

# КАНАЛИРОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ

*Н. К. Жеваго<sup>a\*</sup>, В. И. Глебов<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации  
123993, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 января 2017 г.

Разработана теория электромагнитного взаимодействия релятивистских заряженных частиц с металлоорганическими каркасными структурами (МОК). Проведены расчеты электростатического потенциала и плотности числа электронов в МОК с использованием наиболее точных данных для атомных формфакторов. Рассмотрены особенности осевого каналирования быстрых заряженных частиц и различных типов электромагнитного излучения от релятивистских частиц.

DOI: 10.7868/S0044451017060013

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Теоретическая трактовка явления каналирования быстрых заряженных частиц в обычных кристаллах была дана Линдхардом [1]. Вслед за этим каналирование и сопутствующие ему электромагнитные явления изучались детально как теоретически, так и экспериментально (см., например, обзорные статьи [2–4] и ссылки в них). Каналирование представляет интерес для имплантации ионов в кристаллы, для физики высоких энергий ввиду возможности отклонения пучков ультрарелятивистских частиц с помощью изогнутых кристаллов, а также генерации интенсивного электромагнитного излучения быстрыми электронами и позитронами. С другой стороны, каналирование является инструментом для исследования самих кристаллических структур. Позднее [5–7] теория каналирования и сопровождающих его электромагнитных процессов была распространена на случаи молекулярных кристаллических структур с периодом решетки порядка нескольких нанометров, таких как пучки нанотрубок и фуллеритов (кристаллов из фуллеренов C<sub>60</sub>). В частности, было теоретически предсказано, что, в отличие от обычных кристаллов, в структурах

из многостеночных нанотрубок становится возможным каналирование тепловых нейтронов и гамма-квантов.

Металлоорганические каркасы (МОК, в англоязычной литературе — MOF) представляют собой новый класс кристаллических гибридных материалов с нанометровым периодом решетки и широкими почти пустыми каналами [8]. Кристаллическая структура МОК оказывается значительно более сложной, чем в обычных кристаллах. Так, например, узлы кристаллической решетки МОК представляют собой так называемые вторичные блоки (ВБ), состоящие из ионов окислов металлов, которые соединены между собой звеньями из органических веществ (например, карбоксилатов, тетразолатов, сульфонов) посредством сильных ковалентных связей. ВБ и органические звенья могут самоорганизовываться и образовывать одномерные цепочки, двумерные листы и трехмерные каркасы. Простота, с которой можно варьировать составные части МОК, привела к сообщениям [9] о синтезе к настоящему времени огромного числа различных структур МОК. Тщательный выбор составляющих МОК позволяет синтезировать кристаллы, обладающие высокой термической и химической стабильностью. Благодаря своим замечательным физико-химическим свойствам, МОК обычно рассматриваются как важные материалы для применений в ка-

\* E-mail: nick\_zhevago@mail.ru

тализе, адсорбции и хранении газов, селективном разделении газов, разработке сенсоров, распознавании молекул, а также в когнитивных областях материаловедения и нанотехнологии [8, 10, 11]. В настоящей работе мы намереваемся провести теоретическое исследование электромагнитных взаимодействий релятивистских заряженных частиц с МОК и оценить возможности их использования для управления пучками частиц высоких энергий и генерации интенсивного рентгеновского излучения.

## 2. СТРУКТУРА РЕШЕТОК МОК

Структура кристаллических решеток большинства МОК широко изучена с помощью рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции как на порошках, так и на монокристаллах. Были синтезированы относительно большие и стабильные монокристаллы МОК миллиметровых размеров [12]. Среди огромного количества различных МОК для наших целей представляют особый интерес кристаллы с предельно большими параметрами решетки. Для визуализации структуры МОК мы использовали программу VESTA [13] и файлы информации о кристаллах из Кэمبرиджского центра кристаллографических данных CCDC [14]. В частности, один из таких кристаллов, MOF-210, принадлежит к тригональной кристаллической системе R-3(148), имеет химическую формулу  $C_{58}H_{28}O_{13}Zn_4$ , параметры решетки  $a = b = 50.745 \text{ \AA}$ ,  $c = 194.256 \text{ \AA}$  и удельную плотность  $0.25 \text{ г/см}^3$ . Его элементарная ячейка содержит  $N = 768$  атомов: 18 вторичных блоков  $Zn_4O$ , 14 ВТЕ и 6 ВРДС органических связей. Структура MOF-210 представляет собой почти полые каналы, которые изолированы друг от друга стенками из упакованных органических связей.

Другим интересным МОК с предельно большим периодом решетки является IRMOF-74-XI, принадлежащий к кристаллической системе R-3(146) и имеющий химическую формулу  $C_{954}H_{1098}Mg_{18}O_{72}$ . В нем ряды из атомов магния находятся в вершинах шестигранников и соединены вдоль короткой оси  $c$  и длинных осей  $a = b$  посредством валентных связей атомов магния с атомами кислорода и органическими звеньями из диокси-до-терефталата (DOT) [9]. Систематическое расширение первичной структуры MOF-74 с одним кольцом фенилена (I) в структуре DOT до XI привело к синтезу серии структур MOF-74, именуемых от IRMOF-74-I до IRMOF-74-XI. Вид элементарной

ячейки IRMOF-74-XI, если смотреть вдоль короткой кристаллографической оси  $c$ , показан на рис. 1.

IRMOF-74-XI содержит  $N = 2142$  атомов в элементарной ячейке и имеет наибольшие параметры кристаллической решетки из всех МОК, известных в настоящее время ( $a = b = 145.0425 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.03790 \text{ \AA}$ ), наименьшую плотность  $0.195 \text{ г/см}^3$  и относительно высокую термическую стабильность (до  $300^\circ\text{C}$ ). Каркас MOF-74-XI состоит из сотовой структуры пустых каналов, которые изолированы друг от друга стенками, сформированными цепочками DOT. Апертура шестигранных каналов в серии MOF-74 меняется от  $14 \text{ \AA}$  для IRMOF-74-I до  $98 \text{ \AA}$  для IRMOF-74-XI, с шагом  $6 \text{ \AA}$  каждый раз, когда добавляется кольцо из фенилена в DOT. Отметим также, что кристаллы MOF-74 были синтезированы и с другими ионами двухвалентных металлов (Zn, Co и Ni) в составе вторичных блоков.

