

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеновская флуоресцентная визуализация

В.В. Лидер

За последние два десятилетия появилось большое количество публикаций, посвящённых неразрушающему изучению распределения химических элементов в конденсированных средах неоднородного состава с помощью рентгеновского микрочулка. На основе анализа публикаций рассмотрены способы фокусировки рентгеновского излучения, различные методы получения элементного изображения: сканирующая и конфокальная рентгенофлуоресцентная микроскопия, рентгенофлуоресцентная микроскопия полного поля зрения, рентгенофлуоресцентная томография, а также возможности объединения рентгенофлуоресцентной визуализации с другими физическими методами, основанными на использовании синхротронного излучения.

Ключевые слова: рентгеновские лучи, рентгеновская флуоресценция, рентгеновская фокусирующая оптика, рентгенофлуоресцентная микроскопия, рентгеновская томография, рентгеновская спектроскопия, синхротронное излучение

PACS numbers: 41.50. + h, 42.79. – e, 61.05.cj, 87.59. – e

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.07.038174>

Содержание

1. Введение (1081).
 2. Принципы рентгеновской флуоресценции (1082).
 3. Фокусирующая рентгеновская оптика (1083).
 - 3.1. Апертурная диафрагма.
 - 3.2. Зеркала Киркпатрика–Баэза.
 - 3.3. Зонные пластинки Френеля.
 - 3.4. Капиллярная оптика.
 - 3.5. Составные рефракционные линзы.
 4. Детекторы флуоресцентного излучения (1087).
 5. Сканирующая рентгенофлуоресцентная микроскопия (1088).
 6. Конфокальная рентгенофлуоресцентная спектроскопия (1093).
 7. Рентгенофлуоресцентная микроскопия полного поля зрения (1094).
 8. Рентгенофлуоресцентная томография (1094).
 9. Совместное использование рентгенофлуоресцентной визуализации и других физических методов (1096).
 10. Заключение. Выводы и перспективы (1099).
- Используемые сокращения (1099).
Список литературы (1100).

1. Введение

Под рентгеновской флуоресцентной визуализацией (X-ray Fluorescence Imaging — XFI) мы будем понимать совокупность методов, позволяющих определить пространственное распределение химических элементов, содержащихся в исследуемом образце: рентгеновской флуоресцентной сканирующей микроскопии (РФСМ), конфо-

кальной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (КРФС), рентгеновской флуоресцентной микроскопии в полном поле зрения (РФМПП), а также рентгеновской флуоресцентной томографии (РФТ). Перечисленные методы основаны на явлении возбуждения рентгеновского флуоресцентного излучения, возникающего при облучении образца высокоэнергетичным рентгеновским пучком. Испускаемый при этом рентгеновский характеристический спектр практически однозначно связан с атомным составом образца и позволяет определять (как качественно, так и количественно) содержание входящих в него элементов с хорошим пространственным разрешением.

В электронном микроанализе, возникшем в 1949 г., флуоресцентное излучение возбуждается облучением образца сфокусированным электронным пучком. Основным преимуществом электронного возбуждения является небольшой размер зонда, как правило, не превышающий 1 мкм, и высокая эффективность возбуждения вторичного излучения, особенно в низкоэнергетической области. Однако электронное возбуждение имеет несколько серьёзных недостатков. Во-первых, электронная бомбардировка исследуемого образца приводит к появлению не только характеристического спектра элемента, но и интенсивного тормозного излучения, что в значительной степени снижает концентрационную чувствительность метода. Во-вторых, электронное возбуждение является поверхностно-чувствительным методом и может быть использовано для изучения тонкого слоя образца.

В отличие от электронного, рентгеновское возбуждение флуоресцентного излучения обеспечивает исследование значительно большего объёма образца, особенно для высоких энергий рентгеновских лучей (РЛ). Кроме того, электронное возбуждение требует специальной подго-

В.В. Лидер. Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,
Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация
E-mail: lider@ns.crys.ras.ru

Статья поступила 17 мая 2017 г.,
после доработки 3 июля 2017 г.

товки образца, так как последний должен быть проводящим и находиться в вакууме. Метод электронного микроанализа нельзя считать неразрушающим, в особенности для биологических объектов. Поэтому, благодаря высокой чувствительности и неразрушающей природе, методы рентгеновской флуоресцентной визуализации получили широкое распространение для характеристики объектов с неоднородным распределением химических элементов, о чём свидетельствует огромный поток публикаций, появившихся в последнее время. Большое количество обзоров, посвящённых исследованиям в области биомедицины [1–5], материаловедения [6], геологии [7], палеонтологии и археологии [8, 9], изучения окружающей среды [10–14] и культурного наследия [9, 15–17], использованию томографии [18–20] и рентгеновской оптики [21, 22], подтверждает популярность у исследователей методов рентгеновской флуоресцентной визуализации.

Практически все обзоры освещают лишь одну грань многогранной методики, поэтому читателю трудно создать достаточно полное (концентрированное) представление о методических особенностях и возможностях использования рентгеновской флуоресцентной визуализации. Попытка помочь ему в этом — цель настоящего обзора.

2. Принципы рентгеновской флуоресценции

Различия в энергии связи электронов с атомным ядром находятся в зависимости от области или уровня, который они занимают. Отдельные оболочки маркируются буквами К, L, M, N, ..., самая внутренняя оболочка — это К-оболочка, вторая внутренняя — L-оболочка и т.д. К-оболочка занята двумя электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может содержать в общей сложности до восьми электронов. M-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов (рис. 1а).

Поглощение рентгеновского излучения веществом связано с взаимодействием фотонов с электронами внутренних оболочек атома. При превышении энергий

фотонов энергии связи электрона с ядром (порога возбуждения) электрон может быть удалён из атома, что приводит к резкому возрастанию (скачку) поглощения рентгеновского излучения (рис. 1б). Длину волны, соответствующую энергии порога возбуждения, называют краем поглощения данного элемента. Край поглощения является характеристической величиной для каждого химического элемента, что позволяет однозначно определять химический элемент по положению его края поглощения на абсолютной энергетической шкале.

Когда электрон выбивается из К-оболочки электронной бомбардировкой или поглощением фотона, атом становится ионизованным. Если образующаяся электронная вакансия заполняется электроном из L-оболочки, то переход сопровождается формированием флуоресцентного спектра К-серии; этот процесс оставляет вакансию в L-оболочке. В свою очередь, вакансия в L-оболочке может быть заполнена электроном из M-оболочки, что сопровождается эмиссией L-серии (рис. 1а).

Поскольку энергия флуоресцентного кванта зависит только от энергии электронных уровней, которые характерны для каждого элемента, возникает так называемое характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определённое конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определённого типа, характеристическое рентгеновское излучение даёт дискретный линейчатый спектр, являющийся "отпечатком пальцев" конкретного элемента.

Важным параметром служит безразмерная величина скачка поглощения S , которая находится как отношение линейных коэффициентов ослабления слева и справа от края поглощения. Скачок поглощения слабо зависит от порядкового номера элемента ($S \sim 1/Z^{1/2}$). Например, для алюминия ($Z = 13$) $S_K = 12,6$, а для свинца ($Z = 82$) $S_K = 5,4$. В пределах атомных номеров от 47 до 92 скачки поглощения L-оболочки изменяются в пределах: S_{LI} — от 1,23 до 1,11; S_{LII} — от 1,47 до 1,31 и S_{LIII} — от 3,55 до 2,22 [23].

Доля возбуждённых атомов, испускающих фотон, определяется с помощью безразмерного параметра ω ,

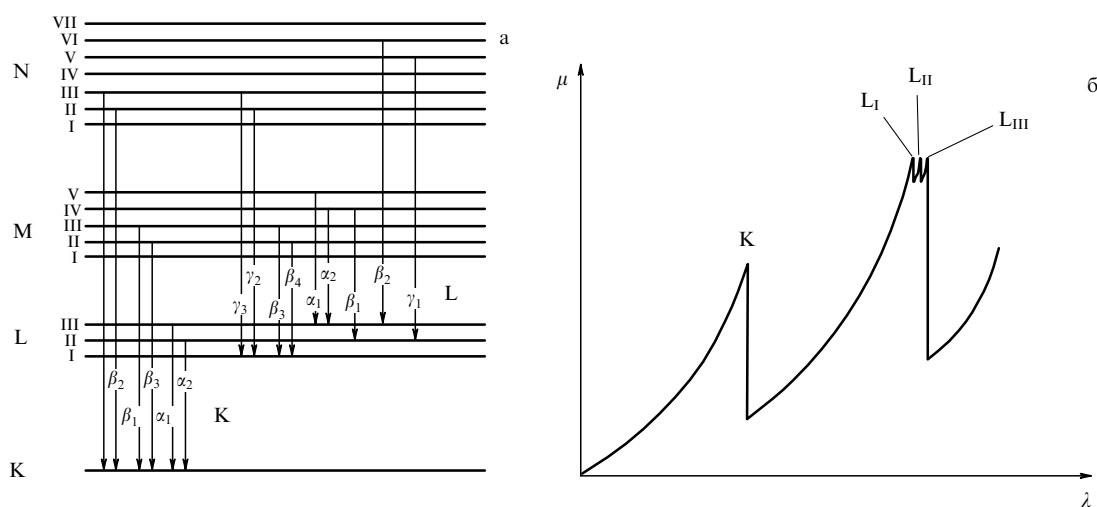


Рис. 1. (а) Диаграмма энергетических уровней, демонстрирующая все электронные переходы, которые приводят к образованию К-, L- и M-серий. (б) Схематическое представление коэффициента поглощения РЛ μ как функции длины волны λ первичного фотона для четырёх значений края поглощения рентгеновского излучения (К, L_I , L_{II} и L_{III}).

называемого выходом флуоресценции. Выход флуоресценции увеличивается с увеличением атомного номера Z и глубины залегания оболочки. Так, для К-оболочки элементов с Z от 20 до 80 ω возрастает от 0,13 до 0,95, для L-оболочки тех же элементов — от 0,01 до 0,38. Доминирование рассеяния и малая величина выхода флуоресценции в области лёгких элементов, трудности при работе с мягким рентгеновским излучением — основные причины, ограничивающие применимость метода и его чувствительность. Пределом его применимости можно считать выявление углерода ($Z = 6$).

Интенсивность i -й линии флуоресцентного спектра I_i может быть описана приближённой формулой [23]:

$$I_i \sim \omega_q \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_i} \right) \left(1 - \frac{1}{S_q} \right) p_i c_A t, \quad (1)$$

где ω_q — выход флуоресценции, S_q — скачок поглощения q -уровня, λ_0 и λ_i — длины волн соответственно первичного излучения и регистрируемой i -линии флуоресцентного излучения, p_i — доля интенсивности i -линии от суммарной интенсивности всех линий q -серии химического элемента A с концентрацией c_A , t — глубина выхода флуоресцентного излучения:

$$t \approx \left(\frac{\mu_0}{\sin \beta_0} + \frac{\mu_{\Pi}}{\sin \beta_{\Pi}} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Здесь μ_0 , μ_{Π} — линейные коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучений, β_0 и β_{Π} — углы между направлениями входа первичного и выхода флуоресцентного излучений и поверхностью образца.

Ясно, что при $\lambda_0 > \lambda_q$ (λ_q — длина волны q -края поглощения) вакансии в q -оболочке не может возникнуть и $I_i = 0$. Наибольшее значение I_i имеет при $\lambda_0 \approx \lambda_q$, если, конечно, $\lambda_0 < \lambda_q$. С дальнейшим уменьшением λ_0 величина I_i довольно быстро падает. Таким образом, для обеспечения наибольшей интенсивности флуоресцентного излучения определённого элемента нужно выбрать такую длину волны первичного (возбуждающего) излучения, которая была бы расположена возможно ближе к q -краю поглощения возбуждаемого элемента, с коротковолновой стороны от этого края [23]. Авторы работы [24] для определения элементного состава костной ткани были вынуждены применять первичный пучок синхротронного излучения (СИ) с энергией на уровне 13,5 кэВ для выявления тяжёлых элементов с высокими Z ($Z > 20$) и на уровне 3,15 кэВ для лёгких элементов ($Z < 20$). В работе [25] для достижения высокой эффективности возбуждения лёгких элементов наряду с рентгеновской трубкой с молибденовым анодом применялась трубка с хромовым анодом.

Другой полезный параметр для оценки эффективности метода — минимальный предел обнаружения C_{MDL} для каждого элемента — может быть вычислен по формуле [26]

$$C_{MDL} = \frac{3,29 C_Z (N_b)^{1/2}}{N_s}. \quad (3)$$

Здесь C_Z — концентрация элемента в стандарте, N_b — интегральная интенсивность фона под пиком, N_s является интегральной интенсивностью пика флуоресценции. Самые низкие значения C_{MDL} получаются при

большом отношении N_s/N_b (хорошее отношение сигнал/фон и высокий поток фотонов) и когда отношение N_s/C_Z велико (эффективный выход флуоресценции и высокий поток фотонов). Например, при использовании СИ для возбуждения рентгеновской флуоресценции метод может обнаружить присутствие в образце атомов железа в количестве до 10^{-18} г [27, 28].

3. Фокусирующая рентгеновская оптика

Для любой системы рентгеновской визуализации определяющим параметром является пространственное разрешение. Пространственное разрешение обычно диктует толщина образца или глубина выхода флуоресцентного излучения, определяемая формулой (2). Этот факт значительно ограничивает пространственное разрешение по глубине [11, 13]. Пространственным латеральным разрешением в основном управляет размер рентгеновского зонда.

Есть пять основных методов создания микрофокусного зонда: с помощью апертурной диафрагмы, зеркал Киркпатрика–Баэза, капиллярной оптики, зонной пластины Френеля, составных рефракционных линз [5].

3.1. Апертурная диафрагма

Самый простой способ создания пучка РЛ с сечением малого размера ("карандашного") — использование апертурной диафрагмы. Апертура обычно состоит из системы щелей или диафрагмы фиксированного размера (например, 0,1–1 мм). Способ является наиболее подходящим для коллимации квазипараллельного пучка РЛ в пучок относительно большого сечения. Часто в этом есть необходимость при предварительном просмотре образца [29] или исследовании объектов больших размеров (например, предметов живописи [30, 31] и археологии [32]).

3.2. Зеркала Киркпатрика–Баэза

Исторически первые действующие рентгенооптические системы собирались на основе малоугловых рентгеновских зеркал большого радиуса кривизны. В них использовалось явление полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновских лучей [33]. Так как коэффициент преломления РЛ меньше единицы, рентгеновское излучение, падающее на вещество, полностью отражается, если угол скольжения θ меньше критического угла θ_{cr} :

$$\theta_{cr} = \delta^{1/2}, \quad (4)$$

где $\delta = 1 - n = \rho \lambda^2 r_e N_A Z / 2\pi A$ (n — показатель преломления РЛ, N_A — число Авогадро, r_e — классический радиус электрона, A — атомный вес элемента, составляющего материал образца, ρ — его плотность).

Первая рентгенооптическая система скользящего падения, которая способна сформировать изображение, была предложена Киркпатриком и Баэзом в 1948 г. [34]. Эта система состоит из двух ортогональных эллиптических зеркал. Первое фокусирует РЛ в линию, которая фокусируется вторым зеркалом в точку (рис. 2а). Создание подобной системы было необходимо, чтобы избежать астигматизма, присущего одному зеркалу. Эллиптическая форма рабочей поверхности устраняет сферическую aberrацию, присущую зеркалам с другой формой поверхности (цилиндрической, тороидальной). Система

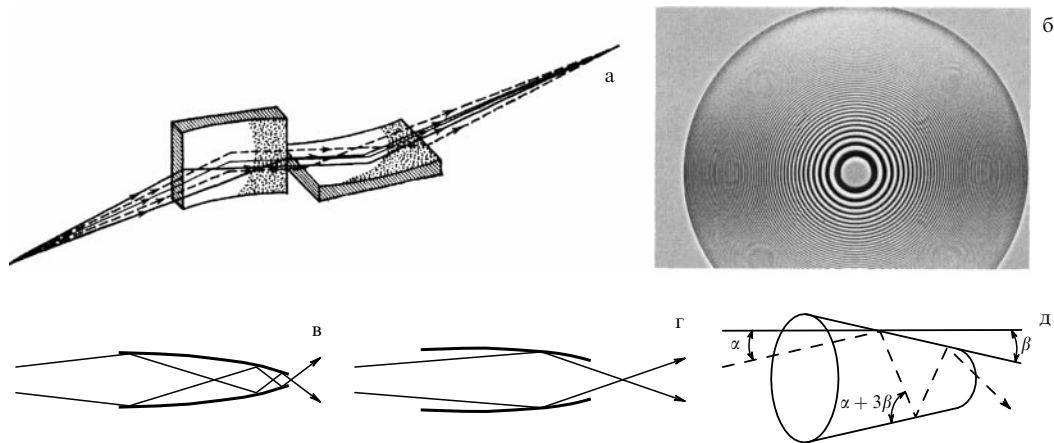


Рис. 2. Оптические элементы, используемые для фокусировки РЛ: (а) зеркала Киркпатрика–Баэза; (б) изображение зонной пластинки Френеля, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) (диаметр 10 мм, $\delta r_N = 0,4$ мкм) [21]; (в) ход лучей в монокапилляре многократного, (г) однократного отражения и (д) конусом капилляре [22] (см. текст).

