



II Школа молодых ученых
по синхротронным
методам исследования
в материаловедении

25–27 октября 2023 г. / Новосибирск

Сборник тезисов

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Новосибирский государственный университет

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова»

Центр коллективного пользования
«Сибирский кольцевой источник фотонов»

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера

**II ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

25–27 октября 2023 г.

Новосибирск, Россия

Сборник тезисов

Новосибирск
2023

УДК 620.22+52.624

ББК 30.3+24.44

Ш67

Ответственные редакторы

д-р физ.-мат. наук, проф. *С. В. Цыбуля*, канд. хим. наук *К. И. Шефер*

Ш67

II Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении (25–27 октября 2023 г., Новосибирск, Россия) : Сб. тез. / под ред. С. В. Цыбули, К. И. Шефер ; Новосиб. гос. ун-т ; ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН» ; Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» ; Ин-т ядерной физики СО РАН. — Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2023. — 118 с.

ISBN 978-5-44377-1552-0

Сборник включает тезисы пленарных, устных и стендовых докладов по следующим направлениям: методики диагностики состава и структуры функциональных материалов с использованием рентгеновского, в том числе синхротронного, излучения; аппаратно-техническое и программное обеспечение синхротронных и нейтронных исследований; комплексные исследования структуры и свойств материалов с использованием дифракционных и спектральных методов.

УДК 620.22+52.624

ББК 30.3+24.44

ISBN 978-5-4437-1552-0

DOI 10.25205/978-5-4437-1552-0

© Новосибирский государственный университет, 2023

© ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН», 2023

© Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов», 2023

© Институт ядерной физики СО РАН, 2023

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Моделирование дифракционных картин ультрадисперсных материалов *

Д.А. Яценко, С.В. Цыбуля, В.П. Пахарукова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ yatsenko@catalysis.ru

Не секрет, что физико-химические свойства материалов определяются морфологией и особенностями атомной структуры. Для ультрадисперсных материалов могут появляться особенности не характерные для крупнокристаллических аналогов. Изучение атомной структуры, наноструктуры и дефектообразования для таких высокодисперсных объектов является актуальной проблемой. Появляются дополнительные задачи, связанные с определением параметров наноструктуры — т. е. формой, размерами кристаллитов, наличием дефектов, микроискажений, межзерновых границ, определение взаимной ориентации кристаллитов структурированных наносистем.

Для этих целей может быть применим метод порошковой рентгеновской дифракции, который позволяет получить информацию интегрально от всего образца сразу. На дифракционных картинах нанокристаллических образцов может появиться анизотропное уширение дифракционных пиков, перераспределение их интенсивностей или диффузное рассеяние. В этом случае стандартные методы рентгеновской дифракции часто неприменимы.

Интерпретация данных может быть проведена методом DFA (Debye Function Analysis) на основе формулы Дебая (Debye scattering equation, DSE) [1]. Этот подход применим для любого произвольного набора атомов и, следовательно, может быть использован как для кристаллических объектов, так и для некристаллических или частично упорядоченных материалов (полимерных композитов или наноструктур).

В Докладе будут представлены возможности метода DFA [2] и конкретные примеры использования нашего программного обеспечения DIANNA [3] для различных нанокристаллических материалов [4–7]. Программное обеспечение является свободно распространяемым и доступно на веб-сайте: www.sourceforge.net/projects/dianna.

Программное обеспечение было использовано при исследовании структур высокодисперсных образцов гидроксидов магния, вольфрама [4], дисульфида молибдена [5–6] и псевдобемита [7], где показано влияние пластинчатой формы частиц на дифракционную картину. Впервые предложена модель 3D наноструктуры γ -Al₂O₃, удовлетворяющая дифракционным данным и данным электронной микроскопии высокого

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

разрешения [8, 9]. Выполнены рентгенографические исследования фазовых превращений псевдоморфозы при твердофазном окислительном термоллизе дигидрата оксалата железа [10] и сложных марганец-галлиевых оксидов [11] (уточнена структура оксида галлия с размерами частиц порядка 2 нм). Большинство из перечисленных работ вошли в монографию [12].

Литература

1. Debye P. Zerstreung von Röntgenstrahlen // *Annalen der Physik*. 1915. v. 351(6). p. 809-823.
2. Цыбуля С. В., Яценко Д. А. Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // *Журнал Структурной Химии*. 2012. т. 53. с. S155-S171.
3. Yatsenko D., Tsybulya S. DIANNA (Diffraction Analysis of Nanopowders) — a software for structural analysis of nanosized powders // *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*. 2018. v. 233(1). p. 61.
4. Pugolovkin L. V., Cherstiouk O. V., Plyasova L. M., Molina I. Y., Kardash T. Y., Stonkus O. A., Yatsenko D. A., Kaichev V. V., Tsirlina G. A. Electrodeposited non-stoichiometric tungstic acid for electrochromic applications: film growth modes, crystal structure, redox behavior and stability // *Applied Surface Science*. 2016. v. 388. p. 786-793.
5. Pakharukova V. P., Yatsenko D. A., Gerasimov E. Y., Vlasova E., Bukhtiyarova G. A., Tsybulya S. V. A Total Scattering Debye Function Analysis: Effective Approach for Structural Studies of Supported MoS₂-Based Hydrotreating Catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. N 23. P. 10914-10922.
6. Pakharukova V. P., Yatsenko D. A., Gerasimov E. Y., Vlasova E. N., Bukhtiyarova G. A., Tsybulya S. V. Application of Pair Distribution Function Analysis to Structural Investigation of Alumina Supported MoS₂ Catalysts // *Colloid and Interface Science Communications*. 2021. V. 43. P. 100454:1-8.
7. Шефер К. И., Яценко Д. А., Цыбуля С. В., Мороз Э. М., Герасимов Е. Ю. Структурные особенности высокодисперсного псевдобемита, полученного золь-гель методом // *Журнал Структурной Химии*. 2010. т. 51(2). с. 337-341.
8. Pakharukova V. P., Yatsenko D. A., Gerasimov E. Y., Tsybulya S. V. A Study of γ -Al₂O₃ from the Viewpoint of 3D Nanostructure // *Journal of Solid State Chemistry*. 2021. V. 302. P. 122425:1-10.
9. Yatsenko D. A., Pakharukova V. P., Tsybulya S. V. Low Temperature Transitional Aluminas: Structure Specifics and Related X-ray Diffraction Features // *Crystals*. 2021. V. 11. N 6. P. 690:1-11.
10. Яценко Д. А., Пахарукова В. П., Цыбуля С. В., Матвиенко А. А., Сидельников А. А. Фазовый состав и структура нанокристаллических продуктов твердофазного окислительного термоллиза дигидрата оксалата железа // *Журнал Структурной Химии*. 2012. т. 53(3). с. 554 — 562.
11. Nikulina O., Yatsenko D., Bulavchenko O., Zenkovets G., Tsybulya S. Debye Function Analysis of Nanocrystalline Gallium Oxide γ -Ga₂O₃ // *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*. 2016. V. 231. N 5. P. 261-266.
12. Черепанова С. В., Анчарова У. В., Булавченко О. А., Венедиктова О. С., Герасимов Е. Ю., Леонтьева Н. Н., Матвиенко А. А., Масленников Д. В., Пахарукова В. П., Сидельников А. А., Цыбуля С. В., Чижик С. А., Яценко Д. А. Наноструктурированные оксиды. 2016, ИПЦ НГУ: Новосибирск. 206 с.

Молекулярная динамика и XAFS спектроскопия

Л. А. Авакян

Южный федеральный университет (физический факультет),
Ростов-на-Дону

✉ laavakyan@sfnedu.ru

Постоянный рост вычислительных мощностей приводит к расширению возможностей моделирования структуры материалов на атомном уровне и к усовершенствованию используемых алгоритмов. Уже сейчас компьютерное моделирование носит статус вычислительного эксперимента (*in silico*). Точность выполненного моделирования во многом зависит от аккуратности учета межатомных взаимодействий. Существует большое количество подходов для описания взаимодействия между атомами, отличающихся вычислительной эффективностью, точностью и трансферабельностью (переносимостью на родственные атомные системы). Для углубленного изучения рекомендуется ознакомиться с обзором [1]. Как правило, более точные потенциалы требуют больших вычислительных ресурсов, в то время как менее точные, но более быстрые формы оказываются узко специализированными и менее трансферабельными.

Методы компьютерного моделирования остро нуждаются в экспериментальных источниках данных для проверки получаемых теоретических результатов. Существует не такое большое число экспериментальных методов, позволяющих изучать строение материалов на атомном уровне, без ограничения информацией о поверхностных слоях. Среди этих методов выделяется рентгеновская спектроскопия поглощения (X-ray absorption fine structure — XAFS spectroscopy) такими характеристиками, как высокая чувствительность к локальной атомной структуре поглощающего рентгеновский фотон атома, элементной селективностью, возможностью неразрушающей диагностики и т. д. [2].

XAFS спектр принято разделять на две области — околопороговую (X-ray absorption near edge structure — XANES) и дальнюю протяженную (extended X-ray absorption fine structure — EXAFS) области. Математическая обработка EXAFS спектра позволяет получить параметры локальной атомной структуры поглощающего атома — число и тип соседей, расстояние до них. Но эта область спектра оказывается чувствительной к динамическим эффектам — колебаниям атомов, плохо отличимых от структурной разупорядоченности. Результаты молекулярно-динамического моделирования могут использоваться как для подгонки EXAFS [3], так и для построения XAFS сигнала [4].

Литература

1. J. A. Harrison, J. D. Schall, S. Maskey, P. T. Mikulski, M. T. Knippenberg, B. H. Morrow, Review of force fields and intermolecular potentials used in atomistic computational materials research. Applied Physics 2018; 5 (3): 031104. doi: 10.1063/1.5020808

2. Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман, под. ред. Г. М. Жидомиров, Глава: Теория EXAFS-спектров. в книге: Рентгено-спектральный метод изучения структуры аморфных тел, Новосибирск: Наука Сиб. отд-ние, 1988, 306
3. S.W. T. Price, N. Zonias, C.-K. Skylaris, T. I. Hyde, B. Ravel, A. E. Russell, Fitting EXAFS data using molecular dynamics outputs and a histogram approach. *Phys. Rev. B*, 2012, 85, 075439 doi: 10.1103/PhysRevB.85.075439
4. J. Timoshenko, K. R. Keller, A. I. Frenkel Determination of bimetallic architectures in nanometer-scale catalysts by combining molecular dynamics simulations with x-ray absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 2017, 146, 114201 doi: 10.1063/1.4978500

Методы исследования локальной структуры материалов*

К. И. Шефер

Новосибирский государственный университет
ЦКП «СКИФ», р. п. Кольцово
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ shefer@catalysis.ru

Свойства новых и функциональных материалов во много определяются их структурными характеристиками, поэтому необходимым этапом их исследования является анализ структуры. Прямые структурные данные получают с использованием дифракционных методов. Однако, при изучении ряда объектов традиционно применяемые методы, основанные на анализе положения и интенсивности пиков на дифракционной картине, не могут дать исчерпывающей информации о структуре или не дают ее вообще. Это относится к сплавам, дефектным, наноразмерным (особенно с размерами областей когерентного рассеяния менее 3 нм), аморфным материалам. Характеристики кристаллической структуры можно получить далеко не всегда, но сохраняется локальная структура, характеризующая ближний порядок в расположении атомов. Для получения информации о составе таких материалов и их локальной структуре применяются специальные методы. Методы обычно предполагают проведение эксперимента с использованием синхротронного излучения. Это дифракционный метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП), в англоязычной литературе известный как метод PDF (Pair Distribution Analysis) и спектроскопические методы с общим названием XAFS (X-Ray Absorbption Fine Structure). В докладе рассмотрены возможности, особенности и сравнение этих методов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Применение синхротронного излучения для структурных исследований в условиях высоких давлений*

Б.А. Захаров

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ b.zakharov@g.nsu.ru

Высокие давления влияют на структуру различных материалов, приводя к ряду интересных явлений, таких как фазовые переходы, изменение физических свойств — проводимости, оптических свойств и др. Давление также может использоваться для синтеза новых соединений, что позволяет получать ранее неизвестные сольваты и клатраты. Для изучения этих явлений необходима информация об изменениях структуры под давлением *in situ*. Дифракция рентгеновского синхротронного излучения с использованием ячеек с алмазными наковальнями (DAC) широко используется для определения структуры большинства органических, неорганических и биологических кристаллических образцов. Качество дифракционных данных критически важно для получения достоверной информации о координатах атомов и межмолекулярных взаимодействиях. Поэтому такие эксперименты требуют тщательного планирования и выбора оборудования, стратегии сбора и обработки данных, поскольку кристалл не является «свободным», а находится в замкнутой среде в гидростатической жидкости внутри ячейки определенной конструкции. В лекции будет рассмотрен ряд общих вопросов, посвященных исследованию кристаллических материалов в условиях высоких давлений, а также частных, но не менее важных: выбор среды, передающей давление, протокола сжатия, выбор источника СИ и детектора и др. Также будут рассмотрены «скрытые факторы», влияющие на результаты дифракционных экспериментов в условиях высоких давлений.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект АААА-А21-121011390011-4) в Институте катализа СО РАН. Исследование было частично поддержано программой стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Новосибирского государственного университета.

МАСТЕР-КЛАССЫ

Практические занятия по моделированию дифракционных картин ультрадисперсных материалов в программе DiAnNa (Diffraction Analysis of Nanopowders) *

Д.А. Яценко, С. В. Цыбуля

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ yatsenko@catalysis.ru

Хотя у дифракционного метода есть значительный потенциал для исследования нанообъектов, проблемы с интерпретацией данных появляются, когда частицы имеют очень малые размеры, меньше чем 3 нм. Типичные дифракционные картины таких образцов характеризуются очень размытыми пиками, которые не поддаются в полной мере анализу стандартными методами, использующими подходы, связанные с анализом отдельных дифракционных линий. Подобные объекты обычно называют «рентгеноаморфными» и, как правило, для них определяют только ближний порядок атомов.

Для ультрадисперсных (нано-) материалов не редко появляются и дополнительные дифракционные эффекты, вызванные малыми размерами или анизотропной формой частиц. На дифракционных картинах таких образцов может появиться анизотропное уширение дифракционных пиков, перераспределение их интенсивностей или диффузное рассеяние. В этом случае дифракционные картины таких образцов не поддаются в полной мере анализу стандартными подходами (например, метод Ритвельда), связанные с измерением положений, интенсивностей и ширин дифракционных рефлексов.

В подобных случаях может быть применен метод DFA (Debye Function Analysis) [1] на основе формулы Дебая (Debye scattering equation, DSE) [2]. Формула позволяет рассчитать полный профиль дифракционной картины путем перебора всех межатомных расстояний объекта. Поэтому она применима для атомных моделей любой сложности, и в том числе для ступенчатых (упорядоченных наноструктур) и некристаллических материалов. Использование метода подразумевает создание полной атомной модели исследуемого объекта, расчет дифракции по DSE и сравнение с экспериментальными данными. Ограничения связаны с проблемой создания сложных атомных моделей и большими временными затратами при уточнении.

Подход является полнопрофильным, но в отличие от метода Ритвельда проводится с учетом диффузного рассеяния без искусственного размытия максимумов и поэтому способен, учесть, например, анизотропное уширение максимумов связанных с размером частиц. Сравнения экспериментальные данные с модельными расчетами, можно

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

проверить информацию о дефектах, форме и взаимном расположении наноразмерных кристаллитов и найти наиболее подходящую модель.

Практикум предназначен для студентов любого курса и не требует специализированных знаний и навыков. На практикуме будет показано как найти, проанализировать структурные данные и использовать возможности метода DFA [2] для анализа дифракционных картин конкретных образцов [5-8] используя наше программное обеспечение DiAnNA [3-4]. Программное обеспечение является свободно распространяемым и доступно на веб-сайте: www.sourceforge.net/projects/dianna.

Литература

1. Цыбуля С. В., Яценко Д. А. Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // Журнал Структурной Химии. 2012. т. 53. с. S155-S171.
2. Debye P. Zerstreung von Röntgenstrahlen // Annalen der Physik. 1915. v. 351(6). p. 809–823.
3. Yatsenko D., Tsybulya S. DIANNA (Diffraction Analysis of Nanopowders) — a software for structural analysis of nanosized powders // Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials. 2018. v. 233(1). p. 61.
4. Яценко Д. А., Цыбуля С. В. DIANNA (Diffraction Analysis of Nanopowders) — программное обеспечение для структурного анализа ультрадисперсных систем рентгенографическими методами // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 3. С. 433-436.
5. Шефер К. И., Яценко Д. А., Цыбуля С. В., Мороз Э. М., Герасимов Е. Ю. Структурные особенности высокодисперсного псевдобемита, полученного золь-гель методом // Журнал Структурной Химии. 2010. т. 51(2). с. 337–341.
6. Pugolovkin L. V., Cherstiouk O. V., Plyasova L. M., Molina I. Y., Kardash T. Y., Stonkus O. A., Yatsenko D. A., Kaichev V. V., Tsirlina G. A. Electrodeposited non-stoichiometric tungstic acid for electrochromic applications: film growth modes, crystal structure, redox behavior and stability // Applied Surface Science. 2016. v. 388. p. 786-793.
7. Pakharukova V. P., Yatsenko D. A., Gerasimov E. Y., Vlasova E. N., Bukhtiyarova G. A., Tsybulya S. V. Application of Pair Distribution Function Analysis to Structural Investigation of Alumina Supported MoS₂ Catalysts // Colloid and Interface Science Communications. 2021. V. 43. P. 100454:1-8.

Молекулярная динамика и XAFS спектроскопия

Л. А. Авакян

Южный федеральный университет
(физический факультет),
Ростов-на-Дону

✉ laavakyan@sfedu.ru

В предлагаемом мастер-классе будет выполнено молекулярно-динамическое моделирование на примере сравнительно простой системы — изолированной металлической наночастицы. Для этого будет использован потенциал EMT (effective-medium theory) семейства потенциалом модели «погруженного» атома (EAM — embedded atom model) [1]. Параметры этого потенциала позволяют описывать ГЦК металлы (Ag, Pt, Cu, Au, Al) и некоторых их сплавов, что будет использовано для моделирования строения и динамики двухкомпонентных наночастиц.

Для учета обмена теплом с окружающей средой будет использован термостат Ланжевена или Нозе. продемонстрированы способы выбора временного шага (Δt) для решения уравнений движения, а также параметра термостата (τ) для выбранной атомной системы. Для этого необходимо выполнять моделирование до установления состояния близкого к состоянию теплового равновесия.

В процессе выполнения мастер-класса будет показана рассмотрена динамика биметаллических наночастиц при различных температурах и скоростях нагрева, построены парные радиальные функции распределения для них. Также будут построены спектры XAFS, усредненные по каждому поглощающему атому и по нескольким конфигурациям, как это было сделано в [2]. Полученные результаты позволят наглядно продемонстрировать чувствительность XANES и EXAFS областей спектра к атомным колебаниям, а также установить (при наличии экспериментального спектра) детали строения наночастиц — ядро-оболочка, неупорядоченный сплав, сегрегированный сплав и т. д.

Для выполнения моделирования будет использоваться среда атомного моделирования ASE (atomic simulation environment) [3], что делает желательным (но не обязательным) знание языка программирования Python. Также желательным является опыт работы с программами расчета спектра поглощения (Fdmnes / Feff).

Полученные навыки направлены на возможность (при использовании подходящего эмпирического потенциала межатомного взаимодействия или при применении методов теории функционала плотности) выполнять имитационное моделирование процессов происходящих в интересующих слушателя материалах на атомном уровне. Умение построения спектров поглощения позволит сопоставить теоретические результаты с экспериментальными данными.

Литература

1. J. A. Harrison, J. D. Schall, S. Maskey, P. T. Mikulski, M. T. Knippenberg, B. H. Morrow, Review of force fields and intermolecular potentials used in atomistic computational materials research. *Applied Physics* 2018; 5 (3): 031104. doi: 10.1063/1.5020808
2. L. Avakyan, A. Manukyan, A. Bogdan, H. Gyulasaryan, J. Coutinho, E. Paramonova, G. Sukharina, V. Srabionyan, E. Sharoyan, L. Bugaev. Synthesis and structural characterization of iron-cementite nanoparticles encapsulated in carbon matrix, *J. Nanopart. Res.*, 2020, 22 doi: 10.1007/s11051-019-4698-8
3. A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, K. W. Jacobsen The atomic simulation environment — a Python library for working with atoms *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, 29, 273002 doi: 10.1088/1361-648X/aa680e

Современные возможности структурных исследований поликристаллических порошков методом Ритвельда

Т. Ю. Кардаш

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ kardash@catalysis.ru

Через пятьдесят лет после открытия метода порошковой дифракции, Хуго Ритвельд предложил свой метод уточнения структуры по полному дифракционному профилю с использованием только появившихся тогда компьютеров [1]. Это открытие определило новый этап развития методов порошковой дифракции, когда метод качественного и полуколичественного анализа превратился в инструмент структурного исследования. В результате сегодня методы порошковой дифракции позволяют изучать очень сложные структуры и до сих пор являются одними из наиболее часто используемых в материаловедении.

Кроме уточнения полученных тем или иным способом структурных моделей, метод Ритвельда и современная порошковая дифракция широко применяются для количественного фазового анализа. Многие успехи в структурных исследованиях методами порошковой дифракции достигнуты благодаря использованию данных, полученных на синхротронном излучении.

В данном докладе будут рассмотрены современные подходы для структурного анализа по данным порошковой дифракции с применением метода Ритвельда. Будут показаны способы уменьшения количества уточняемых параметров модели при помощи объединения параметров, включения «жестких» фрагментов моделей, а также возможности количественного фазового анализа при наличии аморфных фаз в образце. Будут обсуждаться требования к качеству дифракционного эксперимента для уточнения структуры, критерии качества уточнения и оценки правильности полученных значений.

Литература

[1] Rietveld, H. M., Acta Crystallographica 20, N4 (1966) 278.

Основные принципы обработки данных малоуглового рентгеновского рассеяния*

Ю. В. Ларичев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ ylarichev@gmail.com

Метод рентгеновского малоуглового рассеяния (МУРР) основан на измерении интенсивности монохроматического рентгеновского излучения, прошедшего через образец в угловом диапазоне до 5 градусов [1]. В отличие от электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии, метод МУРР позволяет анализировать образцы в различном агрегатном состоянии в широком диапазоне размеров частиц. Как правило, исходные малоугловые данные при этом представляют собой кривую с уменьшающейся интенсивностью при росте величины угла рассеяния. Уменьшение интенсивности при этом может происходить в диапазоне нескольких порядков величины. Несмотря на близость методов МУРР и рентгеновской дифрактометрии, принципы обработки данных для этих методов сильно отличаются друг от друга. При этом, напрямую из данных МУРР можно определить только, так называемый, радиус инерции (величина примерно соответствующая среднему размеру частиц) и фрактальность нанобъекта. Поэтому для получения более информативных данных, таких как распределение частиц по размерам или 3D структура нанобъектов, необходимо использовать моделирование и решать так называемые «обратные задачи». В настоящее время существует большое количество различных программных пакетов для обработки данных МУРР. В рамках пакета программ ATSAS [2] будут показаны основные принципы обработки малоугловых данных, получение распределений частиц по размерам и восстановление формы частиц для ряда объектов различной природы.

Литература

1. Feigin L. A., Svergun, D. I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York: Plenum Press, 1987.
2. Konarev, P. V.; Petoukhov, M. V.; Volkov, V. V.; Svergun, D. I. ATSAS 2.1, a Program Package for Small-Angle Scattering Data Analysis. J. Appl. Crystallogr. 2006, 39, 277–286.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № ААА-А-А21-121011390053-4). Также автор выражает благодарность ЦКП «ВТАН» НГУ за предоставление измерительного оборудования.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Разработка комплекса методик прецизионного определения параметров элементарных ячеек монокристаллов на дифрактометрах, оборудованных 2D-детекторами *

П.С. Серебренникова, С.А. Громилов

Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

✉ polina.buneeva2015@yandex.ru

Несмотря на то, что при решении задач определения структур кристаллических фаз рентгеновские методы являются основными и наиболее эффективными, проблема низкой точности определения параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) на стандартных лабораторных приборах и станциях синхротронного излучения в полной мере в настоящее время не была решена [1]. Особенно остро такая проблема стоит при решении задач, сопряженных с необходимостью фиксировать крайне малые изменения ПЭЯ, в частности, при определении теплового поведения материалов, от точности определения которого зависят некоторые их физические свойства, а также эксплуатационные характеристики конечного изделия.

В рамках данной работы предлагается комплекс методик, позволяющих понизить относительную ошибку определения ПЭЯ монокристаллов на лабораторных дифрактометрах до 5×10^{-5} , что на несколько порядков ниже относительной ошибки определения ПЭЯ по данным традиционного рентгеноструктурного анализа. Разработанные методики протестированы на кристаллах высших, средних и низших сингоний и показали свою высокую эффективность. С учетом погрешности позиционирования стандартных гониометров, показано, что дальнейшее понижение ошибки измерений ПЭЯ может быть достигнуто только при переходе на углы дифракции больше 90° . Достаточная для обработки интенсивность дифракционных линий в таком случае может быть достигнута только с использованием синхротронного излучения. В рамках данной работы предлагается схема использования дополнительного детектора на будущей монокристалльной станции синхротронного излучения СКИФ, которая позволит понизить относительную погрешность определения ПЭЯ монокристаллов до 5×10^{-6} .

Литература

Herbstein, F.H. (2000). Acta. Cryst. B56, 547-557.

* Авторы выражают благодарность к.х.н. Комарову В.Ю., к.ф.-м.н. Сухих А.С. и н.с. Панченко А.В. за помощь в работе. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8 и Приоритет-2030.

Генезис фазовой неоднородности никелатов празеодима, синтезированных методом Пекини *

Д. Д. Мищенко^{1,2}, М. В. Арапова³, Ю. Н. Беспалко³,
З. С. Винокуров¹, А. Н. Шмаков^{1,2}

¹ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, р. п. Кольцово

²Новосибирский государственный университет

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ q14999@yandex.ru

Соединения на основе никелата празеодима ($\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) являются перспективными материалами на роль катода среднетемпературных (500–700 °С) твердооксидных топливных элементов (СТ-ТОТЭ). Данные соединения относятся к т.н. фазам Раддлесдена-Поппера (Р-П) 1-го порядка. Их структуру можно описать как чередование перовскитоподобных слоев со слоями «каменной соли» вдоль кристаллографической оси *c*. Порядок фазы определяется количеством перовскитных слоев, идущих подряд (возможны также фазы 2-го и 3-го порядков). Фазы Р-П 1-го порядка способны накапливать большие количества высокоподвижного кислорода в тетраэдрических междоузлиях слоев «каменной соли», благодаря чему данные соединения обладают высокими уровнями смешанной ионно-электронной проводимости в среднетемпературном диапазоне [1].

Для определения применимости того или материала в качестве катода СТ-ТОТЭ необходимо изучать термическую стабильность и поведение структуры в условиях, приближенных к рабочим, а именно, 500–700 °С на воздухе и в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода. Такие исследования проводились для серии образцов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $x = 0; 0,5; 1$), синтезированных методом Пекини, с применением *in situ* рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения на станции «Прецизионная дифрактометрия — 2» комплекса ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН [2]. Данные исследования показали наличие для всех образцов двух фаз с одинаковой структурой, присущей фазам Р-П 1-го порядка, но с немного разными параметрами элементарной ячейки. Расхождение параметров достигало максимума после термоциклирования в инертной атмосфере (30-700-30 °С, 10 °С/мин) так, что пики от двух фаз были полностью разрешены. К тому же, по всей видимости, эти фазы имеют немного разные температуры обратимого фазового перехода $Fmmm \leftrightarrow I4/mmm$, что видно из сосуществования вместе ромбических и тетрагональных фаз в процессе фазового перехода в температурном диапазоне 20–40 °С.

Чтобы изучить причины такой фазовой неоднородности, нами был изучены в режиме *in situ* процессы, происходящие с образцами при финальном высокотемпературном отжиге (1100 °С на воздухе или 900 °С в инертной атмосфере). Оказалось, что про-

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

цесс образования фаз Р-П 1-го порядка происходит по трем параллельным процессам. Основной — через образование перовскитной фазы, а побочные — через образование фазы Р-П 3-го порядка. Предполагается, что образующиеся фазы различаются количеством редкоземельных катионов в структуре (возможен дефицит редкоземельных катионов в структуре). Также выдвинуто предположение, что уменьшение температуры первого отжига на воздухе с 800 °С до 600 °С приведет к улучшению фазовой однородности, т.к. при данной температуре образование фазы Р-П 3-го порядка будет либо термодинамически запрещено, либо сильно кинетически замедлено, и при высокотемпературном отжиге образуется только одна фаза Р-П 1-го порядка по основному пути.

