

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование динамики реакции Белоусова – Жаботинского методом времяразрешающей рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием адаптивных элементов рентгеновской оптики

А.И. Проценко, Я.А. Элиович, А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский, А.В. Рогачёв, В.А. Коржов, С.Н. Якунин, М.В. Ковальчук

При помощи разработанной методики времяразрешающей рентгеновской спектроскопии поглощения, реализуемой с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), было проведено in-situ исследование автоколебательной химической реакции Белоусова – Жаботинского. Отслеживалась динамика К-края поглощения брома (Br), который в процессе реакции переходит в состав различных веществ. Была проведена серийная запись спектра поглощения К-края брома в диапазоне 275 эВ со спектральным разрешением более 1,4 эВ, временем накопления 1 с на спектр и частотой повторения 0,71 Гц. Полученные серии спектров позволяют отследить кинетику реакции Белоусова – Жаботинского, в частности кинетику химических автоколебаний, происходящих в ней.

Ключевые слова: времяразрешающая рентгеновская спектроскопия, адаптивная рентгеновская оптика, изгибный актуатор

PACS numbers: 07.85.Nc, 07.85.Qe, 61.05.cj

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2022.12.039281>

Содержание

1. Введение (1335).
 2. Методика реализации QEXAFS и проведения эксперимента (1336).
 3. Результаты, обсуждение (1337).
 4. Заключение (1338).
- Список литературы (1339).

А.И. Проценко^(1,2,a), Я.А. Элиович^(1,2,b), А.Е. Благов^(1,2,c), Ю.В. Писаревский^(1,2,d), А.В. Таргонский^(1,2,e), А.В. Рогачёв^(2,f), В.А. Коржов^(1,2,g), С.Н. Якунин^(2,h), М.В. Ковальчук^(1,2,i)

⁽¹⁾ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Федеральный научно-исследовательский центр
"Кристаллография и фотоника" РАН,
Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт",
пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва,
Российская Федерация

E-mail: ^(a) 8xenderx8@gmail.com, ^(b) yan.eliovich@gmail.com,
^(c) blagov_ae@nrcki.ru, ^(d) yupisarev@yandex.ru,
^(e) tantva@yandex.ru, ^(f) a.v.rogachev@ya.ru,
^(g) sani273@mail.ru, ^(h) s.n.yakunin@gmail.com,
⁽ⁱ⁾ koval@kiae.ru

Статья поступила 31 октября 2022 г.,
после доработки 30 ноября 2022 г.

1. Введение

Рентгеновские методы исследования являются уникальным инструментом для получения структурной информации для широкого круга объектов. Даже при работе с веществами, не имеющими кристаллической структуры: аморфными веществами, нано- и биообъектами, жидкостями — существуют рентгеновские методы, позволяющие изучать структуру ближайшего окружения атомов образца. К ним относится рентгеновская спектроскопия поглощения (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS). Классическая реализация метода XAS основана на последовательной перестройке энергии монохроматического рентгеновского пучка с использованием гониометрических механических систем, быстродействие которых серьезно ограничено, следовательно, классический метод практически неприменим для исследования динамических процессов. Разработка методик и технических реализаций подобных исследований актуальна и в настоящее время.

Одним из подходов к повышению быстродействия методов рентгеновской спектроскопии является разработка рентгеновских монохроматоров на основе пьезоподвижек [1]. Однако традиционно используемая в подобных монохроматорах пьезокерамика имеет низкую частоту колебаний (менее 50 Гц) и гистерезис, что сказывается на повторяемости движений монохроматора.

© А.И. Проценко, Я.А. Элиович, А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский, А.В. Рогачёв, В.А. Коржов, С.Н. Якунин, М.В. Ковальчук 2023

В качестве альтернативного подхода был предложен и активно разрабатывается метод быстрой модуляции спектральных характеристик рентгеновского пучка с использованием адаптивных элементов на основе изгибных актуаторов, так называемых адаптивных элементов рентгеновской оптики — АЭРО [2–5]. Данные актуаторы изготавливаются по особой технологии [6, 7] на основе бидоменных монокристаллов LiNbO_3 . Принцип работы предложенного АЭРО подробно описан в работе [8] и схож с аналогичными моделями рентгеновских пьезомонохроматоров. Однако АЭРО на основе бидоменных монокристаллов ниобата лития (LiNbO_3) выгодно отличается отсутствием гистерезиса, критически важного для проведения прецизионных исследований, а также характеризуется возможностью лёгкой интеграции в различные рентгенооптические схемы.