привлекательна тем, что отражающие поверхности могут быть легко изготовлены в виде плоских пластин и затем механически изогнуты с необходимой кривизной [35]. В работе [36] сообщается об использовании зеркал с поверхностью, покрытой родием, что обеспечило высокую отражательную способность ($\sim 90\%$) при скользком угле $3,5$ мрад в диапазоне энергий (E) РЛ $7-18$ кэВ.

Зеркала могут быть искусственными кристаллами, состоящими из градиентных мультислоёв. При использовании многослойных зеркал закон Брэгга ($2d \sin \theta_B = \lambda$) должен быть удовлетворён в каждой точке поверхности зеркала: так как угол Брэгга (θ_B) варьируется по всей длине зеркала, то межплоскостное расстояние мультислоёв (d) должно латерально меняться согласно определённому закону [37, 38]. Однако полоса пропускания такой системы уменьшится ($\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-2}$).

Зеркала, основанные на явлении ПВО, могут обеспечить субмикрометровую фокусировку РЛ [36, 39, 40]; в некоторых случаях размер фокусного пятна может быть уменьшен до десятков нанометров [41, 42]. Латеральное разрешение в несколько десятков нанометров достижимо и для эллиптических зеркал с многослойным покрытием [43, 44].

3.3. Зонные пластинки Френеля

Описания дифракционных свойств зонной пластинки Френеля (ЗПФ) с обширными ссылками на литературу даются в работах [45–48].

ЗПФ состоит из серии концентрических круговых зон с попеременным поглощением и пропусканием РЛ (рис. 2б). Так как дифракция всегда даёт несколько порядков, необходимо рассматривать их также в случае ЗПФ. Нулевой порядок ($m = 0$) представляет собой нефокусированную радиацию, в то время как отрицательные порядки — дивергентно дифрагированную радиацию в разных направлениях. Высокие порядки дифракции дают ЗПФ с различными фокусными расстояниями (отметим, что для традиционной ЗПФ чётные порядки дифракции являются запрещёнными). Обычно используется только первый порядок дифракции ($m = 1$), так как он является самым ярким и, таким образом, наиболее используемым, в частности, для рентгеновской флуоресцентной микроскопии.

Важными параметрами ЗПФ являются ширина δr_N наружной зоны (N — количество зон), определяющая её разрешение Рэлея (дифракционный предел разрешения),

$$d_m = \frac{1,22\delta r_N}{m}, \quad (5)$$

и фокусное расстояние f :

$$f = \frac{4N(\delta r_N)^2}{m\lambda}. \quad (6)$$

Помимо того что фокусное расстояние зависит от общего числа зон N и ширины наружной зоны, оно обратно пропорционально длине волны, что указывает на присутствие хроматической аберрации. Следовательно, для большинства приложений ЗПФ должны использоваться с монохроматическим излучением. Для элиминации хроматической аберрации относительная спектральная ширина падающего на ЗПФ излучения $\Delta\lambda/\lambda$ должна быть меньше, чем величина, обратная значению числа зон, умноженному на дифракционный порядок m :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \leq \frac{1}{mN}. \quad (7)$$

Зависимость фокусного расстояния ЗПФ от энергии РЛ может вызвать проблемы при выполнении исследований, в которых в процессе эксперимента энергия меняется, что приводит к изменению фокусного расстояния, поэтому образец должен иметь возможность перемещения вдоль оптической оси ЗПФ для поддержания его положения "в фокусе".

Эффективность ЗПФ η_m обозначает долю РЛ, падающих на оптический элемент, сфокусированных в дифракционном порядке m :

$$\eta_m = \frac{1}{(\pi m)^2}. \quad (8)$$

Для первого порядка дифракции максимальная эффективность, равная π^{-2} или $\sim 10\%$, соответствует традиционной (классической) ЗПФ. Остальная часть излучения поглощается или идёт на другие дифракционные порядки: нулевой (25%), отрицательные (12,5%) и высокие положительные порядки (2,5%) [45, 47].

Один из подходов к повышению эффективности дифракции ЗПФ заключается в замене непрозрачных зон прозрачными фазосдвигающими зонами, так что излучение, проходящее через эти зоны, также участвует в формировании фокуса [49]. Фазовый сдвиг $\Delta\Phi$ при прохождении РЛ через пластину толщиной h зависит от декремента коэффициента преломления РЛ δ :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta h. \quad (9)$$

Максимальное значение эффективности достигается, если сдвиг фазы осуществляется на величину π . Это означает, что амплитуда электромагнитного поля может быть удвоена, что в свою очередь приведёт к увеличению наблюдаемой эффективности фокусировки в четыре раза — с 10 до 40 % для первого дифракционного порядка [50].

Из-за конечного исходного размера источника излучения и оптики используемой экспериментальной установки (станции на накопителе электронов) освещение зонной пластины не абсолютно когерентное и, таким образом, фокусное пятно не достигает теоретического минимального размера (формула (5)). В работе [51] рентгеновское излучение с энергией 9,8 кэВ было сфокусировано ЗПФ с диаметром и шириной наиболее удалённой зоны 155 мкм и 100 нм соответственно. ЗПФ была помещена на расстоянии приблизительно 250 м от ондулятора накопительного кольца. Это большое расстояние позволило получить размер фокусного пятна приблизительно 200 нм (дифракционный предел разрешения равен 122 нм). В работе [52] ЗПФ с шириной внешней зоны 45 нм и диаметром 160 мкм использовалась для фокусировки РЛ с энергией фотонов 10 кэВ до размера пятна диаметром примерно 80 нм. Субмикрометровое разрешение с использованием ЗПФ было также получено в работах [28, 53–57].

3.4. Капиллярная оптика

Капиллярные рентгенооптические системы позволяют эффективно формировать рентгеновские пучки требуемой конфигурации в широком диапазоне энергий. Кроме того, они просты по конструкции и технологичны в изготовлении. Очень важным свойством капиллярных оптических элементов является принципиальная возможность получения большей светосилы по сравнению с другими оптическими приборами рентгеновского диапазона, что позволяет использовать капиллярные системы для передачи информации и изображения, а также для создания рентгеновского микроскопа с высоким разрешением и высокой плотностью излучения.

Как показали проведённые исследования [58], внутренняя поверхность стеклянных капилляров оказывается вполне пригодной для использования в рентгеновской оптике. Это означает, что такие капилляры могут служить эффективными волноводами для РЛ, т.е. транспортировать входящее в них излучение в достаточно широком спектре с потерями, существенными лишь при весьма большом числе отражений, поскольку потери на одно отражение можно свести к минимуму при соответствующем выборе материала капилляра и качестве его внутренней поверхности. Для типичных углов скольжения $\theta \sim \theta_{\text{кр}}/2$ высота шероховатостей, как правило, не должна превышать 10–20 Å [59].

Рисунок 2в, г показывает различие между двумя типами монокапиллярной оптики: в форме многократного

отражения РЛ отражаются несколько раз от внутренних стенок и после нескольких последовательных отражений выходят из капилляра. Размер фокусного пятна определяется размером выходного отверстия и свойствами источника. Эффективность зависит от числа отражений, качества оптики и т.д. и обычно колеблется от 10 до 80 %. Один недостаток — фокус находится в непосредственной близости от капиллярного выхода: обычно для получения малого размера фокуса образец должен быть помещён в пределах 10–100 диаметров выходного отверстия капилляра, т.е. на расстоянии 10–100 мкм для микрометрового размера фокусного пятна.

Для того чтобы иметь возможность получить расстояние фокуса от выходного отверстия, равное миллиметрам или сантиметрам, может быть использован монокапилляр однократного отражения (рис. 2г). Он показывает почти 100%-ную передачу РЛ, так как единственное отражение очень эффективно в условиях ПВО [60].

Отметим, что вследствие значительной расходимости пучка на выходе капилляра (которая может достигать величины удвоенного критического угла ПВО $\theta_{\text{кр}}$, например, 4,6 мрад при энергии 13 кэВ), размер фокусного пятна d_f всегда будет больше, чем выходной размер капилляра d_{out} из-за отличия от нуля рабочего расстояния f , т.е. расстояния от конца капилляра до образца [58, 61]:

$$d_f \approx d_{\text{out}} + 2f\theta_{\text{кр}}. \quad (10)$$

Оптимальное расстояние s от точечного источника до капилляра даётся формулой $s = (d_{\text{in}}/2) \tan \theta_{\text{кр}}$, где d_{in} — входной диаметр капилляра. Если источник удалён от капилляра на расстояние, большее оптимального, то РЛ, которые могли бы участвовать в формировании фокуса, будут потеряны, так как входной угол капилляра станет меньше, чем критический угол ПВО. Например, для стеклянного капилляра с $d_{\text{in}} = 10$ мкм $s = 1$ мм [61].

Монокапилляры на основе однократного отражения обычно имеют эллиптическую или параболическую форму. Используя эллиптический капилляр, точечный источник можно сфокусировать, если источник расположен в одном из фокусов эллипса. Фокальное пятно тогда появится во втором фокусе. А параболический капилляр может фокусировать параллельный пучок или превратить расходящийся из точечного источника пучок РЛ в параллельный пучок. Размер фокального пятна будет определяться не только точностью изготовления оптического элемента, но также и свойствами источника излучения [62]. В работе [63] пучок РЛ с энергией 30 кэВ был сфокусирован посредством эллиптического капилляра однократного отражения в фокусное пятно размером 15 мкм.

Одним из способов получения рентгеновских пучков с субмикрометровыми размерами является применение конусного капилляра, сужающегося по закону эллипса или параболы [21, 22, 64–67]. Авторами работы [65] было получено пространственное разрешение в 50 нм при $E = 5–8$ кэВ. Это самое высокое разрешение, достигнутое с помощью рентгеновской монокапиллярной оптики.

В конусном капилляре (рис. 2д) РЛ испытывают полное внешнее отражение от гладкой внутренней поверхности капилляра при углах падения α , меньших критического $\theta_{\text{кр}}$. Первое отражение происходит под углом $\alpha + \beta$, где β — половинный угол раствора капиллярного конуса.

Второе отражение происходит под углом $\alpha + 3\beta$, а n -е — под углом $\alpha + (2n - 1)\beta$. При падении под углом, большим критического, РЛ не участвует в процессе фокусировки. Таким образом, количество эффективных отражений определяется неравенством: $n < (\theta_{\text{кр}} - \alpha + \beta)/2\beta$ [22, 61].

При помощи капилляра может быть достигнута не только фокусировка и транспортировка излучения, но также может быть изменено направление распространения излучения, поскольку РЛ можно удерживать в полем слабо изогнутом капилляре. Изогнутые специальным образом капилляры позволяют поворачивать РЛ на угол, значительно превышающий критический [59].

При изгибе капилляра необходимо учитывать тот факт, что не все лучи, входящие в канал, будут удовлетворять условию $\theta < \theta_{\text{кр}}$. В предположении малости внутреннего радиуса капилляра r_0 по сравнению с радиусом изгиба капилляра r_{curv} ($r_0/r_{\text{curv}} \ll 1$) и с учётом малости критического угла ПВО для рентгеновских квантов условие эффективного захвата излучения в режиме транспортировки излучения капилляром записывается как

$$\frac{r_{\text{curv}}}{r_0} \left(\frac{\theta_{\text{кр}}}{2} \right)^2 \geq 1. \quad (11)$$

Таким образом, максимальный угол поворота рентгеновского пучка Ψ_{max} капилляром длиной L определяется выражением

$$\Psi_{\text{max}} = \frac{L}{r_0} \left(\frac{\theta_{\text{кр}}}{2} \right)^2. \quad (12)$$

Собрав вместе большое количество капилляров, изогнутых с разным радиусом кривизны, и расположив их таким образом, чтобы они направляли излучение в одну точку, можно создать рентгеновскую линзу. Такой системой и является поликапиллярная линза (оптика Кумахова), в которой имеется множество изогнутых поверхностей [59, 68–73]. Для каждого канала, как и для зеркала, угол захвата излучения не превышает удвоенного критического угла, но каналов много, и реальный угол захвата линзы может достигать нескольких градусов, превосходя критический угол в десятки и сотни раз.

Поликапиллярная оптика Кумахова позволяет либо сфокусировать параллельный поток (например, синхротронное излучение), либо, наоборот, получить от конечного источника (рентгеновской трубки) квазипараллельное излучение с дивергенцией РЛ в пределах удвоенного критического угла (рис. 3).

Одним из основных параметров поликапиллярной оптики является размер фокуса. Размер фокусного пятна сильно зависит от рабочего расстояния f (формула (10)). Рабочее расстояние должно быть достаточно большим для возможности манипуляции образцом. Например, при энергии РЛ, равной 8 кэВ (спектральная линия $\text{CuK}\alpha$), и $f = 5–10$ см в случае использования поликапиллярной линзы размер фокусного пятна равен 0,3–0,6 мм; для $f = 1–2$ см фокусное пятно может быть уменьшено до 0,1 мм, а при $f = 1–3$ мм размер фокуса может быть менее 10 мкм [70].

Другим важным параметром, характеризующим эффективность оптической системы, является коэффициент усиления G . Под коэффициентом усиления понимается отношение плотности излучения в фокусном пятне линзы к плотности излучения, которая создаётся источником

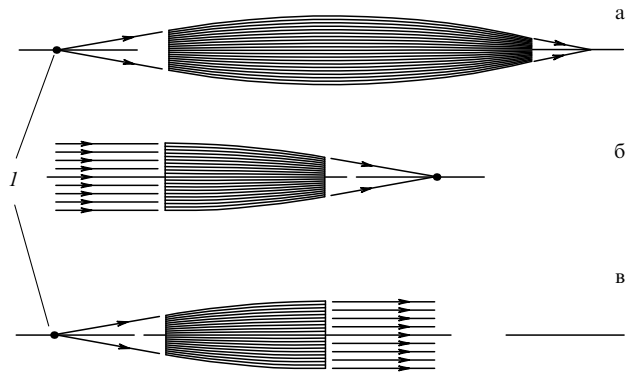


Рис. 3. Рентгеновская оптика Кумахова: (а) фокусирующая линза точечный источник – фокус; (б) фокусирующая полулинза параллельный пучок – фокус; (в) полулинза точечный источник – квазипараллельный пучок (I — точечный источник РЛ) [71].

без линзы на том же расстоянии от источника, что и фокусное пятно. Эффективность полулинзы для получения квазипараллельного пучка из точечного источника можно оценить с помощью уравнения [70]:

$$G = \eta \left(\frac{\varphi}{\theta_{\text{div}}} \right)^2, \quad (13)$$

где φ — приёмная апертура полулинзы, θ_{div} — расходимость пучка после прохождения полулинзы, η — проходимости (эффективность) полулинзы. Например, для линии $\text{CuK}\alpha$ ($E = 8$ кэВ) $\varphi \approx 0,1$ рад, $\theta_{\text{div}} = 5 \times 10^{-3}$ рад, $\eta \approx 0,2–0,3$ и коэффициент усиления G приближается к двум порядкам величины [70]. Сообщалось о величине $G = 2500$ [74] и $G = 2970$ [75] для стеклянного поликапилляра, что значительно больше коэффициента усиления конического монокапилляра ($G = 960$ при $E = 6$ кэВ), измеренного авторами работы [66].

3.5. Составные рефракционные линзы

Многоэлементная преломляющая рентгеновская линза является относительно новым оптическим элементом [76].

Поскольку действительная часть показателя преломления в рентгеновском диапазоне меньше единицы, фокусировку рентгеновских лучей можно осуществить с помощью двояковогнутой линзы (рис. 4а). Как и в обычной оптике, фокусное расстояние такой линзы прямо пропорционально радиусу кривизны R и обратно пропорционально величине декремента индекса преломления δ . Из-за малости δ для РЛ фокусное расстояние одиночной линзы довольно большое (5–10 м для РЛ при $E = 5–8$ кэВ), даже когда радиус кривизны линзы R равен сотне микрометров. Большая величина фокусного расстояния была причиной отсутствия практического интереса к рефракционной линзе. Чтобы усилить эффект преломления, была предложена [77] конструкция линзы, состоящая из большого числа N ($N > 100$) двояковогнутых линз, расположенных соосно (рис. 4б), которые последовательно всё сильнее отклоняют РЛ от их первоначального направления, уменьшая, таким образом, фокусное расстояние f :

$$f = \frac{R}{2N\delta}. \quad (14)$$

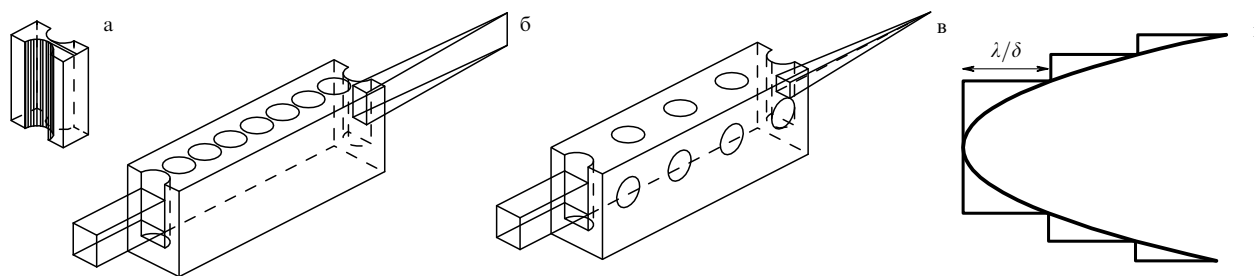


Рис. 4. Рефракционные линзы: двояковогнутая рефракционная линза (а) и составные рефракционные линзы для создания линейного (б) и точечного (в) фокусов [79]; (г) схематическое изображение планарной киноформной линзы [89] (см. текст).