Литература

1. Tarutin A. P., Lyagaeva J. G., Medvedev D. A., Bi L., Yaremchenko A. A. Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells//Journal of Materials Chemistry A, 2021, Vol. 9, No. 1, P. 154-195.
2. Piminov P. A., Baranov G. N., Bogomyagkov A. V., Berkaev D. E., Borin V. M., Dorokhov V. L., Karnaev S. E., Kiselev V. A., Levichev E. B., Meshkov O. I., Mishnev S. I., Nikitin S. A., Nikolaev I. B., Sinyatkin S. V., Vobly P. D., Zolotarev K. V., Zhuravlev A. N. Synchrotron Radiation Research and Application at VEPP-4//Physics Procedia, 2016, Vol. 84, P. 19-26.

Эволюция структурных дефектов в NiO-SiO₂ при термическом воздействии*

М. Д. Михненко^{1,2}, С. В. Черепанова¹, Р. Г. Кукушкин¹,
Е. Ю. Герасимов¹, О. А. Булавченко^{1,2}

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

✉ m.mikhnenko@catalysis.ru

В настоящее время катализаторы на основе никеля используются в различных промышленных химических реакциях. Высокий интерес к никельсодержащим катализаторам связан прежде всего с его низкой стоимостью, по сравнению с благородными металлами, и с достаточно высокой активностью в реакциях переноса водорода. В то же время в ходе реакций возможна деградация образца путем зауглероживания или спекания частиц. Чтобы избавиться от этих недостатков, обычно используются различные модификаторы или носители, такие как Al₂O₃, CeO₂, SiO₂ или ZrO₂. Такие добавки, в зависимости от метода синтеза, влияют как на активность катализаторов в реакции, так и на фазовый состав и дисперсность. Например, в работах [1,2] золь-гель методом был синтезирован NiO-SiO₂ с весовым содержанием SiO₂ порядка 5%, чего оказалось достаточно для стабилизации наблюдаемых на дифракции значений ОКР порядка 25 Å. Исследование данного образца методом РФА показало, что описание классическим методом Ритвельда не дает удовлетворительного описания дифракционной картины. Также в работе [3] было показано, что возможно внедрение SiO₂ в структуру NiO. Изучение влияния вводимых катионов кремния на дефектную структуру получаемого соединения может позволить более точно задавать желаемые характеристики катализатора.

В данной работе была проведена съемка образцов NiO-SiO₂ на источнике синхротронного излучения в СЦСТИ на ускорительном комплексе ВЭПП-2000 в ИЯФ СО РАН. С помощью полученных данных было проведено исследование методами моделирования РРА и 1D-разупорядоченных кристаллов. Был сделан вывод о внедрении SiO₂ в структуру NiO и предложен ряд моделей для описания наблюдаемых эффектов: 1) нахождение аморфного SiO₂ в малых количествах на поверхности частиц NiO, 2) вхождение в структуру NiO отдельных катионов Si в тетраэдрические позиции, 3) формирование отдельных фрагментов с химической формулой Ni₂SiO₄, обладающих структурой шпинели. Методом моделирования 1D-разупорядоченных кристаллов было показано, что в исходном состоянии происходит внедрение тетраэдрических слоев SiO₂ в структуру NiO по шпинельному типу. Исследовалась эволюция наблюдаемого дефекта при термическом воздействии: при увеличении температуры прокаливания на-

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030. Авторы благодарят за проведение экспериментов Селютин А. Г. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4 — ВЭПП-2000» в ИЯФ СО РАН.

блюдалось спекание частиц, однако при достижении 900 °С происходили структурные изменения с возникновением двух типа частиц — со встроенным в структуру кремнием — с увеличенным параметром элементарной ячейки и низким размером ОКР и с уменьшенным параметром и большим ОКР — «бездефектный» NiO. При прокаливании при 1100 °С наблюдалось формирование фазы шпинели Ni₂SiO₄ и полное исчезновение структуры с внедрением катионов Si. Данные ПЭМ также показали, что в исходном состоянии никель и кремний внутри частиц распределены равномерно, а сами частицы имеют форму пластинок толщиной около 20 Å. При прокаливании происходит выход кремния из образца на поверхность, при этом при спекании частиц наблюдается увеличение толщины частиц. После 1100 °С фаза Ni₂SiO₄ располагается в виде протяженных слоев внутри или на поверхности частиц NiO. Таким образом, формируется метастабильная структура со слоями SiO₂ внутри частиц NiO, увеличивая температуру прокаливания до 900 °С, наблюдалось разделение на две фазы: бездефектный NiO и NiO с равномерно распределенными межузельными катионами кремния. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 1100°С приводит к окончательному разрушению и формируется фаза Ni₂SiO₄ одновременно с выходом оксида кремния на поверхность, в то время как основная масса катализатора состоит из фазы NiO с размерами кристаллитов более 300 Å.

Литература

1. Bykova M. V. et al. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2012. — Т. 113. — С. 296-307.
2. Bykova M. V. et al. Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts // *Catalysis in industry*. — 2011. — Т. 3. — С. 15-22.
3. Mikhnenko M. D. et al. Defect Structure of Nanocrystalline NiO Oxide Stabilized by SiO₂ // *Inorganics*. — 2023. — Т. 11. — № 3. — С. 97.

Изменение состава носителя как путь к улучшению показателей эффективности сопряженного процесса альдольно-кетоновой конденсации — гидрирования метилэтилкетона

И.В. Лебедев, Е. М. Марцинкевич, Л. Г. Брук

МИРЭА — Российский технологический университет, Москва

✉ ilya1647@mail.ru

Предварительное изучение образцов катализатора Pd(1%)/Активированный уголь (АУ) до и после проведения процесса методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) было направлено на выявление особенностей в их морфологии, химическом и фазовом составех [1, 2].

В качестве носителя использовался активированный уголь каменноугольного происхождения марки Sorbonorit фирмы Cabot (Площадь поверхности — 1400 м²/г и насыпная плотность — 390 кг/м³). Палладий наносили методом объемной пропитки из его ацетата, растворенного в ацетоне.

СЭМ-изображения образцов до использования в процессе и после (рис. 1) показывают, что макроструктура образцов аналогична, что говорит о том, что в ходе конденсации-гидрирования не происходит заметного изменения структуры катализатора.

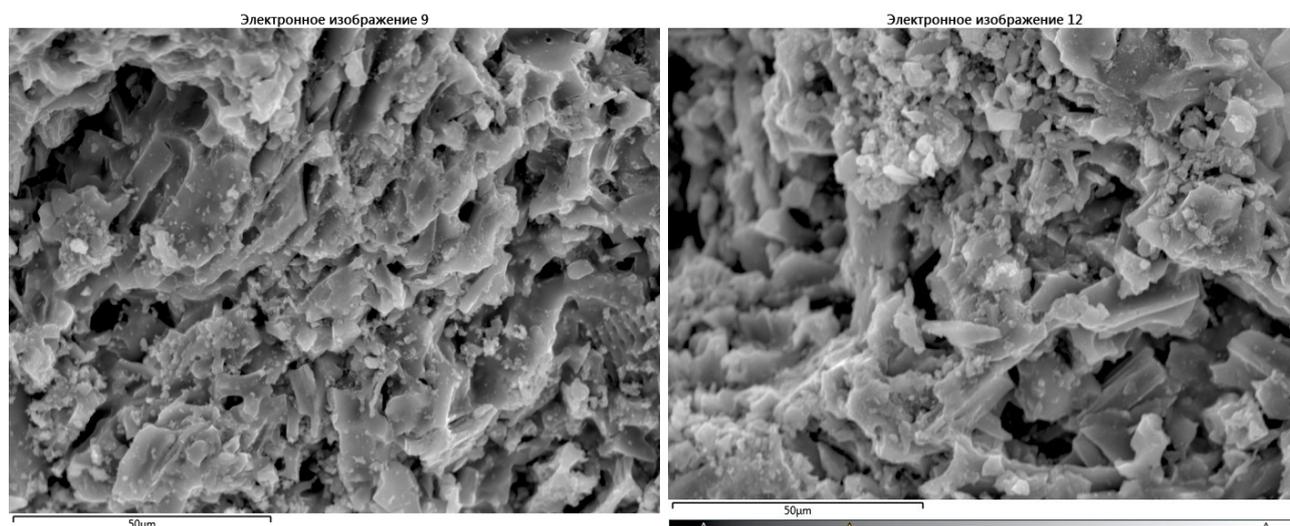


Рис. 1. Сравнение морфологии образцов до (слева) и после (справа) реакции

Рентгеновский энергодисперсионный анализ показал, что в незначительных количествах, на уровне 0.1 масс.%, образцы содержат примеси Na, Mg, Al, P, Mn, Fe и Cu. В несколько большем количестве содержатся K, Cl и Si. Основное внимание привлекает довольно высокое содержание серы S и кальция Ca. Высокое содержание

кислорода связано как с наличием примесных оксидов указанных выше элементов, так и (по-видимому) с окислением углеродного носителя. Следует отметить довольно высокое содержание палладия в свежем образце. Это может объясняться тем, что при внесении палладия в катализатор он концентрируется на поверхностях ажурной структуры углеродного носителя [3].

Чтобы получить данные о равномерности распределения элементов и сделать вывод, какое соединение образует кальций, для всех образцов были построены карты распределения элементов. Из карт распределения элементов следует вывод, что кремний находится в виде оксида, а кальций присутствует в виде сульфида, при этом палладий распределен довольно равномерно [1, 4].

Вариации в его составе в различных микроучастках образца обусловлены особенностями строения углеродного носителя, в котором поры отличаются как размером, так и расположением [3, 4].

Сравнение рентгенограмм образцов показало, что фазовый состав образцов до и после восстановления одинаков (рис. 2). В них на фоне двух рентгеноаморфных областей, соответствующих углеродному носителю, наблюдаются рефлексы кристаллических фаз. Сравнение рентгенограмм образцов после восстановления и после реакции (рисунок 2) показывает, что в нем сохранилась одна из фаз, которой соответствует рефлекс с $d = 4.04 \text{ \AA}$ ($2\theta = 28.98^\circ$), интенсивность остальных рефлексов существенно уменьшилась [2].

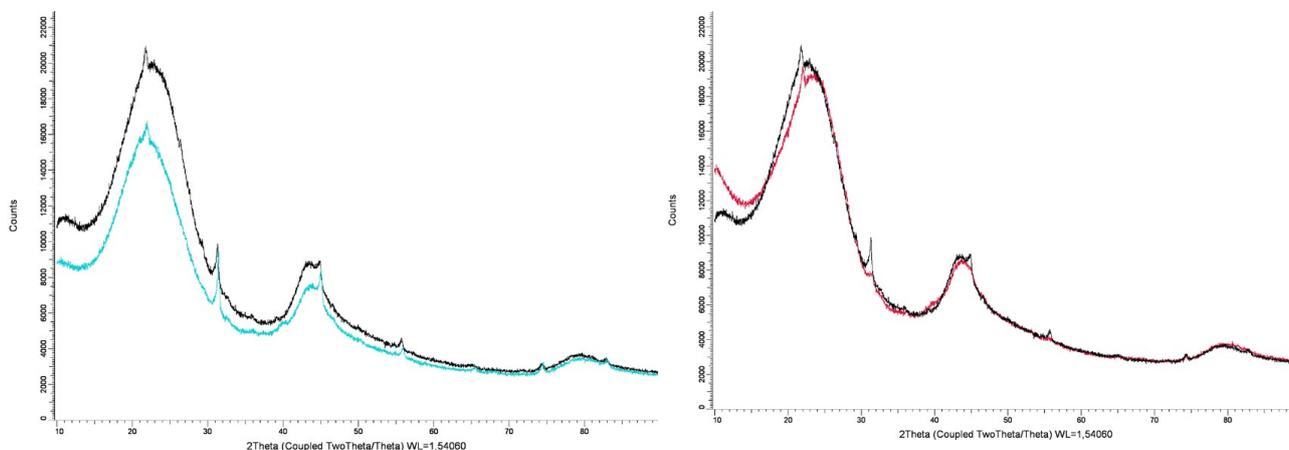


Рис. 2. Сравнение фазового состава образцов катализатора. Слева: зеленая кривая — до восстановления, черная — после восстановления. Справа: черная кривая — после восстановления, красная — после реакции

Анализ фазового состава образца после восстановления показал, что наиболее вероятными кристаллическими фазами в нем являются гидрид палладия $\text{PdH}_{0/64}$ (основная фаза), кристобалит SiO_2 и незначительное количество металлического палладия (рис. 3). Рефлексов, соответствующих карбидам или оксиду палладия, на рентгенограммах нет. Однако следует учитывать формальное совпадение положения рефлексов на рентгенограммах гидрида палладия и сульфида кальция.

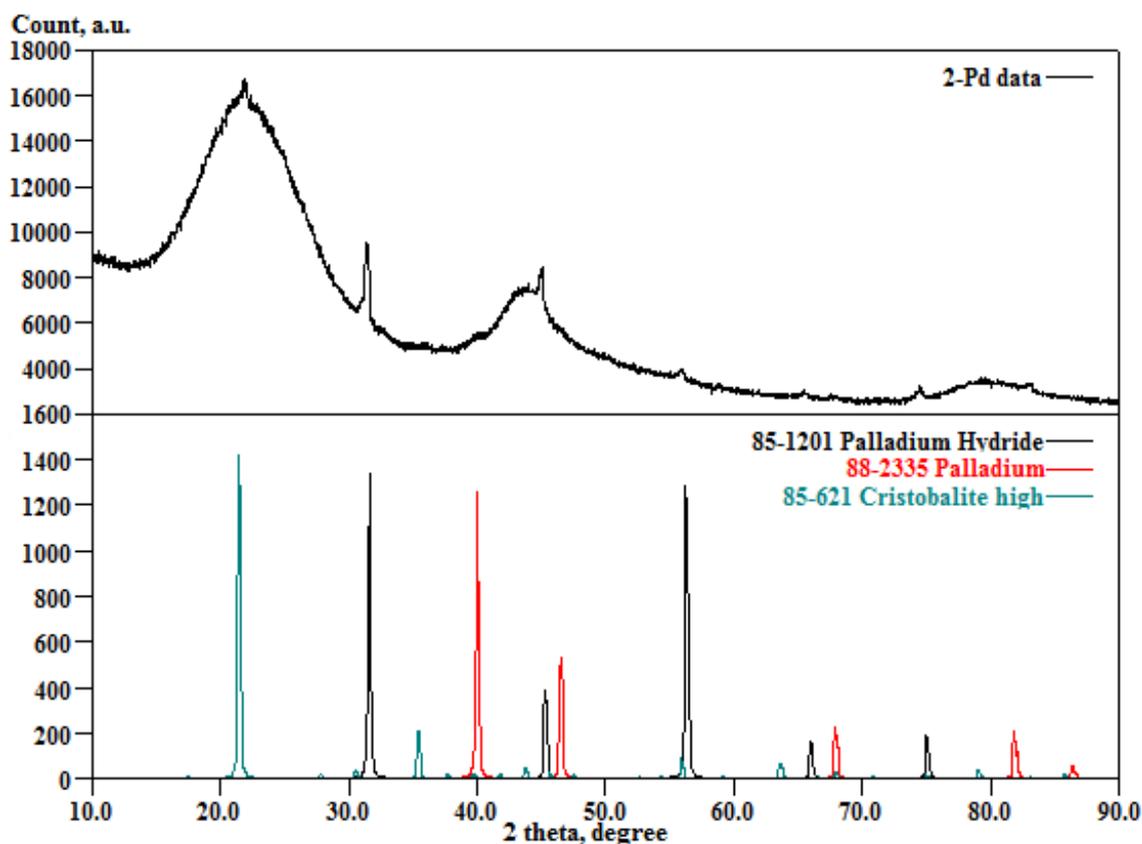


Рис. 3. Фазовый состав восстановленного катализатора

Для более детального изучения особенностей строения носителя нами были применены следующие физико-химические методы: элементный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с обратной плазмой и титрование по Бозму. Полученные результаты приведены в таблице.

Физико-химическая характеристика активированного угля

Носитель	Элементный анализ				ICP AES		Титрование по Бозму			
	С, %	Н, %	N, %	S, %	Ca, %	S, %	COO-, ммоль/г	лактоны, ммоль/г	ОН-, ммоль/г	Основные, ммоль/г
АУ	88,55	0,44	0,50	0,31	7,10	2,27	-	0,04	0,07	0,70

Полученные при физико-химическом анализе носителя и катализатора данные позволяют выстроить методологию дальнейшего эксперимента: нами поставлены задачи изучить то, как варьирование содержания кальция, основных центров в виде азотистых соединений и оксида кремния влияет на показатели эффективности сопряженного процесса конденсации-гидрирования метилэтилкетона.

Литература

1. V. O. Samoilov, R. S. Borisov, T. I. Stolonogova, D. P. Zarezin, A. L. Maximov, M. V. Bermeshev, E. A. Chernysheva, V. M. Kapustin. *Fuel*, vol. 280, 2020, pp. 1-12.
2. Е. М. Марцинкевич, Л. Г. Брук, Л. В. Дашко, А. А. Афаунов, В. Р. Флид, И. В. Седов, *Нефтехимия*, 2018, 58, 6, стр. 686-689.
3. S. I. Filimonov, N. G. Savinsky and E. M. Evstigneeva. *Mendeleev Commun.*, vol. 13, 4, 2003, pp. 194-197.
4. W. Xue, B. Gu, H. Wu, M. Liu, S. He, J. Li, X. Rong, C. Sun. *Applied Catalysis A: General*, vol. 616, 118107, 2021, pp. 1-8.

***In situ* исследование влияния условий прокаливания
на фазовый состав и микроструктуру катализаторов
окислительного дегидрирования этана
состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$**

А.С. Марчук, Г.А. Зенковец, А.А. Шутилов,
С.В. Цыбуля, О.А. Стонкус

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ alexander.s.marchuk@gmail.com

В настоящее время эффективное производство этилена является одной из важнейших проблем современной промышленности. Одним из наиболее перспективных методов получения этилена является процесс окислительного дегидрирования этана. Главными преимуществами данного метода является низкая температура реакционной среды (400–500 °С) и высокая селективность по этилену. Согласно литературным данным, смешанные оксидные системы состава MoVNbTe(Sb)O_x являются самыми эффективными для процесса ОДЭ. Однако, синтез подобных систем представляет собой трудоемкий многостадийный процесс с четко обозначенными условиями. Варьирование условий синтеза и прокаливания катализатора приводит к различному фазовому составу данной системе, что может снижать каталитическую активность вплоть до полного ее отсутствия.

Катализаторы состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$, предложенные в предыдущих исследованиях [1,2], показывают чрезвычайно высокую каталитическую активность в реакции ОДЭ, при этом оставаясь активными при множестве повторных циклов. Данные катализаторы позволяют добиться выхода целевого продукта в 74 %, при селективности по этилену в 92%. Такая высокая активность обуславливает заинтересованность в дальнейших исследованиях разных этапов приготовления катализатора.

Основной целью данной работы являлось изучение влияния условий прокаливания на конечный фазовый состав катализаторов состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$. Основным физико-химическим методом изучения являлся *in situ* рентгенофазовый анализ, поскольку он позволяет изучать фазовый состав непосредственно в процессе прокаливания. Обнаружено, что для конечного формирования хорошо окристаллизованных активных фаз, названных в литературе как М1 и М2 соответственно, необходимо двухстадийное прокаливание при температурах 350 °С и 600 °С соответственно. При изменении температуры промежуточной стадии более чем на 10 °С приводит к формированию наноразмерной фазы М1 и крупнокристаллической фазы М2, с увеличенным параметром *c*. Используя метод дифференциального термического анализа с масс-спектрометрией, не обнаружено различий между наноразмерной и крупнокристаллической фазой М1 при температурах до 900 °С. Уменьшение конечной температуры прокаливания приводит к неполному формированию фазы М1, а увеличение конечной температуры вызывает разложение фаз М1 и М2 на отдельные замещенные оксиды молибдена и ванадия.

Методом *in situ* РФА определено, что изменение скорости нагрева образца до промежуточной стадии прокаливания приводит к образованию простых оксидов, что в дальнейшем затрудняет кристаллизацию фазы М1. Данное наблюдение показывает, что достоверно изучать процесс формирования фаз возможно только *in situ* методами. Обнаружено, что фракционный состав также влияет на фазовый состав катализатора. При прокаливании в виде гранул образование крупнокристаллических фаз М1 и М2 происходит при более высокой температуре промежуточной стадии (400 °С вместо 350 °С для порошка) и данный результат оказывается более воспроизводимым. Важно отметить, что при использовании порошка при температуре промежуточной стадии 400 °С получается наноразмерная фаза М1.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердило образование наноразмерных частиц фазы М1. Обнаружено, что М1 фаза формируется в шарообразных агломератах рентгеноаморфного SiO₂, а фаза М2 находится отдельно. Данное наблюдение позволяет выдвинуть предположение о раздельном формировании фаз М1 и М2, а не в результате расслоения промежуточного соединения, как это предполагалось в некоторых работах.

Литература

1. Zenkovets G. A., Shutilov A. A., Bondareva V. M., Sobolev V. I., Marchuk A. S., Tsybulya S. V., Prosvirin I. P., Ishchenko A. V., Gavrilov V. Y., ChemCatChem 2020, 12, 16, 4149-4159
2. Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Бондарева В. М., Довлитова Л. С., Соболев В. И., Марчук А. С., Цыбуля С. В., Просвирин И. П., Кинетика и катализ 2021, 62, 2, 263-276.

In situ* XRD синхротронное исследование сплава Zr-1Nb с покрытием Cr/Ta при высокотемпературном окислении

С.П. Корнеев, М.С. Сыртанов

Томский политехнический университет, Томск

✉ spk6@tpu.ru

В большинстве реакторов в качестве материала оболочки топлива используется циркониевый сплав из-за его коррозионной стойкости и низкого сечения поглощения нейтронов. Однако одним из основных недостатков циркониевых сплавов является то, что они окисляются при высоких температурах и вызывают неконтролируемую экзотермическую реакцию с водяным паром, что приводит к образованию взрывоопасного водорода: $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + H_2$ [1]. Именно этот тип реакции привел к взрыву водорода во время катастрофы на Фукусиме.

Для замедления процесса окисления на циркониевую оболочку может быть нанесено покрытие. Однако такое покрытие должно оставаться стабильным в стандартных условиях реактора и не терять своих свойств в течение всего срока службы теплового элемента.

Наиболее проверенным материалом покрытия является хром. Пленка Cr₂O₃, образующаяся при окислении хрома, действует как диффузионный барьер для кислорода [2]. Кроме того, хром обладает хорошими адгезионными свойствами, его модуль упругости в два раза выше, чем у циркония, что способствует повышению прочности оболочки [3]. Однако из-за взаимодиффузии хрома и циркония при высоких температурах на границе раздела «покрытие-подложка» образуется фаза Лавеса Cr₂Zr, что приводит к повышенной диффузии в циркониевый сплав [2].

Для предотвращения взаимодиффузии хрома и циркония многие научные группы предлагают использовать промежуточный барьерный слой. Важно, чтобы материал барьерного слоя не влиял на экономичность реактора и не образовывал эвтектических и других соединений с хромом и цирконием при высоких температурах. В ряде работ [4, 5] использование тантала в качестве диффузионного барьера считалось перспективным из-за его низкого коэффициента диффузии и предела растворимости в β-Zr. Однако поведение сплава Zr-1Nb с покрытием Cr/Ta до сих пор не было достаточно изучено.

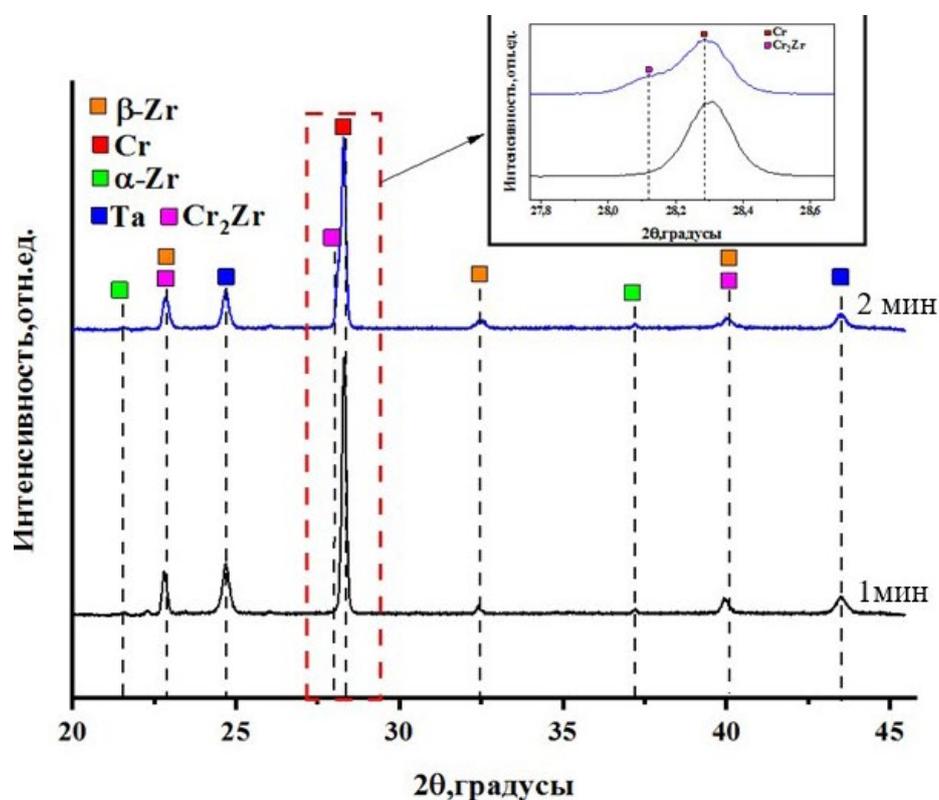
Таким образом, целью данной работы является проведение синхротронного XRD-исследования сплава Cr/Ta-покрытие Zr-1Nb *in situ* при высокотемпературном окислении.

Образцы сплава Cr/Ta-покрытие Zr-1Nb были протестированы на коррозионную стойкость при температуре 1100 °С. Использование промежуточного слоя Ta позволяет уменьшить удельный привес (~24,6 мг/см²) по сравнению с образцом Zr-1Nb без по-

* The research was funded by Russian Science Foundation (grant No. 21-79-00175).

крытия ($\sim 93,3$ мг/см²). По данным СЭМ, толщина остаточного слоя хрома в случае образца с покрытием Cr/Ta больше ($\sim 5,4$ мкм), чем в случае однослойного покрытия Cr (~ 4 мкм [6]). Образование фазы Cr₂Ta на границе раздела между хромовым покрытием и танталовым подслоем было обнаружено при помощи РФА.

Проведены *in situ* дифракционные исследования фазовых превращений в системе Cr/Ta/Zr в процессе линейного нагрева в вакууме до температуры 1250 °С с последующим облучением для выявления механизмов интердиффузии Cr, Ta и Zr. Окисление исследуемого образца при 1250 °С в течение 2 минут приводит к асимметрии фазы α -Cr в направлении (110), что свидетельствует об образовании эвтектической фазы Cr₂Zr (см. рисунок). Дальнейшее воздействие приводит к частичному плавлению образца сплава Zr-1Nb с покрытием Cr/Ta.



Фазовые превращения в циркониевом сплаве с покрытием Cr/Ta во время выдержки при 1250 °С

References

- [1] Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. — 2018. — Vol. 501. — P. 13-30.
- [2] Krejčí, J., Ševeček, M., Kabátová, J., Manoch, F., Kočí, J., Cvrček et al., 2018. Experimental behavior of chromium-based coatings. Proc. TopFuel.
- [3] Yang, J., Steinbrück, M., Grosse, M., Liu, J., Zhang, J., Yun, D., & Wang, S. (2022). Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding. Journal of Alloys and Compounds, 895, 162450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162450>.

- [4] Rafael Isayev, Pavel Dzhumaev Interaction of a diffusion barrier from the refractory metals with a zirconium alloy and a chrome coating of an accident tolerant fuel // Nuclear Engineering and Design. — 2023. — №407.
- [5] Kashkarov, E., Afornu, B. K., Sidelev, D. V., Krinitcyn, M. G., Gouws, V., & Lider, A. M. (2021). Recent Advances in Protective Coatings for Accident Tolerant Zr-Based Fuel Claddings. *Coatings*, 11(5), 557. <https://doi.org/10.3390/coatings11050557>.
- [6] H.-G. Kim, I.-H. Kim, Y.-I. Jung, D.-J. Park, J.-Y. Park, Y.-H. Koo, Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 531–539.