Принципиальная возможность реализации предложенного метода показана на лабораторной рентгеновской установке [9] и на синхротронном источнике [10] на статическом модельном объекте NaBr . Спектры К-края поглощения брома были получены методом перестройки энергии монохроматического пучка посредством АЭРО в диапазоне 13310–13700 эВ. Однако оценить достижимое временное разрешение этого метода не представлялось возможным из-за статичного объекта исследования.

Целью следующего эксперимента стало практическое применение возможностей времяразрешающей спектроскопии поглощения с использованием АЭРО и оценка достижимого временного и спектрального разрешения методики. В качестве модельного объекта была выбрана автоколебательная химическая реакция Белоусова–Жаботинского (Б–Ж), поскольку автоколебательные процессы значительно продляют период динамики химической реакции и являются периодическими процессами, что упрощает анализ результатов.

К реакции Белоусова–Жаботинского относится целый класс химических реакций, протекающих в колебательном режиме, при котором некоторые параметры реакции, такие как цвет, локальная концентрация компонентов, температура и прочее изменяются периодически, образуя сложную пространственно-временную структуру реакционной среды. Первая подобная реакция, окисление лимонной кислоты броматом калия в кислотной среде в присутствии катализатора — ионов церия Ce^{+3} , была обнаружена Белоусовым в 1951 г. [11] и впервые продемонстрировала самоорганизацию автоколебательных процессов в неорганической химической системе. Данный состав реагентов использовался и в текущей работе.

Реакция Б–Ж представляет научный интерес как базовая модель процессов самоорганизации в неорганических и органических системах. Кроме того, были обнаружены схожие автоколебательные механизмы в разнообразных средах — например, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, идущий в твёрдых веществах в твёрдом состоянии. Исследованию реакции Б–Ж посвящено множество научных работ, в том числе с использованием рентгеновского излучения. В работе [12] показана зависимость величины поглощения ультрафиолетового и рентгеновского излучения в объёме реакции от фазы химических автоколебаний, что говорит о применимости рентгеновских методов к исследованию реакции Б–Ж.

2. Методика реализации QEXAFS и проведения эксперимента

Эксперименты проводились на синхротронной станции "Ленгмюр" Курчатовского источника синхротронного излучения ("КИСИ-Курчатов"). Рентгенооптическая схема эксперимента, приведённая на рис. 1, повторяла таковую в работе [9], однако был произведён ряд технических улучшений. В частности, была собрана новая прецизионная оптическая линия щелей и детектора, а также оптимизированы алгоритмы обработки получаемых экспериментальных данных.

Согласно методике записи спектров поглощения с использованием АЭРО, подробнее описанной в работе [9], адаптивный элемент был выставлен на угол Брэгга, соответствующий энергии для К-края поглощения Вг (13,47 кэВ). Использовался резонансный режим работы АЭРО [13, 14], частота управляющего сигнала равнялась 86 Гц, после калибровки был определён угловой диапазон перестройки, составивший 1026 угл. с, что соответствует спектральному диапазону 275 эВ.

Для проведения реакции Б–Ж была сконструирована и собрана специализированная химическая ячейка. Была предусмотрена гидравлическая система дистанционного ввода реагентов в активный объём ячейки, позволяющая запускать процесс реакции *in-situ* при серийной записи спектров поглощения. Активный объём ограничивался до 4 мм по оси пучка коптоновыми окошками. В рентгеновской схеме станции ячейка размещалась до АЭРО для уменьшения расхождения рентгеновского пучка на её поверхности.

Реакция Б–Ж проводилась с базовым составом реагентов. Предварительно в объём реактора вводилась часть реагентов: водный раствор бромата калия (KBrO_3), сульфата церия (III) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и лимонной кислоты $(\text{HOOC})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Данная комбинация реагентов остаётся стабильной до введения окислителя — серной кислоты (H_2SO_4) и запуска реакции Б–Ж. Серийная запись спектров поглощения начиналась до введения окислителя, чтобы зарегистрировать исходный спектр Вг, затем при добавлении окислителя *in-situ* записывалась динамика спектров Вг в момент старта химической реакции и далее, в процессе её автоколебательных осцилляций.