## 3. НЕПРЕРЫВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Согласно теории каналирования [1–7], если быстрая заряженная частица входит в кристалл под достаточно малым углом  $\theta_0$  по отношению к атомным рядам, то на нее эффективно действует непрерывный потенциал, т. е. реальный периодический потенциал атомов кристалла, усредненный вдоль направления атомных рядов. Поскольку любой МОК может быть всегда представлен как набор атомных рядов, параллельных некоторой оси  $z$ , упорядоченных определенным образом на поперечной плоскости  $xy$ , непрерывный потенциал МОК  $V_{MOF}(\rho)$  может быть представлен в виде

$$V_{MOF}(\rho) = \frac{1}{d_R} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} u_j(\rho - \rho_j, z - z_j) dz, \quad (1)$$

где  $\rho = (x, y)$  — радиус-вектор в поперечной плоскости,  $u_j(\rho - \rho_j, z - z_j)$  — потенциал атома с зарядом ядра  $Z_j e$ , расположенного в точке  $(\rho_j, z_j)$ , а  $d_R$  — промежуток между соседними атомами в ряду. Суммирование в формуле (1) происходит по всем атомам  $j$  структуры МОК.

Непрерывный потенциал  $V_R(\rho)$  одиночного ряда из идентичных атомов связан с атомным формфактором  $f_e(\mathbf{k})$  отдельного атома из этого ряда посредством формулы

$$V_R(\rho) = \frac{1}{(2\pi)^2 d_R} \int f_e(\mathbf{k}_\perp, 0) \exp(i\mathbf{k}_\perp \cdot \rho) d\mathbf{k}_\perp. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{k}_\perp$ ,  $k_z$  обозначают поперечную и продольную компоненты импульса  $\mathbf{k}$ , а интегрирование происхо-

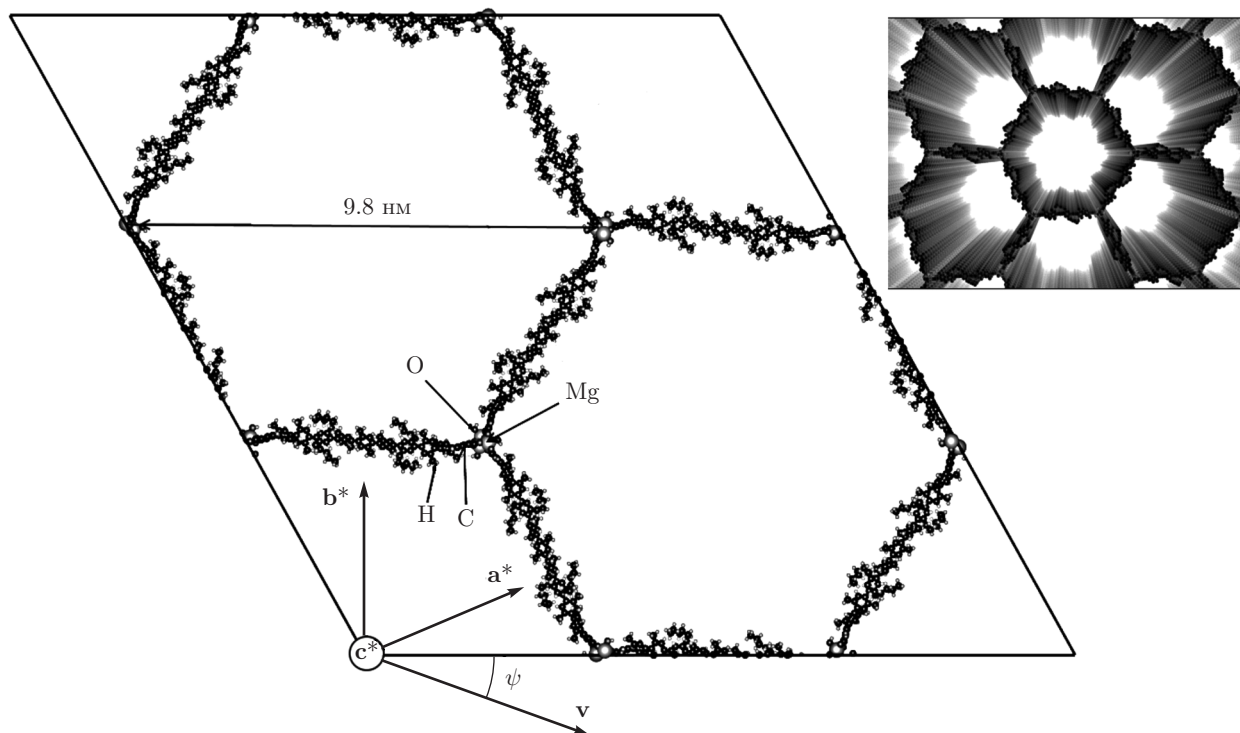


Рис. 1. Вид элементарной ячейки IRMOF-74-XI вдоль кристаллографической оси [001]. Базисные векторы обратной решетки обозначены как  $a^*$ ,  $b^*$  и  $c^*$ . Показаны положения атомов Mg, O, C, H. В верхнем правом углу рисунка — вид полых каналов вдоль направления [001]

дит по  $\mathbf{k}_\perp$ . Достаточно простое аналитическое выражение для непрерывного потенциала МОК можно получить, если атомный формфактор представить в виде линейной комбинации из  $n_L$  лоренцианов и  $n_G$  гауссианов:

$$f_e(\mathbf{k}) = 2\pi a_0 e \left\{ \sum_{i=1}^{n_L} \frac{a_i}{(k/2\pi)^2 + b_i} + \sum_{i=1}^{n_G} c_i \exp \left[ -d_i \left( \frac{k}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3)$$

Подгоночные параметры  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$  имеют размерность соответственно  $\text{Å}^{-1}$ ,  $\text{Å}^{-2}$ ,  $\text{Å}$ ,  $\text{Å}^2$ ,  $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$  обозначает борковский радиус. Преимущество такого представления формфактора перед другими, часто используемыми [3–7], состоит в том, что лоренцианы правильно описывают поведение реального формфактора при больших значениях импульса  $\mathbf{k}$ , в то время как гауссианы — эмпирически более точно в области малых значений  $\mathbf{k}$ . Количества лоренцианов  $n_L$  и гауссианов  $n_G$  определяются из условия наилучшей аппроксимации с помощью формулы (3) реального формфактора, измеренного в экспериментах с дифракцией рентгеновского излучения

и электронов на различных кристаллах в широком диапазоне передаваемых импульсов. Следует иметь в виду, что формфактор в виде (3) представляет сферически-симметричный атомный потенциал. Таким образом, предполагается, что перераспределение части электронов, вызванное сильными ковалентными связями атомов в МОК, не влияет существенно образом на общее распределение электронной плотности [15]. Например, перераспределение электронной плотности в металлических оксидах приводит к различию на 2–3% в формфакторе в случае рассеяния рентгеновского излучения и 5–7% в случае рассеяния электронов в интервале передаваемых импульсов от нуля до  $0.5 \text{ Å}^{-1}$  [16]. Это различие от 2% до 7% должно рассматриваться как оценка точности формулы (3) для формфактора атома. Двенадцать подгоночных параметров (при  $n_L = n_G = 3$ ) были вычислены Киркландом [17] для различных атомов с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта [18].