РФЭС- и СТМ-исследование влияния условий термической обработки и газовой среды на строение биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит*

А.Ю. Федоров, А. В. Бухтияров, М. А. Панафидин,
И. П. Просвирин, Я. В. Зубавичус, В. И. Бухтияров

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ alexey.fedorov@nsu.ru

Область гетерогенного катализа активно развивается в направлении совершенствования существующих и разработки новых каталитических систем. Большое внимание уделяется разработке новых подходов к управлению структурой поверхности каталитически активных наночастиц, однако направленное формирование активных центров с заданной структурой остается сложной задачей. В основе методологического подхода к решению данной проблемы лежит использование биметаллических катализаторов: добавление второго металла помогает изменить геометрию активных центров, а также электронные свойства активного металла, что напрямую влияет на каталитические свойства наночастиц. В результате биметаллические катализаторы в целом ряде промышленно значимых реакций (низкотемпературное окисление монооксида углерода, селективное гидрирование алкинов, реакция восстановления кислорода, прямой синтез пероксида водорода и многие другие) демонстрируют более высокую стабильность, активность и/или селективность по сравнению со своими монометаллическими аналогами.

Распределение элементов между поверхностью и объемом биметаллических наночастиц неразрывно связано с природой взаимодействия двух составляющих их металлов. Так, в зависимости от термодинамических и кинетических параметров процесса смешивания этих металлов, для биметаллических наночастиц возможны структуры с различной степенью сегрегации элементов, начиная от структур с минимальным количеством контактов между атомами разного типа (частицы ядро-оболочка, янус-частицы), заканчивая сплавами с равномерным распределением компонентов по всему объему частиц. В первом приближении о характере взаимодействия металлов можно судить по фазовым диаграммам для массивных систем, однако при переходе к наноструктурам термодинамические потенциалы и кинетические характеристики процесса смешивания двух металлов могут изменяться ввиду размерных эффектов, в результате чего связь смешиваемости элементов на макроуровне со степенью их сегрегации/сплавления в наночастицах не является столь однозначной. Благодаря этому, варьируя методу приготовления и внешние условия (температура, газовая среда), для одной биметаллической системы становится возможным получать наночастицы с разным распре-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

делением элементов между поверхностью и объемом. Установление закономерностей действия данных внешних факторов может служить ключом к управлению структурой поверхности функционирующего биметаллического катализатора.

Целью данной работы является установление закономерностей формирования биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), и исследование эволюции их строения в результате термической обработки и воздействия газовой среды методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Объектами исследования выступают модельные нанесенные биметаллические системы Pt-Ag/ВОПГ, Pt-Au/ВОПГ, Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ.

В данной работе комбинацией методов РФЭС и СТМ показана возможность и определены условия формирования наноразмерных сплавов на основе Pt-Ag и Pt-Au биметаллических наночастиц, состоящих из металлов, имеющих широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме соответствующей массивной системы [1]. Так, частичное формирование сплава в поверхностных слоях данных наночастиц происходит уже на стадии термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ. Термическая обработка биметаллического образца Pt-Ag/ВОПГ до 300–400 °С в вакууме не приводит к увеличению степени смешения компонентов ввиду термодинамически выгодной поверхностной локализации атомов серебра. Увеличение длительности термической обработки при 350 °С вызывает частичную фазовую сегрегацию в образце с образованием отдельных монометаллических наночастиц серебра, а повышение температуры обработки до 450–500 °С ведет к неконтролируемой сублимации серебра и разрушению структуры биметаллических наночастиц. В случае наночастиц Pt-Au/ВОПГ термическая обработка до 500 °С в вакууме приводит к увеличению степени смешения компонентов, а при более высоких температурах происходит спекание наночастиц. Кроме того, изучена возможность и условия протекания адсорбционно-индуцированной сегрегации в диапазоне температур 25–150 °С для биметаллических наночастиц, нанесенных на ВОПГ и имеющих разный тип структурного упорядочения: твердый раствор замещения Pd-Au и интерметаллическое соединение Pd-In [2]. Так, обработка образца Pd-Au/ВОПГ в атмосфере СО приводит к поверхностной сегрегации палладия, усиливающейся при повышении температуры, в то время как для образца Pd-In/ВОПГ такого эффекта в аналогичных условиях не наблюдается.

Литература

1. Fedorov A. Yu., Bukhtiyarov A. V., Panafidin M. A., Prosvirin I. P., Zubavichus Y. V., Bukhtiyarov V. I. Alloying bulk-immiscible metals at the nanoscale: an XPS/STM study of bimetallic Ag-Pt/HOPG nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2023. V. 636. P. 157872.
2. Fedorov A. Yu., Bukhtiyarov A. V., Panafidin M. A., Prosvirin I. P., Chetyrin I. A., Smirnova N. S., Markov P. V., Zubavichus Y. V., Stakheev A. Yu., Bukhtiyarov V. I. The effect of CO treatment on the surface structure of bimetallic Pd-Au/HOPG and Pd-In/HOPG nanoparticles: A comparative study // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2022. V. 29. P. 100830.

Исследование взаимодействия лития с однослойными углеродными нанотрубками заполненными фосфором методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *

А.А. Ворфоломеева, Ю. В. Федосеева, Л. Г. Булушева, А. В. Окотруб

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

✉ an.vorfolomeeva@gmail.com

Фосфор представляет интерес как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря большому разнообразию аллотропных модификаций и структур, его высокой теоретической емкости 2596 мАч/г и способности обратимо взаимодействовать с ионами лития. Однако низкая электропроводность фосфора и сильное объемное расширение при взаимодействии с литием ограничивают развитие этого приложения. Нивелировать эти проблемы может создание композитного материала фосфора с проводящей углеродной матрицей, стабилизирующей фосфор во время электрохимического циклирования.

В нашей работе использовались коммерческие однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) производства компании OCSiAl. Заполнение фосфором осуществлялось с использованием технологии испарения-конденсации. Часть фосфора, осевшую на внешней поверхности ОУНТ, удаляли очисткой в растворе гидроксида натрия. Полученный образец P@ОУНТ содержал 8 ат% фосфора по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для увеличения путей диффузии фосфора, а затем лития, перед процедурой заполнения применялась двухступенчатая кислотная обработка для укорочения ОУНТ и создания дополнительных дефектов в стенках ОУНТ. Полученный образец P@hОУНТ содержал ~20 ат. % фосфора.

Поскольку полученные материалы представляют потенциальный интерес в качестве анодов ЛИА, был проведен модельный *in situ* эксперимент по взаимодействию лития с фосфором. Для этого образцы подвергались воздействию паров лития из хорошо дегазированного источника лития в течение 20 и 50 мин на синхротронном источнике BESSY-II. Осаждение лития на модифицированные и заполненные фосфором нанотрубки P@hОУНТ привело к более сильным изменениям электронных состояний углеродной оболочки и фосфорных цепочек по сравнению с P@ОУНТ. Происходит осаждение лития как на поверхности нанотрубок, так и наблюдается появление низкоэнергетической компоненты в РФЭС P 2p спектре, свидетельствующей об образовании Li_xP.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00219.

Изучение электронной структуры тонких пленок Bi на поверхности InAs(111)A методом ФЭСУР*

Н. Ю. Соловова

Новосибирский государственный университет

✉ n.solovova@g.nsu.ru

Висмут обладает рядом интересных свойств, например, сильным спин-орбитальным взаимодействием, что позволило получить запрещенную щель в дираковском спектре графеноподобных структур из атомов висмута [1]. Однако на свойства тонких пленок существенное влияние оказывает выбор материала подложки. В данной работе в качестве подложки был использован n-InAs(111)A-(2x2). Двумерный электронный газ (ДЭГ) InAs часто рассматривают как основу для создания спиновых приборов. Интерес представляет усиление спин-орбитального взаимодействия в ДЭГ InAs за счет внесения атомов висмута.

Цель данной работы — изучить условия роста тонких пленок висмута на поверхности InAs(111)A-(2x2) и происходящие при осаждении пленок изменения кристаллической и электронной структуры методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). Данные методики являются мощным инструментом изучения электронной структуры и химического состояния атомов на поверхности твердых тел и границ раздела и будут реализованы на станции 1-6-2 «Электронная структура» строящегося в Новосибирске синхротрона СКИФ.

Показано, что осаждение висмута на поверхность InAs(111)A-(2x2) при комнатной температуре приводит к образованию сильных химических связей между атомами Bi и атомами подложки и псевдоморфному росту слоев со структурой Bi(111) с последующей релаксацией напряжений при увеличении толщины пленки. Вплоть до толщин пленки Bi ~ 6 Å сохраняется структура электронных состояний характерная для InAs(111)A. При увеличении толщины пленки электронная структура поверхности приобретает полуметаллический характер.

Обнаружено, что осаждение висмута на поверхность InAs(111)A-(2x2) при температуре ~ 250 °C приводит к росту, ограничивающемуся толщиной 3,5 Å, пленок Bi с поверхностной сверхструктурой (2√3x3). Сильные химические связи между атомами висмута и InAs отсутствуют. Система (2√3x3)-Bi/InAs обладает полупроводниковым характером с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 0,15$ эВ. Кристаллическая структура таких пленок обладает прямоугольной элементарной ячейкой размерами ~ 13 Å x 15 Å. Однако атомная структура пленок (2√3x3)-Bi/InAs требует дальнейшего подробного изучения.

Литература

1. Reis F. et al. Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material //Science. — 2017. — Т. 357. — № 6348. — С. 287-290.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

Исследование кинетики окисления магнетронно-осажденных пленок железа

А.А. Петков¹, Р.Г. Валеев²

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск

²УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск

✉ mister.petkov2016@yandex.ru

Тонкие пленки оксидов металлов широко описываются в литературе благодаря их фотохимической стабильности. Тонкопленочные оксидные покрытия на основе переходных металлов IV, V групп широко используются в производстве микроэлектронных и оптических компонентов, защитных и биологически совместимых покрытий [1].

Тонкие пленки оксида железа (III) обладают потенциальными преимуществами [2] для фотоэлектрохимического получения водорода. Он стабилен в водных растворах с рН выше 3, имеет подходящую ширину запрещенной зоны 2-2,2 эВ, что обеспечивает поглощение солнечного света на 40%.

Магнетит (Fe_3O_4) использовался на протяжении тысячелетий в качестве одного из важных магнитных материалов. В частности, модифицированные тонкие пленки Fe_3O_4 обладают превосходными электрическими и магнитными свойствами по сравнению с чистыми пленками [3].

Но условия получения различных фаз оксида железа необходимо контролировать с помощью различных методов структурного и химического анализа и, таким образом, основной целью данного исследования является изучение кинетики окисления магнетронно-осажденных пленок для получения различных фаз оксида железа.

Визуализация морфологии поверхности окисленных на воздухе при различных температурах магнетронно-осажденных пленок железа проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), для выявления полученных фаз оксидов железа использовался рентгено-структурный анализ (РСА). Распределение различных форм оксидов железа по толщине пленок проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В ходе проведения работы были получены следующие результаты:

1. Рост температуры отжига приводит к увеличению толщины оксидной пленки;
2. Формирование оксидов железа наблюдается при температурах выше 200 °С, при этом при температурах ≥ 300 °С пленки железа окисляются полностью;
3. Для низкотемпературного (до 310 °С) отжига характерен фазовый состав, представляющий собой слоистую структуру из α -Fe, магнетита (Fe_3O_4), маггемита (γ - Fe_2O_3) и гематита (α - Fe_2O_3). При этом доля гематита растет с увеличением температуры (рис. 1).
4. При температурах отжига выше 310 °С рентгеноструктурный анализ показывает полное окисление до гематита α - Fe_2O_3 .
5. Для исходной пленки железа наблюдается мелкозернистая морфологическая структура, после отжига — «рыхлая» поверхность оксидов железа (рис. 2).

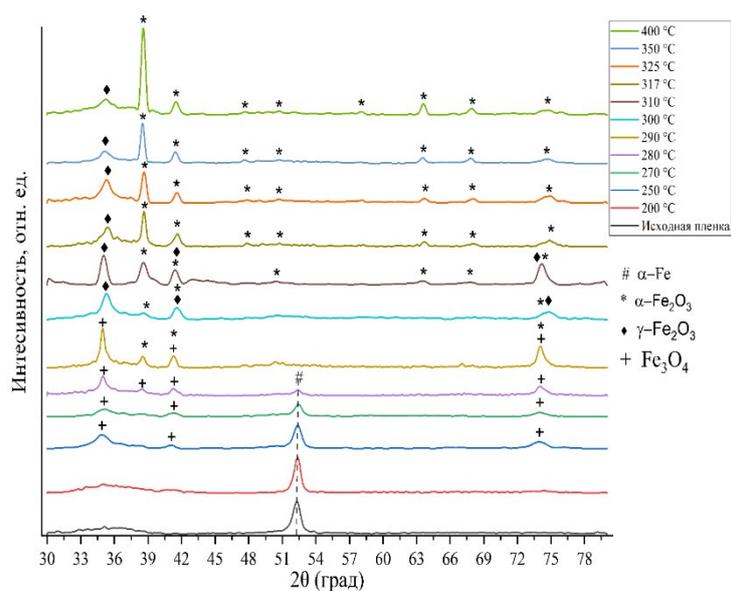


Рис. 1. Дифрактограммы пленок

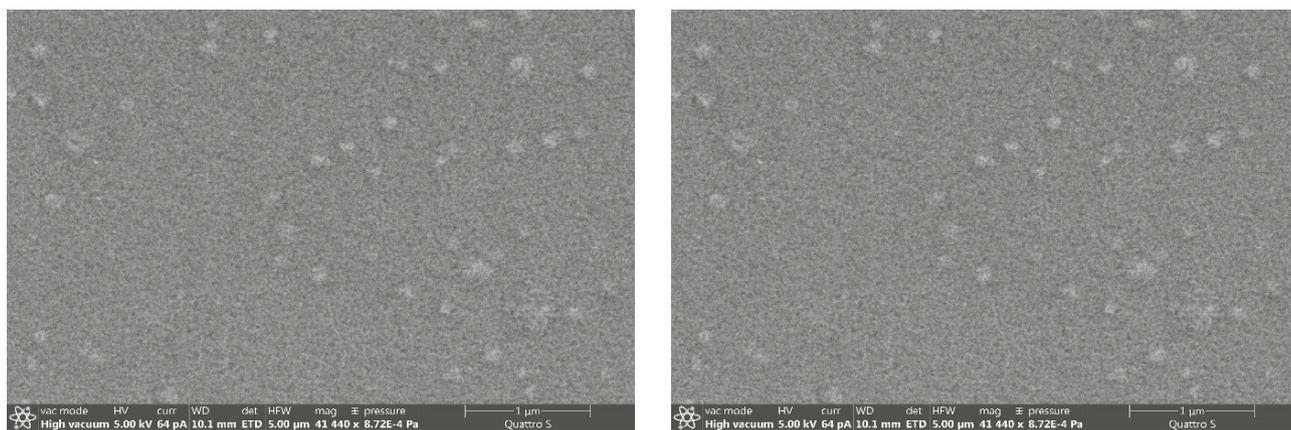


Рис. 2. СЭМ изображения исходной пленки железа и после отжига при 400 °С

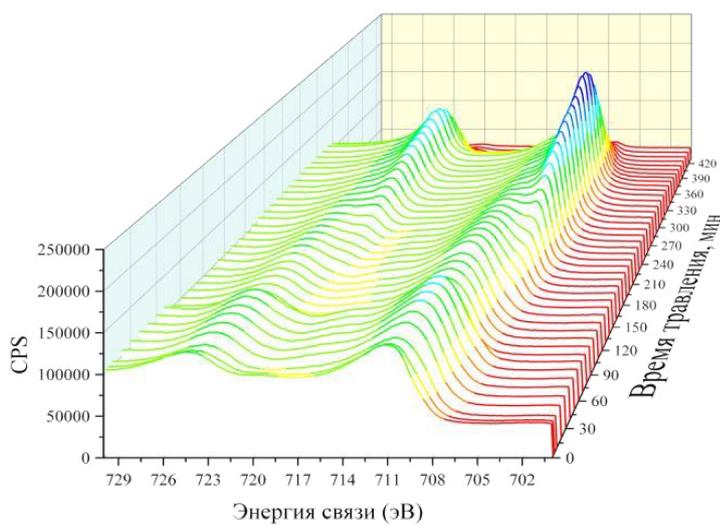


Рис. 3. Послойный РФЭС анализ пленки, отожженной при 250 °С

6. Послойный рентгено-фотоэлектронный спектроскопический анализ подтвердил увеличение толщины пленки оксида железа с ростом температуры отжига и наличие структурно-фазовых переходов в объеме пленки по схеме $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 3).

Литература

- 1) Rest, A. Polyene and linearly conjugated dyes. In Coyle, J. D., Hill, R. R. and Roberts, D. R. (eds.), *Light, Chemical Change and Life: A Source Book in Photochemistry*, Milton Keynes, Open University, 1982.
- 2) Kay A., Cesar I., Gratzel M. New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Films // *Journal of the American Chemical Society*. — 2006. — Vol. 128. — № 49. — P. 15714 — 15721.
- 3) Wang, X., Liao, Y., Zhang, D., Wen, T., & Zhong, Z. A review of Fe_3O_4 thin films: Synthesis, modification and applications // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2018. — Vol. 34. — № 8. — P. 1259-1272.

Варианты вставных устройств источников СИ 4-го поколения для наноскопии в мягком рентгеновском диапазоне

А. В. Мурзина^{1,2}, Ю. В. Хомяков², Я. В. Ракшун^{2,3}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, Новосибирск

✉ a.murzina@g.nsu.ru

Одна из активно развивающихся областей науки — биология. Это обусловлено как системностью накопленных к настоящему времени знаний, так и развитием исследовательского инструментария. И одну из ключевых ролей играют методы, которые позволяют исследовать процессы на клеточном и субклеточном (вплоть до молекулярных комплексов и отдельных молекул) уровне. Следует отметить, что развитие инструментария пошло по двум основным направлениям — достижение высокого пространственного разрешения (макромолекулярная кристаллография, криоэлектронная микроскопия [1, 2]) и динамические исследования (например, с применением меток [3]). Однако в первом случае органический объект исследования не является живым, а во втором исследование является принципиально инвазивным. Современные накопители источников СИ 4-го поколения, такие как строящийся ЦКП «СКИФ», имеют сверхнизкий эмиттанс (~ 100 пм·рад [4]), следствием чего является малый размер источника и высокая степень когерентности генерируемого излучения. Это способствует развитию нового подхода в исследовании малых биологических объектов (молекулярные комплексы, органеллы, отдельные клетки). Этот подход, названный молекулярно-клеточным кино, в принципе позволяет наблюдать процессы внутри нативной клетки с высоким пространственным и временным разрешением. Предлагаемая для реализации этого подхода станция «Наноскоп» для ЦКП «СКИФ» описана в [5]. Достижимые параметры: латеральное пространственное разрешение 5 — 10 нм, временное разрешение на кадр при z-томографии порядка нескольких миллисекунд.

В основе предложенного подхода лежат методы наноскопии в мягком рентгеновском диапазоне, в частности, в т.н. «окне прозрачности воды» ($\lambda = 2.3\text{--}4.3$ нм) [5], комбинированные с методами дифракции в мягком рентгеновском диапазоне. В этом диапазоне биологические молекулы поглощают приблизительно на порядок сильнее, чем вода, поэтому могут находиться в водной среде и не нуждаются в окрашивании тяжелыми металлами или нарезке. Кроме того, благодаря низкому эмиттансу источников, существует возможность реализации когерентных методов, требующих меньшее число фотонов и позволяющих снизить получаемую биологическим объектом дозу.

В рамках данной работы проведено количественное сравнение возможностей различных вариантов вставных устройств для станции «Наноскоп», в частности, ондуляторов типа Onuki, APPLE, Delta при разных режимах работы по следующим параме-

трам: размеру источника, угловой расходимости, спектральным характеристикам, доле когерентных фотонов. Более подробно рассмотрен ондулятор типа APPLE II, для которого произведена оптимизация магнитной длины, величины периода и интегральных потоков фотонов в различных режимах работы. Построена карта плотности мощности излучения и рассчитана интегральная мощность в апертуре фронтенда.

Литература

- [1] B. Rupp. Macromolecular Crystallography: Overview // Encyclopedia of Biophysics. Springer, Berlin, Heidelberg, Pp 1346–1353, 2013
- [2] F. DiMaio, W. Chiu. Tools for Model Building and Optimization into Near-Atomic Resolution Electron Cryo-Microscopy Density Maps // Methods in Enzymology, Vol. 589, Pp 255-276, 2016
- [3] H. Sahoo. Fluorescent Labeling Techniques in Biomolecules: A Flashback. // RSC Advances, Vol. 2, Pp 7017-7029, 2012.
- [5] Е. Б. Левичев [и др.]. Проект создания синхротронного источника поколения 4+ ЦКП «СКИФ» в р.п. Кольцово Новосибирской области: общая информация и статус реализации // Технологическая инфраструктура сибирского кольцевого источника фотонов «СКИФ», 2022. Том 1.
- [4] N. I. Chkhalo et al. X-ray Optical Scheme for Station “Nanoscope” for Biological Research in the Water Window // AIP Conference Proceedings 2299, 060005, 2020.

Исследование влияния закачки CO_2 на структуру порового пространства карбонатных пород методом синхротронной рентгеновской микротомографии *

Р. Б. Джаркинов

Новосибирский государственный университет

✉ r.dzharkinov@g.nsu.ru

Рентгеновская компьютерная микротомография является мощным инструментом для 3D визуализации внутренней структуры образцов керна с микронным разрешением без нарушения их целостности [1]. Данный метод основан на измерении затухания рентгеновского излучения при прохождении сквозь исследуемый объект. На основе полученных данных о изменении интенсивности излучения в различных направлениях с помощью компьютерной обработки восстанавливается изображение объекта [3]. Принципиальная схема процедуры томографического сканирования с дальнейшей обработкой для получения трехмерного восстановленного изображения представлена на рисунке.

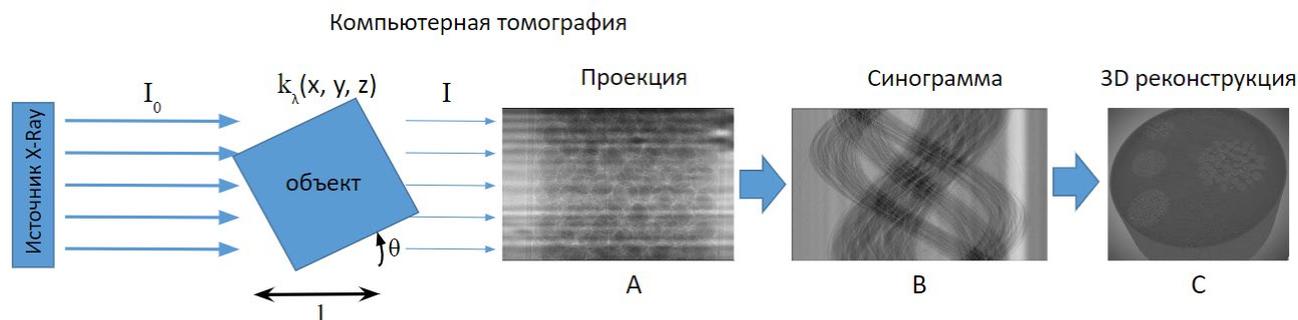


Схема процедуры сканирования при рентгеновской компьютерной томографии с последующим восстановлением трехмерного изображения

В отличие от лабораторного источника рентгеновского излучения использование синхротронного излучения синхротронного излучения (СИ) обладает рядом уникальных свойств, такими как широкий энергетический диапазон и высокая яркость пучка. Это позволяет проводить быструю регистрацию томографических изображений, а также варьировать спектр излучения для достижения оптимального контраста и качества изображений без существенной потери динамики сканирования [2].

* Автор выражает глубокую благодарность Куперу К. Э. за возможность проведения томографического сканирования образцов керна и методическую помощь при экспериментах, а также Фокину М. И. и Дучкову А. А. за консультации и советы при выполнении исследования.

В данной работе представлены результаты использования метода синхротронной рентгеновской микротомографии для исследования влияния закачки CO_2 на внутреннюю структуру карбонатных пород. В качестве исследуемых образцов использовались цилиндрические образцы керна диаметром порядка 5 мм одного литологического типа до и после насыщения порового пространства CO_2 . Томографическое сканирование было проведено на станции 5-А “Рентгеновская микроскопия и томография” источника ВЭПП-3.

Полученные томографические изображения и их количественный анализ позволили выделить изменения в структуре порового пространства образцов. При сравнении восстановленных изображений образцов до и после насыщения углекислым газом, в образцах после наблюдается появление систем связанных каналов. Данные изменения могут быть интерпретированы, как растворение углекислым газом минеральной матрицы породы, что привело к подключению к открытой поровой системе новых несвязанных до этого каналов. Наблюдаемые изменения внутренней микроструктуры подкрепляются результатами лабораторных петрофизических исследований образцов керна (увеличение проницаемости без заметного повышение пористости).

Таким образом, с помощью метода синхротронной рентгеновской томографии были построены трехмерные модели образцов керна. Полученные модели и их количественный анализ демонстрируют формирование системы новых связанных каналов в образцах после закачки CO_2 , что свидетельствует о разрушении углекислым газом минерального каркаса карбонатной породы.

Литература

- [1] В. И. Гужов, А. А. Винокуров. Методы исследования структуры и функционального состояния головного мозга // Автоматика и программная инженерия. — 2014. — № 3 (9). — С. 80-88.
- [2] К. М. Подурец, Д. К. Погорелый, А. А. Калоян, Е. С. Коваленко, В. Г. Кон. Многомодовая Рентгеновская томография на станции «Медиана» Курчатовского источника синхротронного излучения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2012. — № 10. — С. 66-70.
- [3] D. Gursoy, De Carlo, F., Xiao X. H. & Jacobsen, C. Tomopy: a framework for the analysis of synchrotron tomographic data. Journal of Synchrotron Radiation. 2014. V. 21. P. 1188–1193.

Структурная диагностика нанесенных гетерогенных катализаторов Ru/Ce_{1-x}Zr_xO₂ с использованием рентгеновских дифракционных методов *

Н.А. Харченко^{1,2}, В.П. Пахарукова^{1,2}, А.М. Горлова^{1,2},
О.А. Стонкус¹, А.А. Сараев¹, В.Н. Рогожников¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

✉ n.kharchenko@g.nsu.ru

Практически важная реакция метанирования диоксида углерода является одним из способов утилизации углекислого газа, выбрасываемого на промышленных предприятиях, с одновременным синтезом энергоносителя- метана. При создании эффективных катализаторов для экзотермической реакции метанирования CO₂ важным аспектом является высокая активность систем при низких температурах, а также их термостабильность и устойчивость высокодисперсных частиц активного компонента к спеканию.

Нанесенные рутений-содержащие катализаторы на основе диоксида церия или смешанных оксидов церия-циркония являются перспективными системами, так как достигают хороших показателей по каталитической активности уже при температурах 150-250 °С. Но несмотря на активные исследования функциональных характеристик каталитических материалов [1-2] и установление взаимосвязей между свойствами и составами данных катализаторов [3-4], структура частиц активного компонента изучена слабо в виду их высокой дисперсности. Анализ опубликованных исследований схожих нанесенных рутений-содержащих катализаторов Ru/SiO₂ и Ru/Al₂O₃ [5-6], NiRu/TiO₂ [7] показал, что сильное влияние на структуру и дисперсность частиц активного компонента, а также стабильность полученных каталитических материалов может оказывать воздушная среда, в которой проводится термическая обработка предшественников катализаторов. Это объясняется влиянием воздушной среды на наличие взаимодействия между рутений-содержащими частицами и материалом носителя, которое может способствовать высокой дисперсности частиц металла, уменьшению их агломерации в условиях функционирования в реакции метанирования оксида углерода. При решении таких задач ценную информацию о локальной структуре и структуре ультрадисперсных компонентов катализаторов, можно извлечь методами, дающими информацию о ближнем порядке атомов, например, рентгенографическим методом радиального распределения атомов (РРА) или атомных пар (atomic pair distribution function analysis — PDF analysis).

Данная работа посвящена комплексной структурной диагностике нанесенных катализаторов Ru/Ce_{1-x}Zr_xO₂ для процесса метанирования CO₂, а именно: установлению

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-20075). Синхротронные исследования выполнены при финансовой поддержке Программы Приоритет-2030.