Таким образом, в течение эксперимента была проведена серия реакций Б–Ж. После настройки рентгенооптической схемы и ввода в химическую ячейку первой части реагентов запускалась серийная запись спектров К-края поглощения брома, аналогично методике в работе [9]. Был выбран оптимальный режим записи, в котором при минимальном времени накопления достигается приемлемое соотношение сигнал/шум и энергетическое разрешение получаемых спектров. Время накопления данных для одного спектра составило 1 с, при этом итоговая частота записи спектров (временное разрешение) составила 0,71 Гц, поскольку $\sim 0,4$ с требовалось для повторного запуска многоканального счётчика. Для измерения каждого спектра использовалось 600 каналов многоканального счётчика, что эквивалентно энергетическому разрешению спектров менее 1,4 эВ.

Каждая проведённая реакция Б–Ж отслеживалась *in-situ* с момента ввода первого реагента, некоторое время до дистанционного запуска реакции и в течение длительного периода после запуска. Подобный подход по-

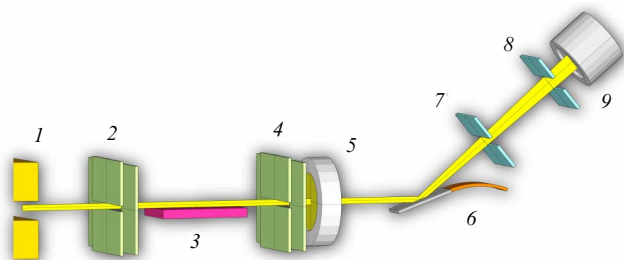


Рис. 1. Рентгенооптическая схема эксперимента: 1 — источник СИ; 2, 4, 7, 8 — коллимационные щели; 3 — зеркало ПВО; 5 — химическая ячейка; 6 — АЭРО; 9 — детектор.

звоял отслеживать переходный процесс старта химической реакции Б–Ж, а также характерные автоколебательные осцилляции, возникающие спонтанно после начала реакции.

3. Результаты, обсуждение

Исходные данные представленной методики представляют собой серию спектров пропускания, зарегистрированных в диапазоне 13,44–13,71 кэВ, время накопления отдельного спектра 1 с при частоте регистрации 0,71 Гц.

На основе информации об изменении величины поглощения рентгеновского излучения в зависимости от

фазы химических колебаний в реакции Б–Ж для быстрого анализа результатов были рассмотрены зависимости полной интенсивности проходящего рентгеновского излучения от времени для серии проведённых реакций Б–Ж. Точнее, рассматривалась интенсивность проходящего через объём химической ячейки полихроматического рентгеновского пучка в спектральном диапазоне 13,44–13,71 кэВ.

Из-за случайного характера формирования волн автоколебательных осцилляций и их распространения в области засветки рентгеновского луча проводимые реакции Б–Ж нельзя рассматривать как повторяемый процесс. Несмотря на автоматизацию ввода реагентов в химическую ячейку, динамика реакций Б–Ж сильно различается, в некоторых случаях автоколебаний не наблюдалось, в некоторых они происходили аperiодически.

После анализа всех проведённых реакций Б–Ж была выбрана одна с наиболее выраженными периодическими автоколебаниями. Динамика интегральной интенсивности для этой реакции показана на рис. 2а. Подробно рассмотрен период времени с устойчивыми периодическими автоколебаниями 800–1000 с. На рисунке 2б показана динамика интегральной интенсивности за указанный период времени.

Аналогичные результаты, т.е. *in-situ* зависимость интенсивности проходящего рентгеновского излучения при реакции Б–Ж, были получены и ранее в работе [11],