Из-за теплового воздействия атомы имеют небольшие отклонения от равновесного положения в структуре МОК. Скорость релятивистских частиц обычно настолько высока, что время их взаимо-

действия с индивидуальными атомами значительно меньше периодов тепловых движений атомов. Таким образом, быстрая частица взаимодействует с атомом, который эффективно находится в стационарной позиции, и поэтому эффективный потенциал их взаимодействия следует усреднить также по тепловым смещениям атомов. Более того, параметры смещений атомов от положений равновесия должны включать в себя не только всегда присутствующий тепловой эффект, но и эффекты, связанные с несовершенствами структуры. Вообще говоря, атомные отклонения в МОК оказываются анизотропными и их можно учесть, вводя в выражение (3) для формфактора дополнительный фактор Дебая – Уоллера вида  $\exp(-W)$ , где показатель экспоненты имеет вид

$$W = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{l=1}^3 U_{jl}^{(C)} k_j k_l. \quad (4)$$

Здесь  $U_{jl}^{(C)}$  обозначает компоненты тензора (с размерностью квадрата длины), относящиеся к декартовому базису, а  $k_j$  обозначает декартовы компоненты импульса. Доступные из экспериментов значения  $U^{mn}$  тензора обычно соответствуют базисным векторам кристаллической решетки:

$$a^j \mathbf{a}_j = \{a^* \mathbf{a}, b^* \mathbf{b}, c^* \mathbf{c}\},$$

тогда декартовы компоненты тензора  $U_{jl}^{(C)}$ , относящиеся к ортонормированному базису  $\mathbf{e}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), могут быть вычислены с помощью матрицы трансформации

$$A_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

следующим образом:

$$U_{jl}^{(C)} = \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 A_{jm} A_{nl} a^m a^n U^{mn}.$$

Если выбрать базисные векторы декартовой системы координат посредством равенств  $\mathbf{e}_1 = \mathbf{a}/a$ ,  $\mathbf{e}_3 = \mathbf{c}^*/c^*$ ,  $\mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_3 \times \mathbf{e}_1$  (см. рис. 1), то явное выражение для матрицы трансформации примет вид

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} a & b \sin \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \cos \gamma & -c \sin \beta \cos \alpha^* \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix}.$$

В частности, для тригональных кристаллических систем длины базисных векторов решетки  $a, b, c$  удовлетворяют условиям: величина  $c$  произвольна,  $a = b$ , а углы между базисными векторами равны

$\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . В пространстве векторов обратной решетки аналогичные соотношения выглядят следующим образом:  $a^* = b^* = 2/(a\sqrt{3})$ ,  $c^* = 1/c$ ,  $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ ,  $\gamma^* = 60^\circ$ .

Поскольку тензор средних квадратов атомных смещений  $U_{jl}^{(C)}$  представляется симметричной матрицей размерности  $3 \times 3$ , ее собственные векторы могут быть выбраны ортонормированными. Для того чтобы найти явное выражение для непрерывного потенциала атомного ряда  $V(x, y)$ , удобно использовать ортонормированную систему координат, в которой осями координат служат собственные векторы матрицы  $U_{jl}^{(C)}$ . Переход от произвольной ортогональной системы координат к системе собственных векторов выполняется стандартным методом. В частности, собственные значения  $u_x^2, u_y^2, u_z^2$  матрицы  $U_{jl}^{(C)}$  являются корнями кубического характеристического полинома  $p(\lambda) = \det(U_{jl}^{(C)} - \lambda \delta_{jl})$ , где  $\delta_{jl}$  — единичная матрица  $3 \times 3$ . Корни полинома могут быть представлены в явном виде с помощью формулы Кардана. Собственные векторы  $U_{jl}^{(C)}$  определяют направления трех осей так называемого эллипсоида анизотропных смещений, а собственные значения являются средними квадратами смещений вдоль направлений, определяемых собственными векторами. В этом случае, используя выражение (3), получаем следующее представление непрерывного потенциала атомного ряда  $V_R = V_L(x, y) + V_G(x, y)$ , где

$$V_L(x, y) = \frac{2a_0 e}{d} \sum_{j=1}^{n_L} a_j \pi^2 \times \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{4\pi^2 b_j t}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{x^2}{u_x^2 + t} + \frac{y^2}{u_y^2 + t} \right) \right] \times \frac{dt}{\sqrt{(u_x^2 + t)(u_y^2 + t)}}, \quad (5)$$

$$V_G(x, y) = \frac{2a_0 e}{d} \times \sum_{j=1}^{n_G} \frac{c_j}{\sqrt{(\pi^{-2} d_j + 2u_x^2)(\pi^{-2} d_j + 2u_y^2)}} \times \exp \left( -\frac{x^2}{\pi^{-2} d_j + 2u_x^2} - \frac{y^2}{\pi^{-2} d_j + 2u_y^2} \right).$$

Когда анизотропия атомных смещений мала или неопределенна, имеет смысл заменить шесть значений матрицы  $U_{jl}^{(C)}$  скалярной величиной

$$U_{iso} = \frac{1}{3} \text{Tr} U_{jl}^{(C)} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \sum_{l=1}^3 U_{jl} a^j a^l \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_l.$$

В системе координат с базисом из собственных векторов матрица  $U_{jl}^{(C)}$  является диагональной и ее след равен сумме собственных значений  $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ , таким образом,  $U_{iso}$  можно интерпретировать как средний квадрат смещения атомов, усредненный по всем направлениям.