влияния среды, в которой проводится термообработка предшественников катализаторов (воздушная или восстановительная водородсодержащая атмосфера), на дисперсность, структуру частиц активного компонента, их взаимодействие с материалом носителя, а также влияния восстановительной активационной обработки катализаторов перед их функционированием в реакции на изменение структурной организации катализаторов. В качестве основных методов исследования использованы методы порошковой рентгеновской дифракции. Для идентификации и изучения структуры ультрадисперсных форм рутения в составе катализаторов применен рентгенографический метод радиального распределения атомов (РРА) с использованием данных, полученных с помощью синхротронного излучения. Кроме того, привлечены дополнительные физико-химические методы, такие как просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

Литература

1. Wang F. et al. Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO₂ catalyst toward CO₂ methanation // *Journal of the American Chemical Society*. — 2016. — Т. 138. — № 19. — С. 6298–6305.
2. Wang C. et al. Ru-based catalysts for efficient CO₂ methanation: Synergistic catalysis between oxygen vacancies and basic sites // *Nano Research*. — 2023. — С. 1–12.
3. Sharma S. et al. Mechanistic insights into CO₂ methanation over Ru-substituted CeO₂ // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Т. 120. — № 26. — С. 14101–14112.
4. López-Rodríguez S. et al. Effect of Ru loading on Ru/CeO₂ catalysts for CO₂ methanation // *Molecular Catalysis*. — 2021. — Т. 515. — С. 111911.
5. Chin S. Y., Alexeev O. S., Amiridis M. D. Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over Ru catalysts // *Applied Catalysis A: General*. — 2005. — Т. 286. — № 2. — С. 157–166.
6. Bond G. C., Slaa J. C. Studies on ruthenium catalysts. Part 4: Hydrogenolysis of n-butane on Ru/Al₂O₃ catalysts—dependence of reaction kinetics on particle size and on pretreatment // *Journal of molecular catalysis*. — 1994. — Т. 89. — № 1–2. — С. 221–228.
7. Valdés-Martínez O. U. et al. Influence of calcination on metallic dispersion and support interactions for NiRu/TiO₂ catalyst in the hydrodeoxygenation of phenol // *Catalysis Today*. — 2019. — Т. 329. — С. 149.

***In situ* дифракционное исследование процесса кристаллизации Mn-Zr катализаторов ***

В. П. Коновалова^{1,2}, О. А. Булавченко¹,
З. С. Винокуров¹, Т. Н. Афонасенко³

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

✉ v.konovalova@g.nsu.ru

Mn-содержащие катализаторы являются перспективными в реакциях окисления различных органических соединений, таких как метан, метанол, этанол, пропан и СО, а также в реакциях селективного восстановления. Они представляют интерес благодаря многообразию валентных состояний Mn и способностью ионов легко менять степень окисления. Активность Mn-содержащих катализаторов зависит от условий получения: температуры, среды, скорости термообработки и катионного состава. Варьирование этих параметров в ходе *in situ* эксперимента может дать важную информацию о процессе формирования различных состояний катализатора.

Целью работы стало установление особенностей процесса кристаллизации Mn-Zr катализаторов с помощью синхротронной *ex situ* / *in situ* рентгеновской дифракции, а также метода функции радиального распределения атомов (РРА). Была поставлена задача определения генезиса фазового состава при кристаллизации оксидов в инертной, окислительной и восстановительной средах с помощью *in situ* рентгеновской дифракции.

Серия Mn-Zr катализаторов была получена соосаждением нитратов Mn и Zr и последующим прокаливанием при температурах 400–800 °С. По данным рентгеновской дифракции, катализаторы, полученные при низких температурах прокаливания (400–500 °С), являются рентгеноаморфными. При температуре прокаливания 600 °С формируется кристаллическая фаза Mn-Zr твердого раствора. Затем происходит частичное расслоение твердого раствора с выходом марганца из его состава при 650 °С. Именно такое состояние обуславливает наибольшую активность катализатора в тестовой реакции окисления СО. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания приводит к полному расслоению твердого раствора и формированию наименее активного состояния. По данным РРА, аморфная фаза, образующаяся при низких температурах прокаливания, имеет локальную структуру, близкую к кубическому ZrO₂.

Для рассмотрения процесса кристаллизации методом *in situ* рентгеновской дифракции был выбран катализатор, полученный при температуре прокаливания 400 °С. Показано, что в инертной и восстановительной средах кристаллизация начинается в диапазоне температур 450–460 °С, и кристаллическая фаза твердого раствора окон-

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Приоритет 2030».

чительно формируется при 600–650 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит расслоение твердого раствора с выходом марганца и формированием фазы MnO. В окислительной среде процесс кристаллизации начинается при 560 °С. Расслоение твердого раствора происходит при 690–700 °С и сопровождается формированием фазы Mn₂O₃.

Потенциал межатомного взаимодействия для молекулярно-динамического моделирования боросидных стекол *

Я.А. Вакулenco, А. В. Скиданенко, Л. А. Авакян

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

✉ yariknomore@yandex.ru

Стекла являются функциональными материалами известными с древнейших времен [1]. Поиск новых составов и способов приготовления стекол является актуальным и в настоящее время [1-3]. В частности, стёкла на основе оксида бора являются легкими стеклами, коэффициентом преломления которых можно управлять примесями оптически более плотных компонент (оксида ниобия, титана и т. д.), в том числе, на микро- и нано-масштабах. Подобные высокопреломляющие стекла сегодня привлекают большое внимание, поскольку являются ключевым материалом для разработки новых устройств дополненной реальности высокого разрешения [4].

Несмотря на свою практическую важность детали строения боратных стекол известны лишь частично. Одним из вопросов остается доля треугольных (BO_3) и тетраэдрических групп (BO_4) в стекле, их связь с долями в объемных оксидах и оказываемое ими влияние на оптические, механические и термодинамические свойства стекла [1]. Такая детальная информация может быть получена только в результате молекулярно-динамического моделирования поведения атомных систем. Для проведения такого моделирования ключевым вопросом является выбор модели для описания межатомного потенциала взаимодействия.

В представляемой работе выполняется моделирование основных структурных мотивов боросидных стекол — треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 , одномерных цепочек атомов бора и кислорода, а также кристаллических оксидов [5]. Сравниваются результаты, полученные с использованием альтернативных потенциалов взаимодействия (Букингемский потенциал, реактивные силовые поля REAX). Модели атомного строения стекол будут построены в результате молекулярно-динамического прогона с изменяющейся температурой термостата, чтобы имитировать процесс охлаждения из расплава, хоть и на значительно более коротких временах по сравнению с реальным экспериментом. Полученная атомная модель допускает сравнение с экспериментальными данными о полном рентгеновском рассеянии (PDF) образцов.

Литература

1. Дерябин, В. А. Физическая химия стекла / В.А Дерябин. — Екатеринбург: Издательство УРФУ, 2011. — 231 с.

* Работа поддержана грантом Российского научного фонда №22-12-00106.

2. Alekseev R., Avakyan L., Shakhgildyan G., Komandin G., Savinkov V., Romanov N., Veligzhanin A., Lebedev S., Ermakova A., Sukharina G., Bugaev L., Sigaev V. // *J Alloy Compd.* 2022. Т.917. С. 165357. 10.1016/j.jallcom.2022.165357
3. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла: Пер. с англ. Е. Ф. Медведева / Под ред. проф. А. И. Христофорова. — М.: Мир, 2006. — 288 с.
2. Kurkjian, Ch. Perspectives on the history of glass composition / Ch. R. Kurkjian, W.R. Prindle // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1998. — V. 81. — P. 795–813.
5. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Lutterotti L., Quiros M., Serebryanaya N. R., Moeck P., Downs R. T., Le Bail A. // *Nucleic Acids Res.* 2012. Т. 40. С. D420–D427. 10.1093/nar/gkr900

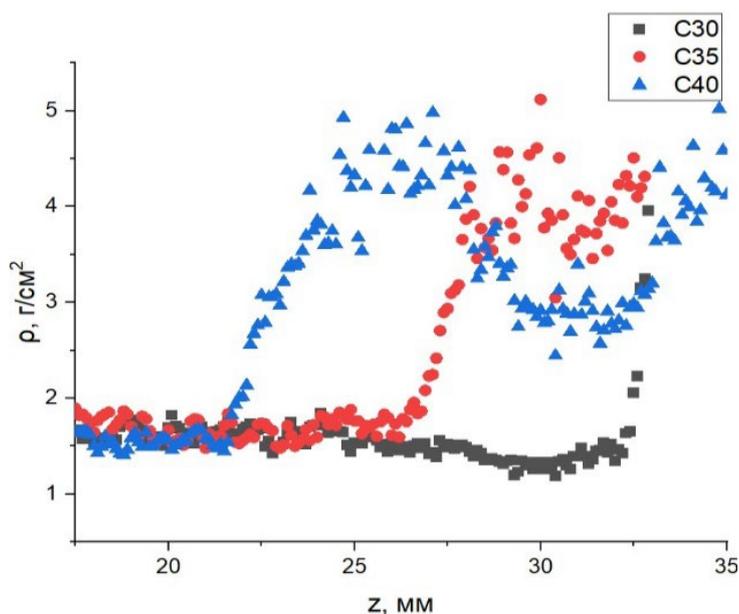
Восстановление плотности ударно сжатой сплошной среды за фронтом сильной ударной волны *

А. М. Асылкаев

Новосибирский государственный университет

✉ a.asylkaev@g.nsu.ru

В данной работе был предложен метод исследования детонационных и ударно-волновых процессов с помощью синхротронного излучения (СИ), возникающего при работе мощных циклических ускорителей в режиме импульсной генерации такого излучения [1]. СИ может быть как вредным, так как оно может ухудшать пучок, создавая дополнительный энергетический разброс пучка и приводить к росту его эмиттанса, так и полезным, так как оно дает возможность создания источников излучения высокой яркости [2].



Распределение плотности пенопласта вдоль луча СИ; время между кадрами C30, C35, C40 равно 1 мкс

Исследовалось распределение плотности в пенопласте при нагружении взрывом цилиндрических зарядов на основе ВВ ТАТБ диаметром 40 мм. Методика определения параметров сжатого вещества за фронтом ударной волны основана на измерении проходящего синхротронного излучения (СИ) от ускорителя ВЭПП-4 (энергия электронов — 4,5 ГэВ, вивглер с 9 полюсами). Регистрация проходящего излучения велась рентгеновским детектором DIMEX, который представляет собой камеру с ионизационным газом (смесь ксенона (80 %) и углекислого газа (20 %)). Детектор может записывать 100 кадров

(снимков). Время между снимками определялось периодом вращения банчей в накопительном кольце ускорителя и составлялось 203 нс.

Для вычисления плотности сжатого вещества вдоль луча СИ проводилась калибровка поглощения детектора DIMEX. Для этого перед детектором ставилась известная масса того же вещества. Так как плотность вещества вдоль СИ сильно менялась, то и менялся и спектр поглощения. Благодаря калибровке можно восстановить плотность

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

вещества вдоль лучи СИ. На рисунке представлено распределение плотности при ударном сжатии пенопласта.

Литература

1. Титов В. М., Тен К. А., Прууэл Э. Р., Толочко Б. П., Лукьянчиков Л. А., Мержиевский Л. А., Жуланов В. В., Шехтман Л. И. Опыт применения синхротронного излучения для исследования детонационных процессов //Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47. — № 6. — С. 6.
2. Серый А., Серая Е. Изобретая инструменты науки будущего. Ускоряющая науку ТРИЗ. М.: Едиториал УРСС. — 2016. — С. 45.

Разработка и успешные испытания специальной ячейки с плоскопараллельными окнами для измерений МУРР, позволяющие провести замену импортных капилляров с существенным улучшением светосилы*

А.Е. Суханов^{1,2}, К.Б. Ильина^{1,2}, П.В. Конарев^{1,2}, М.А. Марченкова^{1,2},
Г.С. Петерс², Ю.В. Писаревский^{1,2}, В.А. Шишков¹

¹Институт Кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт», Москва

✉ sukhanov.ae15@physics.msu.ru

В представленном докладе приводится сравнение между обычными кварцевыми капиллярами и новой плоскопараллельной ячейкой для измерений образцов [1] на станции Курчатовского источника синхротронного излучения «БиоМУР» [2, 3]. В качестве образца рассматривается раствор дейтерированного дигидрофосфата калия (KD_2PO_4 , DKDP) с концентрацией 500 мг/мл (измерения в капилляре) и 560 мг/мл (в ячейке).

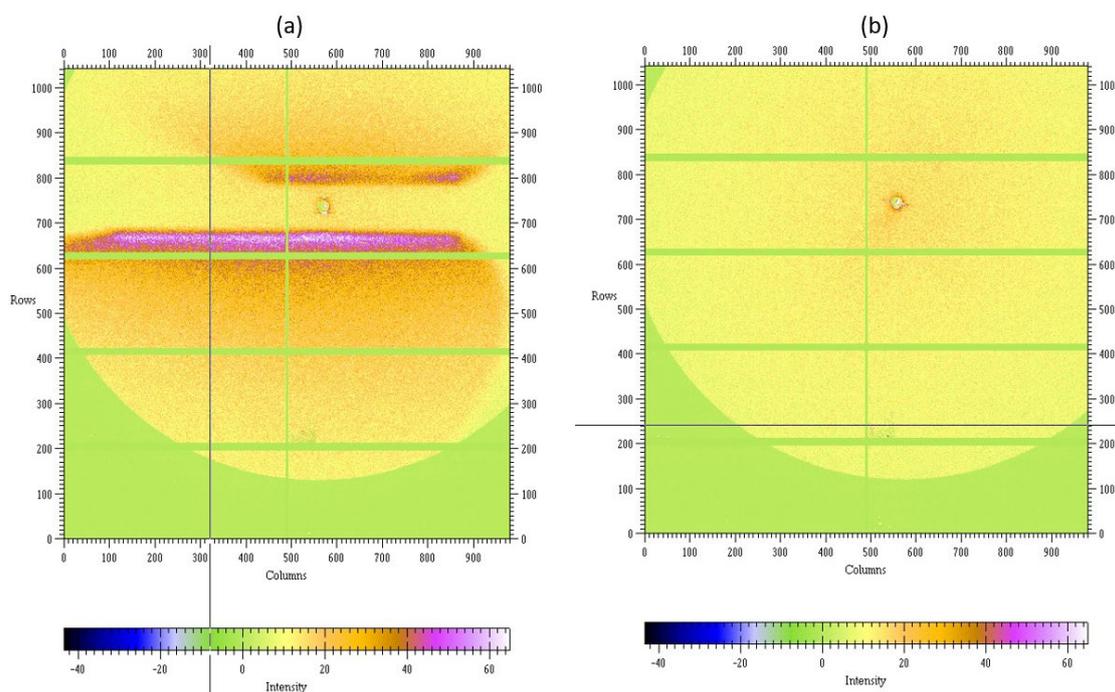


Рис. 1. Двухмерные картины рассеяния раствора DKDP с концентрацией 500 мг/мл при температуре 60 градусов: *a* — в кварцевом капилляре; *b* — в плоскопараллельной ячейке

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362.

Измерения проводились в диапазоне температур от 90 градусов до 0 в кварцевом капилляре и в плоскопараллельной ячейке.

На рис. 1, *a* видно, что капилляр сам по себе дает сильное рассеяние по сравнению с образцом (области розовым), что делает трудоемким интегрирование сигнала по всей области детектора: необходимо интегрировать рентгенограмму отдельно в областях внутри капилляра, вне капилляра, исключив из области интегрирования артефакты засветки, а затем сшивать две полученные кривые по области общих углов рассеяния.

При проведении экспериментов в плоскопараллельной ячейке интегрирование можно проводить по всей рабочей области детектора без дополнительной сшивки (рис. 1, *b*), на порядок и более увеличивая собираемую интенсивность рассеяния и уменьшая время обработки данных.

Данные, полученные в ячейке, имеют меньший шум по сравнению с данными, полученными в капилляре (рис. 2).

Таким образом, плоскопараллельные ячейки можно использовать наряду со стандартными капиллярами, что дает преимущество не только в плане замещения импортных капилляров, но и существенно увеличивает светосилу пучка.

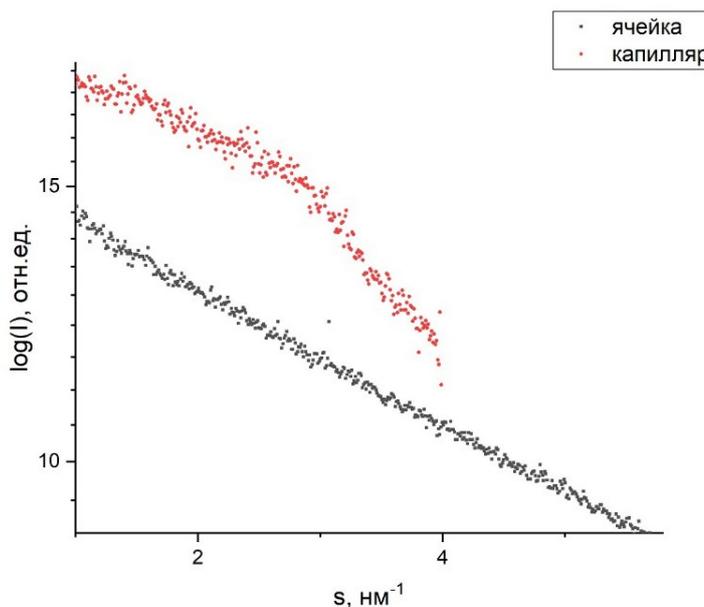


Рис. 2. Кривые МУРР для растворов DKDP при температуре, равной 60 градусов, при использовании капилляра (красным, интегрирование без сшивки, в области внутри капилляра) и ячейки (черным)

Литература

- [1] K. B. Ilina, P. V. Konarev, M. A. Marchenkova, et al. Crystals, подано в редакцию.
- [2] G. S. Peters, O. A. Zakharchenko; P. V. Konarev, et al. . Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **2019**, 945, 162-616.
- [3]. G. S. Peters, Yu. A. Gaponov ; P. V. Konarev, et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, V. **2022**, 1025, 166-170.

**Программный комплекс
для исследования
химического состава поверхности ***

Э.Ф. Хаметова, О. Р. Бакиева

Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения РАН, Ижевск

✉ elinaphanilevna851@gmail.com

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) — один из методов, применяемый для исследования химического состава поверхности материала (наноразмерных материалов и сильно локализованных особенностей). Данный метод основан на анализе распределения по энергии электронов, которые возникают в результате оже-переходов. Для исследования состава материала по глубине применяют ОЭС с послойным ионным травлением. Оже-электрон рождается в результате трехчастичного процесса, его энергия определяется энергиями связи задействованных в данном процессе уровней. В результате энергия оже-перехода является характеристической и однозначно характеризует химическую сортность атома. Таким образом, можно сделать вывод о наличии того или иного элемента на поверхности. Глубина выхода оже-электронов характеризуется длиной свободного пробега электронов в твердом теле, которая определяется потерей энергии в результате неупругих электрон-электронных взаимодействий. Длина свободного пробега оже-электронов не превышает 1–3 нм. Поскольку в эксперименте используется поток электронов, который фокусируется магнитными линзами, то площадь анализа до 1 мкм². Кроме того, данный метод является локальным по площади. В ходе эксперимента регистрируются спектры, содержащие информацию о химических элементах в пределах точки анализа. Для удобства дальнейшей обработки экспериментальные данные представляются в дифференциальном виде, при котором за энергетическое положение пика условно принято считать положение минимума пика.

При работе с оже-электронными спектрами возникает ряд сложностей. При малых концентрациях химического элемента существует проблема определения полезного сигнала на фоне шума. Решают эту проблему накоплением спектральных данных с большой статистикой.

* Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 121030100002-0).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части развития метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Известно, что кинетическая энергия оже-перехода ABC выражается в виде:

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - F(BC) + R_x^{\text{внутр}} + R_x^{\text{внеш}},$$

где E_i — энергия связи i -го энергетического уровня атома, $F(BC)$ — энергия взаимодействия между дырками B и C в конечном атомном состоянии, $R_x^{\text{внутр}}$ и $R_x^{\text{внеш}}$ — энергии внутриатомной и внеатомной релаксаций соответственно [1]. Слагаемые F и R в уравнении часто имеют значительную величину, что может приводить к отклонению положения оже-пика от эталонного значения. Кроме того, смещение энергетического положения пика может зависеть от условий эксперимента, особенностей лабораторного оборудования и химического состояния материала. Процесс расшифровки данных эксперимента является трудоемким процессом, особенно при количественном анализе элементного состава образца по глубине, когда необходимо проанализировать данные после каждого этапа ионного травления.

Программное обеспечение, позволяющее проводить обработку оже-электронных спектров обычно поставляется только в комплекте с соответствующим оборудованием. На сегодняшний день существует необходимость создания независимого программного комплекса для широкого круга пользователей, в котором будут решены выше перечисленные проблемы.

Таким образом, данная работа посвящена разработке программного комплекса для количественного анализа экспериментальных оже-данных. Результатом работы программы является полная расшифровка спектров, то есть от определения химического состава до вычисления процентного содержания идентифицированных химических элементов. Расчет относительной атомной концентрации основан на методе коэффициентов элементной чувствительности.

Литература

1. Бриггс Д., Сих М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. — М.: Мир, 1987. — 599 с.

Углубленное исследование структурных особенностей сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и R-(3)-Хинуклидинола при изменении температуры и давления *

С.С. Шарая^{1,2}, Б.А. Захаров^{1,2}, С.В. Ращенко³, А.И. Семерикова³,
А.Г. Иванова⁴, Е.С. Смирнова⁴, Е.В. Болдырева^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

³Институт геологии и минералогии

им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

⁴ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

✉ s.sharaya@g.nsu.ru

Пьезоэлектрические свойства сегнетовой соли были открыты в 19 веке [1], сегнетоэлектрические в 1921 году [5], а структура была впервые расшифрована в 1941 [2]. С тех пор интерес к этому объекту не угас и было проведено и опубликовано множество исследований ее физических свойств, дифракционных работ по уточнению структуры и теоретических моделей, объясняющих природу фазового перехода и наличие 2 температур Кюри [4]. Однако предшествующие дифракционные кристаллографические исследования не дают однозначного ответа, какие изменения происходят при фазовых переходах на атомарном уровне. В рамках данной работы проведена температурная дифракционная монокристалльная серия для сегнетовой соли при понижении температуры от 308 до 100 К. Рассмотрены различные модели описания электронной плотности для атома К1 и качественно проанализирована природа разупорядочения для неводородных атомов, которые могут быть ответственны за появление/исчезновение поляризации.

Второй объект, R-(3)-хинуклидиол — низкомолекулярный органический сегнетоэлектрик, с уникально высокой для мономолекулярных органических кристаллов температурой Кюри (400 К) [3]. В данной работе методом монокристалльной рентгеновской дифракции было изучено влияние высокого давления (до 3,4 ГПа) и температуры в интервале 90-350 К на кристаллическую структуру соединения, проанализированы механизмы барической и температурной деформации, которая происходит в первую очередь за счет изменения межмолекулярных взаимодействий. Применение несферической модели атомов Хиршвелда успешно помогло в уменьшении погрешности измеряемых геометрических параметров, в том числе и для данных в ячейке высокого давления.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (программа Приоритет-2030) на оборудовании Лаборатории МДЭБТ (НОЦ «Институт химических технологий») НГУ. Часть работ выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература

1. Brewster D. The Edinburgh Journal of Science // The Edinburgh Journal of Science. 1824. № 2 (1). С. 208–218.
2. Beevers C. A, Hughes W The crystal structure of Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1941. № 969 (177). С. 251–259.
3. Li P.-F. [и др.]. Organic enantiomeric high-Tc ferroelectrics // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2019. № 13 (116). С. 5878–5885.
4. Mitsui T. Theory of the Ferroelectric Effect in Rochelle Salt // Physical Review. 1958. № 5 (111). С. 1259–1267.
5. Valasek J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt // Physical Review. 1921. № 4 (17). С. 475–481.

Влияние гидростатического сжатия на структурные превращения δ -хлорпропада*

Н.Е. Богданов, Б.А. Захаров, Е.В. Болдырева

Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ bogdanovne@catalysis.ru

Исследование полиморфизма лекарственных веществ в широком диапазоне условий важно для контроля их свойств на разных этапах приготовления лекарственных форм. Одним из рекорсменов по числу описанных полиморфных модификаций является хлорпропамид (противодиабетический препарат), превосходный модельный объект для исследования отклика структуры на внешние воздействия. Данная работа посвящена исследованию влияния высоких давлений на структурные изменения в кристаллах его δ -полиморфной модификации.

Для детального исследования структурных превращений, были проведены 3 серии экспериментов на различных источниках рентгеновского излучения: лабораторном (Rigaku Synergy S) и синхротронных (BM-01 и ID27, ESRF, Франция). Использование высокоинтенсивных пучков СИ позволило впервые выявить и подтвердить наличие фазового перехода с образованием несоразмерно модулированной фазы с вектором модуляции $\mathbf{q}=0,27\mathbf{b}$ при повышении давления выше 2,3 ГПа. При значениях давления выше 4 ГПа, в различных экспериментах наблюдалось образование сверхструктуры — фазы высокого давления с утроенным, относительно первоначального, параметром \mathbf{b} . Серия экспериментов на лабораторном источнике излучения подтвердила образование сверхструктуры, однако показала возможность ее возникновения при значительно меньших давлениях и больших временах выдержки, что свидетельствует о влиянии кинетических факторов на структурную перестройку при последовательном повышении давления.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (Программа «Приоритет-2030»). Лабораторные эксперименты были выполнены на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН, лаборатории «МДЭБТ» НОЦ «ИНХИТ НГУ-ИК СО РАН» и в демонстрационном центре Rigaku RESE (Франкфурт, Германия), эксперименты на источниках синхротронного излучения выполнены в Европейском центре синхротронных излучений ESRF, Гренобль, Франция, на станциях BM-01 и ID27.

Исследование структурных превращений в кристаллах солей пуриновых азотистых оснований в широком интервале температур и давлений *

А.А. Гайдамака^{1,2}, С. В. Ращенко^{1,3}, А. И. Семерикова^{1,3},
С. Г. Архипов^{1,2}, Б. А. Захаров^{1,2}, Н. Е. Богданов^{1,2},
Е. С. Смирнова⁴, А. Г. Иванова⁴, Е. В. Болдырева^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ Институт геологии и минералогии

им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

⁴ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

✉ a.gaidamaka@g.nsu.ru

Кристаллы, состоящие из небольших фрагментов ДНК и РНК, можно рассматривать как модельные объекты для изучения влияния давления на нуклеиновые кислоты и олигонуклеотиды, по аналогии с тем, как кристаллы аминокислот используются для моделирования свойств белков.

В настоящей работе будут обобщены сравнительные структурные исследования солей гуанина, аденина, ксантина при охлаждении и гидростатическом сжатии.

Методами монокристаллической рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии исследованы соли пуриновых азотистых оснований: гидраты натриевой и калиевой солей гуанина (образцы 1, 2), литиевая соль ксантина (образец 3), соли аденина с 3,5- и 2,6-дигидроксibenзойной кислотами (образцы 4, 5). Все исследуемые объекты способны выдерживать высокие по меркам биологических систем давления (3 ГПа и более), большинство из них претерпевают фазовые переходы различного типа: с разрушением кристаллов (1), с образованием несоизмеримо модулированной фазы (2); монокристалл — монокристалл (3) с обратимой аморфизацией (4); для (5) фазовых переходов в исследуемом диапазоне давлений обнаружено не было. Исследования калиевой соли гуанина проводились с использованием двух различных источников радиации (синхротронный источник, рентгеновская трубка) и протоколов повышения давления

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации совместно с Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ на оборудовании кафедры химии твердого тела и лаборатории «МДЭБТ» НОЦ «ИНХИТ». НГУ-ИК СО РАН». Исследование было частично поддержано программой стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Новосибирского государственного университета. Часть работ была выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук.

Для расчета тензоров термического расширения и сжимаемости, а также графического представления их характеристических поверхностей использовали ThetaToTensor [1].

(быстрый сбор данных, быстрое повышение давления и более длительный сбор данных, длительное время на релаксацию давления). При охлаждении до 100 К структуры всех исследованных соединений сохранялись.

Литература

[1] Бубнова Р. С. и др. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetaToTensor-ТТТ), Физика и химия стекла, 2013, 39(3), 505-509.

**Влияние температуры, давления и облучения
на фоточувствительные комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XNO}_3$,
 $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_2\text{I}_3\text{Cl}$ ***

П.П. Калинина, Б.А. Захаров

¹Новосибирский государственный университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ p.kalinina@g.nsu.ru

Кристаллические вещества, в которых под влиянием внешнего воздействия наблюдается макроскопический механический отклик, обусловленный химической реакцией или фазовым переходом, представляют большой интерес для исследования. Понимание природы таких явлений важно с точки зрения разработки молекулярных движителей, переключателей, и устройств, позволяющих преобразовывать энергию излучения в механическую работу.

Комплексы кобальта (III) с общей формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$ являются одними из наиболее известных объектов, в которых наблюдается макроскопический механический отклик, обусловленный протеканием реакции фотоизомеризации $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$ при облучении.

