. Phys. Lett. 25, 83. (1999)).
- [25] Бушуев В.А., Сергеев А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. № 9. 48 (2000). (Bushuev V.A., Sergeev A.A. // J. Surf. Invest. 16. 1429 (2001)).
- [26] Бушуев В.А., Петраков А.П. // Кристаллография. 46, № 2. 209 (2001). (Bushuev V.A., Petrakov A.P. // Crystallogr. Rep. 46. 171. (2001)).
- [27] Бушуев В.А. // Наука в России. № 3. 19. (2002).
- [28] Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А., Сергеев А.А. // Металлофизика, новейшие технологии. 24, № 4. 559. (2002).
- [29] Бушуев В.А., Сергеев А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. № 1. 52. (2003).
- [30] Бушуев В.А., Гуськова М.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 69, № 2. 229 (2005). (Bushuev V.A., Gus'kova М.А. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 69. 25 (2005)).
- [31] Бушуев В.А. // Кристаллография. 68, № 3. 385 (2023). (Bushuev V.A. // Crystallogr. Rep. 68, N 3. 388 (2023)).
- [32] Cromer T., Liberman D. // J. Chem. Phys. 53, N 5. 1891. (1970).
- [33] Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
- [34] Bernstein S., Campbell E.C. // Phys. Rev. 132, 1625 (1963).
- [35] Андреева М.А., Росете К. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 27, № 3. 57. (1986). (М.А. Andreeva, C. Rosete // Moscow Univ. Phys. Bull. 41, N 3. 57 (1986)).
- [36] Андреева М.А., Росете К. // Поверхность. № 9, 145 (1986).
- [37] Irkaev S.M., Andreeva M.A., Semenov V.G. et al. // Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Res. B74. 545 (1993). (Part I.); Irkaev S.M., Andreeva M.A., Semenov V.G. et al. // Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Res. B74. 554 (1993). (Part II).
- [38] Rüffer R., Chumakov A.I. // Hyperfine Interactions. 97/98, 589 (1996).
- [39] Kagan Yu., Afanas'ev A.M., Kohn V.G. // J. Phys.
 C: Solid State Phys. 12, 615. (1979).
- [40] Trammell G.T., Hannon J.P // Phys. Rev. B. 18, 165 (1978).

- [41] Sturhahn W., Gerdau E. // Phys. Rev. B. 49, 9285 (1994).
- [42] Smirnov G.V. // Hyperfine Interactions. 123/124.
 31 (1999).
- [43] Андреева М.А. «Ядерно-резонансная спектроскопия конденсированных сред. Часть 2. Мёссбауэровские исследования на синхротронном излучении». Учебное пособие для магистров и аспирантов, под ред. проф. А.С. Илюшина, Оп. печать физич. фак. МГУ, 2019. 263 стр. ISBN 978-5-8279-0181-5.
- [44] Baron A.Q.R., Arthur J., Ruby S.L. et al. // Phys. Rev. B. 50 10354 (1994).
- [45] Toellner T.L., Sturhahn W., Röhlsberger R. et al. // Phys. Rev. Lett. 74, 3475 (1995).
- [46] Andreeva M.A., Irkaev S.M., Semenov V.G. et al. // J. Alloys and Compounds. 286, 322 (1999).
- [47] Andreeva M.A., Irkaev S.M., Semenov V.G. et al. // Hyperfine Interactions. 126(1-4), 343 (2000).
- [48] Andreeva M.A., Lindgren B. // Phys. Rev. B 72, 125422 (2005).
- [49] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей, Изд-во Моск. Ун-та, 1972.
- [50] Lindgren B., Andreeva M. A., Häggström L. et al. // Hyperfine interactions. 136/137, 439 (2001).
- [51] Kalska B., Häggström L., Lindgren B. et al. // Hyperfine interactions. 136/137. 295 (2001).
- [52] Ustinov V.V., Milayev M.A., Romashev L.N. et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 300. e281 (2006).
- [53] Meersschaut J., L'abbé C., Almeida F.M. et al. // Phys. Rev. B 73. 144428 (2006).
- [54] Ustinov V.V. // J. Magnetism and Magnetic Materials. **310**. 2219 (2007).
- [55] Andreeva M., Gupta A., Sharma G. et al. // Phys. Rev. B 92, 134403 (2015).
- [56] Diederich Th., Couet S., Röhlsberger R. // Phys. Rev. B 76, 054401 (2007).
- [57] Андреева М.А., Антропов Н.О., Баулин Р.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 117, 1247 (2016). (М.А. Andreeva, N.O. Antropov, R.A. Baulin // Physics of Metals and Metallography. 117, 1198. (2016)).
- [58] Андреева М.А., Баулин Р.А., Антропов Н.О. и др. // Письма в ЖЭТФ. 107(3). 198 (2018). (Andreeva M.A., Baulin R.A., Antropov N.O. // JETP Letters. 107. 196 (2018)).
- [59] Berthier Y., Barak J., Barbara B. // Solid State Commun. 17, 153 (1975).
- [60] Sutter J.P., Tsutsui S., Higashinaka R. et al. // Phys. Rev. B 75 140402 (2007).
- [61] Андреева М.А., Линдгрен Б. // Письма в ЖЭТФ. 76 833 (2002).
- [62] Andreeva M.A., Baulin R.A., Repchenko Yu.L. // J. Syn. Rad. 26 483 (2019).
- [63] Andreeva M.A. // Proceedings SPIE. 4605 368 (2001).
- [64] Andreeva M.A., Semenov V.G., Häggström L. et al. // Hyperfine interactions. 136/137. 687 (2001).
- [65] Andreeva M.A., Semenov V.G., Häggström L. et al. // The Physics of Metals and Metallography. 91 suppl.1. 22 (2001).
- [66] Andreeva M.A. // Hyperfine Interactions. 156-157, Issue 1-4. 595 (2004).
- [67] Gupta A., Kumar D., Andreeva M.A. et al. // J. Phys.: Conference Series. 217 012116. (2010).

