

Во-первых, прямая задача должна быть решена аналитически. Во-вторых, для реализации алгоритма необходимо явным образом задавать вид функции радиального распределения плотности наночастицы. Данное обстоятельство не является серьезным ограничением используемого подхода, поскольку число возможных вариантов невелико, а адекватность априорного выбора легко оценить по значению коэффициента корреляции. В-третьих, при изучении «асимметричных» наночастиц распределение электронов следует измерять вдоль радиуса, проходящего через центр масс наночастицы. Повышению правильности способствует измерение распределения электронов вдоль нескольких ($k \geq 2$) диаметров изображения, направленных под углом π/k друг к другу.

Литература

1. Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. – М.: Наука, 1977. – 552 с.
2. Осолок К.В., Чалых А.Е. // XII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола–Уфа–Казань –Москва, 27 июня–2 июля 2005 г. Сборник статей, Ч. II. – С. 78–83.

УДК 543.42

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОРМОЗНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРИ АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ: НОВЫЕ АЛГОРИТМЫ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Осолок К.В., Моногарова О.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

При комплексной диагностике состояния сложных молекулярных систем наряду с дифракционными методами структурного анализа широко используют различные варианты рентгенофлуоресцентной (РФ) спектроскопии. Такое сочетание методов позволяет проводить неразрушающий одновременный элементный и фазовый анализ, что весьма полезно при решении ряда важных практических задач (изучение фазовых переходов, определение коэффициентов диффузии и т.д.).

При проведении количественного РФ-анализа с учетом матричных эффектов для описания возбуждения рентгеновской флуоресценции тормозным излучением традиционно используют «монохроматическое

приближение». Непрерывное волновое распределение тормозного излучения заменяют *дельта*-функцией виртуального источника (ВИ) с эквивалентным эффектом возбуждения. Длина волны ВИ зависит от параметров рентгеновской трубки, геометрии спектрометра, природы определяемого элемента и *a priori* не известного элементного состава анализируемого образца. Поэтому заметное сокращение объема вычислений при использовании «монохроматического приближения» сопровождается снижением правильности результатов количественного РФ-анализа. Настоящая работа направлена на решение данной проблемы и посвящена совершенствованию существующих и разработке новых, более адекватных алгоритмов описания спектра тормозного рентгеновского излучения в монохроматическом приближении для аналитических целей.

Параметры ВИ для полубесконечного образца. Все традиционные подходы к определению параметров ВИ можно разделить на две группы. К первой группе относятся алгоритмы, основанные на выборе длины волны первичного излучения со средневзвешенным эффектом возбуждения флуоресценции определяемого компонента, т.н. «эффективной» длины волны (ЭДВ). Усреднение может осуществляться как по значениям длины волны спектра тормозного излучения [1], так и по значениям массового коэффициента поглощения первичного излучения образцом [2]. При этом спектр тормозного излучения рентгеновской трубки задают аналитически формулой Крамерса [1]. Более перспективными с аналитической точки зрения являются алгоритмы, относящиеся ко второй группе, основанные на выборе «эквивалентной» длины волны первичного излучения, слабо зависящей от содержания определяемого элемента [3]. Наименьшая погрешность результатов определения достигается при использовании эмпирического способа нахождения т.н. «эквивалентной аналитической» длины волны (ЭАДВ) с применением экспериментально измеренного спектра тормозного излучения [4]. В нашей работе на основании формул Блохина для интенсивности РФ полубесконечного и тонкопленочного образцов, возбуждаемой непрерывным и монохроматическим спектром первичного излучения [1], получено аналитическое выражение для ЭАДВ в отсутствие мешающих элементов:

$$\lambda_Q = \sqrt[3]{\frac{(\lambda_K - \lambda_0)^2}{2D} - \xi}, \text{ где } \xi = \frac{\lambda_{\text{fl}}^3}{\gamma(S_K^A - 1) + 1} \cdot \frac{\sin \varphi}{\sin \psi}, \quad (1)$$

$$D = \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda^3 + \xi} d\lambda, \quad \gamma = \frac{Z_A^4 / A_{r,A} S_{K,A}}{Z_A^4 / A_{r,A} S_{K,A} + 2Z_M^4 / A_{r,M}}$$

λ_0 – коротковолновая граница спектра тормозного излучения, λ_K и S_K – длина волны и скачок К-края поглощения, λ_f – длина волны флуоресцентного излучения, ϕ – угол падения первичного излучения на поверхность образца, ψ – угол отбора флуоресцентного излучения, A_r и Z – атомный вес и номер, A – определяемый элемент, M – матрица. Полученное значение ЭАДВ очень слабо зависит не только содержания определяемого элемента, но и от толщины анализируемого образца.