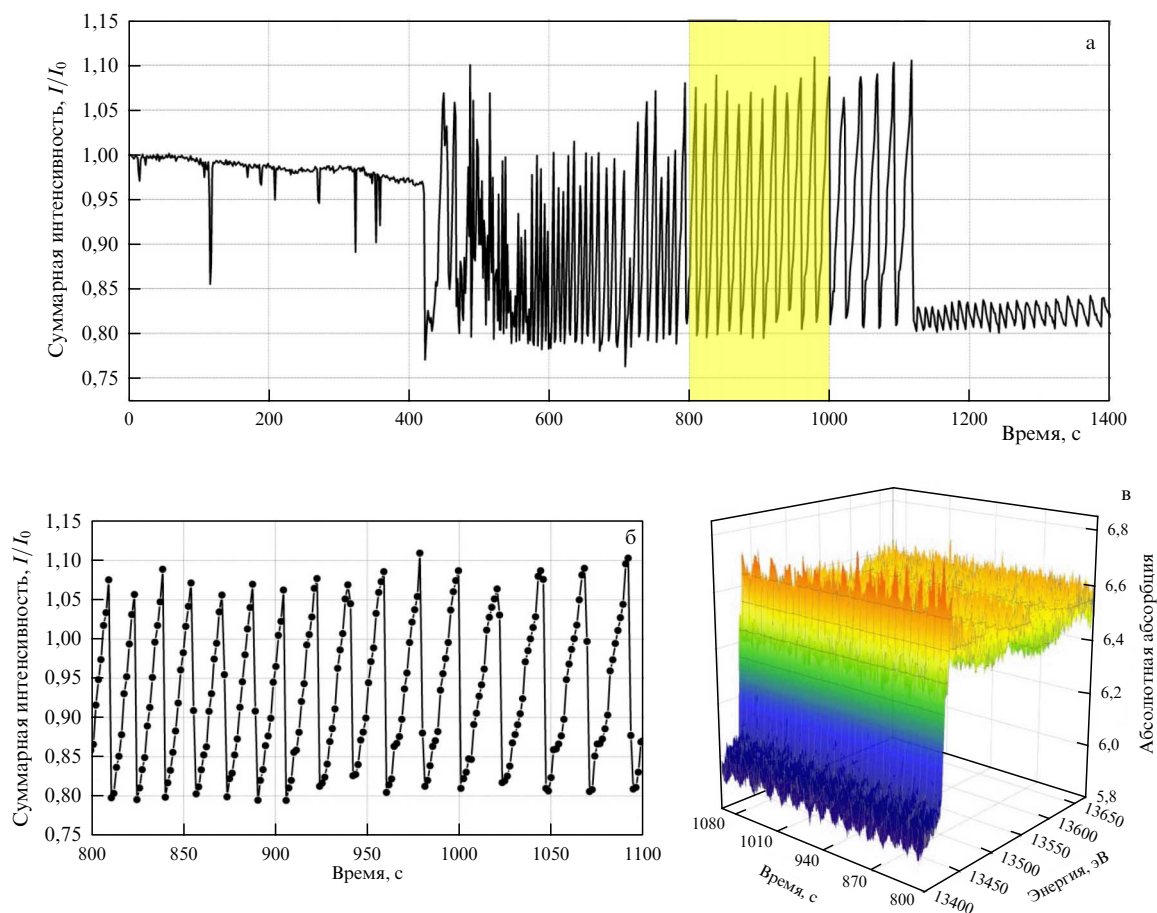


Рис. 2. (а) Динамика интенсивности проходящего полихроматического (13,44–13,71 кэВ) излучения для реакции Б–Ж. (б) Динамика интенсивности за период 800–1000 с. (в) Серия спектров поглощения К-края Вг в реакции Б–Ж за период 800–1000 с.

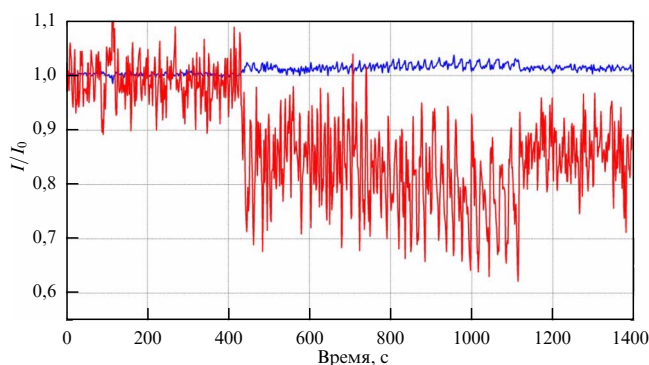


Рис. 3. Динамика интенсивности предкраевого поглощения (синяя кривая) и скачка поглощения Вг (красная кривая) в процессе реакции Б–Ж.

однако при использовании разработанного метода рентгеновской спектроскопии каждая точка на рис. 2а соответствует полному спектру поглощения К-края Вг. На рисунке 2в показана записанная серия спектров поглощения за период 800–1000 с.