Игнорируя анизотропию атомных смещений и ограничиваясь тремя лоренцианами и тремя гауссианами, получаем из формулы (5) более простое выражение для непрерывного потенциала атомного ряда:

$$V_R(\rho) = \frac{2a_0e}{d} \sum_{j=1}^3 \left\{ a_j \pi^2 \Phi_j(\rho) \exp(\zeta_j) + \frac{c_j}{\pi^{-2}d_j + 2U_{iso}} \exp\left(-\frac{\rho^2}{\pi^{-2}d_j + 2U_{iso}}\right) \right\}, \quad (6)$$

$$\Phi_j(\rho) = \int_0^{\rho^2/(2U_{iso})} \exp\left(-t - \frac{\pi^2 \rho^2 b_j}{t}\right) \frac{dt}{t},$$

$$\zeta_j = 2\pi^2 U_{iso} b_j.$$

Здесь  $\rho$  обозначает расстояние от оси ряда. В частности, на оси ( $\rho = 0$ ) непрерывный потенциал принимает значение

$$V_R(0) = \frac{2a_0e}{d} \sum_{j=1}^3 \left\{ a_j \pi^2 \exp(\zeta_j) E_1(\zeta_j) + \frac{c_j}{\pi^{-2}d_j + 2U_{iso}} \right\}, \quad (7)$$

$$E_1(\zeta) = \int_{\zeta}^{\infty} \exp(-x) \frac{dx}{x},$$

где  $E_1$  обозначает экспоненциальный интеграл  $E_n$  в частном случае  $n = 1$  [19]. В противоположном пределе  $\rho^2 \gg U_{iso}$ , т. е. далеко от области тепловых смещений атомов, верхний предел в интеграле  $\Phi_j(\rho)$  можно распространить до бесконечности и мы получаем

$$\Phi_j(\rho) = 2K_0 \left( 2\pi \sqrt{b_j} \rho \right),$$

где  $K_0$  — модифицированная функция Бесселя.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Непрерывный потенциал МОК представляет собой сумму непрерывных потенциалов всех атомных рядов  $\mu$ , имеющих определенное направление:

$$V_{MOF}(\rho) = \sum_{\mu} V_R^{(\mu)}(\rho - \rho_{\mu}). \quad (8)$$

Здесь  $V_R^{(\mu)}$  обозначает непрерывный потенциал ряда атомов с зарядом ядра  $Z_{\mu}e$ , а  $\rho_{\mu}$  определяет позицию ряда на поперечной плоскости. Поскольку анизотропные среднеквадратичные смещения атомов в МОК зависят от позиции  $\rho_{\mu}$ , непрерывный потенциал ряда может зависеть не только от типа атомов  $\mu$ , образующих ряд, но и от позиции самого ряда. Вследствие трансляционной симметрии кристалла МОК достаточно выполнить сначала суммирование в (8) по всем рядам  $N$  в пределах элементарной ячейки, а потом учесть влияние соседних ячеек на вычисленный потенциал. Более того, с учетом симметрии пространственной группы МОК вычисления непрерывного потенциала каждого из большого числа  $N$  рядов можно значительно сократить. Действительно, кратность позиции 18 для атомов общего положения по Викоффу 18*f* в MOF-210 означает, что 18 эквивалентных атомных рядов генерируются симметрией группы для каждого из 309 уникальных рядов атомов, в результате получается  $N = 5562$  атомных рядов в пределах элементарной ячейки. Аналогично, девять эквивалентных атомных рядов в IRMOF-74-XI генерируются симметрией группы для каждого из 238 уникальных рядов атомов общего положения по Викоффу 9*b*. Координаты эквивалентных атомных рядов на поперечной плоскости могут быть вычислены исходя из координат рядов атомов общего положения с помощью известной матрицы симметрии, которая включает вращение и трансляцию их позиций согласно свойствам симметрии группы.

Результат вычислений потенциальной энергии  $U(\rho)$  положительно заряженной частицы (протона или позитрона) в непрерывном потенциале осей [001] MOF-210 представлен на рис. 2.

В отличие от обычных кристаллов здесь имеются широкие двумерные потенциальные ямы, окруженные пиками высотой до 6.5 эВ. В случае отрицательно заряженных частиц (электронов) потенциальная энергия в непрерывном потенциале осей [001] MOF-210 представлена на рис. 3.

В этом случае имеется потенциальная яма глубиной 2.2 эВ, которая распространяется по всей поперечной плоскости. Аналогичные расчеты для осей [001] IRMOF-74-XI показывают, что потенциальная яма для положительно заряженных частиц имеет глубину около 12 эВ, а ее ширина близка к апертуре шестигранника на рис. 1.



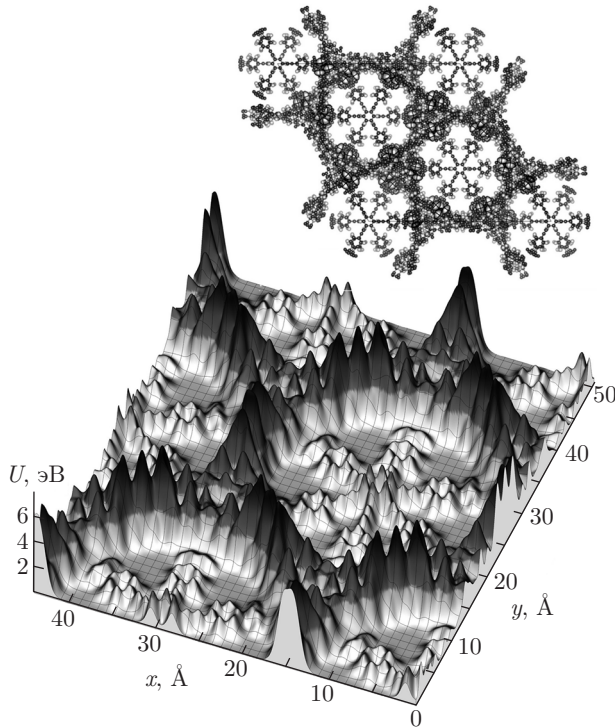


Рис. 2. Потенциальная энергия положительно заряженной частицы в непрерывном потенциале осей MOF-210. Позиции атомных рядов представлены эллипсоидами в верхнем правом углу рисунка