В настоящей работе исследовались не изученные ранее комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XNO}_3$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_2\text{I}_3\text{Cl}$. Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между протеканием реакции фотоизомеризации, внешнесферным анионом, кристаллической структурой и анизотропией ее деформации при внешнем воздействии (температура, давление, облучение) для кристаллов комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XNO}_3$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_2\text{I}_3\text{Cl}$. Структурные изменения кристаллов комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XNO}_3$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_2\text{I}_3\text{Cl}$ при охлаждении, повышении давления и облучении видимым светом были исследованы методом монокристаллической рентгеновской дифракции в лабораторных условиях. Серии экспериментов при облучении показали различное поведение всех трех кристаллов в ходе реакции фотоизомеризации, что связано с различиями в структурах и окружении нитрогрупп. Серии при охлаждении показали, что кристаллы сжимаются анизотропно, в изменении параметров элементарной ячейки от температуры наблюдаются аномалии, не связанные с фазовыми переходами. Серия под давлением для кристалла $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{BrNO}_3$ показала, что вещество претерпевает фазовый переход в пределе давлений 2,9–3,6 ГПа. Серия под давлением для кристалла $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{INO}_3$ показала, что при давлениях до 6 ГПа в структуре не наблюдаются фазовые переходы. Выполнено соотнесение структурных изменений, наблюдаемых при облучении, охлаждении, сжатии и выявлена их взаимосвязь.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно с Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (Программа «Приоритет-2030») на оборудовании Лаборатории МДЭБТ (НОЦ «Институт химических технологий») НГУ.

Сравнительное исследование влияния гидростатического сжатия на систему водородных связей и конформацию молекул в разных полиморфных модификациях парацетамола *

Г.И. Жданкин¹, Н.Е. Богданов^{1,2}, Б.А. Захаров^{1,2}, Е.В. Болдырева^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ g.zhdankin@g.nsu.ru

Исследования структурных изменений в кристаллах в условиях гидростатического сжатия и варьирования температуры имеют большое значение для понимания химических связей и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, их взаимосвязи с физическими свойствами, а также факторов, определяющих формирование, устойчивость и изменчивость кристаллических структур. Одним из наиболее перспективных направлений данных исследований является изучение полиморфизма фармацевтических препаратов. Полиморфные модификации одного и того же соединения могут различаться растворимостью, температурами плавления и механическими свойствами, что важно для производства и применения лекарств, так как производственные операции неизбежно сопровождаются механическими, тепловыми нагрузками, например, при таблетировании.

N-(4-гидроксифенил)ацетамид, или парацетамол, является прекрасной модельной системой для изучения полиморфизма лекарственных веществ [1] и изменений кристаллической структуры под влиянием внешних воздействий. Ранее было подробно изучено поведение парацетамола в широком интервале температур и давлений [2-8]. Парацетамол — первое лекарственное вещество, для которого были проведены структурные исследования кристаллов в условиях высоких давлений [5,6] и получены полиморфные модификации высокого давления методом кристаллизации растворов под давлением [8].

В то время как влияние давления на моноклинную модификацию было исследовано методом монокристалльной рентгеновской дифракции, для ромбической модификации были получены лишь данные об изменениях параметров элементарной ячейки при гидростатическом сжатии на основании анализа порошков. Поскольку две полиморфные модификации (моноклинная, $P2_1/n$, форма I, и ромбическая, $Pbca$, форма II) различаются как конформациями молекул, так и системой водородных связей, получение подробной кристаллоструктурной информации для обеих модификаций при по-

* Работа была выполнена совместно при поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» в Новосибирском государственном университете, и ГЗ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Лабораторные эксперименты были выполнены на оборудовании кафедры ХТТ ФЕН, лаборатории «МДЭБТ» НОЦ «ИНХИТ НГУ-ИК СО РАН».

вышенных давлениях представляет несомненный интерес. Именно это и стало целью настоящей работы.

Для форм **I** и **II** были проведены эксперименты по монокристалльной рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии в широком интервале давлений. Соответствующие зависимости параметров элементарных ячеек и соотношение полос в КР-спектрах позволили провести сравнительный анализ изменений водородных связей и конформации молекул в двух формах при повышении давления. Были выявлены корреляции между кристаллическими структурами полиморфных модификаций и анизотропией структурных искажений, которые проявляются как в сжимаемости межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}$ и $\text{OH}\cdots\text{O}$, так и в способности молекул в слое изменять внутримолекулярные двугранные углы и вращаться друг относительно друга. Полученные экспериментальные данные сопоставлены с соответствующими изменениями, ранее наблюдавшимися при охлаждении до температуры жидкого азота.

Литература

1. Chieng N., Rades T., Aaltonen J. An overview of recent studies on the analysis of pharmaceutical polymorphs // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2011. Vol. 55, № 4. P. 618–644.
2. Boldyreva E. V., Drebushchak V. A., Paukov I. E., Kovalevskaya Y. A. & Drebushchak T. N. DSC and adiabatic calorimetry study of the polymorphs of paracetamol // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. 77. 607-623.
3. Zimmermann B., Baranović G. Thermal analysis of paracetamol polymorphs by FT-IR spectroscopies // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2011. Vol. 54, № 2. P. 295–302.
4. Drebushchak T. N. & Boldyreva, E. V. Variable temperature (100–360 K) single-crystal X-ray diffraction study of the orthorhombic polymorph of paracetamol (p-hydroxyacetanilide). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2004. 219(8). 506-512.
5. Boldyreva E. V., Shakhtshneider T. P., Vasilchenko M. A., Ahsbahs H., & Uchtmann H. Anisotropic crystal structure distortion of the monoclinic polymorph of acetaminophen at high hydrostatic pressures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2000. 56(2). 299-309.
6. Boldyreva E. V. et al. Effect of High Pressure on the Polymorphs of Paracetamol // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. Vol. 68, № 2. P. 437–452.
7. Smith S. J., Bishop M. M., Montgomery J. M., Hamilton T. P. & Vohra Y. K. Polymorphism in paracetamol: Evidence of additional forms IV and V at high pressure. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014. 118(31). 6068-6077.
8. Fabbiani F. P., Allan D. R., David W. I., Moggach S. A., Parsons S., & Pulham C. R. High-pressure recrystallisation-a route to new polymorphs and solvates. *CrystEngComm*, 2004, 6, 504-511.

Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства *

А.С. Загузин

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

✉ zaguzinalexander@gmail.com

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) активно изучается около двух последних десятилетий. Благодаря своим уникальным свойствам они рассматриваются в качестве перспективных материалов в хранении и разделении газов, адресной доставки лекарств, различных сенсорных устройствах, катализе, и др. Одной из важнейших задач является поиск новых «строительных блоков» для координационных полимеров, которые будут определять как физико-химические свойства, так и области применения МОКП. Можно предположить, что использование строительных блоков, способных к образованию галогенной связи может быть перспективным подходом к решению ряда задач. Во-первых, это сорбция диоида, представляющая интерес с точки зрения эффективного удаления радиоактивного ^{131}I . Во-вторых, это селективная сорбция галогенорганических соединений, многие из которых (1,2-дихлорэтан, винилхлорид, полихлорированные бифенилы и др.) являются опасными поллютантами.

В данной работе нами были синтезированы новые МОКП на основе иодзамещенных дикарбоновых кислот — 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и 5-иодизофталевой, 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой кислотой, 4,8-дииодонафталин-2,6-дикарбоновой кислотой. Строение данных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Изучена селективность сорбции трехмерных координационных полимеров по отношению к смесям органических соединений и их способность сорбировать диод (I_2) из газовой фазы [1–3]. Также измерены интенсивности и квантовые выходы люминесценции образцов, содержащих 2,5-дииодтерефталат анион.

Литература

1. A. S. Zaguzin, G. Mahmoudi, T. S. Sukhikh, I. F. Sakhapov, D. A. Zherebtsov, F. I. Zubkov, K. S. Valchuk, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, S. A. Adonin, *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1255.
2. A. S. Zaguzin, T. S. Sukhikh, B. A. Kolesov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, S. A. Adonin, *Polyhedron*, **2022**, 212.
3. A. S. Zaguzin, T. S. Sukhikh, I. F. Sakhapov, V. P. Fedin, M. N. Sokolov, S. A. Adonin, *Molecules*, **2022**, 27(4).

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №21-73-20019.

Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов*

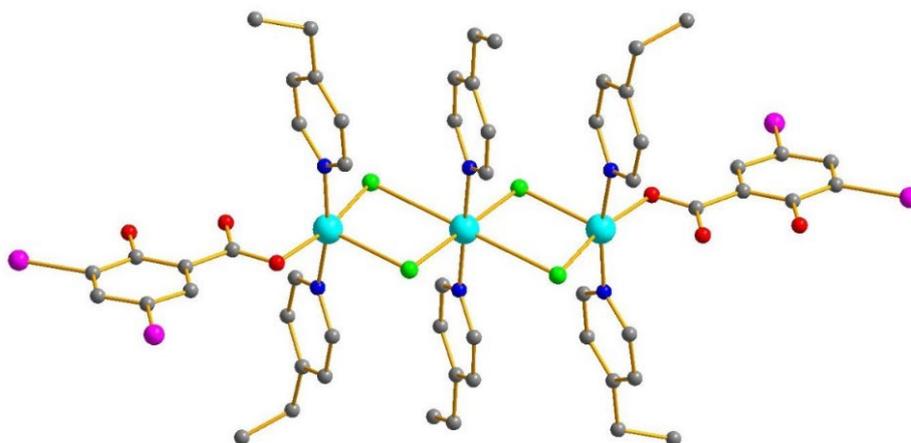
М. А. Бондаренко

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

✉ langus8431@gmail.com

В химии карбоксилатных комплексов часто используются ароматические кислоты, среди которых можно выделить галогензамещенные производные. Мы предполагаем, что такие лиганды могут выступать как строительные блоки, способные к супрамолекулярной ассоциации за счет галогенной связи (ГС), что представляет особый интерес, поскольку это открывает дополнительные возможности для направленного дизайна функциональных материалов, особенно сенсорных.

В данной работе нами получена серия комплексов меди и цинка с анионами 2-иодбензойной (НІВА) [1], 3,5-дииодсалициловой (Н₂DISA) [2] и пентаиодбензойной (НPIBA) [3] кислот. Показано, что в зависимости от прекурсора и условий синтеза, в случае Н₂DISA могут образовываться моно-, ди-, три- (пример показан на рисунке — [Cu₃(4-EtPy)₆HDISA₂Cl₄]) или тетраядерные комплексы, а также одномерные координационные полимеры. В случае НPIBA комплексы образуют сильные ГС в твердом теле. Все полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА, а для образцов с ГС проведены квантово-химические расчеты. Также для комплексов Zn(II) с НІВА и Н₂DISA были измерены фотолюминесцентные спектры в твердом теле, а для дииодсалицилатов Cu(II) проведены измерения магнитной восприимчивости.



Структура полученного [Cu₃(4-EtPy)₆HDISA₂Cl₄]

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (грант № 21-73-20019).

Литература

- [1] Bondarenko M.A., Novikov A. S., Korolkov I. V., Sokolov M. N., Adonin S. A. // Inorg. Chim. Acta. 2021. Т. 524. статья № 120436.
- [2] Bondarenko M.A., Novikov A. S., Sukhikh T. S., Korolkov I. V., Sokolov M. N., Adonin S. A. // J. Mol. Struct. 2021. Т. 1244. статья № 130942.
- [3] Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A. S., Sokolov M. N., Adonin S. A. // Polyhedron. 2022. Т. 214. статья № 115644.

**Анализ нековалентных взаимодействий
в полигалогенидных соединениях р-элементов
при помощи КР-спектроскопии и дифракционных методов ***

Н.А. Коробейников^{1,2}, А. Н. Усольцев¹

¹Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
²Новосибирский государственный университет

✉ korobeynikov@niic.nsc.ru

Для ряда р-элементов характерным является формирование полигалогенидных соединений. Их ключевой особенностью является наличие полигалогенидных фрагментов различного состава, нековалентными взаимодействиями связанных с анионными галогенидными комплексами металлов. Благодаря выдающемуся структурному разнообразию и потенциально применимым физическим свойствам данные соединения привлекают все больший интерес исследователей [1]. В частности, полигалогениды теллура [2] рассматриваются на роль компонентов фотовольтаических систем, как возможная альтернатива энергетически эффективным, но нестабильным и токсичным компонентам на основе иодидов свинца — так называемые перовскитоподобные материалы.

Помимо классического монокристалльного рентгеноструктурного анализа, достаточно удобным способом качественной характеристики полигалогенметаллатов является спектроскопия комбинационного рассеяния. Полученные спектры данных соединений предоставляют возможность с высокой уверенностью определить наличие и строение полигалогенидного фрагмента благодаря наличию характерных полос колебаний данных фрагментов.

Целью данной работы является изучение особенностей нековалентных взаимодействий в серии полигалогенидных соединений р-элементов как методом монокристалльной рентгеновской дифракции, так и при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния. Кроме наличия в спектрах характерных полос, особенностью спектров КР полигалогенметаллатов является значительное смещение полосы колебаний фрагмента $\{X_2\}$ ($X = Cl, Br, I$) в сторону меньших волновых чисел, что говорит о наличии значительного нековалентного взаимодействия в полученных нами соединениях. Этот факт был подтвержден оценкой энергии нековалентных контактов методами теории функционала плотности. Обсуждается взаимосвязь геометрии нековалентных контактов в полученных полигалогенидных соединениях с изменениями в спектрах комбинационного рассеяния полигалогенметаллатов и энергиями взаимодействий. Кроме того, с целью изучения температурной зависимости частот колебаний фрагментов $\{Cl_2\}$, $\{Br_2\}$ и $\{I_2\}$

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 23-73-10054).

в кристаллах полигалогенидных соединений были получены спектры комбинационного рассеяния ряда полигалогенметаллатов в диапазоне температур от 5 до 300 К. При понижении температуры было обнаружено смещение частоты колебаний фрагментов $\{X_2\}$ в область меньших волновых чисел. Отмечено, что особенно ярко данный эффект выражен в полихлорометаллатах состава $Cat_2\{[MCl_6](Cl_2)\}$ (M = Te, Pb).

Литература

- 1) Adonin S. A., Sokolov M. N., Fedin V. P. // *Coord. Chem. Rev.*, 2018. Vol. 367. P. 1–17.
- 2) Novikov A. V., Usoltsev A. N., Adonin S. A., et al. // *J. Mater. Chem. A.*, 2020. Vol. 8, № 42. P. 21988–21992.

Структурные особенности и термохромные свойства гетерометаллических иодидных комплексных соединений висмута*

И.А. Шенцева, А. Н. Усольцев

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

✉ irina.shents@gmail.com

Галогенидные комплексы постпереходных элементов, особенно йодидов, имеют относительно узкие оптические запрещенные зоны, что позволяет применять их в фотоэлектрических устройствах. [1]. К сожалению, эффективность фотовольтаических элементов на основе галогенидов висмута остается низкой из-за запрещенных зон, далеких от идеального значения 1.34 эВ [2]. Перспективным способом изменения оптических свойств галогенидных комплексов висмута является введение дополнительных металлов.

Количество сообщений о термохромизме галогенметаллатов пока ограничено. Для иодидных комплексов Bi(III) изменение цвета при охлаждении было описано около 10 лет назад [3]. Исследования термически зависимого оптического поведения весьма желательны с точки зрения дальнейшего прогресса в этой области.

В данной работе обсуждаются особенности синтеза новых гетерометаллических иодидных комплексов висмута с медью и серебром. Рассматриваются структурные особенности полученных комплексов, изученные методом рентгеноструктурного анализа. Исследовано влияние введения гетероатома в структуру аниона на оптических свойства соединений. Для однофазных образцов были записаны спектры диффузного отражения в диапазоне температур от -172 до 23 °С, что позволило установить зависимости ширины запрещенной зоны от температуры. Обнаружено, что образцы обладают ярко выраженным термохромизмом.

Литература

- 1) Bi L-Y, Hu Y-Q, Li M-Q, Hu T-L, Zhang H-L, Yin X-T, et al. Two-dimensional lead-free iodide-based hybrid double perovskites: crystal growth, thin-film preparation and photocurrent responses. *J Mater Chem A*. 2019;7(34):19662–7.
- 2) Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Sol Energy*. 2016 Jun 1;130:139–47.
- 3) Tershansy MA, Goforth AM, Gardinier JR, Smith MD, Peterson L, zur Loye H-C. Solvothermal syntheses, high- and low-temperature crystal structures, and thermochromic behavior of [1,2-diethyl-3,4,5-trimethyl-pyrazolium]4[Bi4I16] and [1,10-phenanthroline] [BiI4]·(H2O). *Solid State Sci*. 2007 May;9(5):410–20.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 23-73-10054).

**Исследование дефектной структуры гематита,
полученного окислительным термолизом
дигидрата оксалата железа
при различных температурах***

Н.А. Синица, С.В. Черепанова

Новосибирский государственный университет

✉ n.sinita@g.nsu.ru

На экспериментальных рентгенограммах гематита, полученного окислительным термолизом $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах 340–700 °С, наблюдаются следующие особенности: уширение пиков от угла дифракции не монотонное примерно до температуры 675 °С. Согласно литературным данным, подобный дифракционный эффект наблюдался также для гематита [1,2] и корунда [3], полученных дегидратацией гетита $\text{FeO}(\text{OH})$ и диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$, соответственно. В качестве причины для такого уширения авторы указывают либо пластинчатую форму частиц гематита [1], либо микродвойникование, подтвержденное просвечивающей электронной микроскопией [2, 3]. Однако построение моделей и расчет рентгеновских дифракционных картин не производился.

В этой работе были рассмотрены два типа дефектов: в анионной и катионной подрешетках промоделированы структуры, содержащие эти дефекты, и рассчитаны рентгеновские дифракционные картины. Варьируемый параметр — вероятность дефектов упаковки. Дефекты в анионной подрешетке возникают при повороте структуры гематита вокруг оси c на 180 °С, а дефекты в катионной подрешетке при двойниковании вдоль оси c . Для дефектов в катионной подрешетке характерно лишь уширение части пиков, а для дефектов в анионной подрешетке характерно уширение части пиков и их смещение. Дифракционные эффекты первого типа, т. е. возникающие при двойниковании, подходят под наши экспериментальные дифракционные данные. Пики с индексами 110, 113, 116, 300 не подвержены влиянию таких дефектов, то есть они не уширяются. В то же время, дефекты уширяют пики 012, 104, 024, 018 и 214. Чем больше вероятность дефектов двойникования, тем больше уширены эти пики. По рассчитанным дифракционным картинам для дефектов в катионной подрешетке был получен калибровочный график зависимости разности полуширины пиков 104 и 110 от вероятности дефектов двойникования. С помощью полученного графика из разности полуширин экспериментальных пиков 104 и 110 была определена зависимость вероятности дефектов от температуры. С увеличением температуры от 340 °С до 700 °С эта вероятность уменьшается от 0.08 до нуля.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Приоритет-2030».

Литература

1. Jiang, J. Z., Ståhl, K., Nielsen, K., & Costa, G. M. da. // J. Phys.: Condens. Matter (2000), 12(23), 4893–4898.
2. Löffler, L., & Mader, W. // Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem. Society (2006), 26(1-2), 131–139.
3. Löffler, L., & Mader, W. // Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem. (2005), 25(5), 639–648.

Уточнение структуры вольфраматов лантаноидов*

А. А. Булатов^{1,2}, К. И. Шефер^{1,2}, А. В. Шляхтина³

¹ Новосибирский государственный университет

² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН

✉ a.bulatov@ngs.nsu.ru

Системы на основе вольфраматов и молибдатов лантана отличаются наличием соединений с высокой кислород-ионной и протонной проводимостью. Твердые растворы $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0.6$) относятся к наиболее высокопроводящим протонным проводникам [1] и могут применяться в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов и в протонопроводящих мембранах. Известно, что тип проводимости зависит от структурных характеристик образца. Так, сегрегация оксидов лантана и частичное разложение вольфрамата лантана с последующим восстановлением до металлической формы приводит к уменьшению ионной проводимости [2]. При этом о структуре описанных соединений имеется немного информации. Была определена структура для двух ромбических ячеек $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$: (Йошимура, PDF 31-0674) и (Яновский, PDF 37-0124). Также была определена структура высокотемпературной фазы $\alpha\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ [3]. Получение знаний о структуре необходимо для объяснения свойств этих соединений.

В данной работе проведен анализ состава и структуры вольфраматов $\text{La}_{14-x}\text{Nd}_x\text{W}_4\text{O}_{33}$ по данным рентгеновской и нейтронной дифракции с целью определения взаимосвязи свойств исследуемых соединений и их структурных особенностей. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что они преимущественно состоят из смеси фаз ромбической $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ и кубической $\text{La}_{6,75}\text{W}_{1,25}\text{O}_{13,5}$. Уточнение структуры подтвердило уменьшение параметров в обеих фазах при замещении лантана на неодим. На основе ячейки с гексагональной структурой проиндексировано наибольшее количество пиков на дифрактограмме образцов, содержащих большое количество неодима ($x = 12, 14$). Так как дальнейшее уточнение не дало удовлетворительных результатов, было сделано предположение, что образцы всей серии являются многофазными, при этом кубическая фаза сохраняется во всех образцах. Фаза с ромбической структурой присутствует в образцах с $x=0-10$, а при большом содержании неодима в образце трансформируется.

Литература

1. Shimura T, Fujimoto S, Iwahara H. Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures. // Solid State Ionics. — 2001. — V. 143. — P. 117-23.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

2. Shlyakhtina A., Lyskov N., Chernyak S., Kolbanev I., Kasyanova A., Medvedev D. Oxygen-ion Conductivity of Re Tungstates $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) // IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF). 16 — 21 may 2021. — Sydney, Australia.
3. Chambrier, M.-H., Ibberson R. M., Goutenoire, F. Structure determination of $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_{15}$ // Solid State Chem. — 2010. — V. 183. — P. 1297-1302.

**Регистрация пылевого потока
при ударном нагружении пластины
с заданной геометрией свободной поверхности,
в виде борозд**

В. П. Халеменчук¹, К. А. Тен¹, И. А. Рубцов^{1,3}, Э. Р. Прууэл¹,
А. О. Кашкаров¹, А. А. Студенников^{1,3}, Л. И. Шехтман²,
Б. П. Толочко⁴, Е. Б. Смирнов⁵, М. Ю. Столбиков⁵

¹ Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

² Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³ Центр коллективного пользования

«Сибирский кольцевой источник фотонов», р. п. Кольцово

⁴ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

⁵ Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики им. Е. И. Забабахина, Снежинск

✉ slava.khalemenchuk@mail.ru

При взаимодействии сильной ударной волны с металлами обычно со свободной поверхности происходит выброс потока микрочастиц. Этой явление получило название «пыление» металлов [1-3]. Размеры и количество частиц, а как следствие и их скорость зависит от формы нагружающего импульса, чистоты поверхности и структуры материала. В современных устройствах данный эффект негативно влияет на параметры механизмов. В данной работе рассматриваются случаи, когда пластина с заданной геометрией свободной поверхности, в виде борозд, формирует поток микрочастиц при ударно-волновом нагружении.

Исследования выброса микрочастиц проводились методом импульсной рентгенографии на источнике синхротронного излучения ВЭПП-3 и ВЭПП-4 в ИЯФ СО РАН В. Регистрация рентгеновской тени проводилась детектором DIMEX.

Исследовался процесс выброса частиц со свободной поверхности с заданной геометрией под действием ударной волны (УВ) интенсивностью ~ 40 ГПа. Выброс вещества формировался из борозд в нагружаемом образце из меди и олова.

В докладе представлены экспериментальные результаты по регистрации линейной плотности (от 5 мг/см²) и скорости потока (1-3 км/с) частицы из исследованных пластин.

Показана эффективность использованной методики для исследования процессов пыления из конструкционных стыков. Результаты работы важны для анализа корректности работы устройств ударного нагружения.

Литература

1. Signor, E. Lescoute¹, D. Loison, T. De Ressaiguiet, A. Dragon¹, and G. Roy. Experimental study of dynamic fragmentation of shockloaded metals below and above melting. EPJ Web of Conferences v.6, N.39012, (2010)

2. Thibaut De Resseguier, Didier Loison, Emilien Lescoute, Loic Signor, Andre Dragon. Dynamic Fragmentation Of Laser Shock-Melted Metals: Some Experimental Advances. Journal Of Theoretical And Applied Mechanics, 48, 4, pp. 957-972, Warsaw, 2010
3. M. B. Zellner, M. Byers, G. Dimonte J. E. Hammerberg, T. E. Germann, P.A. Rigg, W.T. Buttler. Influence of shockwave profile on ejection of micron-scale material from shocked Sn surfaces: An experimental study.// EPJ Web of Conferences v.6, N 39012, (2010)

Исследование механоиндуцированного полиморфного перехода в карбамазепине*

Д. Я. Желтикова¹, Е. А. Лосев¹⁻³, Е. В. Болдырева^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

³Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

✉ d.zheltikova@g.nsu.ru

Карбамазепин — психотропный препарат, обладающий противоэпилептической и противосудорожной активностью, который используется при терапии шизофрении, эпилепсии, биполярного расстройства и других заболеваний нервной системы. Карбамазепин образует множество полиморфных модификаций (5 типов кристаллических структур), сольватов и молекулярных со-кристаллов. Влияние механической нагрузки на полиморфные превращения карбамазепина исследуются давно [1, 2, 3]. В данной работе продемонстрирована возможность управления ходом полиморфного превращения из термодинамически стабильной III формы в метастабильные II и IV формы. В работе показано влияние таких параметров механохимической обработки как временной протокол, тип аппарата, соотношение массы загрузки вещества к массе мелющего тела на полиморфный переход III формы в IV. Показан механизм данного превращения с учетом полученных экспериментальных данных. Также продемонстрировано влияние введения загрязнения (которое может быть, в том числе, внесено в систему ненамеренно экспериментатором) на полиморфное превращение. Присутствие загрязнения в системе приводит к радикальному ускорению полиморфного перехода III формы в IV. Анализ литературы показал, что в составе вносимого загрязнения присутствуют насыщенные жирные кислоты. Модельные эксперименты по совместной механохимической обработке карбамазепина с насыщенными жирными кислотами различного строения приводят к кристаллизации наименее термодинамически стабильной II формы карбамазепина. Показан механизм данного превращения с учетом полученных экспериментальных данных. По всем полученным экспериментальным данным также предложена общая схема процессов. Полученные данные подчеркивают значимость детального планирования и осуществления механохимических реакций, а также подбора параметров эксперимента.

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 19-29-12026-Мк) на оборудовании ЛабМДЭБТ ИНХИТ НГУ и при поддержке программы «Приоритет-2030» НГУ (молодежный конкурс научно-исследовательских проектов «Рентгеновские, синхротронные, нейтронные методы междисциплинарных исследований»).

Литература

1. C. Lefebvre, A. M. Guyot-Hermann, M. Draguet-Brughmans. Polymorphic Transitions of Carbamazepine During Grinding and Compression. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 1986, 12, 11–13.
2. Otsuka M., Ofusa T., Matsuda Y. Effect of environmental humidity on the transformation pathway of carbamazepine polymorphic modifications during grinding. *Colloids Surf., B.*, 1999, 13 (5), 263–273.
3. Kamali N., Gniado K., McArdle P., Erxleben A. Application of Ball Milling for Highly Selective Mechanochemical Polymorph Transformations. *Org. Process Res. Dev.*, 2018, 22 (7), 796–802.

Изучение атомного строения стекол систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ методом полного рентгеновского рассеяния*

Е. А. Третьяков¹, Р. О. Алексеев², Ю. А. Фирсова^{2,3},
Л. А. Авакян¹, Л. А. Бугаев¹, В. Н. Сигаев²

¹Южный федеральный университет
(физический факультет), Ростов-на-Дону

²Российский физико-химический университет
им Д. И. Менделеева, Москва

³АО «Лыткаринский завод оптического стекла»
(КТБ ВОС НПК-74), АО «ЛЗОС», Лыткарино

✉ horoshome@gmail.com

Новые материалы на основе стекол критически важны для решения сложных задач в области фотоники, передачи и хранения данных, создания лазерных сред и твердотельных источников энергии [1, 4]. Для целенаправленного поиска новых стекол необходима информация об их строении, в том числе, на атомном уровне.

В настоящей работе мы связываем особенности строения на среднем масштабе для боратных и фосфатных стекол (табл. 1 и 2) со строением фрагментов кристаллов. Для получения информации о структуре используется метод полного рассеяния [2], который выделяется среди большого разнообразия подходов для исследования строения неупорядоченных материалов и стекол [3] возможностью выделения информации об атомном строении на среднем порядке масштабов.