С помощью такой многокомпонентной рефракционной линзы, изготовленной из алюминия, удалось сфокусировать параллельный пучок рентгеновских лучей с энергией 14 кэВ ($\delta = 2,8 \times 10^{-6}$) в пятно размером 8 мкм на расстоянии 1,8 м от линзы, что вполне приемлемо для практического применения (в случае одной линзы фокусное расстояние было бы 54 м). При этом, как и в случае фокусировки оптической линзой, наблюдалось значительное увеличение плотности потока фотонов [77].

Если N мало, то линзу можно рассматривать как прозрачную для РЛ. В этом случае коэффициент усиления вычисляется по формуле [78]: $G = 16\delta(f/\lambda)^{1/2}N$.

В идеале усиление может быть 5000-кратным и даже больше. В реальных линзах коэффициент усиления значительно меньше, а фокусное пятно размыто из-за дефектов линзы, комптоновского и малоуглового рассеяния [79]. Величину $G \approx 100$ для алюминиевой линзы удалось получить авторам работы [80].

В настоящее время известны различные варианты изготовления составных преломляющих линз с цилиндрическим преломляющим профилем [78, 79], опробованы различные материалы с малым поглощением. Алюминиевые линзы использовались в интервале энергий РЛ 10–60 кэВ. В то время как поглощение РЛ в алюминии делает эти линзы неэффективными при энергиях РЛ ниже 10 кэВ, количество линз, требуемых для фокусировки РЛ с энергией выше 60 кэВ, быстро растёт. Линзы, изготовленные из бериллия, могут использоваться для фокусировки РЛ с энергией до 2 кэВ.

Для более высоких энергий используется более плотный материал линзы, такой как никель [81]. Линзы из никеля могут найти применение для работы с СИ с энергией до 100 кэВ. Были опробованы пластиковые системы [82]. Известны также составные линзы со сферическим профилем в виде набора пустотелых шариков, представляющих собой газовые пузырьки в жидкости [83]. Дальнейшее совершенствование составных рефракционных линз сопровождалось внедрением параболических профилей для уменьшения сферической аберрации [84]. Наиболее развиты технологии создания преломляющих профилей в виде параболоидов вращения [81, 85].

Для изготовления составных преломляющих линз, фокусирующих пучок в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, в блоке материала создаются ряды взаимно перпендикулярных цилиндрических отверстий (рис. 4в).

С помощью подобной бериллиевой линзы с параметрами $R = 0,5$ мм, $N = 36,5 \times 37$, $f = 1,82$ м для $E = 9,2$ кэВ был получен размер фокусного пятна $7,6 \times 19$ мкм при $G = 13,6$ [79].

Итак, преимущества составных рефракционных линз следующие [79]: они очень прочны и имеют небольшие размеры (~ 5 – 10 см в длину), просты для юстировки и работы; фокусное расстояние и размер легко изменять, добавляя или удаляя монолинзы; толерантны к высокой тепловой нагрузке. Поэтому они лучше всего адаптированы к ондуляторному излучению [86] на источниках СИ третьего поколения [87].

Даже самые лёгкие материалы поглощают РЛ. Это поглощение определяет, какое количество линз в составном оптическом элементе можно эффективно объединить, пока потери не становятся слишком проблематичными и, следовательно, какой минимальный размер фокусного пятна возможно получить при использовании таких линз. Напротив, рефракционные планарные киноформные линзы [76, 88–90], состоящие из набора параболических сегментов, фокусируют РЛ на более короткой длине "пробега" радиации в линзе за счёт удаления "нейтрального" фазового материала, дающего избыточное изменение фазы на 2π , что значительно уменьшает поглощение РЛ и, следовательно, таким образом может быть достигнута теоретическая эффективность в 100 %. При этом сегменты имеют общую параболическую образующую (рис. 4г). Разность фаз, внесённая сегментом, равна $2\pi\delta x/\lambda$, где x — толщина сегмента. Это фазовое условие даёт толщину сегмента $x = \lambda/\delta$. Возможность высокого разрешения, объединённого с высокой эффективностью, делает киноформную линзу чрезвычайно привлекательным оптическим элементом.

4. Детекторы флуоресцентного излучения

Поскольку РЛ обладают как волновыми, так и корпускулярными свойствами, их можно охарактеризовать в терминах длин волн или энергий. Для рентгеновского спектрального анализа можно использовать энергодисперсионный спектрометр, который "сортирует" фотоны по их энергиям, либо волнодисперсионный спектрометр, использующий принцип разделения рентгеновского излучения по длинам волн. В спектрометрах с энергетической дисперсией рентгеновское излучение попадает непосредственно в детектор, где происходит его регистрация. Регистрируется всё излучение одновременно: электронная система "распределяет" фотоны по соответствующим энергетическим ячейкам памяти (каналам).

Дисперсионные свойства кристаллической решётки позволяют использовать кристаллы как анализаторы флуоресценции согласно закону Брэгга, что способствует достижению более высокого энергетического разрешения (для кристалла-анализатора (220)Ge при измене-

нии энергии РЛ от 4 до 6 кэВ энергетическое разрешение изменяется от 14 до 30 эВ [91]). Однако этот метод не годится для измерения более одного значения энергии РЛ одновременно, что приводит к плохой эффективности сбора данных [92].

Коммерчески доступно множество твердотельных энергодисперсионных детекторов, каждый со своими преимуществами и недостатками [93, 94]. Все они отличаются хорошей эффективностью в широком энергетическом диапазоне, хорошим энергетическим разрешением и высокой скоростью счёта. Германиевые детекторы обеспечивают превосходное энергетическое разрешение и хорошую эффективность при использовании высокоэнергетических РЛ, хотя появление паразитных пиков (escape peaks) может создавать проблемы для энергии первичного пучка выше K -края поглощения Ge ($E_K(\text{Ge}) = 11,1$ кэВ).

Кремний-литиевый Si(Li) детектор является альтернативой германиевому детектору, поскольку не страдает от проблем паразитных пиков. Это устройство также требует охлаждения жидким азотом. Кремний-литиевый детектор менее эффективен в высокоэнергетичной области РЛ, чем германиевый детектор, но более эффективен, чем кремниевый дрейфовый детектор [5].

Кремниевые дрейфовые детекторы (SDD) обладают многими привлекательными особенностями, обеспечивая высокую скорость счёта наряду с превосходным

энергетическим разрешением (как правило, приблизительно 130 эВ на уровне $E = 5,6$ кэВ), не требуя охлаждения жидким азотом. Рисунок 5 демонстрирует спектр оранжевого пигмента красочного слоя живописного полотна, полученный с помощью SDD-системы. Почти полное отсутствие фона помогает обнаружению отдельных химических элементов при определении состава многокомпонентных материалов.

Поскольку устройство обычно имеет толщину 450 мкм, эффективность в области высоких энергий РЛ низкая, что может быть главным недостатком таких устройств. Недавно созданы устройства большей толщины, которые более эффективны в области высоких энергий [95].

Вследствие небольшого размера приёмного окна кремниевые дрейфовые детекторы обеспечивают очень ограниченный приёмный телесный угол. Для решения проблемы "мёртвого времени" и увеличения приёмного телесного угла можно использовать систему, состоящую из нескольких детекторов [96, 97]. Доступны монолитные детекторы, работающие в геометрии обратного рассеяния (рис. 6а), которые отличаются большим приёмным телесным углом с небольшой "мёртвой зоной" для пропускания первичного рентгеновского пучка [98–100]. Наиболее популярный из них — детектор MAIA [100] — использует кольцевое множество из 384 кремниевых детекторов площадью 1 мм² каждый для получения очень большого приёмного телесного угла.

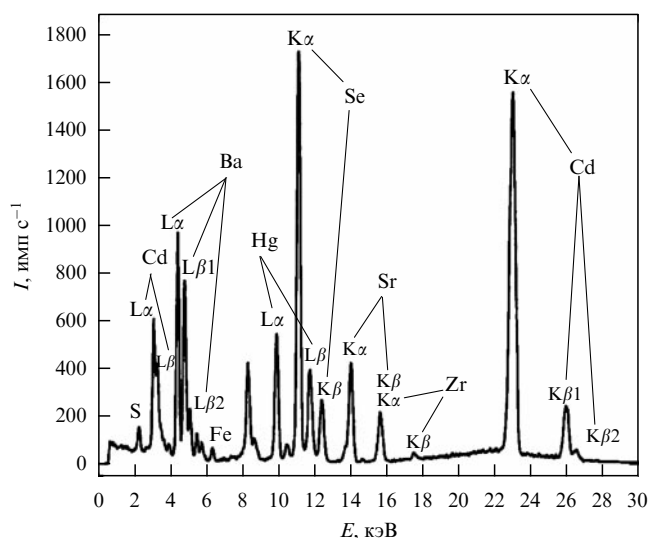


Рис. 5. Флуоресцентный спектр оранжевого пигмента красочного слоя картины, полученный с помощью кремниевого дрейфового детектора [94].

5. Сканирующая рентгенофлуоресцентная микроскопия

Информация о двумерном (2D) распределении элементов может быть получена при растровом сканировании образца относительно сфокусированных в микропучок первичных РЛ. На сегодняшний день этот метод, часто называемый сканирующей рентгеновской флуоресцентной микроскопией (СРФМ), является наиболее популярным среди исследователей. Для его экспериментального осуществления обычно используют геометрию 45°/45° (рис. 7), в которой образец наклонён на 45° по отношению к первичному пучку, а детектор расположен в плоскости накопительного кольца (в случае применения СИ) под прямым углом к этому пучку. Так как СИ поляризовано в горизонтальной плоскости, такая геометрия минимизирует вклад рассеянного первичного излучения [102].

Во время измерения двумерное изображение получается при перемещении образца относительно пучка в направлениях x и y (x , y — ортогональные координаты на поверхности образца). Коррелированное движение

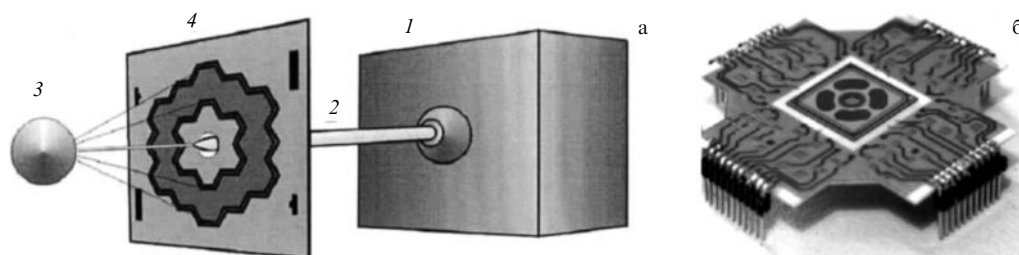


Рис. 6. (а) Схема флуоресцентного анализа с использованием геометрии обратного рассеяния: 1 — источник РЛ, 2 — капиллярная фокусирующая оптика, 3 — образец, 4 — монолитный детектор, состоящий из 12 SDD с активной областью общей площадью 60 мм² [98]. (б) Фотография монолитного детектора, состоящего из четырёх SDD площадью 15 мм² каждый [99].

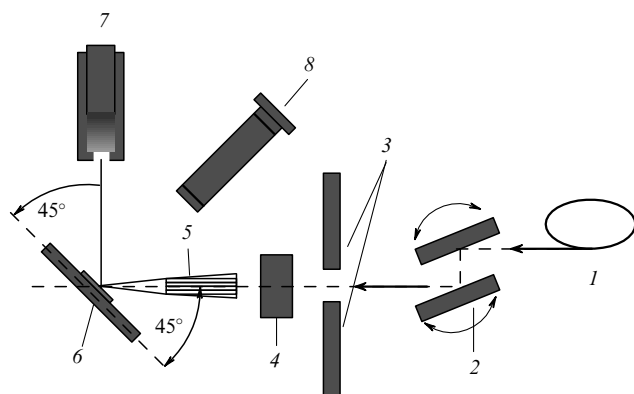


Рис. 7. Типичная схема измерений методом сканирующей флуоресцентной микроскопии [101]: 1 — источник СИ, 2 — двухкристалльный монохроматор, 3 — система щелей, 4 — ионизационная камера, 5 — фокусирующая оптика, 6 — образец, 7 — твердотельный энергодисперсионный детектор, 8 — оптический микроскоп.

образца и регистрация спектров позволяют собирать $n_x \times n_y$ отдельных флуоресцентных спектров (n_x , n_y — число пикселей на поверхности образца в направлениях x , y соответственно), которые во время или после сбора данных могут быть обработаны для составления элементных карт.

Пространственное разрешение спектроскопии XRF определяется размером сфокусированного рентгеновского пучка, накопленной пиксельной интенсивностью, шагом сканирования и способом сканирования (пошаговый или непрерывный) [5, 103]. Размер шага сканирования важен для разрешения, 50%-ное наложение (размер шага — половина размера фокусного пятна) обычно рассматривается как хорошая возможность для улучшения пространственного разрешения. В случае достаточной пиксельной интенсивности пространственное разрешение может быть меньше размера пятна, но при этом нужно помнить, что оба эти фактора (время накопления пиксельного сигнала и шаг сканирования) значительно увеличивают время измерения.

Непрерывный режим сканирования (on-the-fly scans) быстро заменяет традиционные методы сбора данных, в которых продолжительность обработки и механическое движение значительно увеличивают время, необходимое для анализа. При непрерывном режиме сканирования данные обрабатываются "на лету", в режиме реального времени, без дополнительных временных затрат для обработки данных [104]. Сокращение времени, затраченного на сбор данных и их обработку в каждой точке (пикселе), уменьшенное с нескольких секунд до долей секунды, означает, что механические перемещения могут осуществляться непрерывно, вместо того чтобы останавливаться и возобновлять движение после окончания сбора данных.

У основанного на использовании СИ метода СРФМ есть следующие преимущества перед лабораторными источниками РЛ, например, такими как рентгеновские трубки: высокое пространственное разрешение (до нескольких десятков нанометров); высокая элементная чувствительность (абсолютные пределы обнаружения 10^{-18} г); возможность плавно и/или быстро менять энергию возбуждающего излучения; возможность сформировать когерентный (квазикогерентный) пучок РЛ.

С другой стороны, эта техника, как и любой метод, имеет ограничения. Большими недостатками являются громоздкость, высокая стоимость синхротрона, дороговизна эксплуатации, ограниченность длительности эксперимента. Например, из-за временного фактора возникает антагонизм между размером площади сканирования и пространственным разрешением. Экспериментатор должен решить, исследовать ли область подробно (используя малый размер шага), или покрыть рентгеновским пучком большую область с более низким пространственным разрешением (полезное описание критериев отбора соответствующей экспериментальной станции и планирование эксперимента дали Доннер и др. [105]). Проблема времени анализа также возникает из-за возможного радиационного повреждения образца [13, 104].

На фоне перечисленных ограничений и недостатков использования СИ применение лабораторного оборудования для экспериментального осуществления СРФМ является востребованным. Появление в последнее время рентгеновских трубок высокой яркости, эффективной рентгеновской оптики и детекторов с высокой скоростью счёта расширяет возможности для улучшения аналитического исполнения лабораторных инструментов [106, 107], в том числе коммерчески доступных [103]. Использование лабораторных инструментов на основе рентгеновских трубок для флуоресцентной визуализации при изучении предметов исторического наследия и при анализе распределения элементов по глубине будет рассмотрено ниже.

СРФМ-сканы дают куб данных ($n_{\text{chan}} \times n_{\text{col}} \times n_{\text{row}}$), где n_{chan} — количество каналов в энергодисперсионном спектре каждого пикселя изображения, n_{row} и n_{col} — количество рядов и колонок в изображении [108]. Интерпретация таких 2D изображений не является простой, потому что интенсивность характеристического рентгеновского излучения зависит от материала образца, его 3D структуры (которые обычно неизвестны), так что глубина, с которой получены данные (например, вблизи поверхности или далеко от неё), не может быть определена. Кроме того, возникают проблемы обработки больших наборов данных [109]. Для обработки и использования данных больших массивов возникает необходимость в создании усовершенствованного программного обеспечения.

Полные флуоресцентные спектры могут быть проанализированы с использованием программного обеспечения AXIL [110] или PyMCA [111]. Они позволяют убрать фон и разрешить перекрывающиеся спектральные линии. Пакет PyMCA может гарантировать предварительную визуализацию (например, определение из растровых карт флуоресценции области интереса (ROI) так быстро, как только данные загружены).

СРФМ используется для получения не только качественной, но и количественной информации о распределении элементов в исследуемом образце. Количественный рентгеноспектральный микроанализ, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с интенсивностями соответствующих линий в надлежащем стандартном образце известного состава при идентичных аналитических условиях (одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковая энергия первичного пучка и др.), носит название метода внешних стандартов. Количественное элементное картирование и обработка изображений час-

то осуществляются с помощью программного обеспечения MAPS [112] или динамического анализа [113], интегрированного в пакет программного обеспечения GeoPIXE [114].

