

УДК 539.21: 543.422.8

EXAFS-СПЕКТРОСКОПИЯ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В. Л. Аксенов, С. И. Тютюнников

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

А. Ю. Кузьмин, Ю. Пуранс

Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия
<http://www.cfi.lu.lv/> email: xas@latnet.lv

ВВЕДЕНИЕ	1300
ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ И МЕТОДИКА АНАЛИЗА EXAFS-СПЕКТРОВ	1303
Методика анализа EXAFS-спектров	1314
ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ EXAFS-СПЕКТРОМЕТРОВ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	1328
ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ EXAFS-СПЕКТРОМЕТР	1333
Основные узлы энергодисперсионной EXAFS-станции	1340
ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА	1342
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУЛЛЕРИДОВ	1350
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	1355
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	1355

УДК 539.21: 543.422.8

EXAFS-СПЕКТРОСКОПИЯ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В. Л. Аксенов, С. И. Тютюнников

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

А. Ю. Кузьмин, Ю. Пуранс

Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия
<http://www.cfi.lu.lv/> email: xas@latnet.lv

Развитие специализированных источников синхротронного излучения (СИ) большой яркости обеспечивает значительный прогресс в использовании методов спектроскопии поглощения для определения локальной атомной и электронной структуры поглощающих центров в материаловедении, физике, химии, биологии. В обзоре приводятся основные теоретические принципы EXAFS-спектроскопии как одного из главных направлений абсорбционной спектроскопии, позволяющего с высокой точностью получать параметры ближнего порядка в многокомпонентных аморфных и квазикристаллических средах. Описываются методы анализа EXAFS-спектров с учетом эффектов многократного рассеяния. Приводятся экспериментальные схемы, реализующие метод EXAFS-спектроскопии на пучках СИ, требования на монохроматизацию пучка излучения. Для исследования фазовых переходов и внешних воздействий на объект в Национальном центре СИ «Курчатовский институт» создается на пучке СИ энергодисперсионный спектрометр, позволяющий проводить измерения с временным разрешением $3 \div 5$ мс. Приводятся экспериментальные результаты по исследованию методом EXAFS-спектроскопии оксидных соединений вольфрама и молибдена, характерной особенностью которых является переменная валентность иона металла в зависимости от внешних воздействий. С помощью EXAFS-спектроскопии успешно решается одна из структурных задач в области физики фуллеридов — положение атомов металла в зависимости от температуры.

The development of dedicated synchrotron radiation (SR) source of high brightness ensures considerable advance in usage of methods of absorption spectroscopy of uptake for definition of local atomic and electronic structure of absorption centers in materials technology, physics, chemistry, biology. In the review the basic theoretical principles of EXAFS spectroscopy are given, as one of principal directions of an absorption spectroscopy permitting with a high accuracy to gain parameters of the short-range order in multicomponent amorphous and quasi-crystal mediums. The methods of the analysis of EXAFS spectra with allowance of effects of multiply scattering are featured. The exposition of the experimental set-ups, which realize the method of EXAFS spectroscopy on beams of SR, requirement of the monochromatization of radiation beams are given. For investigation of phase transition and external effects the energy-dispersive EXAFS spectrometer is creating at the National center of SR «Kurchatov Institute» which can measure the EXAFS spectrum with a time resolution 3–5 ms. The experimental results on investigation (by the EXAFS spectroscopy method) of oxides of tungsten and molybdenum are given, which have unique property: the variable valence of an ion of metal is depending on external action. The most interesting of structural problems in the field of physics fullerides, successfully solved with the help of EXAFS spectroscopy, is the spatial location of metal atoms depending on temperature.

ВВЕДЕНИЕ

В последние 15 лет рентгеновская спектроскопия поглощения (РСП) получила широкое применение для определения локальной атомной и электронной структуры поглощающих центров (атомов) в материаловедении, физике, химии, биологии, геофизике. Быстрый прогресс метода РСП обусловлен появлением в мире большого числа синхротронных источников и значительными достижениями в области развития теории и ее практической реализации в удобных и широкодоступных пакетах компьютерных программ [1]. Метод РСП позволяет получить информацию, существенно дополняющую результаты других экспериментальных методов, таких как дифракция (рассеяние) рентгеновского излучения и нейтронов, рентгеновская фотоэлектронная и эмиссионная спектроскопия. Основными преимуществами РСП являются: избирательность по типу химического элемента (в некоторых случаях также по местоположению элемента в материале), позволяющая получать информацию о парных и многоатомных функциях распределения для локального окружения каждого из элементов исследуемого материала; чувствительность к парциальным плотностям свободных состояний вблизи уровня Ферми; высокая концентрационная чувствительность (до $10 \div 100$ частиц/моль) и относительно малое время регистрации экспериментальных спектров (от миллисекунд до десятков минут) при использовании синхротронного излучения; малый требуемый объем образца (обычно достаточно менее 30 мг/см^2). Эти преимущества делают использование РСП особенно привлекательным в изучении

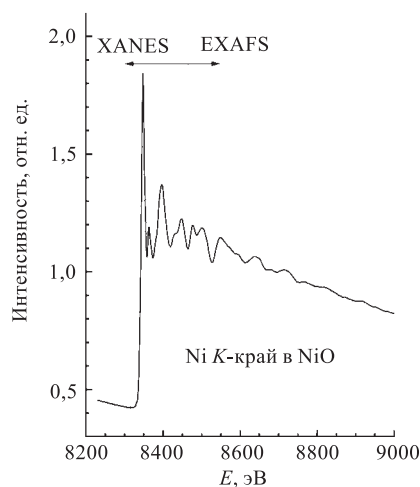


Рис. 1. Рентгеновский спектр поглощения K -края никеля в NiO [31]

кристаллических и неупорядоченных (аморфных, стеклообразных, жидких и газообразных) многокомпонентных материалов, а также при проведении *in situ* исследований динамических процессов (фазовых переходов, химических реакций).

При поглощении рентгеновских лучей с энергией, близкой к энергии связи электронов, наблюдаются особенности, известные как края поглощения. Типичный спектр рентгеновского поглощения для K -края никеля в поликристаллическом NiO представлен на рис. 1. Хорошо видна тонкая структура, простирающаяся далеко за край поглощения и имеющая осциллирующий характер. Для удобства интерпретации часто различают две области:

1) околопороговую структуру рентгеновского спектра поглощения — XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure),

2) протяженную тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения — EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Принято считать, что область XANES простирается на $50 \div 100$ эВ за край поглощения и определяется локальной плотностью свободных состояний поглощающего атома и вкладами от рассеяния возбужденного фотоэлектрона на потенциалах нескольких атомов, называемыми эффектами многократного рассеяния. В расположенной далее области EXAFS чаще всего доминируют процессы однократного рассеяния. Эта область обычно простирается до $400 \div 2000$ эВ за край: верхний предел ограничивается величиной отношения сигнал/шум и/или присутствием другого края поглощения. Отметим, что такое деление рентгеновского спектра поглощения на две области является чисто условным, и интервал каждой из областей может изменяться для различных соединений. Поэтому в современной литературе часто используется термин «тонкая структура рентгеновского спектра поглощения» — XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) для обозначения всей осциллирующей компоненты за краем поглощения.

Тонкая структура за краем поглощения впервые наблюдалась экспериментально около 70 лет назад [2–8]. Однако более 40 лет понадобилось для ее интерпретации. Первое теоретическое объяснение природы XAFS, оказавшееся впоследствии неверным, было предложено в 1931 г. [9] и предполагало наличие в системе дальнего порядка. Годом позже была выдвинута теория, которая базировалась на основополагающей роли ближнего порядка [10]: она объясняла XAFS модуляцией волновой функции конечного состояния фотоэлектрона при его рассеянии на потенциалах соседних атомов. Этот подход был развит впоследствии в ряде работ [11–15], он является основой современного представления о XAFS.

Коренной скачок в развитии метода РСП произошел в начале 70-х годов, когда Сайерс, Штерн, Литл (Sayers, Stern, Lytle) [16] показали, что фурье-преобразование EXAFS-осцилляций дает картину, близкую к функции радиального распределения атомной плотности. Этот аргумент был убедительным для кристаллографической природы информации, содержащейся в EXAFS-осцилляциях. Также было показано, что спектроскопические измерения в районе XANES в области мягкого рентгена (от 300 эВ до 10 кэВ) позволяют получить с хорошим энергетическим разрешением информацию о незаполненных состояниях вблизи уровня Ферми [17, 18]. Переход к использованию синхротронного излучения (СИ) в качестве источника непрерывного спектра был мощным побудительным мотивом в развитии техники EXAFS-спектроскопии и различных его приложений. Это связано с тем, что яркость источников СИ на много порядков превосходит рентгеновские трубки, что позволяет проводить измерения EXAFS-спектров как при низких концен-

трациях исследуемого элемента, так и при малых временах (до нескольких миллисекунд) [19].