- [68] Andreeva M.A., Monina N.G., Häggström L. et al.
 // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res.
 B. 266 187 (2008).
- [69] Andreeva M.A., Häggström L., Lindgren B. et al. // Hyperfine Interactions. 156-157. 607 (2004).
- [70] Andreeva M.A., Smekhova A., Baulin R.A. et al. // J. Syn. Rad. 28(5). 1535 (2021).
- [71] Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V et al. // J. Syn/ Rad. 19. 559 (2012).
- [72] Andreeva M.A., Baulin R.A., Chumakov A.I. et al.
 // J. Syn. Rad. 25 473 (2018).
- [73] Andreeva M.A., Baulin R.A., Chumakov A.I. et al.
 // Phys. Rev. B. 97 024417. (2018).
- [74] Andreeva M.A., Baulin R.A., Chumakov A.I. et al. // Condensed Matter. (MDPI). 4, 8 (2019).
- [75] Andreeva M.A., Baulin R.A., Slinko O.V. et al. // J. Phys.: Conference Series. 1389 012016 (2019).
- [76] Baulin R.A., Andreeva M.A., Häggström L. et al. // Surfaces and Interfaces. 27. 101521. (2021).
- [77] Schwartzkopf M., Buffet A., Korstgens V. et al. // Nanoscale. 5. 5053. (2013).
- [78] Levine J.R., Cohen J.B., Chung Y.W., Georgopoulos P. // J. Appl. Cryst. 22. 528. (1989).
- [79] Levine J.R., Cohen J.B., Chung Y.W // Surf. Sci. 248. 215. (1991).
- [80] Naudon A., Thiaudiere D. // J. Appl. Cryst. 30. 822. (1997).
- [81] Naudon A., Babonneau D., Thiaudiere D., Lequien S.
 // Physica B 283, 69. (2000).
- [82] Babonneau D., Videnovic I.R., Garnier M.G., Oelhafen P. // Phys. Rev. B. 63. 195401. (2001).
- [83] Smilgies D.-M., Busch P., Papadakis Ch.M., Posselt D. // Synch. Rad. News. 15. 35. (2002).
- [84] Lazzari R. // J. Appl. Cryst. **35**. 406. (2002).
- [85] Müller-Buschbaum P. // Lect. Notes Phys. 776. 61. (2009).
- [86] Renaud G., Lazzari R., Leroy F. // Surface Science Reports. 64. 255. (2009).
- [87] Benecke G., Wagermaier W., Li C. et al. // J. Appl. Cryst. 47. 1797. (2014).
- [88] Pospelov G., Van Herck W., Burle J. et al. // J. Appl. Cryst. 53. 262. (2020).
- [89] Lairson B.M., Payne A.P., Brennan S. et al. // J. Appl. Phys. 78, 4449. (1995).
- [90] Roth S.V., Autenrieth T., Grübel G. et al. // Appl. Phys. Lett. 91. 091915. (2007).
- [91] Roth S. V., Herzog G., Körstgens V. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 23. 254208. (2011).
- [92] Erb D., Schlage K., Bocklage L., Hübner R. et al. // Phys. Rev. Mat. 1. 023001. (2017).
- [93] Li H., Zhu J., Wang Z. et al. // Phys. Rev. B. 84. 075440. (2011).
- [94] Altamura D., Holym V., Siliqi D. et al. // Cryst. Growth Des. 12. 5505. (2012).
- [95] Chkhalo N.I., Garakhin S.A., Kumar N. et al. // J. Appl. Cryst. 55. 1455. (2022).
- [96] Romano Brandt L., Salvati E., Wermeille D. et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 13. 6795 (2021).
- [97] Jiang H., Hua W., Tian N. et al. // Appl. Surf. Sci. 508. 144838. (2020).
- [98] Pivac B., Dubuek P., Dasovinc J. et al. // Vacuum. 179. 109508. (2020).
- [99] Nikolaev K.V., Yakunin S.N., Makhotkin I.A. et al. // Acta Cryst. A. 75. 342. (2019).
- [100] Randolph L., Banjafar M., Preston Th.R. et al. // Phys. Rev. Research. 4. 03303. (2022).