При анализе серии спектров поглощения Вг до их нормировки было установлено, что динамика присутствует как в предкраевой ($E_{\text{п}} = 13,4$ кэВ), так и в дальней области спектра ($E_{\text{д}} = 13,65$ кэВ). Поскольку после нормализации спектров поглощения эта динамика будет нивелирована, была исследована временная динамика предкраевого уровня поглощения $\mu(E_{\text{п}})$ и скачка поглощения Вг: $\mu(E_{\text{п}}) - \mu(E_{\text{д}})$ (рис. 3). Эта динамика не относится к тонкой структуре спектра поглощения и не содержит информации об окружении атома брома в ходе реакции, но отражает ход прочих химических процессов в реакции Б–Ж. Обе зависимости коррелируют с динамикой интегральной интенсивности проходящего излучения (рис. 2а) и демонстрируют периодические колебания в диапазоне 800–1100 с. Амплитуда колебаний поглощения в предкраевой области не превышает 3 %, а колебания скачка поглощения Вг превышают 20 %.

Затем спектры поглощения были нормализованы для анализа динамики тонкой структуры в процессе реакции Б–Ж. Детально было рассмотрено состояние системы

до старта реакции и её динамика в течение одного периода автоколебаний. Для улучшения статистики и увеличения отношения сигнал/шум исследовалась усреднённая статистика пяти последовательно зарегистрированных спектров до старта реакции, а также за пять последовательных периодов колебаний реакции. Полученные усреднённые спектры поглощения показаны на рис. 4.

Наблюдается заметное изменение формы спектра поглощения К-края Вг после старта реакции Б–Ж. Основной пик раздваивается, что соответствует присутствию Вг в растворе одновременно в нескольких состояниях. В процессе автоколебаний также наблюдается динамика тонкой структуры спектров поглощения: на рис. 4б заметно, что в течение одного периода колебаний интенсивность основного пика уменьшается, а сам пик смещается в сторону меньших энергий. Максимальный сдвиг достигается на 7–8-й секунде периода колебаний (полный период 15 с), затем пик смещается к исходной форме.

4. Заключение

Продemonстрировано практическое применение метода быстрой рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием элементов адаптивной рентгеновской оптики (АЭРО) для исследования автоколебательной химической реакции Белоусова–Жаботинского. Были получены *in-situ* спектры поглощения К-края Вг в диапазоне 13,44–13,71 кэВ с временем накопления 1 с на спектр и частотой записи 0,71 Гц. Данный результат позволяет сделать выводы о динамике ближнего окружения атомов Вг в ходе реакции Б–Ж.

Реализация времяразрешающей методики рентгеновской спектроскопии поглощения на синхротронном источнике потребовала интеграции одного элемента АЭРО в оптическую схему станции, что указывает на возможность проведения подобных измерений на аналогичных или более совершенных синхротронных источниках.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках гранта 075-15-2021-1362 в части разработки методик проведения экспериментов и в рамках госзадания ФНИЦ "Кристалло-

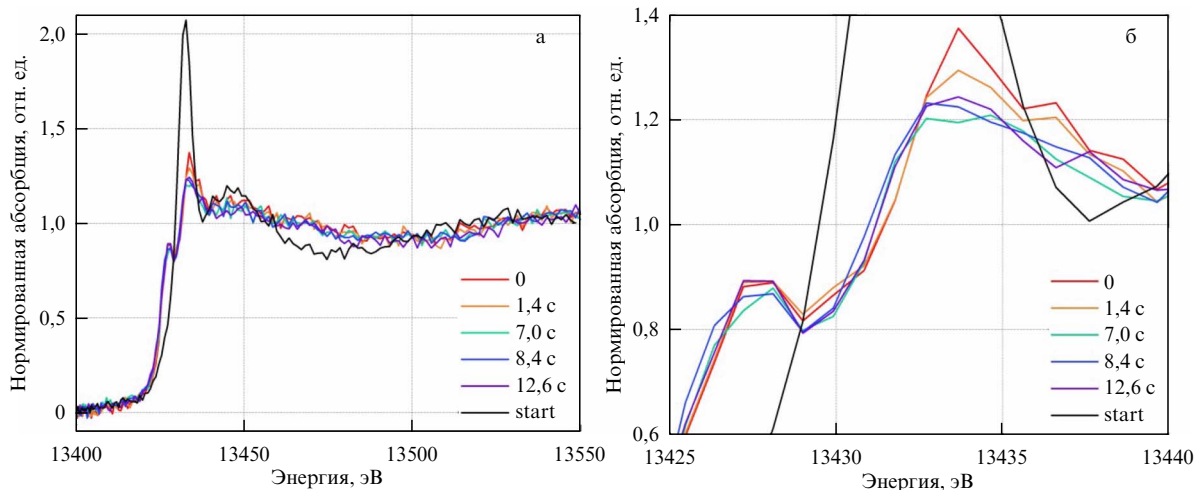


Рис. 4. (а) Нормированные спектры К-края поглощения Вг до старта реакции (чёрная кривая) и в различные моменты периода автоколебаний; (б) динамика основного пика К-края поглощения Вг.