Параметры ВИ для тонкопленочного излучателя не зависят от геометрии РФ-спектрометра и химического состава анализируемого объекта, что существенно упрощает алгоритмы их вычисления. Применение первой теоремы о среднем к зависимости интенсивности ВИ излучения от длины волны, рассчитанной на основании упомянутых выше классических соотношений Блохина [1], позволяет получить часто используемую на практике формулу Краснолуцкого-Блохиной [5]:

$$\bar{\lambda}_1 = \lambda_0/2 + \lambda_K/2 \cdot \sqrt{1 + (1 - \lambda_0/\lambda_K)^2/3}, \quad \bar{I}_1 \sim (2\lambda_K^3 - 3\lambda_0\lambda_K^2 + \lambda_0^3)/6\bar{\lambda}_1^4 \quad (2)$$

В настоящей работе предложена альтернативная приближенная формула, позволяющая определить ЭДВ без извлечения квадратного корня:

$$\bar{\lambda}_1 \approx \frac{a\lambda_K^2 + b\lambda_0\lambda_K + c\lambda_0^2}{\lambda_K - \lambda_0}, \quad \text{где} \quad \begin{matrix} b = -0,23779 \\ a = 0,57735 \\ c = -0,2643 \end{matrix} \quad (3)$$

Таблица 1. Расчетные (1, 4) и эмпирические [4] значения эффективной и эквивалентной аналитической длины волны (мÅ) для разных элементов (потенциал анода рентгеновской трубки – 45 кВ, $\phi = 35^\circ$, $\psi = 55^\circ$; матрица – $^{24}\text{Cr}/^{16}\text{S}$)

Алгоритм	^{26}Fe	^{30}Zn	^{40}Zr	^{50}Sn
(4) – ЭДВ	1257	950	553	377
(1) – ЭАДВ	1258/1235	939/921	539/534	367/367
[4] – ЭАДВ	1265/1226	946/915	545/535	375/370

Применяя вторую теорему о среднем, получаем:

$$\bar{\lambda}_2 = \frac{2\lambda_K^3 - 3\lambda_0\lambda_K^2 + \lambda_0^3}{3(\lambda_K - \lambda_0)^2}, \quad \bar{I}_2 \sim \frac{27(\lambda_K - \lambda_0)^8}{2(2\lambda_K^3 - 3\lambda_0\lambda_K^2 + \lambda_0^3)^3} \quad (4)$$

Используя интегральную интенсивность спектра тормозного излучения на интервале $\lambda \in [\lambda_0, \lambda_K]$ вместо эквивалентной интенсивности, находим:

$$\lambda_j = \left(\frac{2\lambda_0\lambda_K^5 - 3\lambda_0^2\lambda_K^4 + \lambda_0^4\lambda_K^2}{3(\lambda_K - \lambda_0)^2} \right)^{1/4}, \quad I_j \sim \frac{(\lambda_K - \lambda_0)^2}{\lambda_0\lambda_K^2} \quad (5)$$

Следует отметить, что каждый из приведенных алгоритмов может быть использован для количественного РФ-анализа как тонкопленочных, так и полубесконечных образцов с малым содержанием определяемого элемента (рис. 1). Действительно, если содержание не превышает нескольких масс. %, не только эквивалентные, но и эффективные значения длины волны ВИ перестают зависеть от химического состава образца.

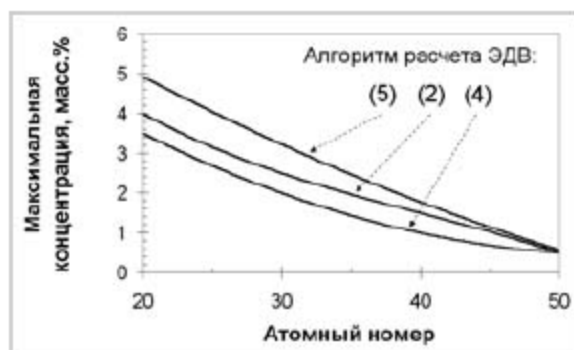


Рис. 1. Эффективность использования алгоритмов расчета ЭДВ для тонкопленочного излучателя при определении малых содержаний в полубесконечных образцах с погрешностью 5%.