- [101] Baibich M.N., Broto J. M., Fert A. et al. // Phys. Rev. Lett. 61. 2472. (1988).
- [102] Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W. // Phys. Rev. B. **39**. 4828. (1989).
- [103] Wuttig M., Liu X. Ultrathin Metal Films, Magnetic and Structural Properties, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [104] Bland J.A.C., Heinrich B. Ultrathin Magnetic Structures III: Fundamentals of Nanomagnetism. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [105] Drovosekov A.B., Kreines N.M., Kholin D.I. et al. // JETP Lett. 88. 118. (2008).
- [106] Ustinov V.V., Romashev L.N., Milyaev M.A., Burkhanov A.M. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 300. 148. (2006).
- [107] Andreeva M. A., Baulin R. A., Chumakov A. I. et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 440. 225. (2017).
- [108] Bauer C., Leiste H., Stüber M., Ulrich S., Holleck H. // Diamond and Related Materials. 11. 1139. (2002).
- [109] Zhang W., Xia Y., Ju J. et al. // Solid State Communications. 126. 163. (2003).
- [110] Ragulskaya A.V., Andreeva M.A., Rogachev A.V., Yakunin S.N. // Superlattices and Microstructures. 125. 16. (2019).
- [111] Baulin R.A., Andreeva M.A., Rogachev A.V. et al. // Materials Science and Engineering: B. 291. 116314. (2023).
- [112] Pedersen J.S. // Advances in Colloid in Interface Science. 70, 171. (1997).
- [113] Vignaud G., Gibaud A., Wang J. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. (1997). 9. L125.
- [114] Vainshtein B. K. Diffraction of X-Rays by Chain Molecules. Elsevier, Amsterdam, Chap. V., 1966.
- [115] Leroy F., Lazzari R., Renaud G. // Acta Cryst. A60. 565. (2004).
- [116] Baulin R.A., Pripechenkov I.M., Ganshina E.A. et al. // Book of abstr. of Samarkand International Symposium on Magnetism SISM-2023. 98. (2023).
- [117] Ganshina E.A., Garshin V.V., Pripechenkov I.M. et al. // Nanomaterials. 11. 1666. (2021).
- [118] Беляков В.А., Дмитриенко. В.Е. // УФН. 158.
 679 (1989). (Belyakov V.A., Dmitrienko V.E. // Sov.Phys. Usp. 32. 697. (1989)).
- [119] Стремоухов С.Ю., Овчинникова Е.Н. Синхротронное излучение и его применения для исследования микро- и наноструктурированных сред. М: физический факультет МГУ, 2022.
- [120] Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1953.
- [121] Орешко А.П. Основы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. М.: физический факультет МГУ, 2020.
- [122] Stohr J. The nature of X-rays and their interactions with matter. Springer, 2023.
- [123] Rogalev A., Ollefs K., Wilhelm F. // X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications. Eds. van Bokhoven J.A., Lamberti C. John Wiley & Sons. 671. (2016).
- [124] Van der Laan G. // Springer Proceedings in Physics.
 151. 239. (2013).
- [125] Орешко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 4. 3. (2021). Oreshko A.P. // Moscow Univ. Phys. Bull. 76, N. 4. 187 (2021)).
- [126] Brouder Ch. // J. Phys.: Cond. Matt. 2. 701 (1990).
- [127] Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E.// Acta Cryst.
 56. 2. (2000).