Первые источники СИ были созданы на базе накопительных колец ВЭПП-3 (Россия, 1971), ADONE (Италия, 1979), ACO (Франция, 1970) и SPEAR (США, 1973) [20]. В настоящее время введены в эксплуатацию источники СИ третьего поколения: ESRF (Франция), ALS и APS (США), ELETTRA (Италия) и SPRING8 (Япония) с яркостью излучения до $\sim 10^{19}$ фотонов. Всего в мире функционируют более 50 источников и более 10 находятся на стадии проектирования [20]. Использование СИ, обладающего высокой интенсивностью и хорошо выраженной линейной или циркулярной поляризацией, открывает уникальные возможности для научных исследований. В частности, в РСП удалось развить ряд новых методик для изучения атомной и электронной структур как в объеме, так и в поверхностных слоях различной толщины:

- метод флуоресцентной EXAFS-спектроскопии (Fluorescence EXAFS — FEXAFS);
- методы поверхностной EXAFS-спектроскопии (Surface EXAFS — SEXAFS) по измерению оже-электронов, полного либо частичного выхода электронного фототока, выхода фотостимулированной десорбции ионов, полного внешнего отражения;
- метод EXAFS-спектроскопии оптической люминесценции (X-ray Excited Optical Luminescence — XEOL);
- метод измерения циркулярного магнитного дихроизма (Circular Magnetic X-ray Dichroism — CMXD), применимый к изучению магнитных свойств материалов [21];
- метод EXAFS-спектроскопии по измерению интенсивности брэгговских пиков (Diffraction Anomalous Fine Structure — DAFS).

Основная цель обзора — представить экспериментальные возможности EXAFS-спектроскопии в физике конденсированных сред в связи с запуском при участии ОИЯИ энергодисперсионного спектрометра для работы на пучке синхротронного излучения в РНЦ «Курчатовский институт», а также в связи с программой создания в ОИЯИ специализированного источника СИ третьего поколения ДЭЛСИ. Мы не касались рассмотрения биологического аспекта исследований методами абсорбционной спектроскопии, поскольку данный обзор, в первую очередь, предназначен для работающих в области физики твердого тела.

1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ И МЕТОДИКА АНАЛИЗА EXAFS-СПЕКТРОВ

Рентгеновская спектроскопия поглощения основана на взаимодействии падающего излучения с твердым телом. Основные элементарные процессы, возникающие при прохождении излучения через вещество, представлены на рис. 2. Они приводят к тому, что интенсивность прошедшего сквозь образец рентгеновского излучения ослабляется в соответствии с экспоненциальным законом $I_x = I_0 \exp(-\mu x)$. Коэффициент поглощения μ определяется различными элементарными процессами: фотоэлектронное поглощение, комптоновское рассеяние, упругое рассеяние, рождение пар [22].

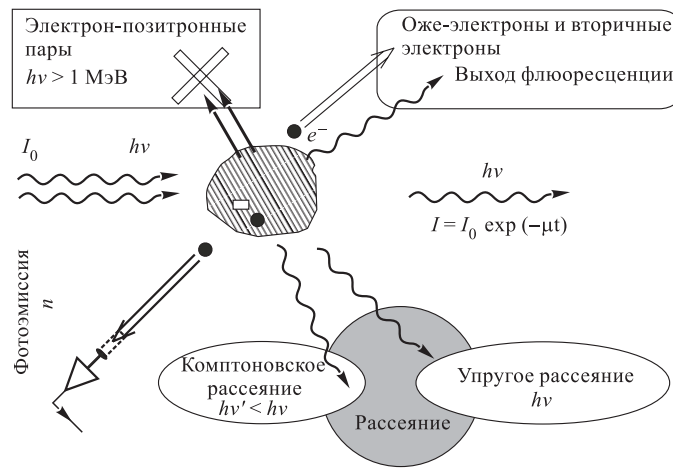


Рис. 2. Элементарные акты взаимодействия рентгеновского излучения с веществом

Для диапазона энергий квантов излучения $\hbar\omega$ до 100 кэВ максимальное сечение имеет процесс фотоэлектронного поглощения, который сопровождается появлением фотоэлектрона с энергией $E = \hbar\omega - E_0$, где E_0 — энергия связи электронов в поглощающем атоме. При энергиях падающих фотонов $300 \div 30000$ эВ энергия фотоэлектронов $E = 1 \div 1000$ эВ.

В процессе поглощения рентгеновского кванта атомом происходит возбуждение, снятие которого осуществляется путем либо испускания дискретных квантов (флюоресценция), либо вырывания из атома оже-электронов с определенными энергиями, которые соответствуют уровням атомной системы. На рис. 3 показана диаграмма распада возбужденного состояния атома. Вероятность разных каналов распада (оже-процесса и флюоресценции) зависит от заряда ядра и представлена на рис. 4 в единицах ширины уровня (эВ) [23].

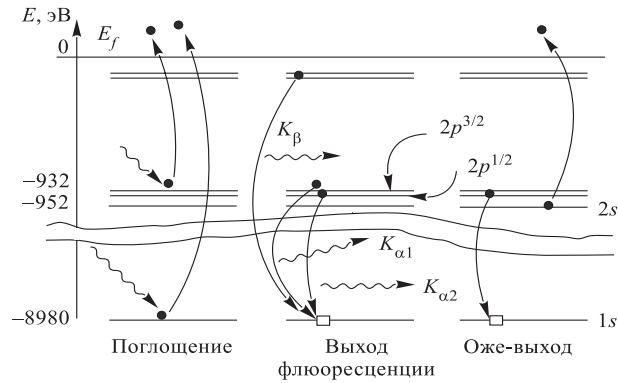


Рис. 3. Диаграмма распада возбужденного состояния атома [25], возникающего при поглощении рентгеновского кванта

Ширины уровней определяют разрешение экспериментальной аппаратуры, необходимое для их разделения.

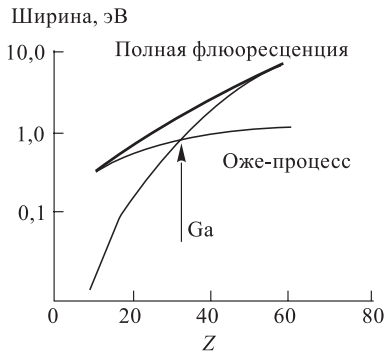


Рис. 4. Зависимость ширины уровня [25] для K-оболочки от заряда ядра

Сечение поглощения фотонов атомом σ определяется в дипольном приближении вероятностью перехода: $\sigma = 2\pi/\hbar \Sigma \langle f | \hat{W} | i \rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$, \hat{W} — оператор дипольного перехода под действием падающего электромагнитного излучения, который записывается как $\hat{W} = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$, где \mathbf{E} — напряженность электрического поля в падающей волне, $e\mathbf{r}$ — дипольный момент атома [24], E_f и E_i — энергия атома в конечном и начальном состояниях соответственно.

Если ввести вектор поляризации падающего излучения $\varepsilon = \mathbf{E}/|E|$, то сечение поглощения для дипольного и квадрупольного переходов будет иметь вид [24]:

дипольное поглощение:

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha^2 \hbar\omega \Sigma \langle f | \varepsilon \cdot \mathbf{r} | i \rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (1)$$

квадрупольное приближение:

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha^2 \frac{1}{4} \hbar\omega \Sigma \langle f | (\varepsilon \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2)$$

Из этих формул можно сделать следующие выводы.

1. Селективность в возбуждении, определяемая энергией фотонов $\hbar\omega$.
2. Дихроизм, определяемый оператором дипольного перехода ϵr с компонентами ϵz или $(\epsilon_x - i\epsilon_y)(\epsilon_x + i\epsilon_y)$.
3. Правила отбора $\Delta l = \pm 1$.
4. Влияние релаксации конечного состояния на общую вероятность перехода.