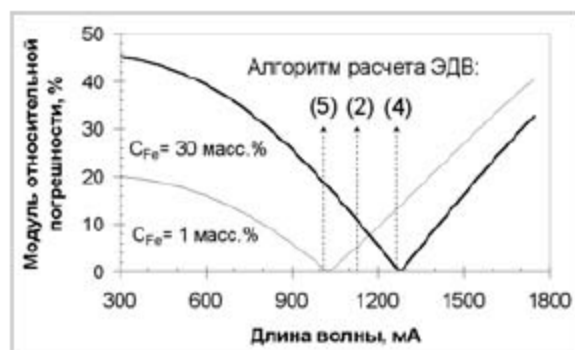


Рис. 2. Эффективность использования алгоритмов расчета ЭДВ для тонкопленочного излучателя при определении больших и малых содержаний железа в полубесконечном образце.

Таблица 2. Относительная погрешность (%) результатов РФ-анализа различных объектов методом внешнего стандарта с поправками на поглощение на РФ-спектрометре *Spectroscan G Max* НПО «Спектрон» (Санкт-Петербург)

Элемент (содержание, масс. %)	Сопутствующие компоненты	Алгоритм расчета параметров ВИ					
		[1]	[2]	[3]	[4]	(1)	(4)
Сложная оксидная матрица							
Ni (6,71)	Fe, Mn, Cr, Ti	6,6	5,8	3,7	1,3	1,3	1,3
Алюминиевый сплав							
Zn (8,87)	Zr, Cu, Ti, Si, Mg	5,2	4,7	2,5	1,4	1,4	1,4

Обсуждение результатов. Для широкого круга определяемых элементов в различных матрицах при отсутствии мешающих компонентов значения ЭАДВ, найденные эмпирически [4] и вычисленные по формуле (1), очень близки (Табл. 1). Незначительное расхождение обусловлено использованием формулы Крамерса для описания спектра тормозного излучения рентгеновской трубки при выводе аналитического выражения (1). Однако следует подчеркнуть, что типичное значение отклонения результатов РФ-анализа при использовании расчетных и эмпирических значений ЭАДВ не превышает десятых долей % (Табл. 2). Для предложенных алгоритмов расчета параметров ВИ для

тонкопленочного излучателя наименьшая погрешность определения малых содержаний компонента в полубесконечных образцах достигается при использовании формулы (5) (рис. 1 и 2). При отсутствии априорной информации о химическом составе матрицы для РФ-определения больших содержаний (десятки масс. %) в полубесконечных образцах вместо точных значений ЭАДВ можно с успехом использовать параметры ВИ для тонкопленочного образца, рассчитанные по формуле (4) (Табл. 2, рис. 2). При незначительном увеличении погрешности результатов анализа данный подход позволяет заметно сократить объем вычислений.

Литература

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – 336 с.
2. Афонин В.П., Пискунова Л.Ф., Гуничева Т.Н., Ложкин В.И. // Завод. лаб. – 1976. – Т. 42. – № 6. – С. 670–674.
3. Павлинский Г.В., Китов Б.И. // Завод. лаб. – 1980. – Т. 46. – № 6. – С. 502–505.
4. Tertian R. // Spectrochim. Acta. – 1971. – V. 26B. – P. 71–94.
5. Краснолуцкий В.П., Блохина Г.Е. // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35. – Вып. 10. – С. 1899–1903.

УДК 544.77:535

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ*

Парахонский Б.В.^{1,2}, Букреева Т.В.¹, Скиртач А.Г.³, Сухоруков Г.Б.⁴

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

³*Институт коллоидов и исследования поверхностей,*

Общество Макса Планка, Гольм, Германия

⁴*Отделение материалов Университета королевы Марии, Лондон*

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в области капсулирования на микронном уровне – микрокапсулы применяются в косметической, пищевой, текстильной, сельскохозяйственной промышленности. Однако, наибольшую перспективу такие системы имеют в

* Исследования частично выполнены при финансовой поддержке ведущей научной школы М.В. Ковальчука, Н.А. Киселева (НШ-5133.2006.2.), Государственного контракта № 02.438.11.7051 в рамках ФЦНТП и Подпрограммы фундаментальных исследований № 8 Президиума РАН на 2006 г.