Этот метод работает чрезвычайно эффективно и может быть рекомендован для получения хорошей точности. Однако если матричные эффекты не приняты во внимание, то стандарты калибровки могут использоваться только для анализа образцов с подобным (если не идентичным) составом матриц. Действительно, количественное определение элементного состава в неоднородных образцах может создавать дополнительные проблемы:

1) различный состав матрицы образца и стандарта может быть причиной различной степени поглощения как первичных, так и флуоресцентных РЛ;

2) вследствие того что первичное рентгеновское излучение проникает достаточно глубоко относительно поверхности образца неомогенного состава, в очень многих случаях количественные результаты, полученные с применением метода, являются, по сути, полуколичественными [115].

Начиная с работ Шермана [116] и Шираива и Фуджино [117] теоретическое вычисление интенсивностей рентгеновской флуоресценции всё больше и больше развивалось как аналитический метод, который известен как метод фундаментальных параметров [118]. В нём используются уравнения, которые описывают взаимодействие РЛ с атомами вещества для предсказания интенсивностей флуоресцентных спектров, испускаемых образцами сложного состава. Поэтому количественный анализ без использования стандартных образцов может быть предпочтителен даже в случае, когда получаемые результаты не так точны [103].

Большая часть современных исследований с применением метода СРФМ осуществлена в области биологии и медицины [119].

Клетка — наименьшая единица жизни, несущая гены и способная к самостоятельному существованию, самовоспроизведению и развитию. Поэтому большое количество работ с использованием СРФМ сделано в области цитологии [36, 40, 42, 120–124].

Метод СРФМ годится для обнаружения металлических микроэлементов [125, 126], которые играют фундаментальную роль во многих биологических системах [36, 42, 44, 121, 123, 127–133].

Возможности метода успешно использовались в таких областях медицины, как неврология и лечение нейродегенеративных заболеваний [27, 101, 131, 134–137], онкология [41, 138–142], кардиология [143–145], офтальмология [146, 147], остеология [39], стоматология [148].

Металлы могут играть важную роль в естественных процессах, протекающих в растениях (например, участие Mn в фотосинтезе или отрицательное воздействие Sr на рост растений). Применение метода для изучения физиологии металлических ионов в растениях было рассмотрено в обзоре [149] и работах [13, 150–154]. В работе [155] были получены рентгенофлуоресцентные изображения листа растения (рис. 8), который был взят из сада в районе нефтеперерабатывающего завода. Полученные данные доказывают, что способность растений к аккумуляции различных химических соединений можно использовать для определения экологического загрязнения с помощью метода СРФМ.

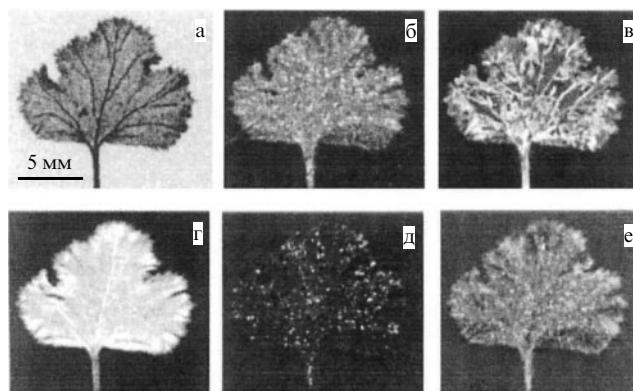


Рис. 8. Изображение в видимом свете листа растения, взятого из сада в районе нефтеперерабатывающего завода (а), и распределение S (б), K (в), Ca (г), Ti (д), Fe (е) [155].

Волосы, как и растения, обладают способностью накопления микроэлементов и могут служить полезным биоиндикатором для оценки воздействия на организм микроэлементов, потому что их легко собрать и они могут сохраняться относительно длительный срок. Метод СРФМ использовался для анализа волос мумифицированных останков двух исторических персон, которые потенциально могли быть отравлены тяжёлыми металлами в течение их жизни: Фердинанда II Арагонского, короля Неаполя (1469–1496 гг.) и Изабеллы Арагонской, герцогини Милана (1470–1524 гг.). Результаты исследования дают основание считать, что, вероятно, эти металлы оказались в волосах после смерти, а не при жизни [156].

Однако микроэлементы в волосах не всегда отражают уровень эндогенного внедрения из-за возможного загрязнения экзогенными материалами, такими как почва, пыль и вода, которые могут их содержать. Авторы работы [157] оценили пригодность волос как биоиндикатора загрязнения микроэлементами, используя элементную картографию среза волос. Основные элементы, такие как сера, были однородно распределены по срезу волоса (рис. 9в), тогда как адсорбированные металлы выделялись на поверхности волоса, не проникая в его внутреннюю часть (рис. 9а, б). Результаты указывают на то, что необходим осторожный подход при оценке степени отравления человека микроэлементами на основании исследования его волос.

Несмотря на ограничения, волосы всё ещё остаются инструментом контроля, так как метод накопления является лёгким и не травматичным. Для минимизации этих ограничений при использовании волос в качестве контрольного инструмента перед анализом рекомендуется

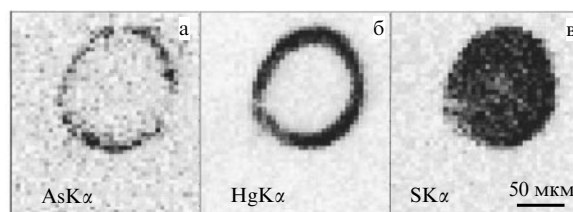


Рис. 9. Распределение микроэлементов в срезе волоса, подвергнутого химической обработке [157].

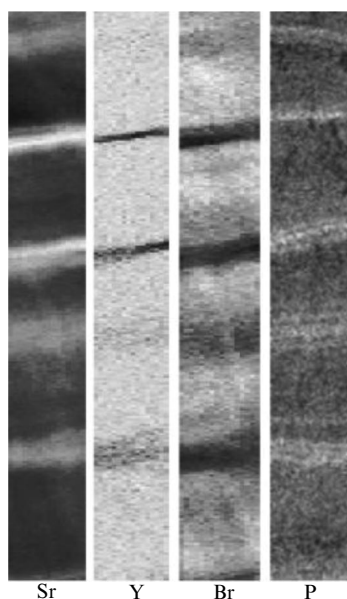


Рис. 10. Карты распределения Sr, Y, Br и P в альпийском сталагмите (размеры области сканирования: ширина 90 мкм, высота 700 мкм. Тёмные области соответствуют более высокой элементной концентрации) [167].

подвергнуть образцы процедуре мойки для исключения переоценки или недооценки отравления организма микроэлементами [157].

Остановимся теперь на возможностях применения метода в других областях науки.

В области материаловедения [6, 158] проводились исследования топливных элементов [159] и солнечных батарей [52, 160–163].

Исследования в области геологии были направлены на изучение продуктов вулканической активности [164, 165] и захвата сталагмитами различных химических элементов в процессе их образования. Было показано [166], что ежегодные наслоения в многослойном альпийском сталагмите (рис. 10) происходят из-за гидрологической вариабельности и изменений в продолжительности деградации почвенной микробной среды, что может быть использовано в палеоклиматологии. С другой стороны, может не быть прямой корреляции между увеличением концентрации фосфора и его сезонными отложениями, как было найдено в некоторых предыдущих исследованиях, особенно если источник этого элемента не является неустойчивым фосфатом, образованным посредством выщелачивания во время сезонного усыхания растительности в умеренном климате [167].

Космические исследования представлены работами по изучению фрагментов метеорита NWA 6693 [165], а также образцов космической пыли и частиц кометы 81P/Wild 2 [168]. В области охраны окружающей среды следует отметить работы по изучению геополимеров на основе зелёного цемента [169] и загрязнения водоёмов ртутью [54]. Работы по изучению окаменелых костей динозавра [170] и рыб [171, 172] представляют археологию.

Огромное количество публикаций посвящено исследованиям в области искусства и культурного наследия. Однако здесь возникают проблемы, связанные с большими размерами объектов исследования (например, про-

изведений живописи), которые затруднительно изучать описанным выше методом СРФМ (часто называемым микро-СРФМ) из-за используемой в нём малой площади сканирования. Для увеличения области исследования был осуществлён переход к макро-СРФМ [16]. Из-за антагонизма между размером площади сканирования и пространственным разрешением в макро-СРФМ обычно используются сфокусированные посредством светосильной поликапиллярной оптики РЛ с размером фокусного пятна от 20 мкм и более или "карандашный" пучок диаметром 0,1–0,5 мм [15]. Серия исследований была выполнена в различных синхротронных центрах [8, 16, 30, 97, 173–176].

Применимость основанного на СИ макро-СРФМ ограничена фактором доступности к источникам СИ. Кроме того, необходимость транспортировать картины к синхротрону и связанные с этим риски (воровство, повреждение и неоптимальные климатические условия) и затраты (специализированный художественный транспорт и страховка) представляют другое препятствие. Наконец, размер живописных полотен также является ограничивающим фактором. Альтернативный способ реализации макро-СРФМ использует мобильную комплектацию на основе рентгеновской трубки. Такие мобильные установки могут быть доставлены в музей или хранилище и использоваться для исследований на месте (*in situ*).

Спрос на такие приборы стимулировал появление коммерческих инструментов [15, 177]. Фирмой Bruker Nano GmbH (Берлин, Германия) были последовательно разработаны три варианта экспериментальных установок: ARTAX [178], Tornado M4 [103] и M6 Jetstream [177]. В них используются микрофокусные рентгеновские трубки и поликапиллярная фокусирующая оптика, обеспечивающая пространственное разрешение не хуже 100 мкм. Система ARTAX была разработана, главным образом, для точечного анализа культурного наследия; возможно также её использование для макро-СРФМ [178], но область сканирования ограничена размером $5 \times 5 \text{ см}^2$. Таким образом, ARTAX не годится для изучения объектов больших размеров. В Tornado M4 максимальный размер исследуемого образца равен $20 \times 16 \text{ см}$, а для M6 Jetstream площадь сканирования достигла $80 \times 60 \text{ см}$; при этом осуществляется сканирование рентгеновским пучком неподвижного образца, что открывает возможности для исследования массивных объектов. По-видимому, в этом причина его повышенной востребованности [179–183].

Рентгеновская оптика успешно используется для получения фокусного пятна малого размера, но поддержание поверхности образца в фокусе может быть трудным, если она не плоская (например, поверхность скульптуры, предметов прикладного искусства и т.п.). Установка KeveX (KeveX Corporation, CA, USA) [184] преодолевает это ограничение, так как в ней используется рентгеновский "карандашный" пучок диаметром от 50 до 500 мкм.

До и после появления коммерчески доступного инструмента некоторые исследовательские группы создавали собственные лабораторные приборы, с помощью которых проводились исследования предметов культурного наследия [31, 32, 97, 185–189]. Например, появилась серия публикаций, посвящённых изучению живописи, скрытой под более поздним красочным слоем [31, 97,

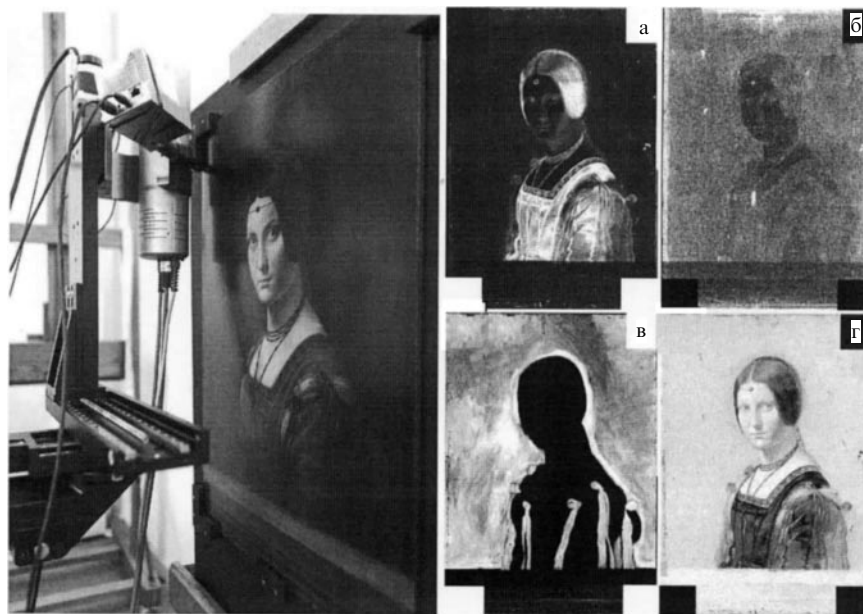


Рис. 11. Инструмент макро-СРФМ перед картиной Леонардо да Винчи "Прекрасная Ферроньера" из Лувра (слева). Элементные карты в лучах спектральных линий FeK α (а), CaK α (б), CuK α (в), FeK α (инверсионная интенсивность в логарифмическом масштабе) (г) [31].

173, 175, 180, 190 – 193]. Однако "скрытые" изображения обычно ухудшены артефактами процесса их обработки, особенностями поверхностного живописного слоя и областями, в которых произошла частичная потеря информации. В работе [194] предложены способы восстановления таких изображений.

Изучение красочного слоя предметов живописи методом макро-СРФМ может способствовать установлению подлинности произведения [173, 188, 195, 196], а также характеризовать материалы, которыми пользовался художник, понять творческий процесс и приёмы создания полотна [31, 174, 181, 182]. Так, при изучении портрета "Прекрасной Ферроньеры" (Belle Ferronniere) кисти Леонардо да Винчи несовпадение элементных карт распределения железа и меди (рис. 11а, в) и неточное перекрытие их контуров позволяют прийти к заключению, что два отдельных слоя — первый, содержащий железо, и другой, содержащий медь — были нанесены последовательно для формирования фона. Кроме того, тщательное изучение изображений тёмных областей фона исключает присутствие любой дополнительной композиции, рисунка или штриховки. Сканирование области нижней части лица также даёт интересную информацию. Предыдущие исследования установили, что художник рисовал эту область в два этапа. Первый состоял в нанесении красочного слоя с тёплой модуляцией тонов, идущих от розового цвета к тёмно-красному, благодаря использованию главным образом гематита, идентифицированного дифракцией РЛ. На втором этапе, при использовании глазури, содержащей сажу и свинцовые белила, была получена "холодная" бело-чёрная модуляция. Этот слой чрезвычайно тонок (несколько микрометров), поэтому обеспечивает просвечивание базового тёплого слоя. Микроскопическое исследование этой области картины вскрыло повреждение, по крайней мере, слоя "холодной" глазури, вероятно, в результате предыдущей неумелой очистки. Инверсионная интенсивность железа в логарифмическом масштабе (рис. 11г) демонстрирует экстраор-

динарно малый градиент концентрации гематита, который формирует изображение этой части лица. Можно прийти к заключению, что тёплый слой краски не затронут: повреждён только очень тонкий слой холодной глазури. Полученный результат укрепил решение о проведении только очень деликатного ретуширования нижней части лица "Прекрасной Ферроньеры" [31].

Лабораторные установки для макро-СРФМ являются также превосходной техникой для анализа документов, например, для определения их подлинности, а также старинных манускриптов и текстов [8, 183, 197]. Например, анализ пергаментного палимпсестного кодекса показал ранее скрытый вертикальный текст (рис. 12б), являющийся записанной в X в. в Византии частью трактата Архимеда; в XIII в. пергамент был использован повторно для записи христианских литургических текстов [198].

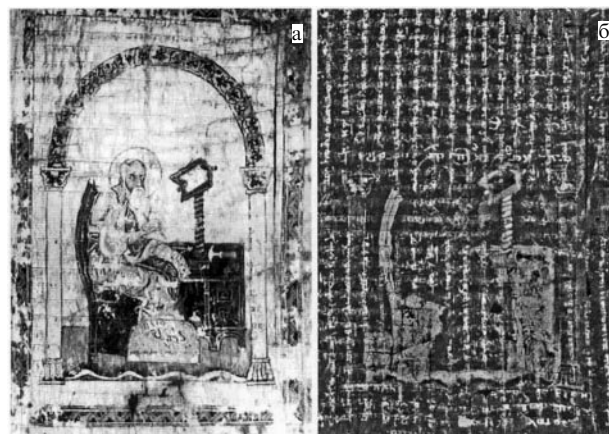


Рис. 12. Лист палимпсеста, покрытый живописью, созданной в XIII в., в видимом свете (а) и в лучах FeK α (железо содержится в чернилах) (б) [198].

6. Конфокальная рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Одна из задач, стоящих перед исследователями, — необходимость проведения анализа объектов с неоднородным распределением элементов не только по поверхности, но и по глубине, в частном случае — объектов со слоистой структурой. Для решения этой задачи в начале 1990-х годов Гибсоном и Кумаховым [70, 199] был предложен метод конфокальной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (КРФС) [20, 200–202]. Сущностью метода является использование пространственной фильтрации для отсеивания излучения от части образца вне фокуса (фоновых засветок). В КРФС помимо оптики, фокусирующей первичное излучение, используется дополнительный оптический элемент, установленный между образцом и детектором, обеспечивающий локальность отбора флуоресцентного излучения из объёма образца. При этом регистрируются флуоресцентное излучение и рассеянное излучение, поступающее только из объёма, определяемого областью перекрытия оптических фокусов элементов рентгеновской оптики — так называемого конфокального объёма, имеющего форму эллипсоида. Рентгеновская оптика — поликапиллярная линза (полулинза), монокапилляр, зеркала Киркпатрика–База и составная рефракционная линза — обеспечивает фокусировку первичного излучения. Выбор оптических устройств для канала детектирования ограничен необходимостью обеспечения достаточно большого угла сбора флуоресцентного излучения и широкого энергетического диапазона пропускания. Поэтому в данном случае используются поликапиллярная линза (полулинза) или конический коллиматор [203], позволяющие "собрать" флуоресцентное излучение и направить его на входное окно детектора (рис. 13).