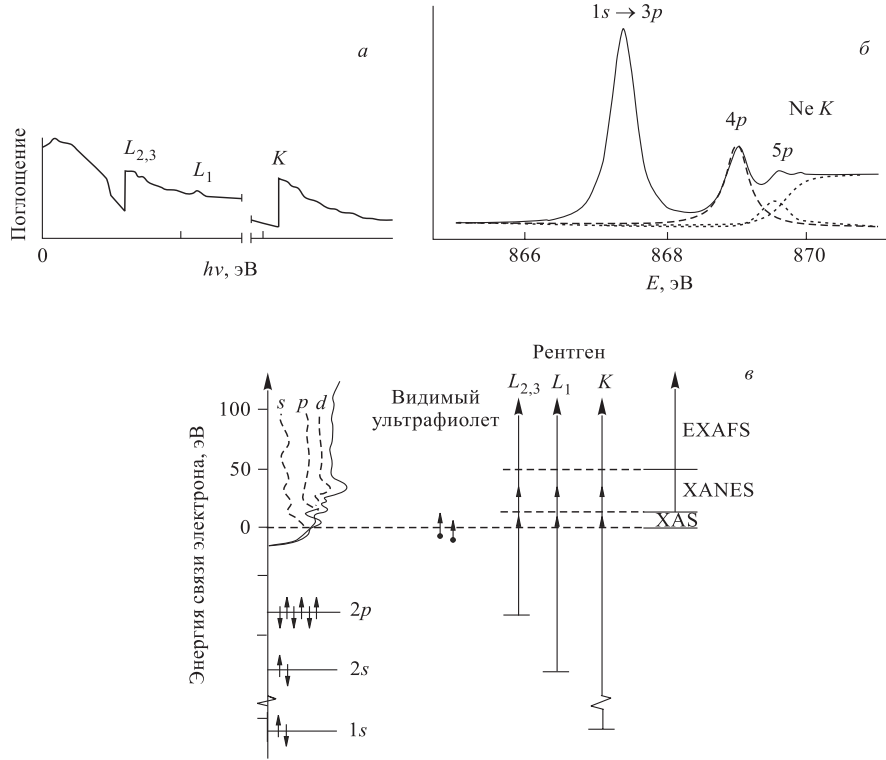


Рис. 5. Схема энергетических уровней и сечение фотопоглощения неона в зависимости от энергии квантов рентгеновского излучения: а) в широком спектральном диапазоне; б) вблизи K -края; в) схема энергетических уровней неона

При возбуждении нейтральных атомов, которые не взаимодействуют друг с другом, зависимость сечения возбуждения от энергии будет определяться правилом отбора по орбитальному моменту $\Delta l = \pm 1$ и законом сохранения энергии $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$. На рис. 5 представлены зависимости сечения фотопоглощения неона от энергии квантов рентгеновского излучения, для ко-

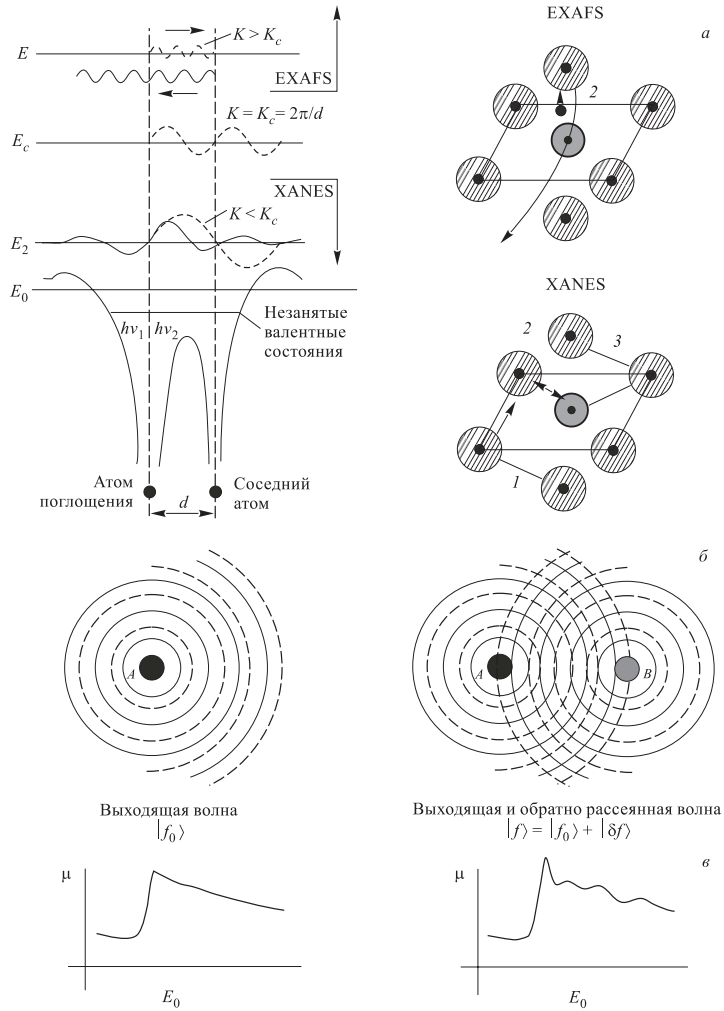


Рис. 6. Схема взаимодействия фотоэлектрона с атомами ближайшего окружения: A — атом, поглотивший рентгеновский квант, B — атом ближайшего окружения; *a*) схема энергетических уровней электронов в кристаллической решетке при разных энергиях возбуждения, соответствующих процессам однократного EXAFS- и многократного XANES-рассеяния; *б*) выходящая волна, соответствующая свободному электрону, и интерференция выходящей рассеянной волны; *в*) зависимость поглощения рентгеновского излучения при отсутствии рассеяния соседними атомами и с учетом рассеяния

того функция начального состояния $|i\rangle = |1s^2 2s^2 2p^6\rangle$, конечное состояние $|f\rangle = |1s' \dots np^1\rangle$ [25].

Как видно из рис. 5, сечение поглощения полностью определяется энергетическими уровнями индивидуального атома.

В случае поглощения фотона атомом, вблизи которого находятся соседние атомы, картина взаимодействия значительно усложнится.

На рис. 6 представлены схемы, иллюстрирующие процесс поглощения фотонов атомом в твердом теле; при энергиях фотона больше энергии связи электрона в атоме происходит возбуждение электрона с энергией E и волновым вектором k . Этот электрон рассеивается на потенциалах атомов ближайшего окружения (в том числе и на потенциале самого поглощающего атома). При малых энергиях фотоэлектронов и, соответственно, больших длинах волн де Бройля, сравнимых с расстояниями между атомами в кристаллической решетке R_0 , что соответствует району XANES, вклад многократных рассеяний обычно существенно превосходит вклад однократных рассеяний. При больших энергиях фотоэлектронов длина волны де Бройля очень мала, и процессы однократного рассеяния обычно доминируют.

Область спектра поглощения вблизи края XANES содержит информацию об электронном состоянии поглощающего атома (его валентности, плотности свободных состояний) [25, 26]. На рис. 7 представлены XANES-спектры [25], измеренные под разными углами для чистых металлов, порошков и монокристаллов. Угловая зависимость спектров отражает тот факт, что поляризованное синхротронное излучение начинает взаимодействовать эффективно с электронами разной конфигурации: при $\theta = 0^\circ$ взаимодействие фотонов с монокристаллами La_2CuO_4 происходит в плоскости (ab) с электронами, связанными в орбиталях $4px, y$. Этому соответствуют пики M, N . Для $\theta \geq 54^\circ$ появляется взаимодействие с электронами орбиталей $4pz$ (переходы BE).

Модель EXAFS базируется на описании вероятностей перехода из начального атомного состояния в конечное возбужденное состояние, описываемое волновой функцией свободного электрона, возникающего в результате поглощения фотона с энергией $\hbar\omega$. В рамках теории рассеяния, если

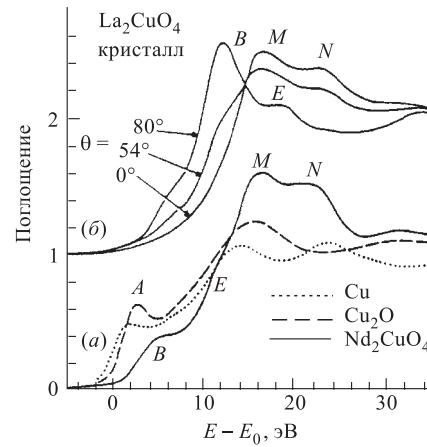


Рис. 7. XANES-спектры под разными углами падения рентгеновского излучения к плоскости поверхности кристалла [25]

вблизи поглощающего атома находится соседний атом, то происходит рассеяние электрона на этом атоме. В результате возникают две волны — начальная и рассеянная, которые интерферируют друг с другом. Разность фаз определяется расстоянием между атомами и волновым вектором электрона K . На рис. 6 схематично показаны все основные процессы, происходящие при поглощении фотона с энергией $\hbar\omega$ выше порога E_0 вырывания фотоэлектрона в твердом теле. Как было сказано выше, сечение взаимодействия фотона с атомом определяется выражением (1):

$$\sigma = |M|^2 \Sigma \int d^3x |\varphi_{\text{иост}}(x) \varepsilon \mathbf{r} \varphi_{t_f}|^2 \delta(E_i - E_{f,R} - \hbar\omega + \varepsilon_f), \quad (3)$$

где $M = \langle \Psi_i^{N-1} | \Psi_{f,R}^{N-1} \rangle$ — монополюнный матричный элемент перехода из начального состояния системы из $N - 1$ электронов, исключая возбужденный электрон с энергией ε_f , в состояние с полностью релаксированными $N - 1$ электронами.