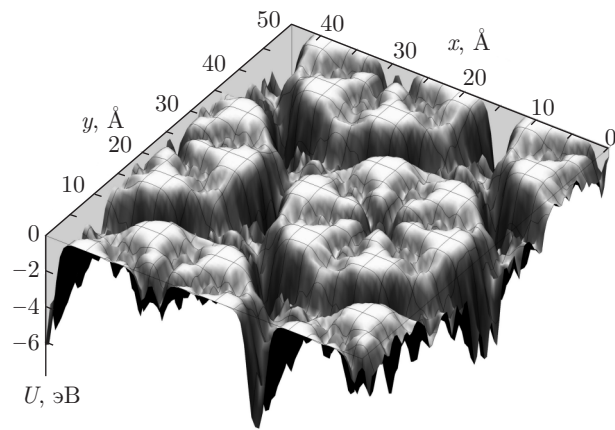


Рис. 3. Потенциальная энергия отрицательно заряженной частицы в непрерывном потенциале осей MOF-210

### 5. КАНАЛИРОВАНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЧАСТИЦ

Хорошо известно [7], что поперечное по отношению к атомным рядам движение релятивистских заряженных частиц в непрерывном потенциале следует рассматривать либо как движение по траектории

ям, либо на основе квантовых уравнений движения в зависимости от соотношения между шириной  $d_w$  потенциальной ямы и так называемой поперечной дебройлевской длиной волны  $\lambda_{\perp} = \lambda_D / \sin \theta_L$ , где  $\lambda_D = \hbar / (mv\gamma)$  — дебройлевская длина волны частицы,  $m, E, v, \gamma$  — ее масса, энергия, скорость и лоренц-фактор,  $\theta_L = (2U_0/E)^{1/2} \ll 1$  — угол Линдхарда,  $U_0$  — глубина ямы непрерывного потенциала.

В случае, когда сравниваемые величины одного порядка ( $d_w/\lambda_{\perp} \sim 1$ ), поперечное движение частицы следует рассматривать в терминах волновой функции. Волновая функция представляется в виде произведения плоской волны  $\exp(ip_z z)$  и поперечной части  $\psi(\rho)$ , которая описывает движение частицы в поперечной плоскости  $xy$  в непрерывном потенциале  $V_{MOF}(\rho)$  и удовлетворяет следующему уравнению:

$$[\Delta_{\rho} + p_{\perp}^2(\rho)] \psi(\rho) = 0. \quad (9)$$

Здесь  $\Delta_{\rho}$  представляет собой лапласиан на плоскости поперечных координат  $\rho$ ,  $p_{\perp}^2(\rho) = 2E[\varepsilon - eV_{MOF}(\rho)]$ ,  $e$  — заряд релятивистской частицы,  $\varepsilon = E - \sqrt{p_z^2 + 1}$  — так называемая поперечная энергия (здесь и далее мы используем систему единиц, в которой  $\hbar = m = c = 1$ ). Как показано в работе [20] (см. также Appendix В в [7]), уравнение (9) следует из квадратичной формы уравнения Дирака, если в нем пренебречь относительно малыми слагаемыми, отвечающими взаимодействию спина частицы с кристаллической решеткой и слагаемыми, квадратичными по потенциалу  $V_{MOF}(\rho)$ . По порядку величины отношение  $(d_w/\lambda_{\perp})^2$  представляет число связанных квантовых состояний  $n$  поперечного движения в двумерной потенциальной яме. Если число состояний велико ( $n \gg 1$ ), то поперечное движение можно рассматривать в терминах классических траекторий. Для элементарных частиц более тяжелых, чем электроны, условие классичности всегда выполняется. Для релятивистских электронов и позитронов применимость классической механики зависит от их лоренц-фактора  $\gamma$ . В классическом пределе поперечные траектории  $\rho(t)$  удовлетворяют уравнению ньютоновского типа для нерелятивистского поперечного движения, однако роль массы в этом уравнении играет «релятивистская масса» частицы  $E = m\gamma$ :

$$\frac{d^2 \rho}{dt^2} = -\frac{e}{E} \nabla V_{MOF}(\rho).$$

Что касается продольной компоненты скорости  $v_z$ , то в ультрарелятивистском пределе  $\gamma \gg 1$  для нее получается следующее выражение:

$$v_z = 1 - \frac{1}{2}(E^{-2} + v_{\perp}^2),$$

где  $\mathbf{v}_{\perp}$  — поперечная скорость. Вследствие сложной формы непрерывного потенциала МОК траектории частиц могут быть получены лишь в результате численных расчетов, например, методом укрупненных столкновений, разработанном нами ранее [21]. Более того, в рамках этого метода можно учесть влияние эффектов деканалирования и реканалирования, которые обусловлены некогерентным рассеянием канализованных частиц на электронах среды и флуктуациями усредненного потенциала.

Начальное распределение поперечной энергии частиц можно вычислить гораздо проще, поскольку оно определяется соотношением

$$\epsilon = \frac{E\theta_0^2}{2} + U(\rho_0), \quad (10)$$

в котором  $\rho_0$  представляет собой случайную точку входа. По нашим расчетам, когда положительно заряженные частицы входят в кристалл MOF-210 под нулевым углом  $\theta_0 = 0$  к кристаллографическим осям [001], около 75 % частиц из пучка первоначально захватываются в режим осевого канализования, в то время как остальные 25 % движутся над потенциальным барьером, отделяющим соседние потенциальные ямы.

Каналирование заряженных частиц в изогнутых кристаллах исследовалось на протяжении многих лет в диапазоне энергий частиц от нескольких МэВ до почти  $10^3$  ГэВ [22, 23]. В соответствии с результатами первой работы Цыганова [24], если кристалл МОК изогнуть в плоскости  $xz$  с постоянным радиусом кривизны  $R_b$ , то электрический потенциал  $V_{MOF}$  в выражении (8) следует заменить на эффективный потенциал, включающий центробежную часть:

$$V_{MOF}^{(eff)} = V_{MOF} - \frac{Ex}{R_b}. \quad (11)$$

Заряженная частица, которая первоначально попадает на дно потенциальной ямы с нулевой поперечной скоростью, может преодолеть потенциальный барьер между соседними каналами, если радиус кривизны  $R_b$  меньше критического значения  $R_c = Ed_w/(2U_0)$ , который и определяет влияние изгиба на процесс канализования. Например, изогнутый кристалл MOF-210 может отклонить пучок протонов, захваченных в режим осевого канализования, так же как магнитное поле напряженностью  $H = 2U_0/(ed_w) \approx 4.9$  Тл. Аналогично нанотрубкам [21],

но в отличие от обычных кристаллов, в МОК становится возможным осуществить эффективное отклонение пучка положительно заряженных частиц за счет осевого канализования. Отметим, что в отличие от «веревки» нанотрубок кристаллы МОК миллиметровой длины в настоящее время уже синтезированы.