Хотя использование СИ в соединении с конфокальным XRF показало его перспективность, ограниченная доступность инструментария стимулировала исследование в конфигурациях с лабораторными источниками [25, 201, 204–208]. Настольные источники РЛ испускают намного меньше фотонов, чем источники СИ, что приводит к более низкой элементной чувствительности, приблизительно на один-два порядка ниже [209]. Однако разница в

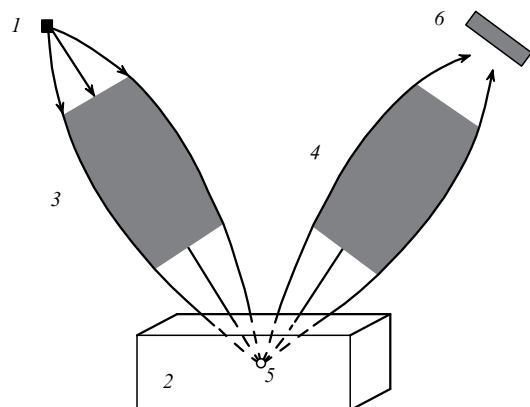


Рис. 13. Схема рентгеновского конфокального спектрометра: 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — исследуемый образец, 3 — поликапиллярная линза, фокусирующая первичное излучение, 4 — поликапиллярная линза, направляющая флуоресцентное излучение из конфокального объёма 5 на детектор 6.

яркости источников излучения практически не влияет на разрешающую способность метода. Например, для оптической конфигурации, образованной двумя поликапиллярными линзами (см. рис. 13), для лабораторного инструмента [210] размер фокусного пятна был экспериментально оценён в 10 мкм при энергии 17,4 кэВ (МоК α), а разрешение по глубине варьировалось от 22,6 до 13,7 мкм при изменении энергии РЛ от 5,4 до 11,4 кэВ соответственно (с увеличением энергии критический угол ПВО уменьшается и, таким образом, радиация может быть собрана из меньшего объёма). При использовании СИ авторам работы [211] удалось получить конфокальный объём, равный $15 \times 15 \times 20$ мкм при энергии РЛ, равной 17,2 кэВ. Заметим, что латеральное разрешение и разрешение по глубине определяются параметрами фокусирующей оптики, установленной перед образцом и перед детектором соответственно. Использование фокусирующей оптики, такой как зеркала Киркпатрика–База или составная рефракционная линза, может привести к улучшению латерального разрешения [212].

Для количественного анализа КРФС было развито несколько методов [75, 205, 213–225]. Метод фундаментального параметра в предположении изотропного конфокального объёма был предложен для анализа красочных слоёв [213]. Авторы работы [205] предложили подход, основанный на корректном моделировании формы и размера конфокального объёма. Новый алгоритм, основанный на методе фундаментального параметра, учитывающий определённые свойства поликапилляра, был разработан и применён [222] к исследованию кометных микроскопических частиц пыли. Применение нового итерационного решения на базе метода фундаментального параметра было предложено в работе [221] для анализа состава и толщины промежуточных слоёв образцов, имеющих слоистую структуру. Специально для стратифицированных материалов была предложена и апробирована процедура количественной реконструкции состава [217]. С её помощью возможно определить химический состав и толщину отдельных слоёв. Сокарас и Каридас [218] смоделировали эффект вторичной флуоресценции при анализе многослойных структур. Альтернативный подход для одновременного восстановления состава и толщин слоёв краски был предложен де Вигери и др. [219].

Главная сложность процедуры количественной 2D-реконструкции — необходимость одновременного решения огромного количества нелинейных уравнений, описывающих взаимосвязь между массовыми долями элементов и интенсивностью рентгеновской флуоресценции. Недавно [225] разработан новый итерационный алгоритм, дающий возможность избежать серьёзных вычислительных трудностей при одновременном решении уравнений в методе фундаментального параметра.

Метод КРФС нашёл применение в различных областях исследований.

Разрешение по глубине играет принципиальную роль, когда последовательность слоёв, состоящих из разных элементов, неизвестна, и если к тому же эта последовательность меняется вдоль поверхности образца. Поэтому метод нашёл применение при изучении слоистых структур, таких как произведения живописи [188, 213, 226–231] и прикладного искусства [232, 233], многослойные полупроводниковые устройства [234]. Метод может применяться для изучения коррозии металлов [235, 236],

границ раздела жидкость – твёрдое вещество [237]. Показана возможность использования метода КРФС в медицине [238, 239], геологии [240, 241], археологии [242, 243], криминалистике [244, 245], исследовании околоземного пространства и космоса [216], а также в фармацевтике, поскольку картирование различных комплексов в таблетке является важной проблемой для производственного контроля качества и для обнаружения подделок. Было показано [246], что возможно измерить распределение нескольких неорганических элементов (Zn, Fe, Ti, Mn, Cu) до глубины в несколько сотен микрометров под поверхностью таблетки, исключив "вмешательство" в анализ покрытия таблетки, и в том же эксперименте измерить толщину покрытия.

Иногда необходимо знание толщины и состава внешнего слоя (оболочки) объекта исследования. Например, в работе [247] в зёрнах риса был обнаружен внешний слой, имеющий толщину около 80 мкм, обогащённый металлами. Поэтому в регионах, на которые воздействуют тяжёлые металлы и другие ядовитые элементы загрязнения, приготовление рисовых блюд нуждается в обильном количестве воды для обработки риса и кулинарии.

7. Рентгенофлуоресцентная микроскопия полного поля зрения

В рентгеновской флуоресцентной микроскопии полного поля зрения (РФМПП) первичный рентгеновский пучок не фокусируется, а освещает поверхность образца целиком. В результате образец испускает флуоресцентные РЛ, которые после прохождения через отверстие малого размера (pinhole) попадают на детектор (рис. 14). Аналогично фотографической камере-обскуре отверстие создаёт перевернутое рентгеновское изображение образца [248–252]. Детектором является энергодисперсионная ПЗС-камера (pnCCD), которая, работая в режиме регистрации одиночных фотонов [253–258], выбирает экспозицию таким образом, чтобы вероятность попадания на тот же самый пиксель детектора более одного фотона была незначительной. В этом случае сигнал будет пропорционален энергии попадающего на детектор фотона флуоресценции. Поэтому pnCCD объединяет хорошее пространственное и энергетическое разрешение.

Выбор диаметра отверстия является компромиссом между разрешением и эффективностью: уменьшение размера отверстия увеличивает разрешение метода, но приводит к уменьшению количества фотонов, попадающих на детектор. Сообщалось о минимальных оптимальных диаметрах отверстия, равных 30 мкм [259] и 15 мкм [248].

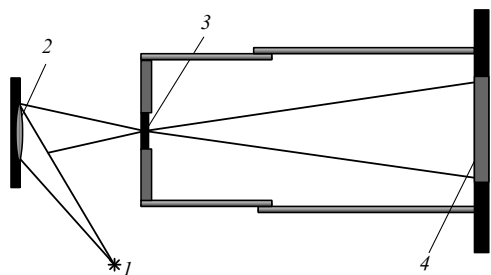


Рис. 14. Оптическая схема РФМПП: 1 — источник РЛ, 2 — исследуемая область образца, 3 — малое отверстие, 4 — pnCCD-детектор [253].

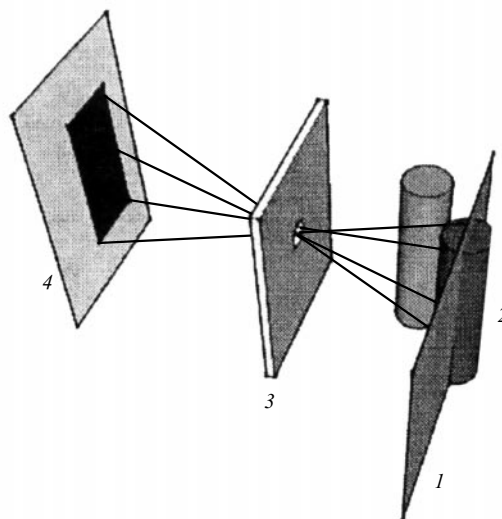


Рис. 15. Оптическая схема РФМПП с использованием плоского пучка: 1 — плоский пучок, 2 — исследуемый образец, 3 — малое отверстие, 4 — pnCCD-детектор [268].

Авторы работ [260–263] заменили малое отверстие зеркалом Вольтера. Зеркало Вольтера представляет собой осесимметричный тандем конических зеркал, рабочие поверхности которых имеют форму гиперболоида и эллипсоида [264, 265]. Зеркало Вольтера обеспечивает малую коматическую aberrацию и отсутствие хроматической aberrации. Кроме того, его эффективность сбора данных на один или два порядка величины больше, чем эффективность малого отверстия, а пространственное разрешение может достигать 10 мкм [260].

На сегодняшний день РФМПП используется достаточно редко. Можно отметить работы по изучению геологических объектов [259] и объектов культурного наследия [266, 267].

Новый метод РФМПП, предложенный авторами работ [268, 269], основан на освещении поперечного сечения исследуемого образца сфокусированным в одной плоскости первичным пучком, в то время как флуоресцентное излучение, коллимированное малым отверстием, регистрируется энергодисперсионным pnCCD-детектором (рис. 15), позволяющим получить поперечные элементные изображения с глубины образца, ограниченной только эффектами поглощения РЛ. Метод может быть использован для толщиновой элементной визуализации, а также для рентгеновской флуоресцентной томографии.

8. Рентгенофлуоресцентная томография

Набор методов, обычно называемых томографией, позволяет осуществлять неразрушающее отображение элементных внутренних распределений.

"Томография" переводится с греческого как "изображение среза", и именно в этом и заключается основная задача томографии — получать послойное изображение внутренней структуры того или иного объекта. Томография, таким образом, неотъемлемо является двумерной техникой и часто выполняется с использованием изображения многих срезов, математическое соединение которых приводит к 3D-реконструкции [270]. Для наиболее распространённой сканирующей рентгеновской флуорес-

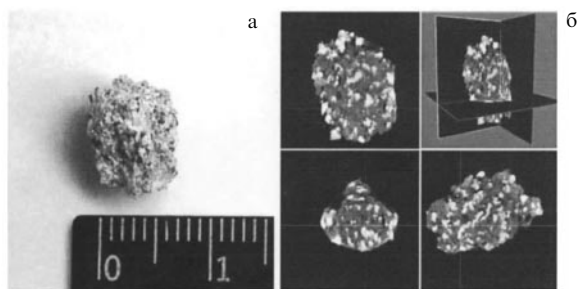


Рис. 16. (а) Визуальное изображение образца песка, (б) три виртуальных ортогональных изображения распределения частиц железа (светлые области) [249].

центной томографии (СРФТ) обычно регистрируются двумерные изображения при (x, y) -сканировании образца. Образец вращают с малым угловым шагом для получения серии двумерных элементных проекций. Процесс повторяется в угловом интервале $0^\circ - 360^\circ$ или $0^\circ - 180^\circ$, завершаясь набором 2D синогрмм для каждого элемента (синогрмма — двумерное изображение всех одномерных проекций слоя объекта как функции проекционного угла). Полученные синогрммы могут быть сложены и объединены для трёхмерного просмотра [18, 19, 57, 158, 271, 272]. Если имеется достаточное число угловых проекций всех направлений, то могут быть восстановлены изображения распределений элемента в пределах виртуального двумерного поперечного сечения (рис. 16).

Однако почти все стадии вращения дают определённую ошибку "выхода", когда ось вращения смещается при изменении угла вращения. В результате в рентгеновской томографии обычно появляется потребность определить и затем исправить ошибку выравниванием отдельных проекций с помощью различных алгоритмов [273–278].

Первым алгоритмом реконструкции, использованным для компьютерной СРФТ, был алгоритм фильтрованных обратных проекций (FBP) [279]. Однако итеративные методы часто являются предпочтительными для реконструкции изображений [280], так как они обычно уменьшают чувствительность к шуму и могут восстановить высококачественное изображение в случае неполных экспериментальных данных. В частности, широко использовались алгебраический метод реконструкции (ART) [281, 282] и алгоритм максимизации ожидания (ЕМ-алгоритм) [277, 283–285]. Явление, ограничивающее точность трёхмерной реконструкции элементных изображений, — эффект поглощения РЛ. Решение, предложенное Хоганом и др. [286], обеспечивает хороший компромисс между скоростью реконструкции и качеством изображения. Многие томографические методы реконструкции были основаны на более простых моделях, в которых пренебрегается многократным рассеянием РЛ, но учитывается поглощение первичного и флуоресцентного излучения [282, 287]. Недавно был разработан итеративный метод реконструкции, позволяющий восстанавливать флуоресцентные томограммы, учитывая все эффекты ослабления (в том числе повторного поглощения флуоресцентного излучения) без предварительных знаний поглощения излучения образцом [274, 288].

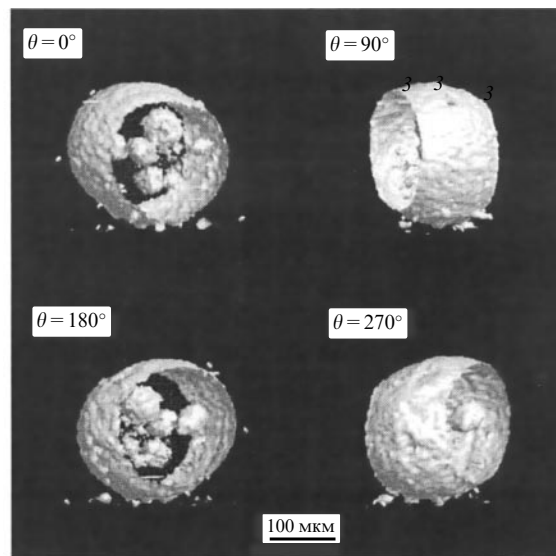


Рис. 17. Распределение железа в яйце ракообразного экотоксикологически модельного организма *Daphnia magna* для четырёх различных угловых положений образца [290].

По мнению авторов работы [249] при получении методом РФМПП трёхмерного элементного изображения разумного качества следует использовать итеративные алгоритмы, например, алгоритм максимизации ожидания максимальной вероятности (ML-EM), базирующийся на модели Пуассона [289].

Реализация компьютерной томографии с применением методов КРФС или РФМПП с использованием плоского пучка не требует вращения образца (как в случае СРФТ) и осуществляется при (x, y, z) -сканировании или x -сканировании (yz — плоскость первичного пучка) соответственно.

Следовательно, алгоритмы реконструкции упрощаются: их задача сводится к учёту эффектов поглощения РЛ и свойств поликапиллярной оптики. Другое преимущество этих двух методов — свобода выбора исследуемой области: может быть проанализирована небольшая область достаточно крупного образца. Поэтому подготовка образца может быть намного проще, чем для СРФТ и РФМПП-томографии. Кроме того, КРФС-томография позволяет получать объёмные элементные изображения образца при его разных угловых положениях (рис. 17).

Тем не менее большинство результатов было получено методом СРФТ. Например, в области биомедицины были исследованы распределение металлов в образцах ткани молочной железы [291, 292], мозговая перфузия в коре, гиппокампе и таламусе мыши [293], возрастной миокардиальный метаболизм у хомяка [294], содержание и распределение костного минерала [119], а также возможности изучения гидратированных биологических объектов [295].

В области изучения окружающей среды были исследованы частицы зольной пыли городских отходов [296], механизмы токсического воздействия переходных металлов, таких как Cu, Ni и Zn, на здоровье морских и бентических беспозвоночных [297], загрязнение мышьяком водного растения *Ceratophyllum demersum* [298], топливные частицы с покрытием TRISO (TRistructural-

ISotropic), используемые в высокотемпературном реакторе с газовым охлаждением [299], гипернакопление никеля в растении *Alyssum murale* [300, 301], местоположение элементов Fe, Zn, Mn, Ni и Co в продольных и поперечных срезах корня *Malus xiaojinensis* (яблоня ягодная) [302], локализация железа в семенах растения *Arabidopsis* [303].

9. Совместное использование рентгенофлуоресцентной визуализации и других физических методов

Часто существует необходимость комбинирования нескольких экспериментальных методов таким образом, чтобы преимущества одного нивелировали слабые места другого. Каждая техника, будучи интересной сама по себе, в комбинации с другими является мощным средством для изучения различных сложных систем. Одно из преимуществ СИ — разнообразие доступных методов. Когда возможно, имеет смысл выполнить различные исследования на одной и той же установке. Этот довольно естественный подход должен привести к объединению различных рентгеновских методов. В этом разделе будет рассмотрена возможность совместного использования методов рентгеновской флуоресцентной визуализации (XFI) (в основном РФСМ и КРФС) с одним или несколькими рентгеновскими методами, основанными на применении микропучка СИ [9, 304]: спектроскопией тонкой структуры края поглощения XAFS (X-ray Absorption Fine Structure), рентгеновской дифракции (XRD), рентгеновской сканирующей микроскопии (STXM), когерентного дифракционного изображения (CDI), инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием (FTIR) и метода тока, наведённого рентгеновским пучком (XBIC).