Вычисление волновой функции конечного состояния электрона, движущегося в потенциале оставшихся $N - 1$ электронов в основном состоянии, включает взаимодействие этого электрона с соседними атомами с учетом образовавшихся вакансий в остове.

Общий вид волновой функции представлен в приближении однократного рассеяния в виде

$$\varphi_{\varepsilon_f}(x) = \varphi_{\varepsilon}^{\text{погл}}(x) + \sum_{R_j} \varphi_{\varepsilon}^{\text{pac}}(x - R_j), \quad (4)$$

где $\varphi_{\varepsilon}^{\text{погл}}$ — волновая функция свободного электрона, возникающего при поглощении фотона, $\varphi_{\varepsilon}^{\text{pac}}(x - R_j)$ — волновая функция электрона, рассеянного атомом, находящимся на расстоянии R_j от атома, поглотившего фотон. Подставляя (4) в выражение (3), получим сечение взаимодействия фотона с атомом с учетом ближнего окружения:

$$\sigma(\omega) = \sigma^{\text{погл}}(\omega)(1 + \chi(\omega)), \quad (5)$$

где $\sigma^{\text{погл}}(\omega)$ — классическое сечение рассеяния фотона; $\chi(\omega)$ — EXAFS-модуляция атомного сечения ближайшим окружением.

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\sigma^{\text{погл}}(\omega)} \sum_{R_j} 2R_j \int d^3x \varphi_{\text{иост}}^*(x) \varepsilon \mathbf{x} \varphi_{\varepsilon l m}^{\text{погл}} \times \\ \times \int d^3x' \varphi_{\text{иост}}^*(x') \varepsilon \mathbf{x} \varphi_{\varepsilon l m R_j}^{\text{pac}}(x'), \quad (6)$$

где $\varphi_{\varepsilon l m}^{\text{погл}}$ — волновая функция, соответствующая вылетевшему из атома электрону с энергией ε , моментом l ; $\varphi_{\varepsilon l m R_j}^{\text{pac}}$ — рассеянная волна от соседнего

атома, находящегося в точке R_j . Квантовые числа для выходящей волны определяются правилами отбора для дипольного перехода $l = 1$ в случае K - и L_1 -оболочек поглощения.

В EXAFS-районе, где волновой вектор фотоэлектрона k_e больше, чем волновой вектор, отвечающий первой зоне Бриллюэна $k_d = \frac{2\pi}{d}$, $k_e \geq k_d$ (рис.6), волновая функция рассеянной волны может быть представлена в асимптотическом виде на расстоянии $|x - R_j|$ от рассеивающего атома:

$$\begin{aligned} \varphi_{\varepsilon lm}^{\text{расс}}(x) &= \varphi_{\varepsilon lm}^{\text{погл}}(R_j) f(\Omega_k) e^{i|k|x} e^{-\mu(|R_j|+|x|)} \frac{1}{|x|} = \\ &= Y_{lm}(\Omega_{R_j}) e^{i(kR_j+\delta_1)} f(\Omega_k) e^{i|k|x} e^{-\mu(|R_j|+|x|)} \frac{1}{|k|R_j|x|}, \quad (7) \end{aligned}$$

где δ_1 — фазовый сдвиг волны на поглощающем атоме; Ω_k — телесный угол рассеяния по отношению к рассеивающему атому; $\Omega_{R_j}(\theta, \varphi)$ — угол по отношению к прямой, соединяющей поглощающий и рассеивающий атомы; $f(\Omega_k)$ — длина рассеяния для угла Ω_k .

Вычисление матричного элемента $\chi(\omega)$ для распределения по $\{R_j\}$ происходит по формуле:

$$\chi(\omega; \{R_j\}) = \sum_j \frac{|\varepsilon R_j|}{k|R_j|^2} \text{Im} \{f(\pi) e^{2ik|R_j|} e^{2i\delta_e}\} e^{-2\mu R_j}, \quad (8)$$

$f(\pi)$ — амплитуда рассеяния назад; $f(\pi) = \sum_{e'} \frac{e^{2i\delta_e} - 1}{2ik} (2l' + 1)(-1)^{l'}$; экспонента $e^{-\mu(|R_j|+|x|)}$ определяет среднюю длину свободного пробега электрона в веществе.

Поскольку в твердом теле окружающие атомы совершают тепловые колебания, то выражение для $\chi(\omega; \{R_j\})$ следует усреднить по амплитудам колебаний, что дается $g(R_j)$ -распределением:

$$\bar{\chi}(\omega) = \sum_j \int d^3 R_j g(R_j) \chi(\omega; \{R_j\}). \quad (9)$$

Для простого кристалла это усреднение зависит от относительного направления между вектором поляризации ε падающей волны и осью кристалла.

Для поликристаллического образца происходит усреднение по всем направлениям и только вариации в $|R|$ важны по величине.

Наиболее простая аппроксимация в $\{R_j\}$ — гауссовская с дисперсией σ^2 . Среднее значение EXAFS-фактора:

$$\bar{\chi}(\omega) = \sum_j \frac{f(\pi)}{k|R_j|^2} \sin(2|k|R_j + \bar{\alpha}(k)) e^{-k^2\sigma^2} e^{-2\mu R_j}, \quad (10)$$

где фазовый сдвиг $\alpha(k)$ также зависит от температуры:

$$\alpha_j(\bar{k}) = \left(2\delta_e + \arg f(\pi) - \frac{2k\sigma^2}{R_j} - 2k\mu\sigma^2 \right). \quad (11)$$

Множитель $e^{-k^2\sigma^2}$ в (10), известный как фактор Дебая–Валлера (Debye–Waller), учитывает вклад среднеквадратичного отклонения межатомного расстояния от средней величины при тепловых колебаниях. Нужно отметить, что параметр σ отличен от среднеквадратичного атомного отклонения, которое используется в коррекции брэгговского рассеяния: последний определяет смещение атома относительно своего положения равновесия, в то время как в EXAFS-спектроскопии параметр σ характеризует изменение расстояния поглотитель–рассеиватель R_j .

Фазовый сдвиг δ_e , определяемый центральным атомом, зависит от кулоновского потенциала атома, определяемого эффективным зарядом иона $Z_{\text{эф}}$ [24]: $\delta_e = \delta_e^0 + Z_{\text{эф}}^2 \log \frac{R_j/a_0}{a_0 k}$, где a_0 — борковский радиус.

Формула EXAFS с учетом того, что атомы ближнего окружения описываются функцией парных корреляций $g_j(r)$, r — расстояние от поглощающего атома до пробного атома, может быть представлена в виде

$$\chi(k) = \sum_j \frac{f_j(\pi k)}{k} \int_0^\infty dr g_j(r) \sin(2kr_j + \alpha_j(k)) e^{-k^2\sigma^2} e^{-2\mu(k)r_j}. \quad (12)$$

При использовании этой формулы должны быть учтены два главных фактора, сильно зависящих от исследуемого соединения:

- 1) ошибки, допускаемые вследствие пренебрежения эффектами многократного рассеяния возбужденного электрона на атомных потенциалах;
- 2) степень координационного разупорядочения, определяемая природой распределения $g_j(r)$.

Для дискретного распределения атомов рассеивателя N_j , R_j , где N_j — число атомов в j -й координационной сфере, R_j — расстояние до j -й координационной сферы, функция EXAFS-распределения $\chi(k)$ имеет вид

$$\chi(k) = \sum A_j(k) \sin(2kR_j + \bar{\alpha}_j(k)), \quad A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) e^{-2k^2\sigma^2}, \quad (13)$$

где $F_j(k) = f(k) e^{-2R_j/\lambda}$, λ — средняя длина свободного пробега электронов.