Таблица 1

Полный состав образцов LNB

Образец	Компонент, моль. %		
	BaO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅
16P	68,0	16,0	16,0
17P	50,0	33,0	17,0
25P	50,0	25,0	25,0

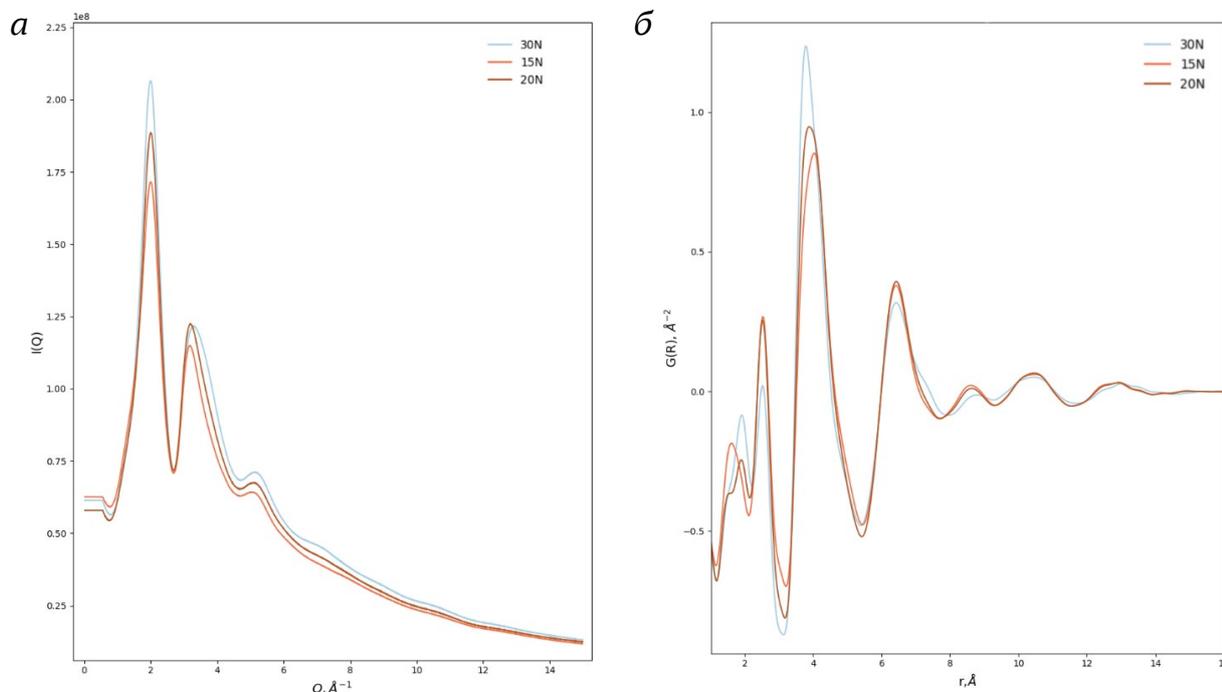
Таблица 2

Полный состав образцов BNP

Образец	Компонент, моль. %		
	La ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	B ₂ O ₃
15N	22,5	15,0	62,5
20N	22,5	20,0	57,5
30N	22,5	30,0	47,5

* Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 22-12-00106.

Измерения были произведены на синхротроне PETRA III (DESY, Гамбург, Германия). Интегрирование экспериментальных данных для получения кривой рассеяния $I(Q)$ (см. рисунок, а) выполнялось с помощью программы GSAS2. В ней же были получены парные радиальные функции распределения $G(R)$ (см. рисунок, б) путем Фурье-преобразования.



а — кривая рассеяния $I(Q)$ для образца LNB; б — Экспериментальная функция распределения $G(R)$ для образца LNB

Было проведено сравнение полученных функций с функциями распределения атомов металлов Ba, Nb, La, рассчитанных для идеальных кристаллов. Для соотнесения наблюдаемых пиков в $G(R)$ с особенностями атомной структуры был проведен анализ положений и интенсивности пиков в функции $G(R)$. В результате были установлены особенности упорядочения подсистем более тяжелых атомов (Nb, La, Ba) в рассматриваемых образцах стекол.

Литература

1. Лепешов С. И., Краснок А. Е., Белов П. А., Мирошниченко А. Е. // Усп. физ. наук. 2018. Т.188. С. 1137-1154. 10.3367/UFNr.2017.12.038275
2. Benmore C. J., González G. B., Alderman O. L.G., Wilke S. K., Yarger J. L., Leinenweber K., Weber J. K.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. Т.33. С. 194001. 10.1088/1361-648x/abe352
3. Kirchner K. A., Cassar D. R., Zanotto E. D., Ono M., Kim S. H., Doss K., Bødker M. L., Smedskjaer M. M., Kohara S., Tang L., Bauchy M., Wilkinson C. J., Yang Y., Welch R. S., Mancini M., Mauro J. C. // Chemical Reviews. 2022. Т. С. 10.1021/acs.chemrev.1c00974
4. Zou K., Dan Y., Xu H., Zhang Q., Lu Y., Huang H., He Y. // Materials Research Bulletin. 2019. Т.113. С. 190-201.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ХАNES-спектроскопия ортоферритов редкоземельных металлов REFeO_3 (RE = La, Pr, Sm, Gd)*

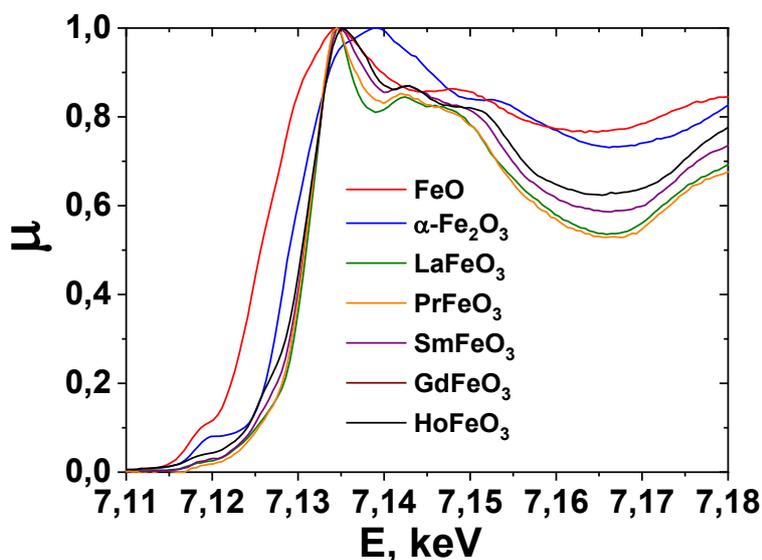
А.Р. Ахмадеев¹, М. В. Ананьев^{1,2}

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

✉ Albertakhmadeev1@gmail.com

Ортоферриты редкоземельных элементов с общей формулой REFeO_3 (RE — катион редкоземельного элемента) — широко известный класс химических соединений, которые обладают свойствами мультиферроиков [1, 2]. Благодаря наличию смешанной электронной и кислород-ионной проводимости они находят применение в качестве воздушных электродов твердооксидных электрохимических устройств и газовых сенсоров [3].



Экспериментальные Fe K-edge XANES-спектры для оксидов REFeO_3 (La, Pr, Sm и Gd)

В работе [4] было исследовано влияние катиона подрешетки А (La, Pr, Sm, Gd и Ho) на кристаллическую структуру и электропроводность ортоферритов редкоземельных элементов. Авторами было установлено, что зависимость энергии активации

* Авторы выражают благодарность доктору Беренову А. В. за предоставление образцов для исследования и Кочубей В. И. за получение XANES-спектров.

электропроводности от вида катиона РЗЭ носит сложный характер, тогда как кристаллическая структура меняется несущественно.

Спектры XANES для оксидов LaFeO_3 , PrFeO_3 , SmFeO_3 и GdFeO_3 были получены на реакторе ВЭПП-3 в Институте ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук. На рисунке представлены экспериментальные Fe K-edge XANES-спектры для оксидов REFeO_3 (La, Pr, Sm и Gd).

В данной работе обсуждается влияние катиона подрешетки А на вид спектра поглощения рентгеновского излучения.

Литература

1. Ke Y. J. et al. Anisotropic magnetic entropy change in RFeO_3 single crystals (R = Tb, Tm, or Y) // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № January. P. 1–8.
2. Cao S. et al. Temperature induced spin switching in SmFeO_3 single crystal // Sci. Rep. 2014. Vol. 4, № August. P. 2–7.
3. Mahato N. et al. Progress in Materials Science Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 72. P. 141–337.
4. Berenov A. et al. Structure and transport in rare-earth ferrates // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179, № 21–26. P. 1090–1093.

Структурные исследования нового класса сверхмягких адаптивных материалов на основе сополимеров с помощью синхротронного излучения

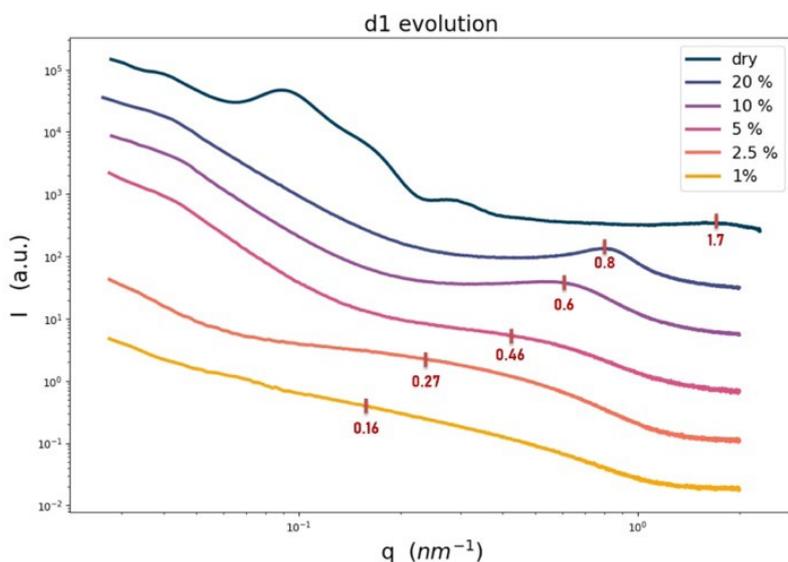
А.З. Умаров^{1,2}, Е.А. Никитина¹, Д.А. Иванов^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет фундаментальной физико-химической инженерии), Москва

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва

✉ umarovakmalum@gmail.com

Щеточные эластомеры относятся к классу перспективных биомиметических материалов, которые сочетают в себе два противоположных свойства — мягкость при небольших деформациях, но резкость упрочнения при более значительных нагрузках. Такие уникальные свойства позволяют использовать их в качестве биоимплантов [1]. Линейно-щеточно-линейная (LBL) архитектура в сочетании с хорошим растворителем позволяет добиться не только аналогичных механических, но и инъекционных свойств [2]. Исследование процессов гелирования и набухания в таких системах является важной задачей физики полимеров.



Кривые МУРР при разных массовых концентрациях сухого полимера в геле

Методы малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) использовались для изучения изменений в надмолекулярной структуре при процессах гелирования и набухания. Образцы с одинаковым химическим составом (линейные блоки из поли(н-изопропилакриламида), щеточные блоки из полиэтиленгликоля), но разной LBL-архитектурой, которая определяет структуру образцов: длина боковых цепей щеточной молекулы (n_{sc}), длина линейных блоков (n_L), степень полимеризации основной цепи щеточного блока.

Для исследования изменений в надмолекулярной структуре как функции температуры использовалось специальное экспериментальное оборудование, представляющее собой криосистему Linkam встроенную между источником синхротронного излучения (ESRF) и детектором. По мере нагревания и охлаж-

дения образцы просвечивались пучком рентгеновских фотонов. Таким образом, мы получили картину рассеяния в зависимости от температуры.

Для щеточных эластомеров на кривых МУРР возникает так называемый щеточный пик ($q^* \approx 1-3 \text{ nm}^{-1}$), соответствующий расстоянию d_1 между соседними макромолекулами ($d_1 = 2\pi/q^*$). При уменьшении концентрации щеточного эластомера в растворе расстояние d_1 увеличивается, поэтому пик сдвигается в сторону малых углов. Также были получены данные о местоположении пика при постоянной температуре, но разных концентрациях.

Литература

- [1] Daniel William F. M., Burdynska Joanna, Vatankhah- Varnoosfaderani Mohammad, et al. / Solvent-free, supersoft and superelastic bottlebrush // *Nature Materials*. — 2015. — Nov. — Vol. 15, no. 2. — P. 183–189.
- [2] Jacobs, M.; Liang, H.; Dashtimoghdam, E., et al / Nonlinear Elasticity and Swelling of Comb and Bottlebrush Networks. // *Macromolecules* 2019, 52 (14), 5095–5101.

Определение структуры гидрида платины при 24 ГПа по данным микрофокусной синхротронной дифракции*

А. И. Семерикова, С. В. Ращенко

¹ Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

✉ a.semerikova@g.nsu.ru

Порошковая дифракция — стандартный метод исследования структуры веществ при высоком давлении. Однако возможности расшифровки структуры новых фаз методом порошковой дифракции часто ограничены простыми структурами монофазных образцов. Современный дифракционный эксперимент с использованием синхротронного излучения (СИ) при высоком давлении связан с микро- и субмикронной фокусировкой пучка на образце, при этом приближение метода порошка зачастую перестает выполняться. Ранее мы наблюдали пики новой фазы гидрида платины на порошковых профилях многофазного образца после закалки с высокой температуры при ~20 ГПа и не смогли точно определить ее структуру [1]. Для решения этой задачи необходимо использовать методы монокристаллической дифракции. Однако, даже при использовании микрофокусировки данные, снятые в «монокристаллическом» режиме, будут содержать рефлексы от нескольких кристаллитов.

В данной работе для определения структуры гидрида платины, полученного при закалке с 1800 — 2000 К при 24 ГПа, была применена комбинация методов: (1) поточечное дифракционное картирование с шагом 3 мкм × 3 мкм для определения границ кристаллитов разных фаз; (2) получение данных от выбранных на основе картирования областей образца в режиме сканирования в диапазоне углов $\pm 35^\circ$ («монокристаллический» режим); (3) разложение комплексной картины дифракции на группы рефлексов, отвечающих отдельным фазам; (4) решение структуры отдельных фаз.

После поиска рефлексов на фреймах, снятых в «монокристаллическом» режиме от выбранной области образца, и разбиения их на группы удалось из ~30000 найденных пиков выделить ~1500 отвечающих одному домену фазы умеренного давления гидрида платины. Впервые была определена кристаллическая ячейка этой фазы при 24 ГПа: $a = 8,2898(18) \text{ \AA}$, $b = 14,399(4) \text{ \AA}$, $c = 14,329(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Установлено наличие мероздрического тройникования в структуре с поворотом на 120° и 240° относительно оси c . В работе [2] в области умеренных давлений до 30 ГПа наблюдалась тригональная фаза, структура которой была определена методом порошковой дифракции. Отличие от описанной выше структуры гидрида платины может быть обусловлено путем его синтеза: закаленная с высокой температуры при 24 ГПа фаза может не совпадать с фазой, получаемой при сжатии при комнатной температуре. С другой стороны, определе-

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

ние структуры новой фазы по порошковым данным от многофазного образца, выполненное в [2] могло быть недостаточно надежным.

Литература

1. Semerikova A. et al. Face-Centered Cubic Platinum Hydride and Phase Diagram of PtH // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 2020, № 48. P. 4532–4538.
2. Scheler T. et al. Synthesis and properties of platinum hydride // Physical Review B. 2011. Vol. 83, № 21.

Структура и свойства сложных оксидов $Ba_{1-x}Sm_xFe_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me=Mn, Co)

А.А. Трушников, И. Б. Головачев, Н. Е. Волкова

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

✉ andrean200023@mail.ru

Установлены области гомогенности $Ba_{1-x}Sm_xFe_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Mn: $x = 0.5, y = 0.15-0.45; x = 0.7, y = 0.4-0.8, x = 0.9, y = 0.4-0.8$; Co: $x=0.1, y=0.10-0.5$), показано, что феррокобальтиты $x = 0.1, y = 0.10-0.5$ и ферроманганиты при $x = 0.5$ и 0.7 и кристаллизуются в кубической ячейке (пр. гр. $Pm-3m$), а $x = 0.9$ — в орторомбической. Увеличение содержания марганца и самария приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки. А увеличение содержания кобальта напротив — к ее уменьшению.

Был получен сложный оксид со структурой двойного перовскита (пр. гр. = $P4/m\bar{m}m$) при $pO_2 = 10^{-10}$ атм. Двойной перовскит устойчив на воздухе до 900°C .

Методами окислительно-восстановительного титрования и полного восстановления образцов в токе водорода определено содержание кислорода в и средняя степень окисления 3d металлов в сложных оксидах со структурой перовскита при 25°C на воздухе. Установлено, что содержание кислорода в твердых растворах уменьшается с увеличением содержания ионов кобальта и практически не изменяется при увеличении доли марганца.

Получены зависимости линейного расширения некоторых однофазных образцов от температуры. Рассчитанные ЛКТР оказались сопоставимы с линейными коэффициентами термического расширения популярных электролитов в ТОТЭ. Показано, что с увеличением содержания марганца в ферроманганитах относительное термическое расширение уменьшается.

На зависимостях общей электропроводности от температуры $Ba_{1-x}Sm_xFe_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Co, $x = 0.1, y = 0.1 - 0.5$; Me = Mn, $x = 0.5, y = 0.15, 0.35$) наблюдается экстремум. Возрастание электропроводности на низкотемпературном участке объясняется увеличением концентрации и подвижности электронных носителей. Понижение электропроводности при высоких температурах сопряжено с увеличением кислородного дефицита, приводящего к уменьшению концентрации подвижных электронных дырок. По положительному значению коэффициента Зеебека во всем диапазоне температур определен преимущественно дырочный тип проводимости. $Ba_{0.5}Sm_{0.5}Fe_{0.55}Mn_{0.45}O_{3-\delta}$ меняет тип проводимости при 850°C . Увеличение содержания кобальта в образцах приводит к росту проводимости, а марганца к ее уменьшению.

Влияние низких температур и высоких давлений на изменение зарядов атомов сокристалла L-аскорбиновой кислоты с саркозином*

Д. С. Колыбалов^{1,2}, Н. Е. Богданов^{2,3}, С. Г. Архипов^{2,3}

¹Центр коллективного пользования «СКИФ», р. п. Кольцово

²Новосибирский государственный университет

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ d.kolybalov@g.nsu.ru

Синтез сокристаллов низкомолекулярных органических соединений вызывает большой интерес с точки зрения создания новых функциональных материалов. Расшифровка кристаллической структуры, а также установление распределения частичных зарядов на атомах соединений образующих сокристалл, может помочь установить взаимосвязь кристаллической структуры вещества и его физическими свойствами [1].

В данной работе был получен сокристалл аскорбиновой кислоты с саркозином. Для полученного сокристалла было исследовано влияние низких температур на кристаллическую структуру. Эксперимент проводился на лабораторном дифрактометре Rigaku Gemini R Ultra с источником излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Дифрактометр оснащен системой охлаждения образцов Oxford CryojetHT. Исследование проводилось в диапазоне температур 300-100 К с шагом в 25 К. В результате было получено 9 кристаллических структур, которые были решены и уточнены в анизотропном приближении. Для каждой полученной структуры было проведено уточнение позиций атомов водорода с применением теории функционала плотности (DFT) в программном пакете Gaussian [2], а также рассчитано распределение зарядов на атомах по Малликену, Бейдеру, Хиршвильду, а также проведен анализ заселенностей естественных орбиталей (NBO). Исходя из соотношения суммарного частичного заряда саркозина и L-аскорбиновой кислоты для исследуемого объекта ожидалось наличие фазового перехода при увеличении давления. Для проверки данной гипотезы были выполнены монокристалльные рентгеновские эксперименты при гидростатическом сжатии в ячейках с алмазными наковальнями. Полученные данные позволяют подтвердить наличие структурного фазового перехода, сопровождающегося скачкообразным изменением параметров элементарной ячейки.

* Работа была выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-3681.2022.1.3. (проект 075-15-2022-607) и Института катализа им. Борескова СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) с использованием оборудования кафедры химии твердого тела ФЕН НГУ. Вычислительные ресурсы были предоставлены информационно-вычислительным центром НГУ.

Литература

1. Sun, L., Wang, Y., Yang, F., Zhang, X., Hu, W. Cocrystal Engineering: A Collaborative Strategy toward Functional Materials. // *Adv. Mater.* — 2019. — Vol. 31. — N. 39. — P. 1902328.
2. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.V.; Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., D. J. Gaussian 16. // 2016.

Влияние условий синтеза на реальную структуру Sr_2TiO_4 *

А.С. Горкуша^{1,2}, С.Н. Павлова², С.В. Черепанова²,
Е.Ю. Герасимов², С.В. Цыбуля^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

✉ deepforesttt922@gmail.com

Слоистые перовскитоподобные оксиды типа $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ в последнее время активно исследуются в качестве потенциального материала для катализатора окислительной конденсации метана (ОКМ). ОКМ представляет собой одностадийный метод переработки метана в жидкие углеводорода, которая протекает при атмосферном давлении, что гораздо более экономически выгодно по сравнению с традиционными многостадийными методами получения жидких топлив из метана. Однако на данный момент ОКМ промышленно не реализуема, поскольку нет достаточно эффективных катализаторов, но фундаментальные исследования активно проводятся.

Как отмечают некоторые авторы, условия синтеза, а также обогащение поверхности стронцием в значительной степени влияют на каталитические характеристики Sr_2TiO_4 в реакции ОКМ [1, 2]. В рамках наших ранних работ были получены серии образцов Sr_2TiO_4 при помощи различных методов синтеза и предложена методика оценки содержания планарных дефектов в этих структурах [2, 3]. Существование такого рода планарных дефектов приводит к дефициту стронция в объеме структуры, в результате чего невошедший в структуру стронций может сегрегироваться на поверхности частиц, что в свою очередь будет влиять на каталитическую активность исследуемых катализаторов.

В рамках настоящего исследования полученная ранее методика оценки содержания планарных дефектов была апробирована на серии образцов Sr_2TiO_4 , полученных различными методами. Получены численные оценки и данные о корреляции концентрации планарных дефектов от условий синтеза Sr_2TiO_4 .

Литература

1. D. Ivanov, L. Isupova, E. Gerasimov, L. Dovlitova, T. Glazneva, I. Prosvirin, Appl. Catal. A Gen. 2014, 485, 10., 929.
2. S. Pavlova, Y. Ivanova, S. Tsybulya, S. Chesalov, A. Nartova, E. Suprun, L. Isupova, Catalysts 2022, 12
3. A. Gorkusha, S. Tsybulya, S. Cherepanova, E. Gerasimov, S. Pavlova, Materials 2022, 15, 7642.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Приоритет-2030» (НГУ).

Влияние гидростатического сжатия на распределение эффективного заряда в сокристаллах L-аскорбиновой кислоты с L-серином*

М. А. Хайновский, С. Г. Архипов

¹Новосибирский государственный университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

✉ ma.khainovskiy@gmail.com

Под термином «соль» в случае молекулярных кристаллов подразумеваются соединения типа A^+B^- , где обе молекулы являются низкомолекулярными органическими соединениями. Если не происходит перенос протона с молекулы А на молекулу В, а образуется соединение АВ, то такое соединение называют «сокристалл». Однако молекулы, составляющие структуру сокристалла, могут иметь частичный эффективный заряд, поэтому анализ корреляции между конформацией и эффективным зарядом представляет научный интерес.

Один из наиболее распространенных методов механического воздействия — приложение внешнего гидростатического давления. Этот метод широко используется для влияния на межмолекулярные взаимодействия путем изменения межатомных расстояний в кристаллической структуре, в результате чего могут наблюдаться как анизотропное сжатие структуры, так и полиморфное превращение с образованием новой фазы. Совместное использование квантово-химических расчетов и дифракционных экспериментов позволяет уточнить структурные данные, дополнить данные о расположении атомов соответствующей картиной распределения электронной плотности в кристаллах, а также интерпретировать и даже предсказать физические и химические свойства.

В независимой части элементарной ячейки кристалла индивидуальной L-аскорбиновой кислоты находится 2 молекулы, имеющие разные по знаку эффективные заряды ($L\text{-asc}^{q+}$ и $L\text{-asc}^{q-}$) [1]. Ранее были проведены дифракционные эксперименты по определению кристаллической структуры сокристалла L-аскорбиновой кислоты с L-серином ($L\text{-asc-L-ser}$) при значениях давлений в диапазоне от 0.0001 ГПа до 6 ГПа с шагом в 0.5-0.9 ГПа. Также было показано, что данное соединение претерпевает фазовый переход. Была сформулирована гипотеза, что данный переход связан с изменением частичного эффективного заряда молекулы L-аскорбиновой кислоты ($L\text{-asc}$). В настоящей работе для сокристаллов $L\text{-asc-L-ser}$ в каждой точке, отвечающей различным значениям внешнего гидростатического давления, были рассчитаны эффективные заряды

* Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-3681.2022.1.3. (проект 075-15-2022-607) и Института катализа им. Борескова СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Вычислительные ресурсы были предоставлены информационно-вычислительным центром НГУ.

по Малликену и Хиршфельду. Затем был проведен анализ корреляции между геометрией и эффективными зарядами молекулы L-asc из сокристалла L-asc-L-ser с L-asc^{q+} и L-asc^{q-}

Литература

[1] Evtushenko D. N., Arkhipov S. G., Fateev A. V., Izaak T. I., Egorova L. A., *et al.* A cocrystal of L-ascorbic acid with picolinic acid: the role of O—H...O, N—H...O and C—H...O hydrogen bonds and L-ascorbic acid conformation in structure stabilization // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2020. Vol. 76, № 6. P. 967–978.

CVD-синтез массивов УНТ на алюминиевой фольге *

А. М. Кондранова^{1,2}, Д. В. Городецкий², А. В. Окотруб²

¹Новосибирский государственный университет

²Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

✉ a.kondranova@gmail.com

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) получают разными способами, это испарением графитовых электродов в электродуговом разряде, испарением графитовых стержней с помощью лазеров (лазерная абляция) и также химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Последний метод позволяет получать массивы ориентированных УНТ и имеет ряд преимуществ по сравнению с перечисленными методами. CVD синтез является низкотемпературным методом получения УНТ. Покрытия имеют равномерное распределение по толщине и зависят от параметров процесса. Последнее время растет тенденция к развитию новых оптических устройств и тем самым остается актуальной задача синтеза массивов УНТ на поверхности металлических подложек.

В настоящей работе вертикально ориентированные массивы углеродных нанотрубок были получены на алюминиевой фольге с разной толщиной (10 мкм и 60 мкм). Синтез проводился при температуре 800 °С в CVD-реакторе, в качестве прекурсора использовалась смесь толуола (C₇H₈) и ферроцена (C₁₀H₁₀Fe). В качестве газа-носителя использовалась смесь аргона с водородом. В результате, были получены вертикально ориентированные массивы УНТ высотой около 100 мкм. Образцы исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Морфология полученных УНТ была определена методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ химического состояния полученных нанотрубок проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). По данным КРС в полученных образцах наблюдались характерные D, G, 2D пики, а также RBM мода, которая характеризуется наличием однослойных УНТ.

* А. М. Кондранова благодарит за финансовую поддержку исследований со стороны программы «Приоритет-2030».

Влияние размера заместителя на магнитные свойства биядерных комплексов Cu(II) с пиридил-замещенными нитроксилами*

К.А. Смирнова^{1,2}, А.С. Богомяков², Г.В. Романенко²,
Г.А. Летягин², А.Э. Колесников³, С.Е. Толстикова²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск

²Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

✉ k.smirnova1@g.nsu.ru

Комплексы Cu(II) с нитронилнитроксильными радикалами могут демонстрировать обратимые магнитно-структурные фазовые переходы при изменении температуры [1]. Варьирование заместителя в пиридиновом фрагменте позволяет влиять на температуру и характер фазового перехода, что делает такие комплексы перспективными объектами для создания температурных сенсоров с необходимым рабочим диапазоном [2].

Целью данной работы является исследование методами рентгеноструктурного анализа и магнетохимии влияния заместителей ($R = \text{Ph}$, Thio (тиофенил), $n\text{-Bu}$, $n\text{-Pr}$, Cl, Br, CF_3) в пиридиновом фрагменте нитроксильного радикала L^R на магнитные свойства комплексов Cu(II) с ними.

Было установлено, что кристаллическая структура комплексов образована биядерными циклическими молекулами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^R]_2$. Для комплексов с L^R , где $R = \text{Cl}$, Br, $n\text{-Pr}$, CF_3 , температурная зависимость магнитных свойств определяется ферромагнитными обменными взаимодействиями. Фазовый переход происходит в комплексах с L^R , где $R = \text{Thio}$, Ph, $n\text{-Bu}$. Структурные данные показали, что координационное окружение ионов Cu(II) претерпевает значительные изменения в ходе фазового перехода, а координация нитроксильного радикала меняется с аксиальной на экваториальную. В результате работы была установлена связь между наблюдаемыми магнитными свойствами и размером заместителя в пиридиновом фрагменте нитроксила.