XFI/XAFS. В зависимости от энергетического диапазона спектроскопия XAFS разделяется на две области: низкоэнергетическую, называемую ближней или околопороговой тонкой структурой — XANES (X-ray Absorb-

tion Near Edge Structure) и высокоэнергетическую, называемую протяжённой тонкой структурой — EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [305].

Как правило, спектральная область XANES простирается от ~ 10 эВ ниже и около 40 эВ выше края поглощения. В режиме XANES в процесс рассеяния вовлекается существенно большее количество атомов окружения, чем в режиме EXAFS, причём в рассеянии участвуют атомы не только первой координационной сферы, но и сфер, находящихся на значительных расстояниях от поглощающего атома. EXAFS позволяет получать информацию о локальном окружении атомов как в твёрдых телах, так и в отдельных молекулах, определить тип атомов окружения и расстояние до них. Возможности метода EXAFS обеспечили ему широкое применение в физике конденсированного состояния и химии. Метод XANES позволяет получать информацию о степени окисления и электронной структуре поглотителя.

Известно, что положение края поглощения РЛ сильно зависит от степени окисления поглощающего атома: с увеличением степени окисления оно смещается в область более высоких энергий. Сравнение измеренного спектра образца со спектром соединения, содержащего поглощающий атом с известной валентностью, позволяет сделать вывод о зарядовом состоянии (валентности) данного атома в исследуемом соединении. Объединяя XFI и XANES, возможно получить не только распределение концентрации данного элемента, но также и информацию о степени его окисления.

Во многих случаях (например, при изучении взаимодействия металлов с растениями [13, 14, 152, 306–309] или медицинских объектов [55, 148, 310–315]) экспериментально XAFS осуществляется в геометрии "на просвет" путём выбора на элементной карте, полученной методом РФСМ, точки (точек) для анализа. Но поскольку интенсивность флуоресцентного излучения пропорциональна коэффициенту поглощения, который зависит от валентного состояния элемента, возможна регистрация XAFS-спектров "на отражение" в так называемом

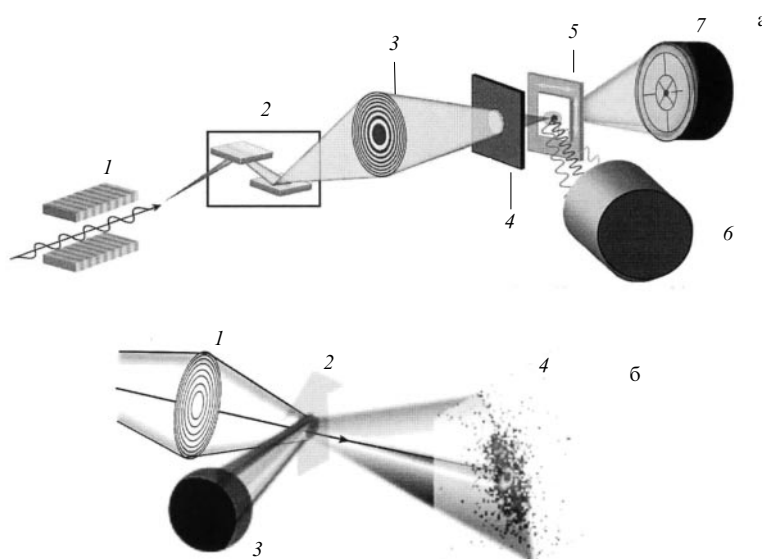


Рис. 18. Схемы экспериментальных установок, объединивших методы: (а) XFI и STXM [331] (1 — ондулятор, 2 — двухкристалльный монохроматор, 3 — ЗПФ, 4 — сортирующая диафрагма, 5 — образец, 6 — детектор флуоресцентного излучения, 7 — сегментированный CCD-детектор); (б) XFM и CDI [334] (1 — ЗПФ, 2 — образец, 3 — детектор флуоресцентного излучения, 4 — плоскость детектирования прошедшего излучения).

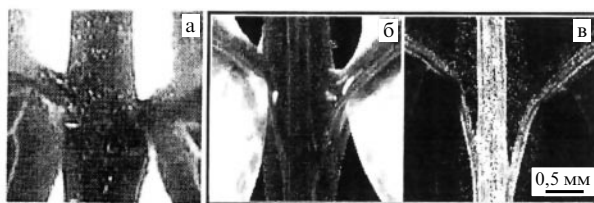


Рис. 19. Участок стебля и листьев папоротника *Pteris vittata* в видимом свете (а), распределение арсенита (б) и арсената (в) (см. текст).

режиме флуоресценции [161, 316–318]. Более того, возможно получить пространственное распределение каждого элемента в каждом окислительном состоянии, настраивая с помощью двухкристального монохроматора (рис. 18а) энергию возбуждения на энергии краёв поглощения стандартных образцов, содержащих интересующий элемент требуемой валентности [319–329] с последующим сбором данных и их адекватной обработкой [319–321].

Известно, что папоротник *Pteris vittata* может накапливать необычайно высокий уровень мышьяка. В работе [325] было показано, что папоротник преобразует арсенат (пятивалентный As) в ещё более токсичный арсенит (трёхвалентный As) в листьях (рис. 19), а не в корнях, как считали ранее. Энергии для химически определённых изображений соответствовали пикам краёв поглощения стандартов: 11869,8, 11871,4 и 11874,8 эВ для мышьяка, арсенита и арсената соответственно.

XFI/STXM. Амплитудный (абсорбционный) рентгеновский контраст, используемый в методе STXM, связан с вариацией плотности и/или толщины соседних областей исследуемого объекта и позволяет изучать его морфологию и особенности внутреннего строения.

Томографическая реконструкция флуоресценции может использоваться для раскрытия внутреннего элементного состава образца. С другой стороны, обычная рентгеновская проекционная микроскопия может быть использована для восстановления пространственного распределения коэффициента поглощения в образце. Авторы работы [278] объединили рентгеновскую флуоресценцию и рентгеновские трансмиссионные методики и сформулировали оптимизированный подход для реконструкции элементного состава исследуемого объекта. Модель обеспечивает одновременную реконструкцию количественного пространственного распределения всех элементов и эффекта поглощения РЛ в образце. Было показано, что по сравнению с одной из используемых методик объединённая версия обеспечивает лучший подход к проблеме, который подразумевает лучшее восстановление элементного изображения. Поэтому проблемы в рентгеновской флуоресцентной томографии, возникающие, главным образом, из-за эффектов поглощения РЛ в образце, смягчены.

На рисунке 18а показана схема экспериментальной установки, объединившей методы XFI и STXM. Она позволяет осуществлять одновременный сбор данных, облегчающий некоторые регистрационные трудности, которые возникают при раздельном сборе данных, и даёт более полную информацию об образце: функциональные изображения от XFI с морфологической информацией от STXM [330]. Для регистрации РЛ, прошедших образец, в работах [57, 331, 332] использовался сегменти-

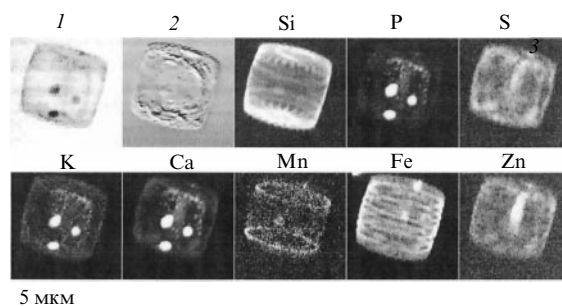


Рис. 20. Элементные томограммы диатомовой водоросли *Cyclotella meneghiniana* (1, 2 — томограммы абсорбционного и дифференциального фазового контраста соответственно) [57].

рованный ПЗС-детектор [333]. Преимущество использования сегментированного детектора в том, что различные сочетания сегментов детектора возможно использовать одновременно и одно сканирование образца обеспечивает достаточное количество данных для анализа как амплитуды, так и фазы прошедшего излучения: разностные изображения между противоположными сегментами определяют дифференциальный фазовый контраст, а сумма всех сигналов — абсорбционный контраст изображения.

Первые две томограммы на рис. 20 демонстрируют абсорбционный и дифференциальный фазовый контраст диатомовой водоросли *Cyclotella meneghiniana*; остальные восемь изображений представляют распределение Si, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Zn [57].

По мнению авторов работ [331, 332] дифференциальный фазовый контраст, полученный одновременно с флуоресцентным изображением, может использоваться для улучшения выравнивания угловых проекций изображения по отношению к общей оси вращения в рентгеновской флуоресцентной томографии низкой интенсивности. Это потребует использования большего количества проекций с меньшими временами экспозиции и, таким образом, позволит получить более высокое трёхмерное разрешение в восстановленной томограмме, чем при использовании более длительного времени экспозиции при меньшем количестве угловых положений проектирования.

XFI/CDI. Объединение когерентного дифракционного изображения (CDI) с XFI обеспечивает улучшенный фазовый контраст и улучшенное пространственное разрешение наряду с количественным элементным картированием. Экспериментальная установка (рис. 18б) принципиально не отличается от установки, обычной для XFI/STXM; единственные заметные различия — введение пикселированного детектора для записи прошедшего излучения и формирование когерентного (квазикогерентного) пучка РЛ [334–336]. В работе [334] рентгеновский пучок с энергией 7,7 кэВ был сфокусирован в пятно диаметром 250 нм с помощью зонной пластинки Френеля с шириной периферийной зоны 100 нм. Апертурная диафрагма 50 мкм была помещена перед ней на расстоянии 0,5 м, для того чтобы гарантировать когерентность освещения ЗПФ. Образец сканировался когерентным пучком со значительным наложением.

XFI/XRD. Объединённая микроскопическая рентгеновская флуоресцентная и рентгеновская дифракционная микроскопия является неразрушающим методом,

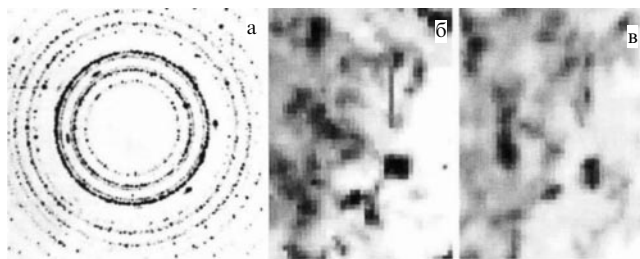


Рис. 21. Картина дифракции (а), карта фазы Ni_3B (суммированная интенсивность рефлексов (121), (122) и (221)) (б) и карта интенсивности спектральной линии $\text{NiK}\alpha$ (XFI) (в) образца керамики Ti/B/C/Ni (размер области сканирования 400×500 мкм) [339].

который позволяет визуализировать распределения химических элементов и связанных с ними кристаллических фаз в многокомпонентных разнородных материалах большой толщины (миллиметры). XFI/XRD-визуализация объединяет энергодисперсионный детектор для XFI, помещённый под углом 90° к первичному пучку, и CCD-детектор с большим приёмным окном в положении "на просвет", используемые при записи комбинации экспериментальных данных для XFI и XRD соответственно [63].

С применением симбиоза методов XFI/XRD Де Нольф и др. [63] исследовали покрытие, представляющее собой многослойную автомобильную краску. Была исследована система из восьми слоёв краски, в которой были идентифицированы восемь различных кристаллических веществ. На XRD-изображениях все слои краски были различимы, и их средняя толщина вычислена. В работе [337] было продемонстрировано разнородное распределение радионуклидов и металлов в почвах, собранных в бывшем Советском Союзе, в местах их добычи в Средней Азии, а в работе [338] исследовалась наноструктура активированного щёлочью метакаолина (возможного заменителя цемента).

На рисунке 21 представлены результаты исследования керамики Ti/B/C/Ni [339]. Частичная пространственная корреляция может наблюдаться между распределением Ni у поверхности образца и картой фазы Ni_3B , представляющей проекцию распределения этой фазы по объёму просмотренной области. Так как оба сигнала не отображают один и тот же объём образца, могут наблюдаться значительные различия между обоими распределениями.

XFI/XBIC. Метод XBIC может не только выявлять и характеризовать электрически активные протяжённые дефекты в полупроводниковых кристаллах, но и, будучи дополнен методом XFI, давать информацию о влиянии неоднородного распределения примесей в образце на его электрические свойства. При использовании обоих методов была изучена активность рекомбинации дефектов, их химическое происхождение в образце кремния с высокой чувствительностью и пространственным разрешением микрометрового масштаба [340], а также выявлены выделения металлических примесей в кремниевом фотovoltaическом элементе [341].

XFI/FTIR. Спектроскопия FTIR позволяет идентифицировать молекулярные группы в различных средах, включая характеризацию органических и неорганических материалов независимо от их кристаллического или аморфного строения [16]. Авторы работы [342] ис-

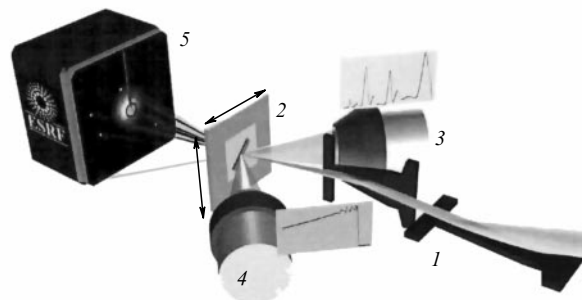


Рис. 22. Схема экспериментальной станции, объединяющей методы XFI, XAFS и XRD: 1 — зеркала Киркпатрика–Баэза, 2 — образец, 3, 4 — детекторы для регистрации флуоресцентного и XAFS-спектров, 5 — детектор XRD [344].

пользовали FTIR для того, чтобы показать, что химический состав окаменелости — кожи рептилии — отличается от состава осадочной матрицы и сохраняет важные композиционные особенности. Изображения, полученные методом XFI, подтвердили эти результаты. В работе [343] была проанализирована мозговая ткань пациентов с болезнью Альцгеймера.

XFI/XAFS/XRD. Схема экспериментальной станции, позволяющей одновременно собирать данные трёх методов, показана на рис. 22.

Оказалось, что комбинация XFI, XAFS и XRD с успехом может использоваться, например, для изучения микроразнообразия систем [344], окружающей среды [345–349], предметов культурного наследия [16, 350].

XFI/XAFS/FTIR. Существуют публикации в области медицины [351] и культурного наследия [329].

XFI/XAFS/XBIC. Получены данные о распределении размера, пространственном распределении, форме, электрической активности и химических состояниях богатых железом выделений в поликристаллических кремниевых материалах, используемых для рентабельных солнечных батарей. Экспериментально наблюдаемые свойства богатых железом преципитатов позволили сделать заключение о происхождении выделений железа, механизмов их коалесценции в поликристаллическом кремнии, получить количественную информацию о распределении Fe в Si и воздействиях таких выделений на работу солнечной батареи. Эти результаты показывают, что ограничение производительности устройств не обязательно связано с общим количеством содержащегося железа, но зависит от его распределения в материале [161]. В другой публикации [352] представлены результаты исследований взаимодействия между различными примесями в намеренно загрязнённом поликристаллическом кремнии. Было найдено, что частицы $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, часто наблюдаемые в поликристаллическом кремнии, являются эффективными стоками для примесей Fe и Cu . Химическое состояние меди было идентифицировано как силицид Cu_3Si .

XFI/XAFS/XRD/FTIR. Эти четыре метода используют исходную яркость СИ, которая позволяет приблизить размер сфокусированного рентгеновского пучка к размеру, определяемому дифракционным пределом (несколько микрометров для середины инфракрасного спектра, менее микрометра для РЛ). Следовательно, есть возможность получить сигнал в течение короткой экспозиции (от десятков секунд для FTIR до менее одной секунды для XFI или XRD). Комбинация этих двух

аспектов важна для получения двумерных элементных карт с высоким разрешением.

Работа [353] обращается к одному из давних вопросов о роли карбоната кадмия и сульфата кадмия в деградации красочного слоя произведений живописи. Исследование состава фрагментов красочного слоя полотен Матисса "Радость жизни" и "Натюрморт с цветами" показало, что CdCO_3 , CdC_2O_4 и $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются продуктами деградации. Распределение различных комплексов кадмия подтверждает, что карбонаты кадмия и сульфаты есть продукты фотодegradации в "Радости жизни", тогда как в "Натюрморте с цветами" карбонат кадмия, по-видимому, был стартовым реактивом для жёлтой краски. В работе [354] изучался жёлтый кадмий в картине Винсента ван Гога "Цветы в синей вазе". Было установлено, что процесс деградации даёт начало исчезновению ярко-жёлтого цвета и формированию белых кристаллитов, которые присутствуют на поверхности красочного слоя в шаровидных скоплениях размером приблизительно 50 мкм. Анализ поперечного среза образца позволил объяснить сложный путь процесса деградации.