Фаза рассеяния:

$$\bar{\alpha}_j(k) = 2kR_j + \delta_j(k) + \Theta_j(k),$$

где $\delta_j(k)$ — фазовый сдвиг, определяемый зарядом атома рассеивателя; Θ_j — фазовый сдвиг, возникающий за счет комплексного значения амплитуды рас-

сеяния электронов назад: $f_j(k, \pi) = |f_j(k, \pi)| \exp\{i\Theta_j(k)\}$.

Результаты расчета [27] величин δ_j и Θ_j представлены на рис. 8.

Амплитуда обратного рассеяния $f(k)$ находится аналогичным образом, исходя из результатов [27].

Зависимость средней длины свободного пробега λ фотоэлектрона от энергии E определяется формулой $\lambda = \frac{\pi}{\Gamma_h(E)} \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2}$, где Γ_h — энергетическая ширина дырочного уровня. Эта величина определяет эффективное число координационных сфер, которые видны при EXAFS-процессе.

На рис. 9 представлена зависимость λ от энергии фотоэлектронов из [28].

Обсудим теперь зависимость амплитуды обратного рассеяния $f(k, \pi)$. В формуле, описывающей модуляционную часть поглощения $\chi(\omega)$, функция обратного рассеяния фотоэлектрона близлежащим атомом будет зависеть от его кулоновского потенциала $V_{\text{рас}} f(\pi, k) = \int d^3r V_{\text{рас}}(r) e^{ikr}$. Используя величину кулоновского потенциала с учетом экранирования $V_{\text{рас}}(r) = Z_{\text{эф}} e^2 (e^{-\mu r}/r)$, получим выражение для амплитуды рассеяния:

$$f(\pi, k) = \frac{4\pi e^2 Z_{\text{эф}}}{(\mu^2 + k^2)}.$$

На рис. 10 показана теоретическая зависимость амплитуды обратного рассеяния для разных элементов. Из рисунка видно, что $f(\pi, k)$ быстро падает в зависимости от импульса электрона для атомов с малым Z и имеет большое значение для атомов с большим Z . Это различие в амплитудах рассеяния может служить для разделения различных вкладов в EXAFS-спектр.

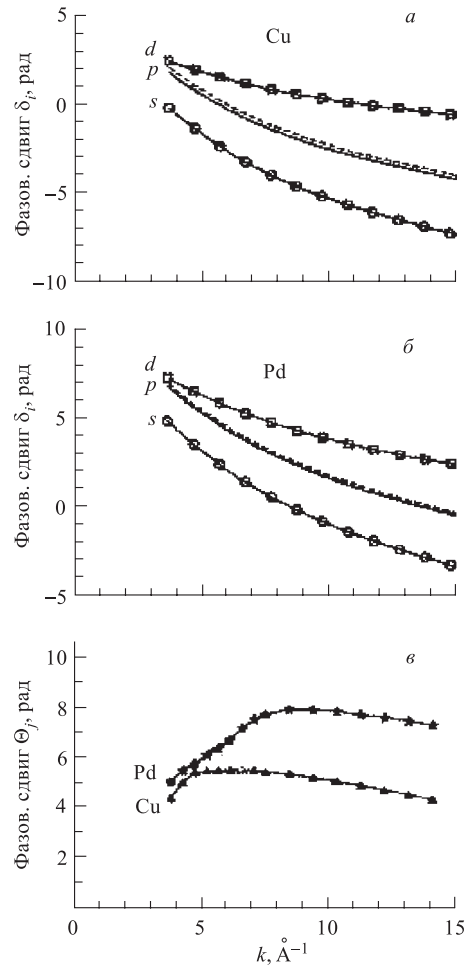


Рис. 8. Зависимость фазовых сдвигов от волнового числа k : а, б) величины δ_i для Cu и Pd, в) Θ_j для Cu и Pd [27]

Таким образом, мы рассмотрели процесс формирования тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения, являющейся результатом интерференции, возникающей из-за рассеяния электронов на атомах ближайшего окружения. Приведенная интерпретация наглядно подтверждает локальную чувствительность метода и его применимость как для кристаллических, так и для неупорядоченных тел.

Фурье-преобразование EXAFS-функции $\chi(k)$ позволяет определить квазираспределение плотности в реальном пространстве $F(R)$:

$$F(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k)\chi(k) e^{2ikR} dk,$$

где k_{\min} , k_{\max} — минимальное и максимальное значения импульса фотоэлектронов $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$, определяемого энергией падающих фотонов E и величиной порога фотоэмиссии E_0 из соответствующего уровня поглощающего атома. Функция окна $W(k)$ ($W(k) \rightarrow 0$ при $k \rightarrow \pm\infty$) используется для того, чтобы распространить пределы интегрирования по $k \rightarrow \pm\infty$, необходимые для корректного вычисления фурье-преобразования.

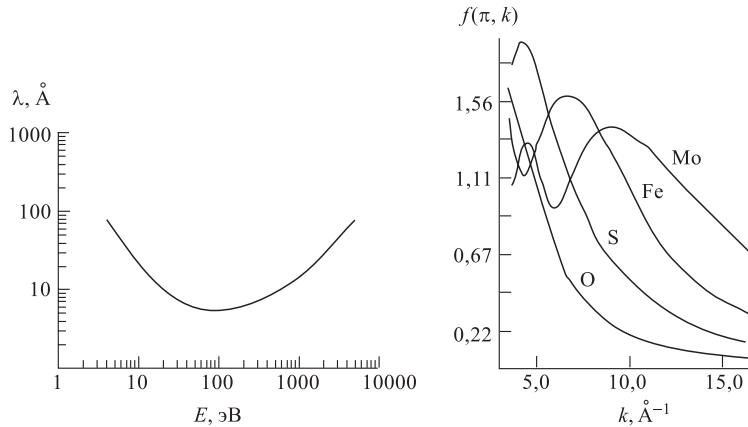


Рис. 9. Универсальная кривая средней длины свободного пробега фотоэлектронов λ в зависимости от их энергии [28]

Рис. 10. Зависимость амплитуды обратного рассеяния фотоэлектронов для разных элементов [24]

Обсудим теперь значение фактора Дебая–Валлера σ , который в случае EXAFS-спектроскопии определяет среднее квадратичное отклонение рассто-

Таблица 1.

Z	Масса атома M	Кристалл	Структура	Температура Дебая $\Theta(k)$, К	$u_x^{1/2}$, Å	Постоянная решетки, Å
6	12,01	C	ГУК (алмаз)	2000	0,04	3,567
13	26,96	Al	ГУК	390	0,105	4,050
14	28,09	Si	ГУК	543	0,075	5,431
23	50,94	V	ОУК	360	0,082	3,024
24	52,00	Cr	ОУК	485	0,061	2,884
26	55,85	Fe	ОУК	420	0,068	2,867
29	63,54	Cu	ГУК	315	0,084	3,615
32	72,59	Ge	ГУК (алмаз)	290	0,085	5,657
41	92,91	Ne	ОУК	275	0,079	3,300
47	107,87	Ag	ГУК	215	0,093	4,086
74	183,85	W	ОУК	310	0,050	3,116
79	196,97	Au	ГУК	170	0,087	4,078
82	207,19	Pb	ГУК	88	0,16	4,951

яния между атомами поглотителя и рассеивателя $\sigma^2 = \langle |\mathbf{R}_{ab} \mathbf{u}_b - \mathbf{u}_a|^2 \rangle$, где \mathbf{R}_{ab} — вектор вдоль атомов (a, b) ; $\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b$ — векторы отклонения положения атомов a и b относительно центра кристалла. Из этого выражения получим $\sigma^2 = 2u_x^2 - 2DCF$, где $DCF = \langle \mathbf{u}_a \mathbf{u}_b \rangle$ — корреляционная функция отклонения, значения которой можно найти в работе [29]; она определяется структурными особенностями объекта. Среднеквадратичное отклонение u_x зависит от температуры T [24]:

$$u_x^2 = \frac{3h^2}{kM\Theta} \left\{ \frac{\Phi(\Theta/T)}{\Theta/T} + \frac{1}{4} \right\},$$

где Θ — дебаевская температура, $\Phi(\Theta/T)$ — дебаевская функция:

$$\Phi(x) = \frac{1}{4} \int_0^x \frac{y dy}{\exp\{y\} - 1}.$$

В практических единицах u_x^2 (Å²) определяется формулой

$$u_x^2 = \frac{439}{M\Theta} \left\{ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\} (\text{Å}^2).$$

В табл. 1 приведены параметры кристаллов при комнатной температуре [30].