- [128] Овчинникова Е.Н., Рогалев А., Вилхельм Ф. н др. // ЖЭТФ. 150. 34 (2016). (Ovchinnikova E.N., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // JETP. 123. 27 (2016).
- [129] Орешко А.П., Милль Б.В., Овчинникова Е.Н. и др. // Кристаллография. 63. 176 (2018). (Oreshko A.P., Mill B.V., Ovchinnikova E.N. et al. // Crystallogr. Rep. 63. 158 (2018)).
- [130] Орешко А.П., Овчинникова Е.Н., Козловская К.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 3. 79. (2018). Oreshko A.P., Ovchinnikova E.N., Kozlovskaya K.A. et al. // MoscowUniv. Phys. 73. 314 (2018)).
- [131] Oreshko A.P., Ovchinnikova E.N., Rogalev A. et al. // J. Syn. Rad. 25. 222 (2018).
- [132] Rogalev A., Wilhelm F., Ovchinnikova E.N. et al. // Crystals. 11. 544 (2021).
- [133] Platunov M.S., Gudim I.A., Ovchinnikova E.N. et al. // Crystals. 11. 531 (2021).
- [134] Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н. // Кристаллография. 48. S59. (2003). (Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N. // Cryst. Rep. 48. S52. (2003)).
- [135] Cohen-Tannoudji C., Dupont-Roc J., Grynberg G. Atom-photon interactions. Wiley-VCH, 2004.
- [136] Орешко А.П. // ЖЭТФ. 160. 459 (2021). (Oreshko A.P. // JETP. 133. 383 (2021)).
- [137] Dmitrienko V.E. // Acta CrystA. 39. 29 (1983).
- [138] Овчинникова Е.Н., Мухамеджанов Э.Х. // Кристаллография. **61**. 735 (2016). (Ovchinnikova E.N., Mukhamedzhanov E.K. // Cryst. Rep. **61**. 768 (2016)).
- [139] Борисов М.М., Дмитриенко В.Е., Козловская К.А. и др. // Поверхность. № 10. 42 (2019). (Borisov M.M., Dmitrienko V.E., Kozlovskaya K.A. et al. // Surf. Investig. 13. 925 (2019)).
- [140] Орешко А.П., Обчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е. // Кристаллография. **68**. 346 (2023). (Oreshko A.P., Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E. // Cryst. Rep. **68**. 351 (2023)).
- [141] Finkelstein D.H., Shen Q., Shastri S. // Phys. Rev. Lett. 69. 1612 (1992).
- [142] Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N. // Acta Cryst. A. 57. 642 (2001).
- [143] Dmitrienko V., Ovchinnikova E., Ishida K. // Письма в ЖЭТФ. 69. 885. (1999). (Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Ishida K. // JETP Lett. 69. 938 (1999)).
- [144] Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N. // Acta Cryst.
 A. 56. 340 (2000).
- [145] Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Ishida K. et al. // Phys. Stat. Sol. (c). 1. 3081 (2004).
- [146] Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Ishida K. et al. // Nucl. Instr. Meth. A. 543. 122 (2005).
- [147] Ovchinnikova E.N., OreshkoA.P., Joly Y. et al. // Phys. Scr. 2005. 252 (2005).
- [148] Мухамеджанов Э.Х., Борисов М.М., Морковин А.Н. и др. // Письма ЖЭТФ. 86. 897 (2007). Mukhamedzhanov E.K., Borisov М.М., Morkovin A.N. et al. // JETP Lett. 86. 783 (2008).
- [149] Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Oreshko A.P. et al. // J. Phys.: Cond. Mat. 22. 355404 (2010).
- [150] Oreshko A.P., Ovchinnikova E.N., Beutier G. et al. // J. Phys.: Cond. Mat. 24. 245403 (2012).
- [151] Мухамеджанов Э.Х., Ковальчук М.В., Борисов М.М. и др. // ЖЭТФ. 139. 110. (2011).
 (Mukhamedzhanov E.Kh, Kovalchuk M.V., Borisov M.M. et al. // JETP. 112. 94 (2011).