Литература

1. Ovcharenko V., Bagryanskaya E. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes // Spin-Crossover Materials / ed. Halcrow M.A. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013. P. 239–280.
2. Tolstikov S. et al. Relationship between phase transition temperature and accessible volume for substituent in $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ chain-polymer complexes with pyridine-based nitroxides // Polyhedron. 2022. P. 116212.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

Комплексное исследование структуры каменноугольного пека*

А. Н. Попова¹, А. Н. Шмаков², С. А. Созинов¹, З. Р. Исмагилов¹

¹Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН

²ЦКП «СКИФ», Новосибирск

✉ h991@yandex.ru

Известно, что каменноугольный пек (КУП) является перспективным источником для получения функциональных углеродных материалов (УМ) с различной спецификой применения [1, 2]. Однако эффективному использованию КУП препятствуют сложность технологии обработки и высокое энергопотребление. Молекулярный состав КУП, представленный, в основном, полициклическими ароматическими углеводородными и гетероциклическими соединениями, а также мономерами, олигомерами и полимерами [3–5], зависит от источника сырья, из которого получен КУП, и определяет комплекс физико-химических свойств. В данной работе предлагается комплексный подход к описанию физико-химических процессов, протекающих при карбонизации КУП, методом рентгеновской дифракции при нагревании в высокотемпературной камере in-situ совместно с методами термического анализа. Получение знаний о процессе карбонизации КУП, направленное на оптимизацию процессов производства УМ различного назначения (графит, электроды для электродуговых печей, уплотнительные материалы, углеродные подшипники, токосъемники, углеродные волокна на основе пека) должно привести к достижению более высокой эффективности этих технологий.

В процессе термолиза КУП происходит его деструкция, а, следовательно, и изменение структуры. На первых этапах карбонизации КУП (до температуры ≈ 100 °С) на кривых TG наблюдается потеря массы в результате испарения летучих компонентов пека, что приводит к увеличению средней молекулярной массы остаточного пека. На рентгенограммах при этом наблюдается снижение интенсивности основных рефлексов, характерных для углеродных материалов с графитоподобной структурой.

При дальнейшей термообработке КУП в диапазоне температур 100–300 °С возможно протекание реакций термической олигомеризации и полимеризации мономеров с формированием полиароматических слоев полукокса с последующим их уплотнением, что качественно подтверждается ростом интенсивности рефлексов графитоподобной структуры на рентгенограммах.

На данном этапе карбонизации, вероятно, протекает формирование мезофазы — промежуточного состояния, возникающего после размягчения КУП. Образование мезофазы позволяет осуществить пространственную перестройку молекул, при этом на кривых ДСК регистрируются соответствующие экзо-эффекты. Последующее нагре-

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>.

вание до температуры 1500 °С приводит к уменьшению ширины рефлексов на дифрактограммах в следствие увеличения размеров полиароматических ламелей, сформированных в результате реакций полимеризации и крекинга боковых цепей ароматических колец. Дополнительно методами термического анализа показано, что выделение газообразных летучих продуктов деструкции происходит на протяжении всего процесса карбонизации, с максимумом в диапазоне температур 350–500 °С.

Т.о., в процессе карбонизации можно выделить три этапа: 1) испарение летучих компонентов с низкой молекулярной массой при температуре ниже 100 °С; 2) образование мезофазы между 100–300 °С с протеканием реакций термической полимеризации, 3) при температурах выше 500 °С происходит образование полуккокса в результате реакций полимеризации и крекинга.

Сложность молекулярного состава пеков, как и многообразие физических и химических изменений, происходящих в процессе карбонизации, затрудняет применение полученных данных для полуколичественного описания и последующего моделирования процессов карбонизации с целью оптимизации технологии получения новых УМ. Однако, детальное понимание реакций деструкции КУП и последующей полимеризации, происходящих в процессе карбонизации, все же способствует усовершенствованию процессов производства УМ и позволяет разрабатывать новые функциональные материалы на основе пека.

Литература

1. Zhao, Z., Cannon, F.S., Nieto-Delgado, C., and Pena, L., *Carbon.*, 2016, 108, p. 303.
2. Zambrzycki, M., Tomala, J., and Fraczek-Szczypta, A., *Ceram. Int.*, 2018, 44 (16), p. 19282.
3. Sozinov S.A., Sotnikova L. V., Popova A. N., et al., *Coke and Chemistry*, 2020, 63 (1), p. 26-34.
4. Sozinov S.A., Popova A. N., Sotnikova L. V., et al., *Coke and Chemistry*. 2020, 63 (11), p. 548-555.
5. Созинов С. А., Лырщиков С. Ю., Малышева В. Ю., и др., *ХИУР*. 2019. 27 (6), С. 643-650.

Методы определения функциональных групп лигносульфоната натрия

А.С. Медведева, О.Х. Каримов

МИРЭА — Российский технологический университет, Москва

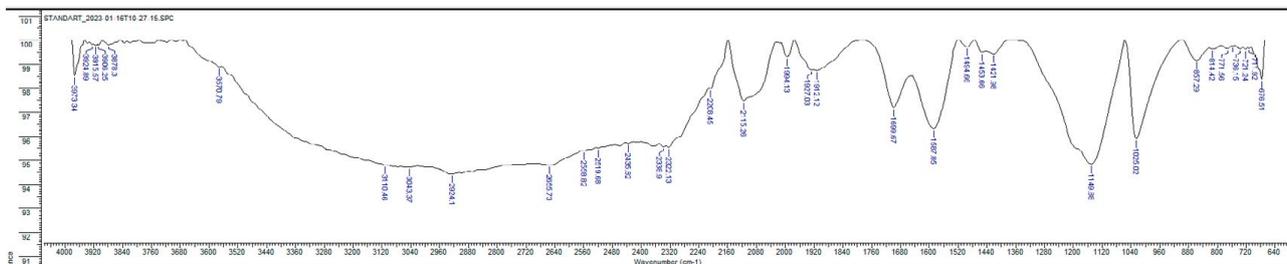
✉ a_medvedeva1@mail.ru

В настоящее время приобретает актуальность переход к возобновляемым ресурсам вместо традиционных неэкологичных источников сырья. Примером перехода к возобновляемым источникам сырья является получение сульфокатионитов, получаемых из лигносульфоната вместо синтетических сополимеров, получаемых из нефтехимического сырья, например стирола и дивинилбензола [1].

Лигносульфонаты являются отходами процесса делигнификации древесины в целлюлозно-бумажном производстве. Лигносульфонаты обладают значительной молекулярной массой (до 120000 ед.).

Молекула лигносульфоната содержит множество различных функциональных групп, из которых наибольшее значение для катионообменных свойств представляют -ОН, -SO₃H, -COOH группы. Ввиду сложного строения молекулы их определение может быть сопряжено с рядом трудностей и требует отдельного внимания.

Функциональные группы в лигносульфонате можно оценить с помощью ИК-спектроскопии.



ИК-спектр лигносульфоната натрия

Для спектра лигносульфоната характерны полосы поглощения в области 800–900 см⁻¹, обусловленные наличием ароматических колец различных степеней замещенности и мостиковых -CH₂-связей; 1140 см⁻¹, относящиеся к -SO₃H группе, 1450–1590 см⁻¹, относящиеся к бензольному кольцу; 1700 см⁻¹, соответствующие -COOH группам ароматических кислот; 3440 см⁻¹, принадлежащие -ОН-фенольным групп и водородным связям.

Одним из способов количественного определения функциональных групп является кислотно-основное титрование. Для определения -SO₃H-группы 0,250 г образца заливают 30 мл раствора NaCl с концентрацией 0,05 моль/л. Смесь перемешивают в те-

чение 1 часа, фильтруют, полученный раствор титруют раствором NaOH с концентрацией 0,05 моль/л, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

Для определения $-\text{SO}_3\text{H}+\text{COOH}$ -групп 0,250 г образца заливают 30 мл раствора NaHCO_3 с концентрацией 0,05 моль/л. Смесь перемешивают в течении 1 часа, фильтруют, полученный раствор титруют раствором HCl с концентрацией 0,05 моль/л, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

Для определения всех кислотных групп 0,250 г образца заливают 30 мл раствора NaOH с концентрацией 0,05 моль/л. Смесь перемешивают в течении 1 часа, фильтруют, полученный раствор титруют раствором HCl с концентрацией 0,05 моль/л, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

Концентрацию $-\text{COOH}$ -групп находят вычитанием объема титранта, пошедшего на титрование $-\text{SO}_3\text{H}$, из объема титранта, пошедшего на титрование $-\text{SO}_3\text{H}+\text{COOH}$ -групп.

Концентрацию $-\text{OH}$ -групп находят вычитанием объема титранта, пошедшего на титрование $-\text{SO}_3\text{H}+\text{COOH}$ -групп, из объема титранта, пошедшего на титрование всех кислотных групп.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии и кислотно-основного титрования можно определять наличие и количественное содержание кислотных функциональных групп в молекуле лигносульфоната для оценки дальнейшего применения.

Литература

1. Каримов О. Х., Тептерева Г. А., Флид В. Р., Мовсумзаде Э. М., Каримов Э. Х. Применение сернокислотных катализаторов из лигнина и его производных // Нефтегазохимия. 2021. № 1-2. С. 82-88.

Разработка электронно-оптической системы спин-детектора Мотта для фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением *

А. С. Микаева

Новосибирский государственный университет
Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск

✉ a.mikaeva@g.nsu.ru

Электронная структура является уникальной характеристикой твердых тел и определяет их оптические, электрические и магнитные свойства. В настоящее время основной экспериментальной методикой изучения зонной структуры поверхности кристаллических твердых тел является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР). Данная методика нашла широкое применение при изучении сверхпроводников, двумерных систем и новых квантовых материалов [1]. Помимо непосредственно дисперсии зон важным параметром при исследовании магнитных и квантовых систем является спиновая структура электронных состояний [2]. Для ее определения требуется проведение отдельных измерений поляризации фотоэлектронов по спину с помощью детектора Мотта, или VLEED спин-детектора.

В России на данный момент имеется несколько действующих ФЭСУР установок. Самой современной из них является установка SPECS ProvenX-ARPES (Германия, 2021 г.), установленная в ИФП СО РАН. Ее основным элементом является высокоразрешающий полусферический анализатор ASTRAIOS 190. Подобная система будет использоваться и на станции 1-6-2 «Электронная структура» ЦКП «СКИФ». К сожалению, комплектация данных установок коммерчески доступными спин-детекторами в данный момент невозможна. Целью данной работы является создание электронно-оптической системы для сопряжения уже имеющихся в ИФП СО РАН полусферического анализатора энергий электронов и классического детектора Мотта. Создаваемая сверхвысоковакуумная электронно-оптическая система должна обеспечивать перенос электронного пучка из определенной точки выходной фокальной плоскости анализатора на входную апертуру детектора Мотта, обеспечивая поворот пучка электронов на 90° относительно исходного направления и не нарушая работу основных систем анализатора.

В ходе работы была выбрана общая конфигурация электронно-оптической системы спин-детектора, определены геометрические размеры всех составляющих ее компонентов, рассчитаны геометрия и потенциалы линз, фокусирующих пучок пролетающих электронов, оптимизированы геометрия и потенциалы электростатического сферического 90° -дефлектора электронов. Была построена трехмерная CAD модель данной системы в среде Autodesk Inventor и смоделированы траектории пролета электронов

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

с угловым разбросом $\pm 5^\circ$ в диапазоне энергий от 2 до 50 эВ через электронно-оптическую систему спин-детектора в среде COMSOL Multiphysics. Обсуждается возможность встраивания фильтра Вина в систему электростатических линз для возможности поворота поперечных спиновых компонент, и создания 3D спин-детектора на основе единственного детектора Мотта.

Литература

1. Jonathan A. Sobota, Yu He, and Zhi-Xun Shen // Rev. Mod. Phys. 93, 025006 (2021).
2. Okuda, T. // Journal of Physics Condensed Matter, 29, 48 (2017).

Влияние геометрических параметров «smart-cut» на величину термоиндуцированных деформаций керамического зеркала

М. В. Горбачев¹, В. С. Наумкин^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

²Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

✉ vsnaumkin@itp.nsc.ru

Тепловой поток, падающий от источника синхротронного излучения на оптические элементы конструкции синхротронных станций, приводит к неравномерному распределению температуры на поверхностях данных элементов. Это может привести к возникновению термодформаций. Поэтому возникает необходимость в эффективном отводе теплового потока для обеспечения равномерного распределения температуры, а также в поиске способов, позволяющих уменьшить абсолютную величину термодформаций.

В данной работе рассматривается влияние глубины выреза в «smart-cut» геометрии керамического зеркала на величину деформаций зеркальной плоскости. Размеры зеркала представлены на рис. 1. Все размеры указаны в миллиметрах. Рассматривалась плоскосимметричная задача. Справа представлен способ закрепления керамического зеркала. Плоскости симметрии были запрещены перемещения по оси X. Одной из тор-

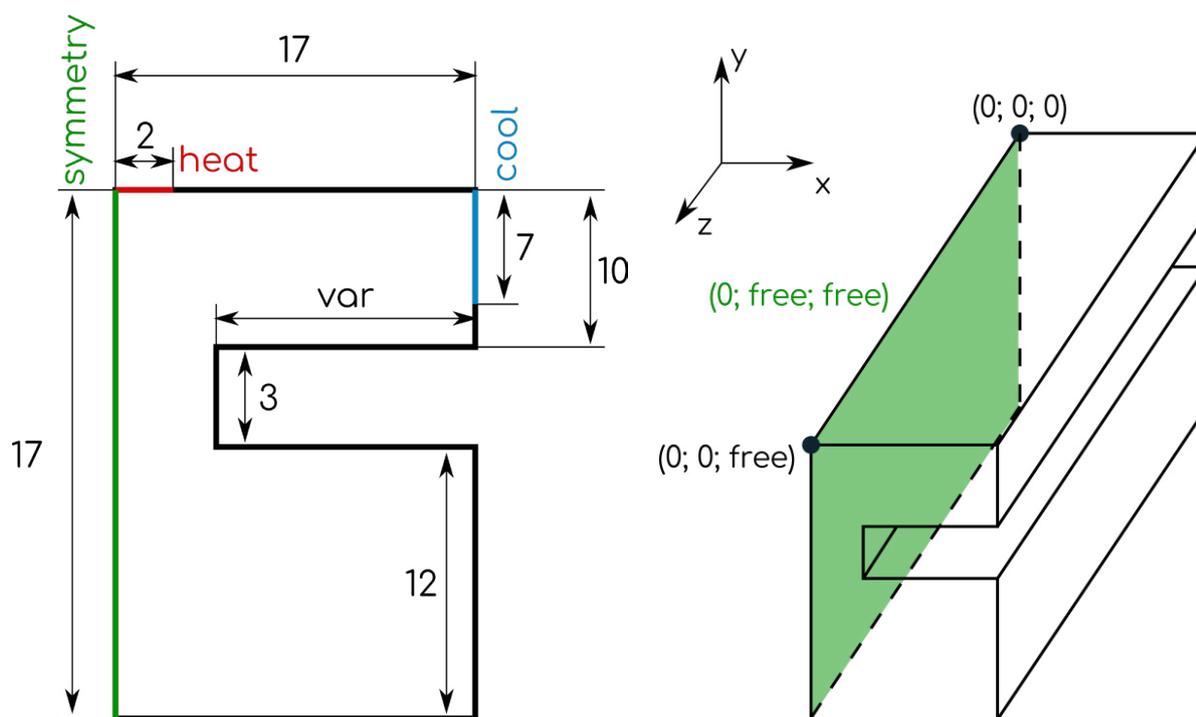


Рис. 1. Схема нагрева и охлаждения (слева) и закрепления (справа) исследуемого керамического зеркала

цевых точек было полностью запрещено перемещение по всем трем координатам, второй торцевой точке были запрещены перемещения по осям X и Y.

Тепловой поток подавался сверху зеркала, ширина облучаемой зоны была равна 2 мм, длина составляла 1/3 от общей длины зеркала. Плотность теплового потока задавалась в виде функции от координат. Материал зеркала — кремний. Коэффициент теплопроводности кремния задавался как функция от температуры, полученной после аппроксимации данных [1]. Моделирование проводилось без учета радиатора, т.е. в месте соприкосновения зеркала с радиатором задавались условия вынужденной конвекции с коэффициентом теплоотдачи равным 3000 Вт и температурой 22 °С. На остальных границах задавались условия лучистого теплообмена с окружающей средой (вакуум, температура 22 °С, степень черноты зеркала принималась равной единице). Режим теплообмена считался стационарным.

На рис. 2 представлены характерные поля температур и полных деформаций. Максимум температуры приходится по середине, падающего теплового потока.

Влияние глубины выреза на значение полных перемещений зеркальной поверхности представлены на рис. 3. Значения перемещений исходной геометрии без выреза

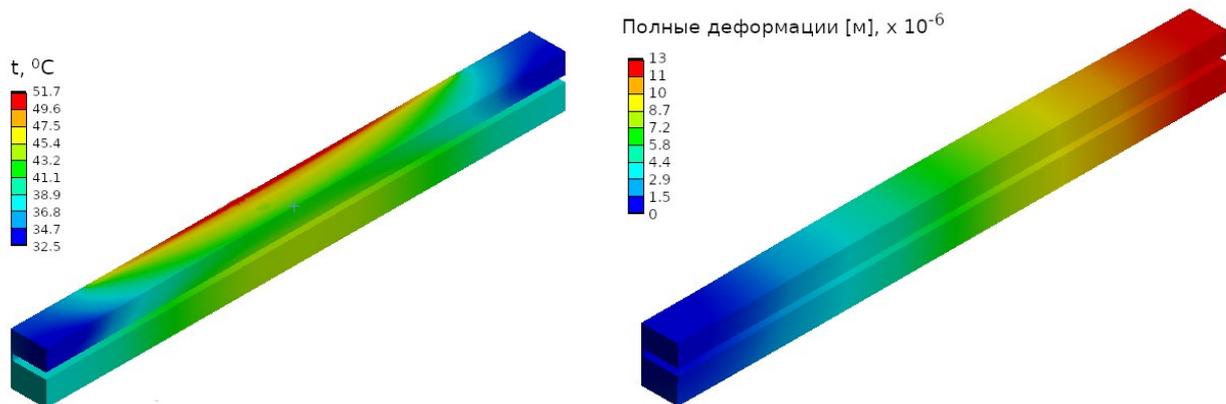


Рис. 2. Характерное поле температур и поле полных деформаций

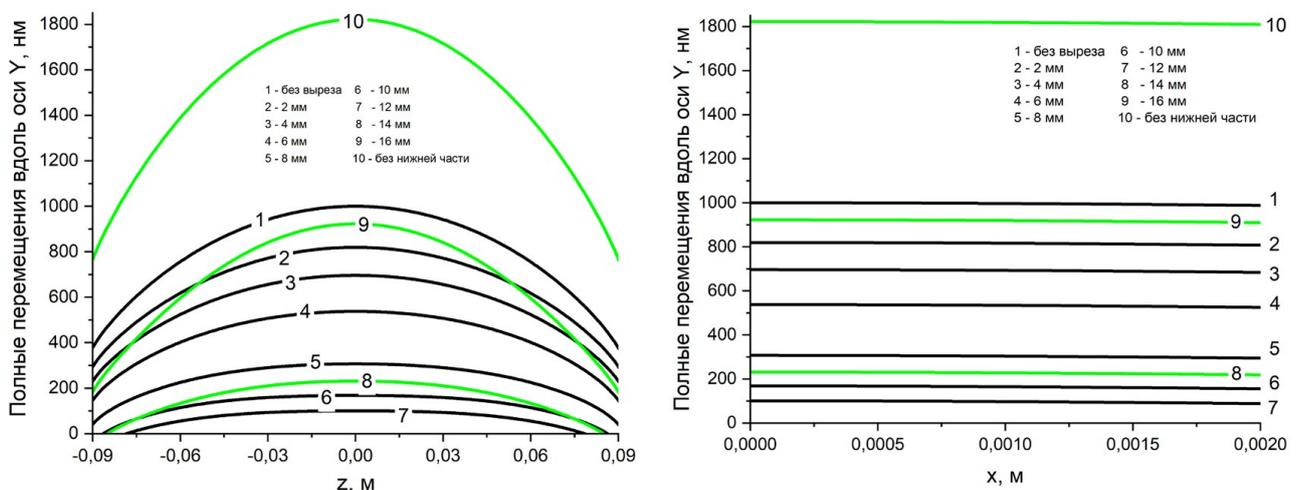


Рис. 3. Полные перемещения зеркальной поверхности по длине и ширине облучаемой зоны в зависимости от глубины выреза

обозначены цифрой 1. Для изученной геометрии зеркала при увеличении глубины выреза, перемещения уменьшаются и при 12 мм достигают минимальных значений. Если глубина выреза превышает 12 мм, то перемещения начинают увеличиваться по сравнению с минимальным значением.

Литература

[1] Touloukian Y. S., Powell R. W., Ho C. Y., Klemens P. G. // Thermal Conductivity. 1970. Boston, MA: Springer US

Измерение сечений ядерных реакций взаимодействия протонов и дейтронов с литием*

М.И. Бикчурина, Т.А. Быков, Д.А. Касатов, Я.А. Колесников,
Г.М. Остреинов, С.С. Савинов, Е.О. Соколова, С.Ю. Таскаев

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ knkstdor@gmail.com

В Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН предложен, создан и функционирует эпитепловой источник нейтронов на базе ускорителя заряженных частиц и литиевой мишени для развития бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), — перспективного метода лечения злокачественных опухолей, и для других различных применений. Источник нейтронов состоит из тандемного ускорителя заряженных частиц оригинальной конструкции, литиевой нейтроногенерирующей мишени для генерации нейтронов в результате реакции ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ или ${}^7\text{Li}(d,n)$ и системы формирования пучка терапевтического пучка нейтронов [1]. Установка способна производить α -частицы в результате различных реакций [2].

Знание сечений реакций $\text{Li}(p, \)$, $\text{Li}(d, \)$ важно как для оценки ядерных данных, так и в рамках БНЗТ и других приложений. В данной работе с хорошей точностью для энергий протонов/дейтронов $E = 0,4 - 2,2$ МэВ исследуются сечения следующих ядерных реакций: ${}^7\text{Li}(d,\alpha){}^4\text{He}$, ${}^7\text{Li}(d,\alpha){}^5\text{He} \rightarrow \alpha + n$, ${}^6\text{Li}(d,\alpha){}^4\text{He}$, ${}^6\text{Li}(d,p){}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}(d,p){}^7\text{Li}^*$, ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$. Измерения проведены с помощью полупроводникового α -спектрометра на основе кремния методом спектроскопии рассеяния ионов. Измерено энергетическое распределение α -частиц из толстого слоя карбида бора при облучении пучком протонов с энергией от 0,6 до 2,1 МэВ. Результаты показывают, что с помощью тонкого слоя бора можно измерять сечения ядерных реакций ${}^{11}\text{B}(p,\alpha){}^8\text{Be}$, ${}^{11}\text{B}(p,\alpha){}^8\text{Be}^*$ и ${}^{11}\text{B}(p,\alpha)\alpha$. Для осаждения тонкого слоя бора на металлическую подложку предлагается использовать метод магнетронного распыления с предварительным нагревом теплоизолированной мишени слаботоковым высоковольтным разрядом. Измерение сечения реакции представляет большую ценность как для бор-протон-захватной терапии, так и для безнейтронной термоядерной энергетики на реакции ${}^{11}\text{B}(p,\alpha)\alpha$.

Литература

1. S. Taskaev, E. Berendeev, M. Bikchurina, T. Bykov, D. Kasatov, I. Kolesnikov, A. Koshkarev, A. Makarov, G. Ostreinov, V. Porosev, S. Savinov, I. Shchudlo, E. Sokolova, I. Sorokin, T. Sycheva, G. Verkhovod. Neutron Source Based on Vacuum Insulated Tandem Accelerator and Lithium Target. *Biology* 10 (2021) 350.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

2. S. Taskaev, M. Bikchurina, T. Bykov, D. Kasatov, Ia. Kolesnikov, A. Makarov, G. Ostreinov, S. Savinov, E. Sokolova. Cross-section measurement for the ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ reaction at proton energies 0.6 — 2 MeV. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 525 (2022) 55-61.

Реализация программного интерфейса отображения результатов дозиметрических расчетов системы дозиметрического планирования VITA бор-нейтронозахватной терапии *

А. С. Кузнецов^{1,2}, Е. А. Берендеев¹, А. М. Кошкарев^{1,2},
Т. В. Сычева¹, С. Ю. Таскаев^{1,2}

¹Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

✉ a.kuznetsov15@g.nsu.ru

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) на сегодняшний день рассматривается как один из наиболее перспективных методов борьбы с раком — она позволяет производить точечное поклеточное уничтожение некоторых злокачественных опухолей путем накопления в опухолевых клетках стабильного изотопа бор-10 и последующего облучения данных клеток потоком эпитепловых нейтронов.

В настоящее время ИЯФ СО РАН изготавливает ускорительный источник нейтронов VITA [1] для НМИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина и планирует ввести его в эксплуатацию в 2025 г. в Москве с целью его использования для лечения больных. Для планирования терапии и оценки результатов лечения необходимо разработать систему дозиметрического планирования VITA (СДП VITA). Расчет четырех компонент доз, рассматриваемых в БНЗТ, предполагается осуществить методом Монте-Карло, используя код переноса нейтронов и γ -излучения NMC.

В данной работе представлены результаты реализации программного интерфейса для моделирования воксельной модели модифицированного фантома головы Снайдера с размерами вокселей 4, 8, 16 мм. С помощью кода NMC осуществлены дозиметрические расчеты и представлено сравнение полученных результатов с эталонными значениями, полученными с помощью кода MCNP [2]. Реализован программный интерфейс для отображения полученных результатов в виде гистограммы доза-объем, а также реализована возможность послойного отображения полученных доз на воксельной модели в виде тепловой карты.

Литература

1. S. Taskaev, E. Berendejev, M. Bikchurina, T. Bykov, D. Kasatov, I. Kolesnikov, A. Koshkarev, A. Makarov, G. Ostreinov, V. Porosev, S. Savinov, I. Shchudlo, E. Sokolova, I. Sorokin, T. Sycheva, G. Verkhovod. Neutron Source Based on Vacuum Insulated Tandem Accelerator and Lithium Target. *Biology* 10 (2021) 350.
2. Goorley J. T., Kiger Iii W. S., Zamenhof R. G. Reference dosimetry calculations for neutron capture therapy with comparison of analytical and voxel models // *Medical Physics*. 2002. Т. 29. № 2. С. 145-156.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

Автоматизация ускорительного источника нейтронов ВИТА для БНЗТ*

А. М. Кошкарев, С. Ю. Таскаев

Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ a.koshkarev@g.nsu.ru

В Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН предложен и работает ускорительный источник нейтронов [1]. На установке активно ведут научные исследования в области бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), включая разработку средств дозиметрии и спектрометрии, проводят эксперименты на клеточных культурах, лабораторных и домашних животных и других приложений, в частности обеспечивая генерацию быстрых нейтронов для радиационного тестирования перспективных материалов [2]. Все эти исследования требуют модернизации системы управления, которая позволяет предоставить исследователям удобный способ получать и обрабатывать результаты в режиме реального времени.

В рамках выполнения данного научного исследования предлагается разработать и обеспечить возможность оперативного анализа данных, поступающих с малогабаритного детектора нейтронов с двумя литиевыми полистирольными сцинтилляторами, один из которых обогащен бором, для измерения пространственного распределения мощности борной дозы и дозы гамма излучения, необходимых для верификации системы формирования пучка нейтронов, разрабатываемой для использования в Национальном медицинском исследовательском центре онкологии им. Н. Н. Блохина в Москве [3] с целью проведения клинических исследований, а затем и лечения больных.

Разрабатываемое ПО позволит исследователю:

- отображать значения в реальном времени с возможностью добавления любого количества графиков и привязкой к разным осям;
- производить построение зависимости одного канала измерения от другого и отображать погрешность в виде «усов»;
- производить усреднение значений канала во времени по указанным условиям с последующим графическим представлением, учитывающим погрешность изменения;
- производить распределенное ведение журнала с автоматической печатью журнала по окончании эксперимента.

Литература

1. B. Bayanov, et al. Accelerator-based neutron source for the neutron-capture and fast neutron therapy at hospital. NIM B 413 (1998) 397-426.
2. A. Shoshin, et al. Integration of ITER diagnostic ports at the Budker institute. Fusion Engineering and Design 178 (2022) 113114.
3. S. Taskaev, et al. Neutron Source Based on Vacuum Insulated Tandem Accelerator and Lithium Target. Biology 10 (2021) 350.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

Получение холодных нейтронов на источнике нейтронов VITA *

В.Д. Коновалова^{1,2}, Д.А. Касатов^{1,2}, В.В. Поросев^{1,2}, Т.А. Быков^{1,2},
Я.А. Колесников^{1,2}, Е.О. Соколова^{1,2}, С.Ю. Таскаев^{1,2}

¹Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

✉ v.konovalova1@gsu.ru

Ускорительный источник нейтронов VITA в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН обеспечивает генерацию нейтронов в реакциях ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ и $\text{Li}(d,n)$ [1]. В настоящее время актуальной задачей становится получение пучка холодных нейтронов (с энергией менее 10^{-3} эВ) для ядерной физики, нейтронографии и развития бор-нейтронозахватной терапии.