Тепловые колебания ответственны за температурную зависимость диффракционного излучения. Интенсивность дифракционных максимумов убывает

при увеличении температуры $I = I_0 \exp\{-2D\}$. Для рентгеновской дифракции $D = \frac{1}{3} \frac{u_x^2}{\Delta k^2}$, где $\Delta k = 2\pi/\lambda \sin \theta$ — величина переданного импульса при рассеянии рентгеновского кванта.

На рис. 11 показаны EXAFS-функции $\chi(k)$, измеренные при разных значениях температуры на L_{III} -краю рения в поликристаллическом ReO_3 [31, 32]. Их фурье-преобразования $F(r)$ приведены на рис. 12, на котором хорошо видны пики, соответствующие координационным сферам вокруг центрального атома рения. Нужно отметить принципиальное различие между фурье-образом функции EXAFS $F(r)$ и истинной парной корреляционной функцией $g(r)$ (см. (12)): положение и форма пиков функции $F(r)$ всегда искажены присутствием фазового сдвига $\alpha(k)$ и амплитудной модуляции $f(k)$.

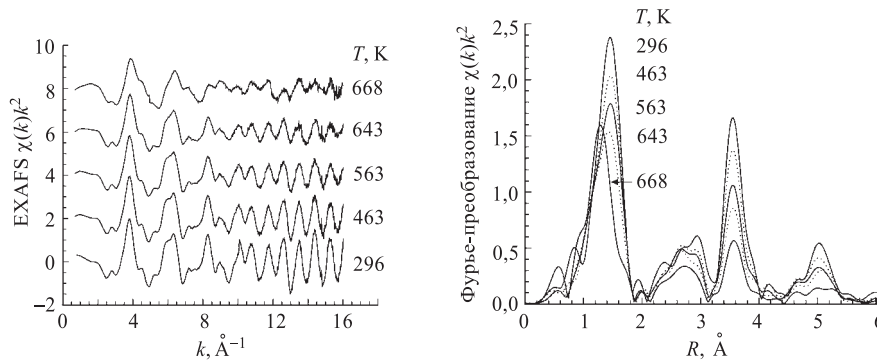


Рис. 11. Температурная зависимость EXAFS-спектров $\chi(k)k^2$ L_{III} -края поглощения рения в ReO_3 [32]

Рис. 12. Температурная зависимость фурье-преобразования EXAFS-спектров $\chi(k)k^2$ L_{III} -края поглощения рения в ReO_3 [32]

Методика анализа EXAFS-спектров. Как уже было сказано, информация о локальной структуре заключена в протяженной тонкой структуре рентгеновского спектра поглощения (EXAFS), которая имеет осциллирующий характер и расположена за краем поглощения атома. Диапазон энергий, в котором наблюдаются EXAFS-осцилляции, обычно составляет около $400 \div 2000$ эВ за краем поглощения и ограничен зашумленностью экспериментального сигнала и/или присутствием другого края поглощения. Общий подход к анализу EXAFS-спектров, развитый за последние два десятилетия [27, 33–35], предполагает интенсивное использование современных компьютеров для проведения высокоскоростных вычислений и графического представления получаемых результатов в интерактивном режиме. Далее будет дано краткое описа-

ние методики обработки EXAFS-спектров с использованием пакета программ EDA (Exafs Data Analysis), разработанного в Институте физики твердого тела (Рига, Латвия) одним из соавторов (А.К.) в течение 1988–1998 гг. [36–38].

Пакет программ EDA предназначен для использования на компьютерах, совместимых с IBM PC-AT и работающих под управлением операционной системы MS-DOS. Пакет (версия 5.1) состоит из восьми интерактивных программ (EDAFORM, EDAXANES, EDAEES, EDAFT, EDAFIT, EDARDF, FTEST и EDAPLOT), полностью реализующих как стандартную процедуру обработки и расчета EXAFS-спектров [33–35], так и некоторые оригинальные подходы, используемые при выделении и моделировании EXAFS-составляющей [36–38]. Пакет имеет открытую архитектуру, что позволяет его легко расширять. Схема анализа EXAFS-спектров, реализованная в пакете программ EDA, показана на рис. 13.

С помощью программы EDAFORM рассчитывается коэффициент рентгеновского поглощения $\mu(E)$ по известным, экспериментально измеряемым интенсивностям рентгеновского излучения до ($I_0(E)$) и после ($I(E)$) взаимодействия с образцом. При использовании наиболее распространенной методики измерения на пропускание $I_0(E)$ и $I(E)$ соответствуют интенсивностям падающего на образец и прошедшего сквозь него излучения, а коэффициент поглощения образца толщиной x определяется выражением $\mu(E) = (1/x) \ln [I_0(E)/I(E)]$.

Часто практический интерес представляет форма коэффициента поглощения в околопороговой области (XANES). Эта часть спектра во многом определяется локальной электронной структурой, и ее анализ по-прежнему остается сложной задачей, требующей специальных подходов (например, с использованием теории полного многократного рассеяния (FMS — Full Multiple Scattering), квантово-химических кластерных или зонных расчетов [27, 34, 35, 39]). Их рассмотрение выходит за рамки данной статьи. В пакете программ EDA отсутствует возможность моделирования XANES, однако программа EDAXANES позволяет выделить коэффициент поглощения $\mu(E)$ в околопороговой области и провести его дифференциальный анализ, т.е. рассчитать первую $d\mu(E)/dE$ и вторую $d^2\mu(E)/dE^2$ производные. Это существенно упрощает проведение качественного анализа XANES и определение точного положения края поглощения, часто используемого в качестве начала отсчета кинетической энергии фотоэлектронов в EXAFS-спектрах [27, 33–35].

Следующий шаг анализа рентгеновского спектра поглощения связан с выделением EXAFS-составляющей $\chi(k)$, определяемой следующим выражением [27, 33–35]:

$$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k) - \mu_b(k))/\mu_0(k),$$

где $\mu_b(k)$ — коэффициент поглощения, возникающий вследствие всех процессов, за исключением фотоионизации исследуемой оболочки атома; $\mu_0(k)$ —

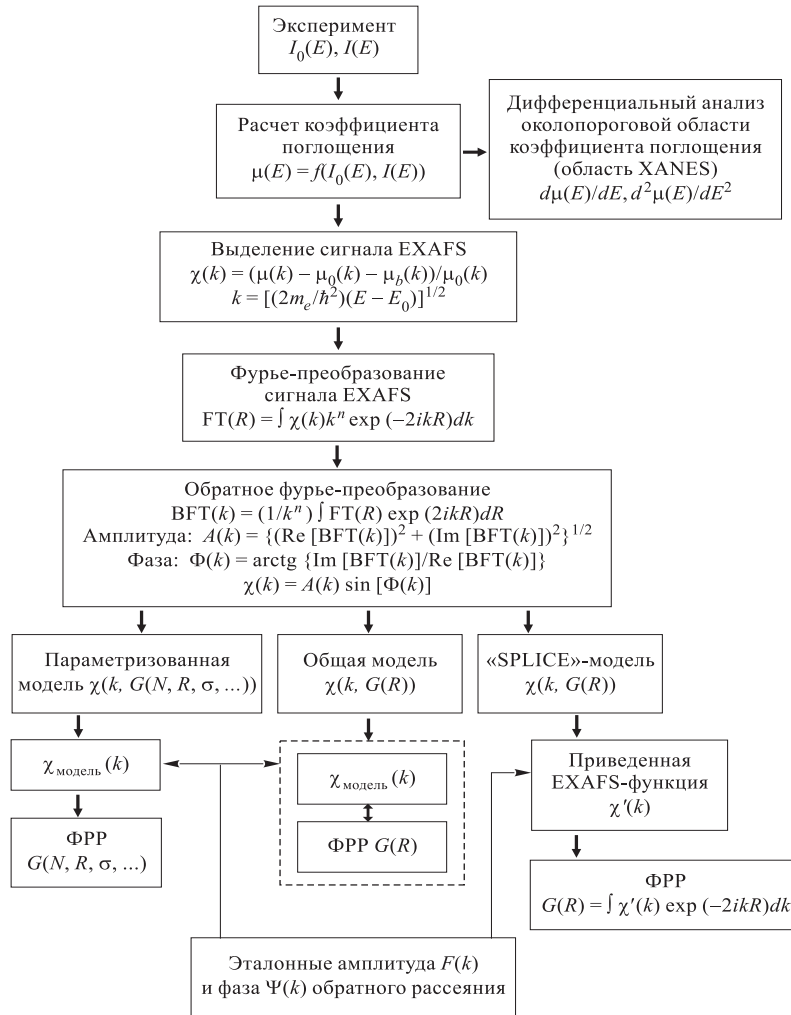


Рис. 13. Схема анализа EXAFS-спектров, реализованная в пакете программ EDA [36–38]

коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего; $k = [(2m_e/\hbar^2)(\hbar\omega - E_0)]^{1/2}$ — модуль волнового вектора фотоэлектрона; m_e — масса электрона; \hbar — постоянная Планка; E — энергия падающих рентгеновских квантов; E_0 — потенциал ионизации при поглощении рентгеновского кванта.