- [152] Мухамеджанов Э.Х., Ковальчук М.В., Борисов М.М. и др. // Кристаллография. 55. 203. (2010). (Mukhamedzhanov E.Kh, Kovalchuk M.V., Borisov M.M. et al. // Cryst. Rep. 55. 174 (2010)).
- [153] Richter C., Novikov D.V., Mukhamedzhanov E.Kh et al. // Phys. Rev. B. 89. 094110 (2014).
- [154] Beutier G., Collins S.P., Nisbet G. et al. // Phys. Rev. B. 92. 214116 (2015).
- [155] Dmitrienko V.E, Ovchinnikova E.N., Kokubun J., Ishida K. // JETP Letters. 92. 424 (2010).
- [156] Dmitrienko V.E, Ovchinnikova E.N., Collins S.P. et al. // Nature Physics. 10. 202 (2014).
- [157] Pincini D., Fabrizi F., Beutier G. et al. // Phys. Rev. B. 98. 104424 (2018).
- [158] Beutier G., Collins S.P., Dimitrova O.V. et al. // Phys. Rev. Lett. 119. 167201 (2017).
- [159] Ovchinnikova E.N., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // J. Synch. Rad. 28. 1455 (2021).
- [160] Овчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е., Козловская К.А., Рогалев А. // Письма в ЖЭТФ. 10. 563 (2019). (Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Kozlovskaya K.A., Rogalev A. // JETP Lett. 110.

568 (2019)).

- [161] Орешко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 3. 49. (2007). (Oreshko A.P. // Moscow Univ. Phys. Bull. 62. 185 (2007)).
- [162] Орешко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 3. 76. (2013). (*Oreshko A.P.* // Moscow Univ. Phys. 68. 254 (2013)).
- [163] ОрешкоА.П. // Кристаллография. 59. 11 (2014). (*Oreshko A.P.* // Crystallogr. Rep. **59**. 6 (2014)).
- [164] Орешко А.П. // ЖЭТФ. **144**. С. 253 (2013). (Oreshko A.P. // JETP. **117**. 214 (2013)).
- [165] Goulon J., Jaouen N., Rogalev A. et al. // J. Phys.: Cond. Mat. 19. 156201 (2007).
- [166] Fabro S., Smith R., Williams R. // Nature. 215. 296 (1967).
- [167] Kozlovskaya K., Ovchinnikova E., Kokubun J. et al. // Crystals. 11. 1389 (2021).
- [168] Козловская К.А., Овчинникова Е.Н., Устюгов А.М. и др. // Кристаллография. 68. 370 (2023). (Kozlovskaya K.A., Ovchinnikova E.N., Ustyugov A.M. et al. // Cryst. Rep. 68. 374 (2023)).

Modern X-ray methods for condensed media diagnostics A.P. Oreshko^a, V.A. Bushuev, M.A. Andreeva, E.N. Ovchinnikova, R.A. Baulin, K.A. Akimova

Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia

E-mail: ^{*a*} *ap.oreshko@physics.msu.ru*

New X-ray methods are discussed that make it possible to study, including in dynamics, the features of electronic, nuclear, magnetic, spin ordering in weakly absorbing biological objects and molecules, nanoparticles and atoms on the surface and embedded in various matrices, multilayer nanostructures and transition layers, nanofacet surfaces and porous materials, locally anisotropic and locally chiral media.

PACS: 41.50.+h, 61.05.cj, 61.05.cm, 76.80.+y.

Keywords: X-ray, Mössbauer spectroscopy, diffraction, reflectometry, X-ray optics, refractive index, introscopy, phase contrast, grazing diffraction geometry, small-angle diffraction, scattering anisotropy, optical activity, chirality, thin films, multilayer nanostructures, transition layers, magnetism. Received 10 July 2024.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2024. 79, No. 6. Pp. .

Сведения об авторах

- 1. Орешко Алексей Павлович доктор физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой;тел.:(495) 939-23-87, e-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru.
- 2. Бушуев Владимир Алексеевич доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-23-87, e-mail: vabushuev@yandex.ru.
- 3. Андреева Марина Алексеевна доктор физ.-мат. наук, доцент, гл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-23-87, e-mail:mandreeva1@yandex.ru.
- 4. Овчинникова Елена Николаевна доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-23-87, e-mail: ovtchin@gmail.com.
- 5. Баулин Роман Алексеевич канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-23-87, e-mail:romanbaulin17@gmail.com.
- 6. Акимова Ксения Андреевна канд. физ.-мат. наук, физик; тел.: (495) 939-23-87, e-mail:akimovaka@my.msu.ru.