Низкоэнергетические нейтроны обладают ярко-выраженными волновыми свойствами, определяющими широкую область их применения. Холодные нейтроны необходимы для реализации неразрушающего и широко используемого метода исследования атомной структуры материалов — нейтронной дифрактометрии. Кроме того, получение холодных нейтронов откроет новые возможности для развития бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ): позволит транспортировать нейтроны по гибким нейтронноводам непосредственно к злокачественным новообразованиям, что повысит локализацию радиационной дозы и безопасность БНЗТ.

В работе описана разработанная система формирования пучка (СФП) холодных нейтронов для ускорительного источника нейтронов VITA. Представлены результаты моделирования в среде Geant4 прохождения нейтронов через СФП. Описаны результаты экспериментальных тестов прототипа СФП холодных нейтронов. Представлены зависимости количества регистрируемых нейтронов от толщины и температуры материала замедлителя. Продемонстрирована возможность получения холодных нейтронов на ускорительном источнике нейтронов VITA.

Литература

1. S. Taskaev, E. Berendeev, M. Bikchurina, T. Bykov, D. Kasatov, I. Kolesnikov, A. Koshkarev, A. Makarov, G. Ostreinov, V. Porosev, S. Savinov, I. Shchudlo, E. Sokolova, I. Sorokin, T. Sycheva, G. Verkhovod. Neutron Source Based on Vacuum Insulated Tandem Accelerator and Lithium Target. *Biology* 10 (2021) 350.

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

Измерение распределения доз для бор-нейтронозахватной терапии*

И. Ибрагим¹⁻³, Т. А. Быков^{1,2}, М. И. Бикчурина¹, В. В. Поросев¹,
Т. В. Сычева¹, Г. Д. Верховод^{1,2}, И. М. Щудло¹, Д. А. Касатов¹,
А. С. Кузнецов^{1,2}, Е. О. Соколова¹, Я. А. Колесников¹, С. Ю. Таскаев^{1,2}

¹Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Тартусский университет, Тартус, Сирийская Арабская Республика

✉ ibrahim93za@gmail.com

Рак является основной причиной смертности во всем мире. По данным Всемирной организации здравоохранения, в 2020 году он стал причиной почти 10 миллионов смертей. [1]. Метод бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) перспективен в лечении трудноизлечимых опухолей, таких как опухоли головного мозга, путем накопления в них стабильного изотопа бора-10 и последующего облучения эпитепловыми нейтронами, которые термализуются при достижении опухолевой клетки. В результате поглощения нейтрона бором происходит ядерная реакция с большим выделением энергии за счет высокой линейной передачи энергии (LET) ядра лития и альфа-частицы. Эти частицы тормозятся на длине менее 10 мкм, что соответствует размеру клетки млекопитающего, что приводит к гибели этой клетки. [2,3]. Степень облучения опухоли и окружающих тканей при нейтронном облучении зависит не только от тяжелых заряженных частиц, образующихся в результате ядерной реакции $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, но и от взаимодействия нейтронов с элементами, присутствующими в тканях. Таким образом, методика БНЗТ характеризуется наличием четырех компонент доз с различной относительной биологической эффективностью (RBE): D_B (борная доза) — это доза, возникающая в результате ядерной реакции $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$. D_N (азотная доза) — доза возникает в результате захвата атомным ядром азота теплового нейтрона в реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, в результате которой рождается протон с высокой LET. $D_{n_{fast}}$ (доза быстрых нейтронов) — упругое рассеяние нейтронов на атомных ядрах вещества, в основном водорода $H(n,n)H$, что создает ядра отдачи с высокой LET. D_γ (доза гамма-излучения) — доза представляет собой комбинацию дозы от фотонов, вызванных реакциями захвата нейтронов в тканях $^1\text{H}(n,\gamma)^2\text{D}$, и дозы фотонов, полученной от системы формирования пучка нейтронов. Таким образом, общая поглощенная доза представляет собой сумму этих четырех компонент доз [4]. В данном исследовании пространственное распределение борной дозы и дозы гамма-излучения измерено малогабаритным сцинтилляционным детектором, состоящим из двух датчиков, один из которых обогащен бором [5, 6]. При проведении исследований использовали две системы формирования пучка нейтронов: один с замедлителем из фторида магния, другой с замедлителем из оргстекла [полиметилмета-

* Исследование выполнено за счет гранта программы «Приоритет 2030».

крилат (РММА)] [7]. Для измерения в фантоме использовали трехмерный (внутренний размер $330 \times 313 \times 330$ мм³) водный фантом со стенками из поликарбоната толщиной 8 мм [6]. Полученные результаты сопоставлены с результатами численного моделирования дозы нейтронов и гамма-излучения методом Монте-Карло. В результате проведенного исследования определен оптимальный режим облучения опухоли и сформулированы рекомендации по клиническим испытаниям метода БНЗТ.

Литература

- [1] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer>.
- [2] IAEA-TECDOC-1223. Current Status of Neutron Capture Therapy. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2001.
- [3] Dymova MA, Taskaev SY, Richter VA, Kuligina EV. Boron neutron capture therapy: Current status and future perspectives. Cancer communications. 2020 Sep; 40(9):406-21.
- [4] Sauerwein, Wolfgang AG, et al., eds. Neutron capture therapy: principles and applications. Springer Science & Business Media, 2012.pg 279-284.
- [5] Bykov, T. A., et al. "Initial trials of a dose monitoring detector for boron neutron capture therapy." Journal of Instrumentation 16.01 (2021): P01024
- [6] T. Bykov, D. Kasatov, A. Koshkarev, et al. Evaluation of depth-dose profiles in a water phantom at the BNCT facility at BINP. Journal of Instrumentation 16 (2021) P10016.
- [7] L. Zaidi, M. Belgaid, S. Taskaev, R. Khelifi. Beam shaping assembly design of ⁷Li(p,n)⁷Be neutron source for boron neutron capture therapy of deep-seated tumor. Applied Radiation and Isotopes 139 (2018) 316-324

Исследование накопления бора у мышей с ксенографтами глиобластомы человека U87 после введения наночастиц элементного бора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой*

К.С. Кузьмина^{1,2}, А.И. Касатова^{1,2}, Е.Л. Завьялов^{1,3}, И.Н. Завестовская^{4,5},
А.А. Попов⁵, И.В. Зелепукин⁶, С.Ю. Таскаев^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

⁵Национальный исследовательский
ядерный университет МИФИ, Москва

⁶Институт биоорганической химии РАН, Москва

✉ k.kuzmina1@g.nsu.ru

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) — бинарная форма лучевой терапии, основанная на селективном уничтожении клеток злокачественных опухолей. Основным принципом данного вида терапии является избирательное уничтожение только тех клеток, которые содержат достаточное количество изотопа бора-10. Продукты реакции $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ α -частица и ядро ^7Li , на которые приходится 84 % энергии характеризуются малой длиной пробега, не превышающей размера клетки. Это позволяет говорить об избирательности данного вида терапии [1]. Для успешной реализации бор-нейтронозахватной терапии нужны агенты адресной доставки бора. Существует несколько критериев «идеального» борсодержащего препарата: во-первых, его применение должно быть безопасно; во-вторых, накопление бора должно быть опухолеспецифичным и его концентрация в опухолевой ткани должна составлять 20-50 мкг/г и более; в-третьих, необходимо обеспечить удержание бора в опухоли в течение облучения при быстром его выведении из крови и других органов. Поэтому проведение исследований по оценке накопления бора в опухоли и органах после введения борсодержащего препарата является важным этапом в планировании проведения терапии.

Цель исследования: исследование накопления бора в органах и тканях при внутритуморозном введении наночастицы элементного бора, полученные методом лазерной абляции и покрытые полиэтиленгликолем [2] мышам с ксенографтами глиобластомы человека U87.

Наночастицы вводили внутритуморозно однократно в объеме, необходимом для достижения концентрации 40 мкг/г в опухолевом очаге. В исследовании использовали бор с натуральным содержанием изотопов: 20% бор-10, 80% бор-11. Через 30 и 90 минут после введения наночастиц животных выводили из эксперимента и прово-

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

дили забор опухоли, крови и органов: кожи, почек, печени, селезенки, мозга и мышцы. Пробоподготовку проводили методом мокрого озоления при температуре 90 °С. Концентрацию бора измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Накопление бора в опухоли через 30 минут после введения составило 56 мкг/г, через 90 минут — 82 мкг/г. Содержание бора-10 в крови было значительно меньше и составило 4 мкг/мл через 30 мин и 3,5 мкг/мл через 90 мин соответственно. Накопление бора в коже было на уровне значений, полученных в контрольной группе. Полученное накопление бора в опухоли является достаточным для успешного проведения БНЗТ в случае обогащения бора изотопом бор-10.

Литература

1. Sauerwein W.A.G. et al. «Neutron Capture Therapy: Principles and Applications», 2012.
2. A. I. Pastukhov et al. “Laser-ablative aqueous synthesis and characterization of elemental boron nanoparticles for biomedical applications” Sci. Reports, 2022, 12(1):9129.
3. Цыганкова А. Р. и др. Определение бора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Изучение биораспределения ^{10}B в органах мышей. Известия Академии наук. Серия химическая. 2020, № 3. С. 601-607.

Эволюция структуры полиморфных модификаций $K_2Ca_3(CO_3)_4$ при высоком давлении на основе данных синхротронной дифракции*

М.А. Игнатов, С. В. Ращенко

Новосибирский государственный университет
Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

✉ m.ignatov@g.nsu.ru

Щелочные карбонаты являются весьма важными участниками глубинного цикла углерода, связанного с формированием карбонатитовых расплавов и плавлением мантийных пород. Нами расшифрованы кристаллические структуры упорядоченной α - $K_2Ca_3(CO_3)_4$ (Rashchenko et al., 2021) и разупорядоченной β - $K_2Ca_3(CO_3)_4$ модификаций, а также получены наборы монокристалльных дифракционных данных при давлении до 20 ГПа на станциях источников синхротронного излучения PETRA-III и ESRF.

Первым этапом обработки монокристалльных дифракционных данных являлось построение зависимостей параметров элементарной ячейки от давления. В целом линейные параметры ячейки монотонно убывают с увеличением давления, однако угол, соответствующий большему линейному параметру, резко возрастает между 5 и 7 ГПа. Таким образом, происходит переход от исходной ромбической ячейки к моноклинной. Построение зависимости объема элементарной ячейки от давления с помощью уравнения Берча-Мурнагана третьего порядка не показало скачкообразного изменения объема при фазовом переходе, что позволяет отнести его к фазовому переходу второго рода.

Затем были построены развертки обратного пространства в трех перпендикулярных сечениях. Так в слое, перпендикулярном к оси b^* , для точек давления начиная с 11.5 ГПа можно увидеть, как некоторые рефлекссы расходятся по мере увеличения параметра a^* . Такое распределение свидетельствует о присутствии на дифракционной картине рефлекссов от двух разных доменов одного монокристалла и представляет собой немероздрическое двойникование, описываемое поворотом на 180 градусов вокруг оси c^* . Также в результате анализа разверток обратного пространства в других сечениях наблюдался эффект, сильно напоминающий немероздрическое двойникование. Однако в данном случае прирост давления не провоцировал увеличения степени расхождения соответствующих рефлекссов, что противоречит концепции поведения немероздрических двойников при росте давления. Данный эффект скорее соответствует раскалыванию монокристалла на две части в ходе эксперимента, а так как пучок синхротронного излучения на станции существенно меньше образца, то он может захватывать, как и одну из отколовшихся частей, так и сразу обе. В последнем случае на дифракционной

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

картине будут присутствовать рефлексy от обеих частей, ориентированных по-разному к осям детектора.

Описанный случай оказался тесно связан с проблемой определения метрики элементарной ячейки в случае немероздрического двойниковаия при малых отклонениях угла от 90° . Данная проблема заключается в том, что используемое программное обеспечение CrysAlisPro не способно разделить рефлексy от двух разных доменов по причине их малого расхождения и определить корректную моноклинную ячейку по рефлексам лишь одного домена. Для решения проблемы определения метрики ячейки был разработан скрипт на языке Python, позволяющий оценить параметры ячейки на основании расхождения рефлексов.

Литература

Rashchenko, S., Shatskiy, A., Ignatov, M., Arefiev, A., Litasov, K., 2021. High-pressure synthesis and crystal structure of non-centrosymmetric $K_2Ca_3(CO_3)_4$. CrystEngComm 23. <https://doi.org/10.1039/D1CE00882J>

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Авакян Л. А.5, 11, 44, 74	Загузин А. С.60	Никитина Е. А.78
Алексеев Р. О.74	Захаров Б. А. 8, 52, 54, 55, 57, 58	Окотруб А. В.31, 88
Ананьев М. В.76, 16	Зелепукин И. В.106	Остреинов Г. М.99
Архипов С. Г.55, 83, 86	Зенковец Г. А.24	Павлова С. Н.85
Асылкаев А. М.46	Зубавичус Я. В.29	Панафидин М. А.29
Афонасенко Т. Н.42	Ибрагим И.104	Пахарукова В. П.3, 40
Ахмадеев А. Р.76	Иванова А. Г.52, 55	Петерс Г. С.48
Бакиева О. Р.50	Иванов Д. А.78	Петков А. А.33
Берендеев Е. А.101	Игнатов М. А.108	Писаревский Ю. В.48
Беспалко Ю. Н.16	Ильина К. Б.48	Попов А. А.106
Бикчурин М. И.99, 104	Исмагилов З. Р.90	Попова А. Н.90
Богданов Н. Е.54, 55, 58, 83	Калинина П. П.57	Поросев В. В.103, 104
Богомяков А. С.89	Кардаш Т. Ю.13	Просвирин И. П.29
Болдырева Е. В. 52, 54, 55, 58, 72	Каримов О. Х.92	Прууэл Э. Р.70
Бондаренко М. А.61	Касатова А. И.106	Ракшун Я. В.36
Брук Л. Г.20	Касатов Д. А.99, 103, 104	Ращенко С. В. 52, 55, 80, 108
Бугаев Л. А.74	Кашкаров А. О.70	Ращенко С. В.80
Булавченко О. А.18, 42	Колесников А. Э.89	Рогожников В. Н.40
Булатов А. А.68	Колесников Я. А. 99, 103, 104	Романенко Г. В.89
Буллушева Л. Г.31	Колыбалов Д. С.83	Рубцов И. А.70
Бухтияров А. В.29	Конарев П. В.48	Савинов С. С.99
Бухтияров В. И.29	Кондранова А. М.88	Сараев А. А.40
Быков Т. А.99, 103, 104	Коновалова В. Д.42, 103	Семерикова А. И.52, 55, 80
Вакуленко Я. А.44	Корнеев С. П.26	Серебренникова П. С.15
Валеев Р. Г.33	Коробейников Н. А.63	Сигаев В. Н.74
Верховод Г. Д.104	Кошкарев А. М.101, 102	Синица Н. А.66
Винокуров З. С.16, 42	Кузнецов А. С.101, 104	Скиданенко А. В.44
Волкова Н. Е.82	Кузьмина К. С.106	Смирнова Е. С.52, 55
Ворфоломеева А. А.31	Кукушкин Р. Г.18	Смирнова К. А.89
Гайдамака А. А.55	Ларичев Ю. В.14	Смирнов Е. Б.70
Герасимов Е. Ю.18, 85	Лебедев И. В.20	Созинов С. А.90
Головачев И. Б.82	Летягин Г. А.89	Соколова Е. О.99, 103, 104
Горбачев М. В.96	Лосев Е. А.72	Соловова Н. Ю.32
Горкуша А. С.85	Марцинкевич Е. М.20	Столбиков М. Ю.70
Горлова А. М.40	Марченкова М. А.48	Стонкус О. А.24, 40
Городецкий Д. В.88	Марчук А. С.24	Студенников А. А.70
Громилов С. А.15	Медведева А. С.92	Суханов А. Е.48
Джаркинов Р. Б.38	Микаева А. С.94	Сыртанов М. С.26
Жданкин Г. И.58	Михненко М. Д.18	Сычева Т. В.101, 104
Желтикова Д. Я.72	Мищенко Д. Д.16	Таскаев С. Ю. 99, 101–104, 106
Завестовская И. Н.106	Мурзина А. В.36	Тен К. А.70
Завьялов Е. Л.106	Наумкин В. С.96	

Толочко Б. П.	70	Хайновский М. А.	86	Шефер К. И.	7, 68
Толстикова С. Е.	89	Халеменчук В. П.	70	Шехтман Л. И.	70
Третьяков Е. А.	74	Хаметова Э. Ф.	50	Шишков В. А.	48
Трушников А. А.	82	Харченко Н. А.	40	Шляхтина А. В.	68
Умаров А. З.	78	Хомяков Ю. В.	36	Шмаков А. Н.	16, 90
Усольцев А. Н.	63, 65	Цыбуля С. В.	3, 9, 24, 85	Шутилов А. А.	24
Федоров А. Ю.	29	Черепанова С. В.	18, 66, 85	Щудло И. М.	104
Федосеева Ю. В.	31	Шарая С. С.	52	Яценко Д. А.	3, 9
Фирсова Ю. А.	74	Шенцева И. А.	65		

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции

Яценко Д. А., Цыбуля С. В., Пахарукова В. П. Моделирование дифракционных картин ультрадисперсных материалов	3
Авакян Л. А. Молекулярная динамика и XAFS спектроскопия.....	5
Шефер К. И. Методы исследования локальной структуры материалов	7
Захаров Б. А. Применение синхротронного излучения для структурных исследований в условиях высоких давлений	8

Мастер-классы

Яценко Д. А., Цыбуля С. В. Практические занятия по моделированию дифракционных картин ультрадисперсных материалов в программе DiAnNa (Diffraction Analysis of Nanopowders).....	9
Авакян Л. А. Молекулярная динамика и XAFS спектроскопия.....	11
Кардаш Т. Ю. Современные возможности структурных исследований поликристаллических порошков методом Ритвельда.....	13
Ларичев Ю. В. Основные принципы обработки данных малоуглового рентгеновского рассеяния.....	14

Устные доклады

Серебренникова П. С., Громилов С. А. Разработка комплекса методик прецизионного определения параметров элементарных ячеек монокристаллов на дифрактометрах, оборудованных 2D-детекторами	15
Мищенко Д. Д., Арапова М. В., Беспалко Ю. Н., Винокуров З. С., Шмаков А. Н. Генезис фазовой неоднородности никелатов празеодима, синтезированных методом Пекини	16
Михненко М. Д., Черепанова С. В., Кукушкин Р. Г., Герасимов Е. Ю., Булавченко О. А. Эволюция структурных дефектов в NiO-SiO ₂ при термическом воздействии.....	18
Лебедев И. В., Марцинкевич Е. М., Брук Л. Г. Изменение состава носителя как путь к улучшению показателей эффективности сопряженного процесса альдольно-кетоновой конденсации — гидрирования метилэтилкетона.....	20

Марчук А. С., Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Цыбуля С. В., Стонкус О. А. <i>In situ</i> исследование влияний условий прокаливания на фазовый состав и микроструктуру катализаторов окислительного дегидрирования этана состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$	24
Корнеев С. П., Сыртанов М. С. <i>In situ</i> XRD синхротронное исследование сплава Zr-1Nb с покрытием Cr/Ta при высокотемпературном окислении.....	26
Федоров А. Ю., Бухтияров А. В., Панафидин М. А., Просвирин И. П., Зубавичус Я. В., Бухтияров В. И. РФЭС- и СТМ-исследование влияния условий термической обработки и газовой среды на строение биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит.....	29
Ворфоломеева А. А., Федосеева Ю. В., Булушева Л. Г., Окотруб А. В. Исследование взаимодействия лития с однослойными углеродными нанотрубками заполненными фосфором методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	31
Соловова Н. Ю. Изучение электронной структуры тонких пленок Vi на поверхности InAs(111)A методом ФЭСУР.....	32
Петков А. А., Валеев Р. Г. Исследование кинетики окисления магнетронно-осажденных пленок железа.....	33
Мурзина А. В., Хомяков Ю. В., Ракшун Я. В. Варианты вставных устройств источников СИ 4-го поколения для наноскопии в мягком рентгеновском диапазоне	36
Джаркинов Р. Б. Исследование влияния закачки CO_2 на структуру порового пространства карбонатных пород методом синхротронной рентгеновской микротомографии	38
Харченко Н. А., Пахарукова В. П., Горлова А. М., Стонкус О. А., Сараев А. А., Рогожников В. Н. Структурная диагностика нанесенных гетерогенных катализаторов $\text{Ru/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с использованием рентгеновских дифракционных методов	40
Коновалова В. П., Булавченко О. А., Винокуров З. С., Афонасенко Т. Н. <i>In situ</i> дифракционное исследование процесса кристаллизации Mn-Zr катализаторов	42
Вакуленко Я. А., Скиданенко А. В., Авакян Л. А. Потенциал межатомного взаимодействия для молекулярно-динамического моделирования бороксидных стекол	44
Асылкаев А. М. Восстановление плотности ударно сжатой сплошной среды за фронтом сильной ударной волны	46
Суханов А. Е., Ильина К. Б., Конарев П. В., Марченкова М. А., Петерс Г. С., Писаревский Ю. В., Шишков В. А. Разработка и успешные испытания специальной ячейки с плоскопараллельными окнами для измерений МУРР, позволяющие провести замену импортных капилляров с существенным улучшением светосилы.....	48

Хаметова Э. Ф., Бакиева О. Р. Программный комплекс для исследования химического состава поверхности	50
Шарая С. С., Захаров Б. А., Ращенко С. В., Семерикова А. И., Иванова А. Г., Смирнова Е. С., Болдырева Е. В. Углубленное исследование структурных особенностей сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и R-(3)-Хинуклидинола при изменении температуры и давления	52
Богданов Н. Е., Захаров Б. А., Болдырева Е. В. Влияние гидростатического сжатия на структурные превращения δ -хлорпропада	54
Гайдамака А. А., Ращенко С. В., Семерикова А. И., Архипов С. Г., Захаров Б. А., Богданов Н. Е., Смирнова Е. С., Иванова А. Г., Болдырева Е. В. Исследование структурных превращений в кристаллах солей пуриновых азотистых оснований в широком интервале температур и давлений.....	55
Калинина П. П., Захаров Б. А. Влияние температуры, давления и облучения на фоточувствительные комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XNO}_3$, X = Br, I и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_2\text{I}_3\text{Cl}$	57
Жданкин Г. И., Богданов Н. Е., Захаров Б. А., Болдырева Е. В. Сравнительное исследование влияния гидростатического сжатия на систему водородных связей и конформацию молекул в разных полиморфных модификациях парацетамола	58
Загузин А. С. Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещенных дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства	60
Бондаренко М. А. Иодзамещенные ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов	61
Коробейников Н. А., Усольцев А. Н. Анализ нековалентных взаимодействий в полигалогенидных соединениях р-элементов при помощи КР-спектроскопии и дифракционных методов	63
Шенцева И. А., Усольцев А. Н. Структурные особенности и термохромные свойства гетерометаллических иодидных комплексных соединений висмута	65
Синица Н. А., Черепанова С. В. Исследование дефектной структуры гематита, полученного окислительным термолизом дигидрата оксалата железа при различных температурах	66
Булатов А. А., Шефер К. И., Шляхтина А. В. Уточнение структуры вольфраматов лантаноидов	68
Халеменчук В. П., Тен К. А., Рубцов И. А., Прууэл Э. Р., Кашкаров А. О., Студенников А. А., Шехтман Л. И., Толочко Б. П., Смирнов Е. Б., Столбиков М. Ю. Регистрация пылевого потока при ударном нагружении пластины с заданной геометрией свободной поверхности, в виде борозд.....	70
Желтикова Д. Я., Лосев Е. А., Болдырева Е. В. Исследование механоиндуцированного полиморфного перехода в карбамазепине	72

Третьяков Е. А., Алексеев Р. О., Фирсова Ю. А., Авакян Л. А., Бугаев Л. А., Сигаев В. Н. Изучение атомного строения стекол систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ методом полного рентгеновского рассеяния.....	74
--	----

Стендовые доклады

Ахмадеев А. Р., Ананьев М. В. XANES-спектроскопия ортоферритов редкоземельных металлов REFeO_3 (RE = La, Pr, Sm, Gd)	76
Умаров А. З., Никитина Е. А., Иванов Д. А. Структурные исследования нового класса сверхмягких адаптивных материалов на основе сополимеров с помощью синхротронного излучения	78
Семерикова А. И., Ращенко С. В. Определение структуры гидрида платины при 24 ГПа по данным микрофокусной синхротронной дифракции.....	80
Трушников А. А., Головачев И. Б., Волкова Н. Е. Структура и свойства сложных оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Me=Mn, Co).....	82
Колыбалов Д. С., Богданов Н. Е., Архипов С. Г. Влияние низких температур и высоких давлений на изменение зарядов атомов сокристалла L-аскорбиновой кислоты с саркозином.....	83
Горкуша А. С., Павлова С. Н., Черепанова С. В., Герасимов Е. Ю., Цыбуля С. В. Влияние условий синтеза на реальную структуру Sr_2TiO_4	85
Хайновский М. А., Архипов С. Г. Влияние гидростатического сжатия на распределение эффективного заряда в сокристаллах L-аскорбиновой кислоты с L-серином.....	86
Кондранова А. М., Городецкий Д. В., Окотруб А. В. CVD-синтез массивов УНТ на алюминиевой фольге.....	88
Смирнова К. А., Богомяков А. С., Романенко Г. В., Летягин Г. А., Колесников А. Э., Толстикова С. Е. Влияние размера заместителя на магнитные свойства биядерных комплексов Cu(II) с пиридил-замещенными нитроксилами.....	89
Попова А. Н., Шмаков А. Н., Созинов С. А., Исмагилов З. Р. Комплексное исследование структуры каменноугольного пека.....	90
Медведева А. С., Каримов О. Х. Методы определения функциональных групп лигносульфоната натрия	92
Микаева А. С. Разработка электронно-оптической системы спин-детектора Мотта для фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением	94
Горбачев М. В., Наумкин В. С. Влияние геометрических параметров «smart-cut» на величину термоиндуцированных деформаций керамического зеркала	96

Содержание

Бикчурина М. И., Быков Т. А., Касатов Д. А., Колесников Я. А., Остринов Г. М., Савинов С. С., Соколова Е. О., Таскаев С. Ю. Измерение сечений ядерных реакций взаимодействия протонов и дейтронов с литием	99
Кузнецов А. С., Берендеев Е. А., Кошкарев А. М., Сычева Т. В., Таскаев С. Ю. Реализация программного интерфейса отображения результатов дозиметрических расчетов системы дозиметрического планирования VITA бор-нейтронозахватной терапии	101
Кошкарев А. М., Таскаев С. Ю. Автоматизация ускорительного источника нейтронов VITA для БНЗТ	102
Коновалова В. Д., Касатов Д. А., Поросев В. В., Быков Т. А., Колесников Я. А., Соколова Е. О., Таскаев С. Ю. Получение холодных нейтронов на источнике нейтронов VITA.....	103
Ибрагим И., Быков Т. А., Бикчурина М. И., Поросев В. В., Сычева Т. В., Верховод Г. Д., Щудло И. М., Касатов Д. А., Кузнецов А. С., Соколова Е. О., Колесников Я. А., Таскаев С. Ю. Измерение распределения доз для бор-нейтронозахватной терапии	104
Кузьмина К. С., Касатова А. И., Завьялов Е. Л., Завестовская И. Н., Попов А. А., Зелепукин И. В., Таскаев С. Ю. Исследование накопления бора у мышей с ксенографтами глиобластомы человека U87 после введения наночастиц элементного бора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	106
Игнатов М. А., Раценко С. В. Эволюция структуры полиморфных модификаций $K_2Ca_3(CO_3)_4$ при высоком давлении на основе данных синхротронной дифракции	108
Указатель авторов.....	110

Научное издание

II ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

25–27 октября 2023 г.

Новосибирск, Россия

Сборник тезисов

Тезисы публикуются в авторской редакции.

Верстка *А. С. Терешкиной*
Обложка *Е. К. Казаковой*

Подписано в печать 21.10.2023 г.
Формат 60 × 84 1/8. Уч.-изд. л. 14,75. Усл. печ. л. 13,7.
Заказ № 255.

Издательско-полиграфический центр НГУ
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