Необходимо отметить, что в настоящее время в мире существует несколько программ, позволяющих проводить *ab initio* моделирование спектра поглощения без выделения EXAFS-сигнала: EXCURVE [40, 41], FEFF [42–45] и GNXAS [46–49]. Однако во многих практических случаях, например, когда предварительная информация о структуре соединения полностью или частично отсутствует, или экспериментальный сигнал частично искажен, использование вышеперечисленных программ сильно затруднено. Поэтому в большинстве работ EXAFS-составляющая выделяется и анализируется отдельно, что существенно упрощает общую задачу. В пакете программ EDA выделение EXAFS-сигнала $\chi(k)$ реализовано в программе EDAEES по оригинальной методике [36, 38], особенность которой заключается в нахождении $\mu_0(k)$ с помощью поэтапной процедуры, описанной ниже. Критерием правильности нахождения функции $\mu_0(k)$ служит отсутствие в EXAFS-сигнале $\chi(k)$ каких-либо вкладов, кроме осцилляций, имеющих структурное происхождение. Поэтому $\mu_0(k)$ иногда называют «нулевой линией» EXAFS-сигнала, т.е. линией, относительно которой располагается осциллирующая тонкая структура. Необходимо особо отметить, что ошибки при определении $\mu_0(k)$ могут приводить к существенным искажениям сигнала EXAFS атомов первой координационной сферы и, таким образом, к ошибкам в значениях структурных параметров.

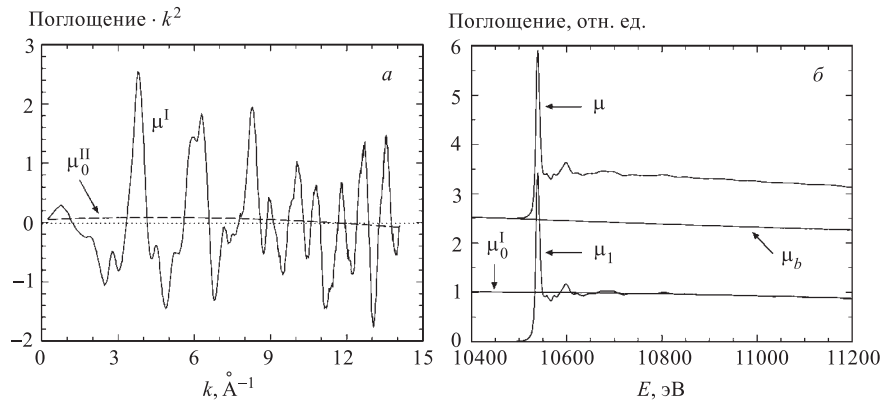


Рис. 14. а) Функция $\mu^I = \mu_1 - \mu_0^I$, переведенная в k -пространство и умноженная на коэффициент k^n , $n = 1$. Также показана функция μ_0^{II} , являющаяся второй поправкой к μ_0 . б) Экспериментальный рентгеновский L_{III} -спектр поглощения рения в ReO_3 до (μ) и после (μ_1) вычитания вклада μ_b . Также показана функция μ_0^I , являющаяся первым приближением к μ_0

Вначале коэффициент поглощения $\mu_b(E)$ аппроксимируется модифицированным полиномом Викторина $\mu_b(E) = A + B/E^3$, параметры A и B ко-

того определяются методом наименьших квадратов по предкраевой части экспериментального коэффициента поглощения $\mu(E)$. После этого $\mu_b(E)$ экстраполируется на весь диапазон и вычитается из $\mu(E)$ (рис. 14). Коэффициент $\mu_1(E) = \mu(E) - \mu_b(E)$ используется на первом этапе определения функции μ_0 , которая аппроксимируется полиномом m_1 -й степени $\mu_0^I(E)$ (обычно значение степени m_1 выбирается в интервале $1 \div 4$) и вычитается из $\mu_1(E)$ (рис. 14). Новая функция $\mu^I(E) = \mu_1(E) - \mu_0^I(E)$ переводится в k -пространство и умножается на коэффициент k^n (значение степени n выбирается равным или больше того значения, которое планируется использовать в дальнейшем фурье-анализе и/или моделировании; обычно $n = 1, 2$ или 3). На втором этапе ищется функция $\mu_0^{II}(k)$, заданная полиномом m_2 -й степени (обычно значение степени m_2 выбирается от 0 до 9) и являющаяся «нулевой линией» $\mu^I(k)$. Эта операция позволяет скорректировать грубые ошибки в поведении $\mu^I(E)$ при ее переводе в k -пространство и умножении на коэффициент k^n . Таким образом, основная идея первых двух этапов заключается в получении функции $\mu^{II}(k) = \mu^I(k) - \mu_0^{II}(k)$, которая достаточно

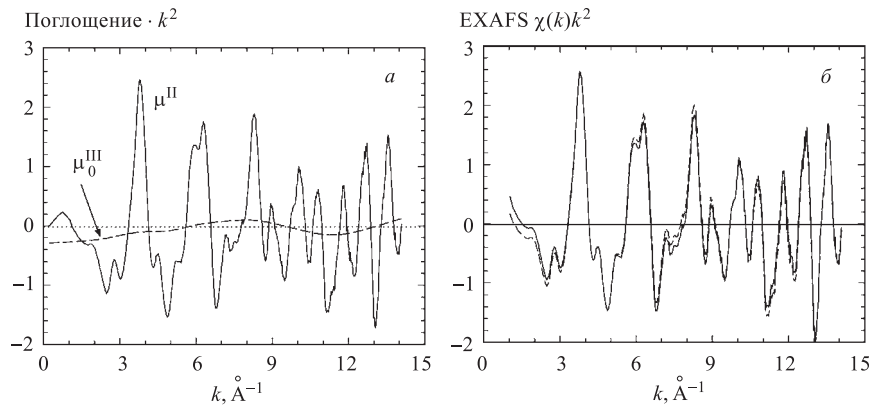


Рис. 15. а) Третий этап нахождения «нулевой линии» $\mu_0(k)$. Показана функция $\mu^{II} = \mu^I - \mu_0^{II}$ и μ_0^{III} , найденная с помощью кубического сглаживающего сплайна и являющаяся третьей поправкой к μ_0 . б) Сплошная линия — сигнал EXAFS, рассчитанный по формуле $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k) - \mu_b(k))/\mu_0(k)$; штриховая линия — сигнал EXAFS, рассчитанный по формуле $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0^I(k) - \mu_b(k))/\mu_0^I(k)$

хорошо осциллирует вокруг нуля. Третий этап состоит в нахождении «нулевой линии» $\mu_0^{III}(k)$ функции $\mu^{II}(k)$ с помощью кубического сглаживающего сплайна (рис. 15). Он позволяет скомпенсировать все оставшиеся неточности «нулевой линии». В результате искомая функция μ_0 равна сумме μ_0^I , μ_0^{II} и μ_0^{III} . Влияние поправок μ^{II} и μ_0^{III} на EXAFS-сигнал показано на рис. 15, а.

Оно особенно заметно на фурье-образах сигналов EXAFS (рис. 16): неточности в определении функции μ_0 приводят к появлению пика в области малых расстояний ($R < 1 \text{ \AA}$), что может исказить сигнал первой координационной сферы (основной пик в районе $1,4 \text{ \AA}$).