графия и фотоника" РАН в части изучения особенностей исследуемых резонаторов, а также при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-52-12029 НННО_а) в части подготовки образцов.

Список литературы

1. Müller O et al. *J. Synchrotron Rad.* **23** 260 (2016)
2. Ковальчук М В и др. *Кристаллография* **56** 886 (2011); Kovalchuk M V et al. *Crystallogr. Rep.* **56** 828 (2011)
3. Элиович Я А и др. *Кристаллография* **63** 708 (2018); Eliovich I A et al. *Crystallogr. Rep.* **63** 724 (2018)
4. Элиович Я А и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (8) 3 (2020); Eliovich I A et al. *J. Surf. Investig. X-Ray Synchr. Neutron Tech.* **14** 756 (2020)
5. Eliovich Ya et al. *Sensors Actuators A* **343** 113674 (2022)
6. Nakamura K, Shimizu H *Ferroelectrics* **93** (1) 211 (1989)
7. Кубасов И В и др. *Изв. вузов. Материалы электронной техники* **46** (2) 95 (2016) <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>
8. Благов А Е и др. *Приборы и техника эксперимента* (5) 109 (2016); Blagov A E et al. *Instrum. Exp. Tech.* **59** 728 (2019)
9. Благов А Е и др. *Кристаллография* **62** 870 (2017); Blagov A E et al. *Crystallogr. Rep.* **62** 831 (2017)
10. Проценко А И и др. *УФН* **191** 88 (2021); Protsenko A I et al. *Phys. Usp.* **64** 83 (2021)
11. Белоусов Б П, в сб. *Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г.* (Ред. коллегия: А В Лебединский и др.) (М.: Медгиз, 1959) с. 145
12. Hagelstein M et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **430** 012123 (2013) <https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012123>
13. Kulikov A et al. *Sensors Actuators A* **291** 68 (2019)
14. Marchenkov N et al. *Sensors Actuators A* **293** 48 (2019)

Investigation of the dynamics of the Belousov–Zhabotinsky reaction by time-resolved X-ray absorption spectroscopy using adaptive X-ray optical elements

A.I. Protsenko^(1,2,a), I.A. Eliovich^(1,2,b), A.E. Blagov^(1,2,c), Yu.V. Pisarevsky^(1,2,d), A.V. Targonsky^(1,2,e), A.V. Rogachev^(2,f), V.A. Korzhov^(1,2,g), S.N. Yakunin^(2,h), M.V. Kovalchuk^(1,2,i)

⁽¹⁾ A.V. Shubnikov Crystallography Institute, Federal Scientific Research Center 'Crystallography and Photonics', Russian Academy of Sciences,

Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ National Research Center 'Kurchatov Institute', pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(a) 8xenderx8@gmail.com, ^(b) yan.eliovich@gmail.com, ^(c) blagov_ae@nrcki.ru, ^(d) yupisarev@yandex.ru,

^(e) tantva@yandex.ru, ^(f) a.v.rogachev@ya.ru, ^(g) sani273@mail.ru, ^(h) s.n.yakunin@gmail.ru, ⁽ⁱ⁾ koval@kiae.ru

We performed an in-situ study of the Belousov–Zhabotinsky self-oscillatory chemical reaction using the developed technique of time-resolved X-ray absorption spectroscopy implemented with the help of adaptive X-ray optical elements (AXOEs). The dynamics of the K-edge absorption of bromine (Br), which is found in various substances during the reaction, were monitored. We carried out sequential recordings of the K-edge absorption spectrum of bromine in the vicinity of 275 eV with a spectral resolution of better than 1.4 eV, an accumulation time of 1 s per spectrum, and a repetition rate of 0.71 Hz. The acquired series of spectra allow us to trace the kinetics of the Belousov–Zhabotinsky reaction, in particular, the kinetics of chemical self-oscillations occurring in it.

Keywords: time-resolved X-ray spectroscopy, adaptive X-ray optics, bending actuator

PACS numbers: 07.85.Nc, 07.85.Qe, 61.05.cj

Bibliography — 14 references

Received 31 October 2022, revised 30 November 2022

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **193** (12) 1335–1339 (2023)

Physics–Uspekhi **66** (12) (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2022.12.039281>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2022.12.039281>