## 6. ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Заряженные частицы могут излучать фотоны либо из-за своего рассеяния на электростатическом потенциале атомов кристалла (когерентное тормозное излучение, излучение при канализовании), либо вследствие брэгговской дифракции собственного поля частицы (так называемое параметрическое рентгеновское излучение). Поскольку поперечное движение в непрерывном потенциале МОК отличается для позитронов и электронов, спектр излучения при канализовании зависит от знака заряда частиц. Из-за сложности движения канализованных частиц спектр излучения невозможно рассчитать аналитически. Однако, если поперечная энергия частиц значительно превышает высоту потенциального барьера, разделяющего соседние каналы, т. е. угол входа  $\theta_0$  значительно превосходит критический угол Линдхарда  $\theta_L$ , то непрерывный потенциал  $V_{MOF}$  может рассматриваться как источник малого возмущения начальной траектории частицы и можно воспользоваться хорошо известным аналитическим выражением для спектрального распределения вероятности излучения, которое в этом случае называется когерентным тормозным излучением (КТИ). Строго говоря, для применимости стандартной теории КТИ недостаточно условия  $\theta_0 \gg \theta_L$ , нужно также потребовать, чтобы углы отклонения  $\vartheta_{dev}$  частицы от направления первоначального импульса из-за воздействия поля атомных рядов были малы по сравнению с эффективными углами электромагнитного излучения  $\theta_{eff} \sim E^{-1}$  ультрарелятивистскими частицами. Таким образом, стандартная теория КТИ может нарушаться не только при углах входа, сравнимых с углом Линдхарда, но и при значительно больших углах входа [25].

В рамках стандартной теории КТИ вероятность излучения электроном (позитроном), движущимся в МОК под малым углом к атомным рядам, дифференциальная по энергии фотона  $\omega$  и длине пути частицы  $l$ , может быть напрямую связана с компонентой Фурье  $V_{\mathbf{H}}$  непрерывного потенциала атомного ряда [7]:

$$\frac{d^2w}{d\omega dl} = \frac{e^2}{E^2} \sum_{\mathbf{H}} \frac{H^2}{(\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\nu})^2} |V_{\mathbf{H}}|^2 \times \left[ 1 + \frac{u}{2(1+u)} - 2\Omega_{\mathbf{H}} + 2\Omega_{\mathbf{H}}^2 \right] \eta(1 - \Omega_{\mathbf{H}}). \quad (12)$$

Здесь мы используем следующие обозначения:  $\boldsymbol{\nu}$  — единичный вектор в направлении начального импульса заряженной частицы,  $u = \omega/(E - \omega)$ ,  $\Omega_{\mathbf{H}} = u/(2E\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\nu})$ ,  $\eta$  — ступенчатая функция Хевисайда. Суммирование в формуле (12) происходит по всем векторам обратной решетки  $\mathbf{H} = \{H_x, H_y, 0\}$ , ортогональным выбранному семейству рядов, а величина  $V_{\mathbf{H}}$  связана с разложением Фурье атомного форм-фактора  $f_e^{(\mu)}(\mathbf{k})$  (3) следующим равенством:

$$V_{\mathbf{H}} = \mathfrak{V}^{-1} \sum_{\mu=1}^N \exp(i\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\rho}_{\mu}) f_e^{(\mu)}(\mathbf{H}, 0). \quad (13)$$

В нем суммирование выполняется по  $N$  атомам в элементарной ячейке, причем  $\mathfrak{V}$  обозначает объем элементарной ячейки.

Теперь проведем расчет спектра КТИ в IRMOF-74-XI в случае, когда векторы обратной решетки  $\mathbf{H}$  параллельны базисному вектору обратной решетки  $\mathbf{b}^*$ , а электрон входит в МОК под углом  $\theta_0 \gg \theta_L$  к кристаллографической оси [001] и, таким образом,  $\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\nu} = H\theta_0$ . Для тригональной системы IRMOF-74-XI находим  $b^* = 4\pi/b\sqrt{3}$ , где  $b = 145.0425 \text{ \AA}$ . Если энергия излучаемого фотона оказывается значительно ниже энергии излучающей частицы ( $\omega \ll E$ ), то выражение для фундаментальной гармоники КТИ приобретает вид  $\omega_1 = 8\pi\theta_0 E^2 / (b\sqrt{3})$ . Спектральное распределение энергии  $W = \omega w$ , излучаемой электроном с энергией 50 МэВ на единице пути, когда электрон входит под углом  $\theta_0 = 2\theta_L$ , представлено на рис. 4.

Пиковая интенсивность КТИ значительно превосходит уровень  $5.59 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , соответствующий формуле Бете – Гайтлера  $d^2W/d\omega dl = 4/(3L_r)$ , в которой  $L_r$  обозначает так называемую радиационную длину в IRMOF-74-XI. По сравнению с обычными кристаллами пик КТИ приходится на меньшие энергии фотонов, что обусловлено большими периодами решетки МОК.

Параметрическое рентгеновское излучение (ПРИ) можно трактовать как результат брэгговской дифракции виртуальных фотонов, представляющих собственное поле заряженной частицы. Действительно, электромагнитное поле ультрарелятивистской частицы почти поперечно и может быть представлено как спектр виртуальных фотонов. Виртуальные фотоны превращаются в реальные

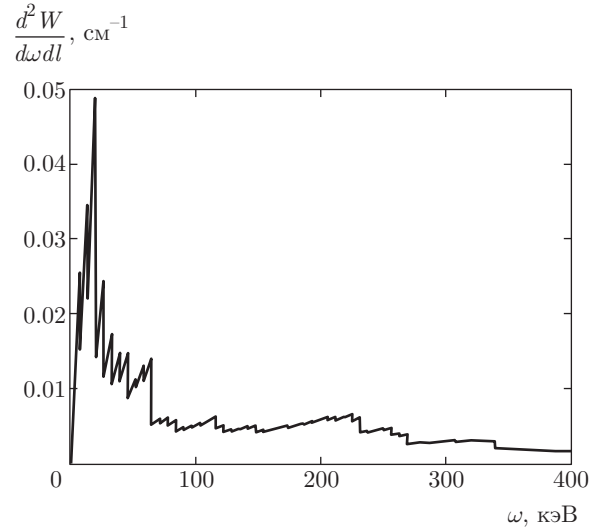


Рис. 4. Зависимость от  $\omega$  энергии когерентного тормозного излучения от электронов (позитронов) с энергией 50 МэВ, входящих в IRMOF-74-XI под углом  $\theta_0 = 2\theta_L$  к осям, дифференциальной по отношению к энергии фотона и длине пути частицы