10. Заключение. Выводы и перспективы

Как следует из вышеизложенного, рентгеновскую флуоресцентную визуализацию следует признать одним из наиболее эффективных методов неразрушающего исследования распределения различных химических элементов с субмикронным разрешением для широкого класса неомогенных объектов. Однако метод не лишён некоторых недостатков. Например, высокая интенсивность нанопучка РЛ может привести к радиационному повреждению даже твердотельных образцов конденсированного вещества (которые в большинстве случаев считаются радиационно устойчивыми). Опасность радиационного повреждения в конечном счёте может ограничить достижимое пространственное разрешение во многих системах, особенно для полимеров и биологических объектов, у которых пороговые дозы радиационного поражения более низкие, чем у металлических или полупроводниковых систем. Идея состоит в том, чтобы получить большой набор данных в очень малые временные интервалы при достаточно хорошем качестве данных. Этому будут способствовать [6]:

- 1) развитие быстродействующих детекторов с большой площадью приёмного окна, низким уровнем шума и большим приёмным телесным углом;
- 2) фокусировка РЛ с более высокой плотностью фотонов для сокращения времени экспозиции при всё ещё хорошей статистике данных в измеренном сигнале;
- 3) фокусировка РЛ в пятно малого размера, что позволит исследовать малые объёмы в образцах за счёт улучшения латерального разрешения;
- 4) выполнение экспериментов, включающих быстропротекающие процессы (например, фазовые переходы), а также регистрация данных с большой скоростью, что позволит описать кинетику различных процессов, проводить исследования *in situ* и *operando*;
- 5) одновременное выполнение на том же образце и при тех же экспериментальных условиях нескольких синхронных исследований с привлечением различных методов;
- 6) регистрация в течение допустимо короткого времени больших и полных массивов данных (например,

отображение больших областей обратного пространства). Источники СИ четвёртого поколения [355] используют существенное улучшение в технологии ускорителя, позволяющее приблизиться к дифракционному пределу для "жёстких" фотонов.

Подобные улучшения источников СИ должны сопровождаться модернизацией оптики, детекторов и анализатора данных, для того чтобы полностью получить выгоду от новых исходных особенностей источников. Ожидается, что фокусирующая нанооптика, которая уже приближается к пространственному разрешению 10 нм или преодолевает его, станет доступной для рутинных экспериментов с нанометровым размером фокусного пятна. Это откроет новые перспективы, например, для 3D томографии, и сделает возможным даже 4D измерения.

Для достижения разрешения дифракционного предела рентгеновские исследования требуют когерентного освещения и, таким образом, могут извлечь выгоду непосредственно из дифракционно-ограниченных накопительных колец. Поэтому быстрые измерения принесут пользу с появлением таких накопительных колец с ожидающимся увеличением потока рентгеновских квантов на несколько порядков [356].

Способность динамично изменять пространственное разрешение на одной экспериментальной станции также, вероятно, станет в будущем необходимостью. Наконец, совместное использование рентгеновской флуоресцентной визуализации с другими методами будет способствовать увеличению потенциала исследования широкого класса объектов, но может потребовать разработки новых алгоритмов для комплексной обработки экспериментальных данных и свободной от артефактов реконструкции изображений в прямом пространстве.

Используемые сокращения

- ЗПФ — зонная пластинка Френеля
КРФС — конфокальная рентгеновская флуоресцентная спектроскопия
ПВО — полное внешнее отражение
РЛ — рентгеновские лучи
РФМПП — рентгеновская флуоресцентная микроскопия в полном поле зрения
РФСМ — рентгеновская флуоресцентная сканирующая микроскопия
РФТ — рентгеновская флуоресцентная томография
СИ — синхротронное излучение
СРФМ — сканирующая рентгеновская флуоресцентная микроскопия
СРФТ — сканирующая рентгеновская флуоресцентная томография
CCD (Charge-Coupled Device) — прибор с зарядовой связью (ПЗС)
CDI (Coherent Diffraction Imaging) — метод когерентного дифракционного изображения
 E — энергия рентгеновского излучения
EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) — спектроскопия протяжённой тонкой структуры
FTIR (Fourier Transform InfraRed scanning) — инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием
MDL (Minimum Detection Limit) — минимальный предел обнаружения
SDD (Silicon Drift Detector) — кремниевый дрейфовый детектор

STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) — сканирующая проекционная рентгеновская микроскопия
 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) — спектроскопия тонкой структуры края поглощения
 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) — спектроскопия ближней (околопороговой) тонкой структуры
 XBIC (X-ray Beam Induced Current) — метод тока, наведённого рентгеновским пучком
 XFI (X-ray Fluorescence Imaging) — рентгеновская флуоресцентная визуализация
 XRD (X-ray Diffraction) — метод рентгеновской дифракции
 XRF (X-Ray Fluorescence) — рентгеновская флуоресценция

Список литературы

- Paunesku T et al. *J. Cell. Biochem.* **99** 1489 (2006)
- Fahrni C J *Current Opin. Chem. Biol.* **11** 121 (2007)
- Szczerbowska-Boruchowska M *X-Ray Spectrom.* **37** 21 (2008)
- Pereira G R, Lopes R T, in *Biological Applications, Computed Tomography – Special Applications* (Ed. L Saba) (Rijeka: InTech, 2011) p. 153
- Pushie M J et al. *Chem. Rev.* **114** 8499 (2014)
- Somogyi A, Mocuta C *AIMS Mater. Sci.* **2** 122 (2015)
- Ревенко А Г *Вісн. Харківського нац. унів-ту. Хімія* **820** 39 (2008)
- Bergmann U, Manning P L, Wogelius R A *Annu. Rev. Anal. Chem.* **5** 361 (2012)
- Bertrand L et al. *Appl. Phys. A* **106** 377 (2012)
- Punshon T, Guerinot M L, Lanzirotti A *Ann. Botany* **103** 665 (2009)
- Lombi E, Susini J *Plant Soil* **320** 1 (2009)
- Fittschen U E A, Falkenberg Anal. Bioanal. Chem. **400** 1743 (2011)
- Donner E et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **402** 3287 (2012)
- Castillo-Michel H A et al. *Plant Physiol. Biochem.* **110** 13 (2017)
- Alfeld M, de Viguier L *Spectrochim. Acta B* **136** 81 (2017)
- Janssens K et al. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **6** 399 (2013)
- Ковальчук М В и др. *Кристаллография* **61** 681 (2016); Koval'chuk M et al. *Crystallogr. Rep.* **61** 703 (2016)
- Bleuet P et al. *Trends Anal. Chem.* **29** 518 (2010)
- de Jonge M D, Vogt S *Current Opin. Struct. Biol.* **20** 606 (2010)
- Николаев В И, Чижова Е В *Научное приборостроение* **21** (2) 3 (2011)
- Snigireva I, Snigirev A *J. Environ. Monit.* **8** 33 (2006)
- Сторижко В Е и др. *Успехи физ. мет.* **11** (1) 1 (2010)
- Лосев Н Ф, Смагунова А Н *Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа* (М.: Химия, 1982)
- Anné J et al. *J. R. Soc. Interface* **11** 20140277 (2014)
- Tsuji K, Nakano K *X-Ray Spectrom.* **36** 145 (2007)
- Currie L A *Anal. Chem.* **40** 586 (1968)
- Ortega R et al. *PloS one* **2** e925 (2007)
- Chen S et al. *J. Synchrotron Rad.* **21** 66 (2014)
- Harris H N et al. *J. Biol. Inorg. Chem.* **13** 303 (2008)
- Dik J et al. *Anal. Chem.* **80** 6436 (2008)
- Ravaud E et al. *Appl. Phys. A* **122** 17 (2016)
- Edwards N P et al. *Appl. Phys. A* **111** 147 (2013)
- Блохин М А *Физика рентгеновских лучей* (М.: ГИТТЛ, 1957)
- Kirkpatrick P, Baez A V *J. Opt. Soc. Am.* **38** 766 (1948)
- Howells M R et al. *Opt. Eng.* **39** 2748 (2000)
- Ortega R et al. *Anal. Chem.* **76** 309 (2004)
- Philip R et al. *Appl. Opt.* **27** 1918 (1988)
- Erko A et al. *J. Synchrotron Rad.* **5** 239 (1998)
- Bourgeois D et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **407** 6619 (2015)
- Rak M et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **406** 2809 (2014)
- Laforce B et al. *Sci. Rep.* **6** 29999 (2016)
- Matsuyama S et al. *X-Ray Spectrom.* **38** 89 (2009)
- Barrett R et al. *Proc. SPIE* **8139** 813904 (2011)
- Gil S et al. *Biol. Trace Elem. Res.* **163** 177 (2015)
- Attwood D T *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000)
- Wu S-R, Hwu Y, Margaritondo G *Materials* **5** 1752 (2012)
- Michette A G *Optical Systems for Soft X-Rays* (New York: Plenum Press, 1986); Пер. с англ.: Мишетт А *Оптика мягкого рентгеновского излучения* (М.: Мир, 1989)
- Лидер В В *Поверхность* (11) 7 (2017); Lider V V *J. Surf. Invest. X-Rays Synch. Neutron. Tech.* **11** 1113 (2017)
- Kirz J J. *Opt. Soc. Am.* **64** 301 (1974)
- Yun W et al. *Rev. Sci. Instrum.* **70** 2238 (1999)
- Watanabe N et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **186** 012022 (2009)
- Bertoni M I et al. *Energy Environ. Sci.* **4** 4252 (2011)
- Finney L et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 2247 (2007)
- Gu B et al. *Biogeosciences* **11** 5259 (2014)
- Mustafi D et al. *Mol. Imaging* **14** 7290 (2015)
- Dillon C T et al. *J. Biol. Inorg. Chem.* **7** 640 (2002)
- de Jonge M D et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 15676 (2010)
- Аркадьев В А и др. *УФН* **157** 529 (1989); Arkad'ev V A et al. *Sov. Phys. Usp.* **32** 271 (1989)
- Дабагов С Б *УФН* **173** 1083 (2003); Dabagov S B *Phys. Usp.* **46** 1053 (2003)
- Bilderback D H *X-Ray Spectrom.* **32** 195 (2003)
- Charnley N R, Potts P J, Long J V P *J. Anal. At. Spectrom.* **9** 1185 (1994)
- Bjeoumikhov A, Bjeoumikhova S, Wedell R *Part. Part. Syst. Charact.* **22** 384 (2005)
- De Nolf W, Janssens K *Surf. Interface Anal.* **42** 411 (2010)
- Thiel D J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **317** 597 (1992)
- Bilderback D H, Hoffman S A, Thiel D J *Science* **263** 201 (1994)
- Hoffman S A, Thiel D J, Bilderback D H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **347** 384 (1994)
- Vincze L et al. *Adv. X-Ray Anal.* **41** 252 (1999)
- Kumakhov M A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **48** 283 (1990)
- Kumakhov M A, Komarov F F *Phys. Rep.* **191** 289 (1990)
- Kumakhov M A *X-Ray Spectrom.* **29** 343 (2000)
- Gao N, Janssens K, in *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances* (Eds K Tsuji, J Injuk, R Van Grieken) (Chichester: Wiley, 2004) p. 89
- Болотоков А и др. *Аналитика* (4) 14 (2012)
- MacDonald C A *X-Ray Opt. Instrum.* **2010** 867049 (2010)
- Wegrzynek D et al. *X-Ray Spectrom.* **37** 635 (2008)
- Sun T et al. *Spectrochim. Acta B* **64** 1194 (2009)
- Аристов В В, Шабельников Л Г *УФН* **178** 61 (2008); Aristov V V, Shabel'nukov L G *Phys. Usp.* **51** 57 (2008)
- Snigirev A et al. *Nature* **384** 49 (1996)
- Snigirev A et al. *Appl. Opt.* **37** 653 (1998)
- Lengeler B et al. *J. Appl. Phys.* **84** 5855 (1998)
- Lengeler B et al. *J. Synchrotron Rad.* **6** 1153 (1999)
- Schroer C G et al. *Proc. SPIE* **4145** 274 (2001)
- Piestrup M A et al. *Rev. Sci. Instrum.* **71** 4375 (2000)
- Dudchik Yu I et al. *Spectrochim. Acta B* **62** 598 (2007)
- Lengeler B et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 3924 (1999)
- Lengeler B et al. *J. Phys. D* **38** 218 (2005)
- Кулипанов Г Н *УФН* **177** 384 (2007); Kulipanov G N *Phys. Usp.* **50** 368 (2007)
- Kunz C J. *Phys. Condens. Matter* **13** 7499 (2001)
- Evans-Lutterodt K et al. *Opt. Exp.* **11** 919 (2003)
- Stein A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 122 (2008)
- Snigirev A et al. *J. Phys. Conf. Series* **186** 012072 (2009)
- Szlachetko J et al. *J. Synchrotron Rad.* **17** 400 (2010)
- Chen H, Rogalski M M, Anker J N *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 13469 (2012)
- Cesareo R, Ettore Gigante G, Castellano A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **428** 171 (1999)
- Strüder L *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **454** 73 (2000)
- Schlosser D M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **624** 270 (2010)
- Gianoincelli A et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 251117 (2006)
- Alfeld M et al. *Appl. Phys. A* **111** 165 (2013)
- Longoni A et al. *X-ray Spectrometry* **34** 439 (2005)
- Alberti R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **580** 1004 (2007)
- Ryan C G et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **499** 012002 (2014)
- Tomik B et al. *Neurochem. Res.* **31** 321 (2006)
- Cotte M et al. *Acc. Chem. Res.* **43** 705 (2010)
- Haschke M et al. *Adv. X-Ray Anal.* **55** 286 (2012)
- Lombi E et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **400** 1637 (2011)
- Donner E et al., in *Plant Mineral Nutrients: Methods and Protocols* (Ed. F J M Maathuis) (New York: Springer, 2013) p. 143
- Garrevoet J et al. *Anal. Chem.* **87** 6544 (2015)
- Laforce B et al. *Anal. Chem.* **88** 3386 (2016)
- Vekemans B et al. *X-Ray Spectrom.* **26** 333 (1997)
- Alfeld M, Janssens K J. *Anal. At. Spectrom.* **30** 777 (2015)
- Vekemans B et al. *X-Ray Spectrom.* **23** 278 (1994)
- Solé V A et al. *Spectrochim. Acta B* **62** 63 (2007)
- Vogt S J. *Phys. IV France* **104** 635 (2003)
- Ryan C G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **231** 183 (2005)
- Ryan C G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **47** 55 (1990)