фотоны ПРИ в результате передачи импульса между фотонами и решеткой МОК. Согласно имеющимся расчетам ([7], разд. 6.3), полное число фотонов ПРИ  $N_{PXR}$  с энергией  $\omega$ , близкой к  $\omega_B = H/(2 \sin \psi)$ , приходящееся на один электрон, определяется выражением

$$N_{PXR}(\omega_B) = \frac{e^2 \omega_B^2}{2H^2} \frac{|C_s \chi'_{\mathbf{H}}(\omega_B)|^2}{\chi''_0(\omega_B)} F(\theta_m), \quad (14)$$

$$F(\theta_m) = \ln \left( 1 + \frac{\theta_m^2}{\theta_v^2} \right) - \frac{(\theta_m/\theta_v)^2}{(\theta_m/\theta_v)^2 + 1}.$$

Здесь  $\pi/2 + \psi$  — угол между вектором скорости частицы  $\mathbf{v}$  и вектором обратной решетки  $\mathbf{H}$ . Для простоты предполагается, что последний ортогонален входной поверхности МОК (симметричное брэгговское отражение). Далее,  $\chi'_{\mathbf{H}}(\omega)$  представляют собой коэффициенты разложения действительной части диэлектрической восприимчивости кристалла  $\chi(\mathbf{r}, \omega)$ , а  $\chi''_0(\omega)$  — мнимая часть диэлектрической восприимчивости, усредненная по объему кристалла. Остальные обозначения:  $C_s = \cos 2\psi$  для  $\pi$ -поляризации ПРИ и  $C_s = 1$  для  $\sigma$ -поляризации ПРИ,  $\theta_m$  — апертура детектора излучения,  $\theta_v = [E^{-2} - \chi'_0(\omega)]^{1/2}$  — угловая ширина спектра виртуальных фотонов. Если выбрать  $\theta_m$  равной  $\theta_v$ , то  $F(\theta_m) = 0.193$ . Относительная ширина частотного спектра ПРИ  $\Delta\omega/\omega_B = (\omega - \omega_B)/\omega_B$  определяется равенством



$$\frac{\Delta\omega}{\omega_B} = \theta_m \operatorname{ctg} \psi. \quad (15)$$

Коэффициенты разложения  $\chi'_{\mathbf{H}}(\omega)$  в уравнении (14) связаны с атомным формфактором  $f_X^{(\mu)}(\omega, \mathbf{H})$  для рассеяния рентгеновского излучения равенством

$$\chi'_{\mathbf{H}}(\omega) = -\frac{4\pi e^2}{\omega^2} \mathfrak{V}^{-1} \sum_{\mu=1}^N \exp(i\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\rho}_\mu) f_X^{(\mu)}(\omega, \mathbf{H}). \quad (16)$$

Поскольку уравнение Пуассона связывает потенциал и распределение заряда в атомах, атомный формфактор для рассеяния рентгеновского излучения может быть получен из электронного формфактора (3) посредством формулы Бете–Мотта

$$f_X^{(\mu)}(\mathbf{k}) = Z_\mu - 2\pi^2 a_0 k^2 f_e^{(\mu)}(\mathbf{k}). \quad (17)$$

Эта формула дает значение  $f_X^{(\mu)}(\mathbf{0}) = Z_\mu$  и, следовательно, для  $\chi'_0(\omega) = -4\pi e^2 n / \omega^2$  получается «плазменная» формула, где  $n$  представляет собой плотность числа электронов, усредненную по объему кристалла. Однако в области относительно мягкого рентгеновского излучения, ниже порога ионизации  $K$ -оболочки некоторых атомов, часть атомных электронов не может рассматриваться как свободные и поэтому «плазменная» формула теряет силу. В частности, в работах по рентгеновскому черенковскому излучению [26, 27] было продемонстрировано аномальное поведение  $\chi'_0(\omega)$  возле  $K$ -края фотопоглощения  $\omega_K = 283.8$  эВ в углероде. Ясно, что при расчетах ПРИ в мягкой рентгеновской области в МОК значения  $f_X^{(\mu)}(\omega, \mathbf{H})$  следует вычислять более точно, например, используя данные NIST [28].

В качестве примера вычислим спектр ПРИ, возникающего при симметричном брэгговском отражении первого порядка виртуальных фотонов от плоскостей (110) IRMOF-74-XI, т. е.  $\mathbf{H} = 2\pi(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$  (см. рис. 1). Из данных для IRMOF-74-XI [14] находим  $\mathfrak{V} = 128222.5 \text{ \AA}^3$ ,  $H = 4\pi/b$ ,  $b = 145.0425 \text{ \AA}$ . Согласно расчетам, энергия фотонов ПРИ  $\omega_B$  может меняться от нижнего предела 85.4 эВ, соответствующего почти нормальному падению частиц на плоскость ( $\psi \approx \pi/2$ ), до значительно больших значений при скользющем падении (в частности, 1000 эВ при  $\psi = 4.9^\circ$ ). Зависимость от  $\omega_B = H/(2 \sin \psi)$  общего числа фотонов ПРИ (14) показана на рис. 5.

Относительная спектральная ширина (15) излучения от электронов с энергией 50 МэВ в области мягкого рентгеновского излучения показана на рис. 6.

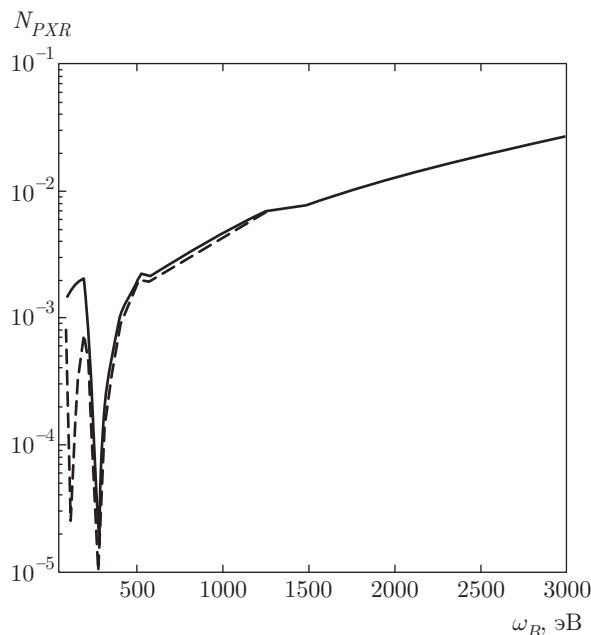


Рис. 5. Зависимость от  $\omega_B$  полного числа фотонов параметрического рентгеновского излучения с различной поляризацией (сплошная кривая соответствует  $\sigma$ -поляризации, штриховая —  $\pi$ -поляризации) от ультрарелятивистского электрона, влетающего в IRMOF-74-XI под разными углами  $\psi$  к кристаллографическим плоскостям (110)

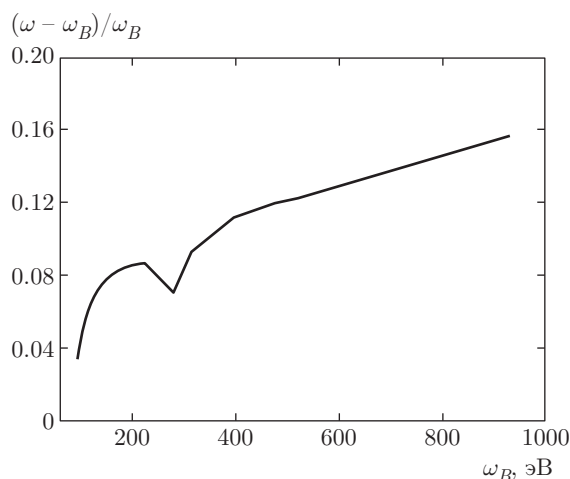


Рис. 6. Относительная ширина спектра параметрического рентгеновского излучения от электрона с энергией 50 МэВ, влетающего в IRMOF-74-XI под разными углами  $\psi$  к кристаллографическим плоскостям (110), как функция частоты излучения  $\omega_B = H/(2 \sin \psi)$

Число излучаемых фотонов, энергия фотонов и спектральная ширина возрастают при уменьшении угла скольжения  $\psi$ . Излучение остается сравнительно монохроматическим, пока угол скольжения превосходит френелевский угол  $\theta_F = |\chi_0'(\omega)|^{1/2}$ .

## 7. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Проведенный анализ каналирования релятивистских заряженных частиц и рентгеновского излучения частицами в МОК показал наличие интересных особенностей, которые в значительной степени обусловлены сложной структурой и большими периодами их кристаллической решетки по сравнению с обычными кристаллами. В частности, существование широких двумерных потенциальных ям как для положительно, так и для отрицательно заряженных частиц, способствует более эффективному осевому каналированию частиц и повороту пучков частиц изогнутыми кристаллами МОК. Параметрическое рентгеновское излучение от релятивистских электронов в МОК может представлять интерес как компактный источник мягкого рентгеновского излучения с перестраиваемыми частотой и степенью монохроматичности. С другой стороны, хорошо известно, что спектр излучения при каналировании частиц, в особенности частиц с энергией в несколько МэВ, весьма чувствителен к форме усредненного потенциала и таким образом он может давать полезную информацию об электронной структуре и атомных смещениях в МОК.

Мы благодарны профессору Тине Дюрэн (Tina Düren, Department of Chemical Engineering, University of Bath, UK) за полезные обсуждения структурных параметров МОК.

## ЛИТЕРАТУРА

- J. Lindhard, Phys. Lett. **12**(2), 126 (1964).
- D. S. Gemmell, Rev. Mod. Phys. **46**, 129 (1974).
- U. I. Uggerhøj, Rev. Mod. Phys. **77**, 1131 (2005).
- S. B. Dabagov and N. K. Zhevago, Rivista Nuovo Cim. **31**, 491 (2008).
- N. K. Zhevago and V. I. Glebov, Phys. Lett. A **250**, 360 (1998).
- N. K. Zhevago and V. I. Glebov, Phys. Lett. A **282**, 97 (2001).
- X. Artru, S. P. Fomin, N. F. Shul'ga et al., Phys. Rep. **412**, 89 (2005).
- Special Issue: 2012 Metal-Organic Frameworks, Chem. Rev. **112**, 673 (2012).
- H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Science **341**, 1230444 (2013).
- M. R. Ryder and J.-C. Tan, Mat. Sci. Technol. **30**, 1598 (2014).
- K. T. Butler, C. H. Hendon, and A. Walsh, ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 22044 (2014).
- Lina Li, Fuxing Sun, Jiangtao Jia et al., Cryst. Eng. Comm. **15**, 4094 (2013).
- K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form> (25.10.2016).
- J. C. Meyer, S. Kurasch, Hye Jin Park et al., Nature Mater. **10**, 209 (2011).
- B. Deng and L. D. Marks, Acta Cryst. A **62**, 208 (2006).
- E. J. Kirkland, *Advanced Computing in Electron Microscopy*, Springer (2010).
- D. W. Marquardt, SIAM J. Appl. Math. **11**, 431 (1963).
- M. Abramowitz and I. A. Stegun (Eds.), *Exponential Integral and Related Functions*, Dover, New York (1972).
- Н. К. Жеваго, ЖЭТФ **75**, 1389 (1978).
- N. K. Zhevago and V. I. Glebov, Phys. Lett. A **310**, 301 (2003).
- U. Wienands, T. W. Markiewicz, J. Nelson et al., Phys. Rev. Lett. **114**, 074801 (2015).
- W. Scandale, G. Arduini, M. Butcher et al., Phys. Lett. B **760**, 826 (2016) (and references therein).
- E. N. Tsyganov, *Technical Report Preprint TM-684, Fermilab Report TM-682* (1976).
- Н. К. Жеваго, ЖЭТФ **94**, 23 (1988).
- В. А. Базылев, В. И. Глебов, Э. И. Денисов и др., Письма в ЖЭТФ **24**, 406 (1976).
- M. J. Moran, B. Chang, M. B. Schneider, and X. K. Maruyama, Nucl. Instr. Meth. B **48**, 287 (1990).
- NIST x-ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables*, <https://www.nist.gov/pml/x-ray-form-factor-attenuation-and-scattering-tables>.