115. Janssens K et al. *Trac-Trends Anal. Chem.* **29** 464 (2010)
116. Sherman J *Spectrochimica Acta* **7** 283 (1955–1956)
117. Shiraiwa T, Fujino N *Jpn. J. Appl. Phys.* **5** 886 (1966)
118. Elam W T et al. *Adv. X-Ray Anal.* **47** 104 (2004)
119. Lopes R T et al. *Pramana J. Phys.* **76** 271 (2011)
120. Bohic S et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 3544 (2001)
121. Twining B S et al. *Anal. Chem.* **75** 3806 (2003)
122. Kemner K M et al. *Science* **306** 686 (2004)
123. Jensen M P et al. *Nature Chem. Biol.* **7** 560 (2011)
124. Cardoso S C et al. *PLoS ONE* **6** e29244 (2011)
125. Ortega R et al. *J. R. Soc. Interface* **6** S649 (2009)
126. Qin Z et al. *Metalomics* **3** 28 (2011)
127. Farquharson M J et al. *Appl. Radiat. Isotopes* **65** 183 (2007)
128. Carmona A et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **23** 1083 (2008)
129. Kehr S et al. *J. Mol. Biol.* **389** 808 (2009)
130. Duong T H et al. *J. Neurochem.* **108** 1143 (2009)
131. Kim A M et al. *Nature Chem. Biol.* **6** 674 (2010)
132. Zhang J Z et al. *Integr. Biol.* **4** 1072 (2012)
133. Ceko M J et al. *Biol. Reprod.* **94** 86 (2016)
134. Bohic S et al. *Anal. Chem.* **80** 9557 (2008)
135. Popescu B F G et al. *Phys. Med. Biol.* **54** 651 (2009)
136. Chwiej J et al. *J. Biol. Inorg. Chem.* **15** 283 (2010)
137. Kaščáková S et al. *J. Path. Clin. Res.* **2** 175 (2016)
138. Ide-Ektessabi A et al. *X-Ray Spectrom.* **31** 7 (2002)
139. Shimura M et al. *Cancer Res.* **65** 4998 (2005)
140. Chen K G et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 9903 (2006)
141. Yuan Y et al. *ACS Nano* **7** 10502 (2013)
142. Sheridan E J et al. *J. Synchrotron Rad.* **20** 226 (2013)
143. Palmer B M et al. *J. Struct. Biol.* **155** 12 (2006)
144. Qin Z, Toursarkissian B, Lai B *Metalomics* **3** 823 (2011)
145. House M J et al. *J. Cardiovasc. Magn. Reson.* **16** 80 (2014)
146. Korbas M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 12108 (2008)
147. Korbas M et al. *ACS Chem. Biol.* **8** 2256 (2013)
148. Harris H H et al. *J. Synchrotron Rad.* **15** 123 (2008)
149. Sarret G et al. *Adv. Agron.* **119** 1 (2013)
150. Jiménez S et al. *Plant Soil* **315** 93 (2009)
151. Takahashi M et al. *Plant Soil* **325** 39 (2009)
152. Lombi E et al. *New Phytologist* **184** 193 (2009)
153. Lombi E et al. *J. Exp. Bot.* **62** 273 (2011)
154. Neidhardt H et al. *Chem. Erde Geochem.* **75** 261 (2015)
155. Hosokawa Y et al. *X-Ray Spectrom.* **26** 380 (1997)
156. Lanzirrotti A et al. *J. Archaeol. Sci.* **52** 204 (2014)
157. Noguchi T et al., in *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry-Environmental Pollution and Ecotoxicology* (Eds M Kawaguchi et al.) (Tokyo: TERRAPUB, 2012) p. 73
158. Holt M et al. *Annu. Rev. Mater. Res.* **43** 183 (2013)
159. Gianoncelli A et al. *X-Ray Spectrom.* **44** 263 (2015)
160. Istratov A A et al. *J. Appl. Phys.* **94** 6552 (2003)
161. Buonassisi T et al. *J. Appl. Phys.* **97** 074901 (2005)
162. Kwapił W et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 232113 (2009)
163. Macdonald D et al. *Phys. Status Solidi A* **207** 1807 (2010)
164. Kramar U et al. *Spectrochim. Acta B* **62** 824 (2007)
165. Laforce B et al. *Anal. Chem.* **86** 12369 (2015)
166. Frisia S et al. *Archaeometry* **47** 209 (2005)
167. Frisia S et al. *Clim. Past* **8** 2039 (2012)
168. Ishii H A et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **43** 215 (2008)
169. Provis J L et al. *Cement Concr. Compos.* **36** 56 (2013)
170. Dumont M et al. *Powder Diffraction* **24** 130 (2009)
171. Limburg K E, Huang R, Bilderback D H *X-Ray Spectrom.* **36** 336 (2007)
172. Cook P K et al. *Chem. Geol.* **14** 1 (2015)
173. Alfeld M et al. *Appl. Phys. A* **111** 157 (2013)
174. Dredge P et al. *Appl. Phys. A* **121** 789 (2015)
175. Thurrowgood D et al. *Sci. Rep.* **6** 29594 (2016)
176. Popelka-Filcoff R S et al. *Analyst* **141** 3657 (2016)
177. Alfeld M et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **8** 760 (2013)
178. Bronk H et al. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **371** 307 (2001)
179. Trentelman K et al. *X-Ray Spectrom.* **39** 159 (2010)
180. Trentelman K et al. *Appl. Phys. A* **121** 801 (2015)
181. Martins A et al. *Heritage Sci.* **4** 22 (2016)
182. Martins A et al. *Heritage Sci.* **4** 33 (2016)
183. Duivenvoorden J R et al. *Heritage Sci.* **5** 6 (2017)
184. Scott D A *Archaeometry* **43** 475 (2001)
185. Mantler M, Schreiner M *X-Ray Spectrom.* **29** 3 (2000)
186. Hocquet F-P et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **399** 3109 (2011)
187. Alfeld M et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **26** 899 (2011)
188. Seim C et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **29** 1354 (2014)
189. Strivay D et al. *Appl. Phys. A* **122** 950 (2016)
190. Bull D et al. *Burlingt. Mag.* **153** 668 (2011)
191. Alfeld M et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **28** 40 (2013)
192. Van der Snickt G et al. *Appl. Spectrosc.* **70** 57 (2016)
193. van Eikema Hommes M et al. *Rijksmuseum Bull.* **64** 4 (2016)
194. Anitha A et al. *Signal Process.* **93** 592 (2013)
195. Eveno M et al. *Heritage Sci.* **2** 17 (2014)
196. Janssens K et al. *Microchem. J.* **126** 515 (2016)
197. Ricciardi P et al. *Microchem. J.* **124** 785 (2016)
198. Bergmann U *Phys. World* **20** (11) 39 (2007)
199. Gibson W M, Kumakhov M A *Proc. SPIE* **1736** 172 (1993)
200. Ding X, Gao N, Havrilla G J *Proc. SPIE* **4144** 174 (2000)
201. Nakano K, Tsuji K *J. Anal. At. Spectrom.* **25** 562 (2010)
202. Sun T, Ding X *Rev. Anal. Chem.* **34** 45 (2015)
203. Woll A R et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **493** 012028 (2014)
204. Nakazawa T, Tsuji K *X-Ray Spectrom.* **42** 374 (2013)
205. Kanngießer B et al. *Spectrochim. Acta B* **60** 41 (2005)
206. Xiaoyan L et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 2638 (2008)
207. Mantouvalou I et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **25** 554 (2010)
208. Laclavetine K et al. *Microchem. J.* **125** 62 (2016)
209. Kanngießer B et al. *Appl. Phys. A* **106** 325 (2012)
210. Tsuji K, Nakano K *J. Anal. At. Spectrom.* **26** 305 (2011)
211. Senkbeil T et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **408** 1487 (2016)
212. Zoeger N et al. *X-Ray Spectrom.* **37** 3 (2008)
213. Šmit Ž et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **219–220** 35 (2004)
214. Vekemans B et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **19** 1302 (2004)
215. Malzer W, Kanngießer B *Spectrochim. Acta B* **60** 1334 (2005)
216. Schmitz S et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** 5483 (2009)
217. Mantouvalou I et al. *Anal. Chem.* **80** 819 (2008)
218. Sokaras D, Karydas A-G *Anal. Chem.* **81** 4946 (2009)
219. de Viguerie L, Solé V A, Walter P *Anal. Bioanal. Chem.* **395** 2015 (2009)
220. Czyżycki M et al. *X-Ray Spectrom.* **40** 88 (2011)
221. Perez R D et al. *X-Ray Spectrom.* **40** 19 (2011)
222. Schoonjans T et al. *Spectrochim. Acta B* **67** 32 (2012)
223. Mantouvalou I, Malzer W, Kanngießer B *Spectrochim. Acta B* **77** 9 (2012)
224. Mantouvalou I et al. *Anal. Chem.* **86** 9774 (2014)
225. Szalóki I et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **32** 334 (2017)
226. Kanngießer B, Malzer W, Reiche I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **211** 259 (2003)
227. Woll A R et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **852** 281 (2005)
228. Woll A R et al. *Studies Conservation* **53** 93 (2008)
229. Malzer W *Rigaku J.* **23** 40 (2006)
230. Reiche I et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **27** 1715 (2012)
231. Reiche I et al. *Appl. Phys. A* **121** 903 (2015)
232. Kanngießer B et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **23** 814 (2008)
233. Nakano K, Tsuji K *X-Ray Spectrom.* **38** 446 (2009)
234. Nakazawa T, Tsuji K *X-Ray Spectrom.* **42** 123 (2013)
235. Nakano K et al. *ISIJ Int.* **53** 1953 (2013)
236. Akioka K et al. *Powder Diffraction* **29** 151 (2014)
237. Tsuji K, Yonehara T, Nakano K *Anal. Sci.* **24** 99 (2008)
238. Perez R D et al. *Radiat. Phys. Chem.* **79** 195 (2010)
239. McCormick N et al. *PLoS ONE* **5** e11078 (2010)
240. Vincze L et al. *Anal. Chem.* **76** 6786 (2004)
241. Schmitz S et al. *Eur. J. Mineral.* **21** 927 (2009)
242. Choudhury S et al. *Archaeometry* **58** (S1) 207 (2016)
243. Choudhury S et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **32** 527 (2017)
244. Nakano K et al. *Anal. Chem.* **83** 3477 (2011)
245. Emoto S et al. *Adv. X-Ray Anal.* **56** 217 (2013)
246. Mazel V et al. *Talanta* **85** 556 (2011)
247. Mihucz V G et al. *Food Chem.* **121** 290 (2010)
248. Vasin M G et al. *Spectrochim. Acta B* **62** 648 (2007)
249. Bruyndonckx P, Sasov A, Liu X *AIP Conf. Proc.* **1365** 61 (2011)
250. Ordavo I et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **654** 250 (2011)
251. Romano F P et al. *Anal. Chem.* **86** 10892 (2014)
252. Дудчик Ю И, Хилько Г И, Ломашко Ю К *Приборы и методы измерений* **7** (2) 169 (2016)
253. Silva A L M et al. *Spectrochimica Acta B* **66** 308 (2011)
254. Uher J, Harvey G, Jakubek J *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** 1067 (2010)
255. Žemlička J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **607** 202 (2009)
256. Bjeoumikhov A et al. *JINST* **7** C11008 (2012)
257. Silva A L M et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **30** 343 (2015)
258. Davis J M et al. *Microsc. Microanal.* **21** (S3) 1637 (2015)
259. Mutina A, Bruyndonckx P *Microscopy Analysis* **27** (4) (2013); https://microscopy-analysis.com/sites/default/files/2013_May_Mutina.pdf
260. Aoki S, Takeuchi A, Ando M *J. Synchrotron Rad.* **5** 1117 (1998)
261. Watanabe N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **467–468** 837 (2001)
262. Ohigashi T et al. *J. Synchrotron Rad.* **9** 128 (2002)
263. Hoshino M et al. *Rev. Sci. Instrum.* **78** 073706 (2007)

264. Underwood J H, Attwood D T *Phys. Today*. **37** (4) 44 (1984); Андервуд Дж Х, Атвуд Д Т *УФН* **151** 105 (1987)
265. Hoshino M et al. *Proc. SPIE* **5533** 85 (2004)
266. Reiche I et al. *Anal. Chem.* **85** 5857 (2013)
267. Zielińska A et al. *JINST* **8** P10011 (2013)
268. Fu G et al. *Med. Phys.* **40** 061903 (2013)
269. Garrevoet J et al. *Anal. Chem.* **86** 11826 (2014)
270. Kinney J H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **347** 480 (1994)
271. Boisseau P, Grodzins L *Hyperfine Interact.* **33** 283 (1987)
272. Yuasa T, Takeda T, in *Molecular Imaging* (Ed. B Schaller) InTechOpen 2012) p. 39
273. Simionovici A et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **47** 2736 (2000)
274. Schroer C G et al. *Proc. SPIE* **4503** 230 (2002)
275. Brunetti A, Golosio B *Comput. Phys. Commun.* **141** 412 (2001)
276. Miquelles E X, De Pierro A R *Phys. Med. Biol.* **55** 1007 (2010)
277. Kinsey D et al. *Opt. Express* **23** 9014 (2015)
278. Di Z, Leyffer S, Wild S *SIAM J. Imaging Sci.* **9** 1 (2016)
279. Kak A C, Slaney M *Principles of Computerized Tomographic Imaging* (New York: IEEE Press, 1988)
280. Qi J, Leahy R M *Phys. Med. Biol.* **51** R541 (2006)
281. Golosio B et al. *J. Appl. Phys.* **94** 145 (2003)
282. Rust G-F, Weigelt J *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **45** 75 (1998)
283. La Rivière P J et al. *Opt. Eng.* **45** 077005 (2006)
284. Yang Q et al. *J. Synchrotron Rad.* **19** 210 (2012)
285. Miquelles E, De Pierro A R *J. Phys. Conf. Ser.* **410** 012167 (2013)
286. Hogan J P, Gonsalves R A, Krieger A S *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **38** 1721 (1991)
287. Yuasa T et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **44** 54 (1997)
288. Schroer C G *Appl. Phys. Lett.* **79** 1912 (2001)
289. Bruyndonckx P et al. *Proc. SPIE* **7804** 78041A (2010)
290. De Samber B et al. *Anal. At. Spectrom.* **25** 544 (2010)
291. Pereira G R et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **269** 469 (2006)
292. Pereira G R et al. *X-Ray Spectrom.* **38** 244 (2009)
293. Takeda T et al. *J. Synchrotron Radiat.* **16** 57 (2009)
294. Thet-Thet-Lwin, Takeda T, Wu J J. *Synchrotron Rad.* **15** 528 (2008)
295. Lombi E et al. *PLoS ONE* **6** e20626 (2011)
296. Camerani M C et al. *Anal. Chem.* **76** 1586 (2004)
297. De Samber B et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **23** 829 (2008)
298. Mishra S et al. *J. Exp. Bot.* **67** 4639 (2016)
299. Naghedolfeizi M et al. *J. Nucl. Mater.* **312** 146 (2003)
300. McNear D H et al. *Environ. Sci. Technol.* **39** 2210 (2005)
301. Tappero R et al. *New Phytologist* **175** 641 (2007)
302. Zhang M et al. *HortScience* **50** 801 (2015)
303. Kim S A et al. *Science* **314** 1295 (2006)
304. Cotte M et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **23** 820 (2008)
305. Rehr J J, Albers R C *Rev. Mod. Phys.* **72** 621 (2000)
306. Scheckel K G et al. *Environ. Sci. Technol.* **38** 5095 (2004)
307. Kopittke P M et al. *Plant Physiol.* **156** 663 (2011)
308. Huguet S et al. *E3S Web Conf.* **1** 19008 (2013)
309. Isaure M-P et al. *J. Exp. Botany* **66** 3201 (2015)
310. Yoshida S, Ide-Ektessabi A, Fujisawa S *Struct. Chem.* **14** 85 (2003)
311. Harris H H et al. *J. Biol. Inorg. Chem.* **10** 105 (2005)
312. Farquharson M J et al. *Med. Biol.* **53** 3023 (2008)
313. Hummer A A, Rompel A *Metallomics* **5** 597 (2013)
314. Collingwood J F, Davidson M R *Front. Pharmacol.* **5** 191 (2014)
315. Sugiyama T et al. *Biometals* **28** 11 (2015)
316. Smith E et al. *Chemosphere* **76** 529 (2009)
317. Monico L et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **30** 613 (2015)
318. Gay M et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **30** 767 (2015)
319. Grolimund D et al. *Spectrochim. Acta B* **59** 1627 (2004)
320. Cotte M et al. *Anal. Chem.* **78** 7484 (2006)
321. Van der Snickt G et al. *Anal. Chem.* **81** 2600 (2009)
322. Blute N K et al. *Environ. Sci. Technol.* **38** 6074 (2004)
323. Ide-Ektessabi A, Rabionet M *Anal. Sci.* **21** 885 (2005)
324. Ortega R et al. *Chem. Res. Toxicol.* **18** 1512 (2005)
325. Pickering I J et al. *Environ. Sci. Technol.* **40** 5010 (2006)
326. Bulska E et al. *Anal. Chem.* **78** 7616 (2006)
327. Cotte M et al. *Anal. Chem.* **79** 6988 (2007)
328. Etschmann B E et al. *Am. Mineral.* **95** 884 (2010)
329. Monico L et al. *Anal. Chem.* **83** 1224 (2011)
330. Hall C *JINST* **8** C06007 (2013)
331. Hong Y P et al. *J. Synchrotron Rad.* **21** 229 (2014)
332. Hong Y P, Chen S, Jacobsen C *Proc. SPIE* **9592** 95920W (2015)
333. Hornberger B et al. *J. Synchrotron Rad.* **15** 355 (2008)
334. Vine D J et al. *Opt. Express* **20** 18287 (2012)
335. Deng J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 2314 (2015)
336. Chen S et al. *Microsc. Microanal.* **22** (S3) 90 (2016)
337. Lind O C et al. *J. Environ. Radioact.* **123** 63 (2013)
338. Bernal S A et al. *J. Am. Ceramic Soc.* **96** 1951 (2013)
339. Jaroszewicz J et al. *Anal. Bioanal. Chem.* **391** 1129 (2008)
340. Vyvenko O F et al. *J. Appl. Phys.* **91** 3614 (2002)
341. Villanova J et al. *J. Synchrotron Rad.* **19** 521 (2012)
342. Edwards N P et al. *Proc. R. Soc. Lond. B* **278** 3209 (2011)
343. Miller L M et al. *J. Struct. Biol.* **155** 30 (2006)
344. Segura-Ruiz J et al. *Nano Lett.* **14** 1300 (2014)
345. Manceau A et al. *Am. Mineral.* **87** 1494 (2002)
346. Lind O C et al. *J. Environ. Radioact.* **81** 21 (2005)
347. Denecke M A et al. *AIP Conf. Proc.* **882** 187 (2007)
348. Denecke M A et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **190** 012187 (2009)
349. Terzano R et al. *Environ. Pollut.* **158** 2702 (2010)
350. Radepon M et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **26** 959 (2011)
351. Szczerbowska-Boruchowska M et al. *X-Ray Spectrom.* **34** 514 (2005)
352. Trushin M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 254 (2010)
353. Pouyet E et al. *Appl. Phys. A* **121** 967 (2015)
354. Van der Snickt G, Janssens K, Dik J *Anal. Chem.* **84** 10221 (2012)
355. Bilderback D H, Elleaume P, Weckert E *J. Phys. B* **38** S773 (2005)
356. de Jonge M D, Ryan C G, Jacobsen C J *J. Synchrotron Rad.* **21** 1031 (2014)

X-ray fluorescence imaging

V.V. Lider

Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics",
Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation
E-mail: lider@ns.crys.ras.ru

Over the past two decades, numerous X-ray microbeam studies have been published addressing the nondestructive investigation of chemical element distribution in condensed heterogeneous media. Based on this literature, some aspects of the field are discussed in this paper, including X-ray focusing methods, elemental imaging techniques, scanning and confocal X-ray fluorescence microscopy, full-field X-ray fluorescence microscopy, X-ray fluorescence tomography, and prospects for combining X-ray fluorescence imaging with synchrotron radiation methods.

Keywords: X-rays, X-ray fluorescence, X-ray focusing optics, X-ray fluorescent microscopy, X-ray tomography, X-ray spectroscopy, synchrotron radiation

PACS numbers: **41.50.+h**, **42.79.-e**, 61.05.cj, **87.59.-e**

Bibliography — 356 references

Received 17 May 2017, revised 3 July 2017

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **188** (10) 1081–1102 (2018)

Physics – Uspekhi **61** (10) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.07.038174>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.07.038174>