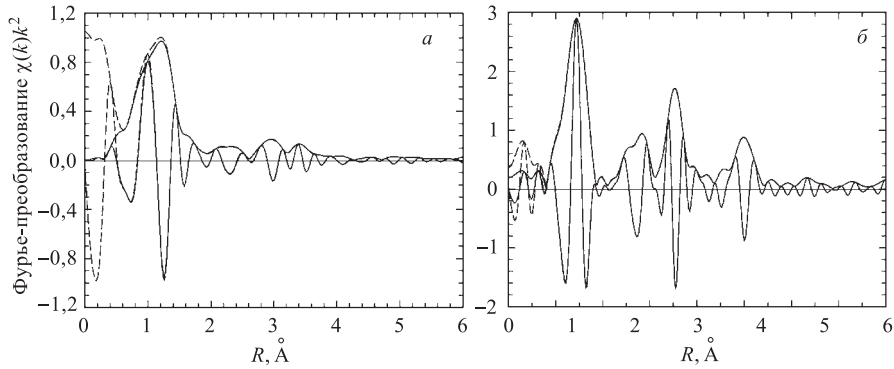


Рис. 16. Фурье-образы EXAFS-сигналов L_{III} -края рения в ReO_3 (а) и K -края молибдена в аморфной пленке MoO_3 (б). Выделение сигналов EXAFS проводилось по трехэтапной методике, описанной в тексте ($\mu_0 = \mu_0^I + \mu_0^{II} + \mu_0^{III}$ — сплошная линия), и стандартной методике ($\mu_0 = \mu_0^I$ — штриховая линия)

Выделенный сигнал EXAFS в большинстве практических случаев подвергается фурье-фильтрации (т.е. прямому и обратному фурье-преобразованию в задаваемых интервалах k - и R -пространства) с целью разделения вкладов отдельных координационных сфер, что позволяет существенно упростить его моделирование. В пакете программ EDA процедура фурье-фильтрации реализована в программе EDAFT [38]. Чтобы при фурье-преобразовании избежать искажения сигнала EXAFS из-за его ограниченности в k -пространстве, используется функция окна $W(k)$, которая сглаживает обрывистую форму EXAFS-осцилляций при наименьшем и наибольшем значениях волнового вектора k . На практике применяются несколько типов функций окна $W(k)$: прямоугольное, Хемминга, Гаусса, Кайзера–Бесселя и др. [27, 33–35, 38]. Опыт показывает, что функции окна Гаусса и Кайзера–Бесселя вносят наименьшие искажения в процедуру фурье-преобразования [38]. Нужно отметить, что при обратном фурье-преобразовании, помимо EXAFS-составляющей $\chi(k)$, также вычисляются ее полная амплитуда $A(k)$ и фаза $\Phi(k)$ (рис. 13), которые могут быть использованы для расчета амплитуды $F(k)$ и фазы $\Psi(k)$ обратного рассеяния по известным структурным параметрам или для определения относительных изменений последних по методу сравнения фаз и отношения амплитуд [27, 33–35].

Вид фурье-образа EXAFS-сигнала (рис. 16) напоминает парную функцию радиального распределения (ФРР) атомов, что иногда приводит к его неверному толкованию. Фурье-образ принципиально отличается от ФРР тем, что, во-первых, содержит информацию как о парных, так и о многоатомных функциях распределения [47, 48, 50, 51]; во-вторых, положение пиков не соответствует реальным межатомным расстояниям из-за сдвига фаз $\Psi(k)$ в результате обратного рассеяния фотоэлектрона на атомах [33–35]; в-третьих, форма пиков искажена из-за вклада нелинейной амплитуды обратного рассеяния $F(k)$ [33–35]. Более того, не всегда каждый пик соответствует определенной группе атомов. Например, в случае тяжелых элементов сложный вид амплитуды и фазы обратного рассеяния приводит к двугорбой форме пика в фурье-образе, амплитуда горбов которого сильно зависит от интервала фурье-преобразования [50]. Таким образом, фурье-образ может дать только очень приблизительное представление о распределении атомов окружения вокруг поглощающего центра, и его полная интерпретация возможна только на основе моделирования [50, 52–55].

Для определения структурных параметров из выделенной с помощью фурье-фильтрации EXAFS-составляющей $\chi(k)$ в настоящее время существует ряд подходов, успех применения которых зависит от допустимости используемых при моделировании приближений. Обсуждаемые далее методы реализованы в пакете программ EDA [36–38] и предназначены для анализа EXAFS-сигналов первой координационной сферы. Их применимость к анализу дальних координационных сфер ограничена эффектами многократного рассеяния (ЭМР), которые определяются вкладами от многоатомных функций распределения.

Хорошо известно [50–52], что ЭМР всегда присутствуют за первым структурным пиком в фурье-образе. В сильно неупорядоченных системах основной вклад вносят ЭМР в первой координационной сфере, в то время как в упорядоченных системах могут дополнительно наблюдаться ЭМР во второй и последующих сферах. Яркими примерами систем, в которых проявляются ЭМР, могут служить соединения со структурой перовскита (ReO_3 , Na_xWO_3 , FeF_3) и водные растворы некоторых переходных элементов [50, 52, 55–59]. Особенностью этих систем является наличие линейных или близких к линейным атомных цепочек, присутствие которых приводит к усилению ЭМР из-за так называемого эффекта фокусировки. Природа этого эффекта кроется в анизотропии атомной амплитуды рассеяния, а его суть состоит в значительном увеличении амплитуды фотоэлектронной волны (и, соответственно, амплитуды EXAFS-осцилляций) при рассеянии вперед [50, 56].

Ab initio расчеты EXAFS L_{I} - и L_{III} -краев поглощения рения в ReO_3 методом многократного рассеяния [50,52] показали, что вклады от МР в линейных цепочках $\text{O-Re}_0\text{-O}$ и $\text{Re}_0\text{-O-Re}$ (нулевой индекс означает поглощающий атом) очень существенны и в значительной мере определяют интенсивность пиков

в фурье-образе, расположенных, соответственно, на 2,5 и 3,5 Å (рис. 16). Также обнаружено, что большая амплитуда EXAFS-сигнала за L_{II} -краем и его близость от L_I -края ($E(L_I - Re) - E(L_{II} - Re) = 568$ эВ) приводят к перекрытию L_I и L_{II} EXAFS-осцилляций в области за L_I -краем. Аналогичная ситуация также наблюдалась в некоторых оксидах вольфрама [56, 58]. Анализ EXAFS-спектра K -края железа в FeF_3 , имеющем ромбоэдрически искаженную ReO_3 -подобную структуру, позволил обнаружить вклад атомов железа, находящихся на очень далеком расстоянии (7,5 Å) от поглощающего атома, видимый благодаря ЭМР [57, 58]. В этом случае МР происходит в атомной цепочке $Fe_0-F-Fe-F-Fe$, и эффект получил название суперфокусировки [56].

В неупорядоченных системах (стеклах [60], аморфных пленках [61–63], растворах [55]) ЭМР в первой координационной сфере являются доминирующими. При октаэдрической координации поглощающего атома, как и в предыдущем случае, основной вклад вносят сигналы многократного рассеяния в близких к линейным атомных цепочках $O-W_0-O$, $O-Mo_0-O$, $O-Ir_0-O$ [31, 32] и $O-Zn_0-O$ [55]. Вклад ЭМР от дальних координационных сфер гасится из-за структурной и динамической неупорядоченности. Пример расчета ЭМР для октаэдрического кластера ZnO_6 показан на рис. 17. Видно, что, помимо сигнала однократного рассеяния SS1, заметный вклад вносят сигналы двукратного (DS1 и DS2) и трехкратного (TS1 и TS4) рассеяния, которые ответственны за появление пиков в фурье-образе EXAFS-сигнала K -края цинка в водном растворе [55].

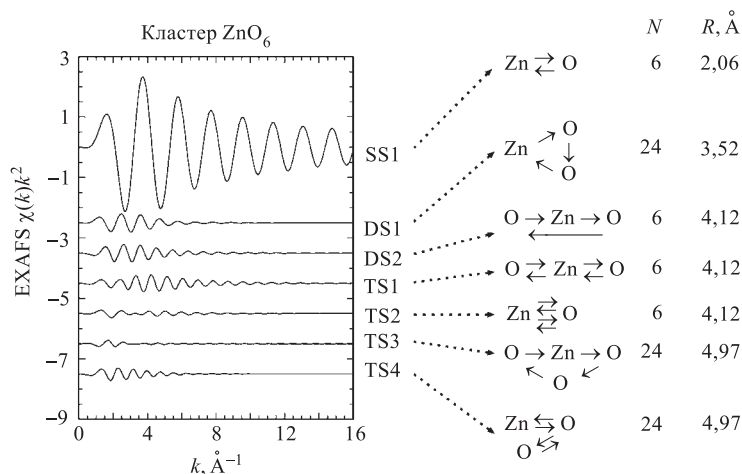


Рис. 17. Расчет эффектов многократного рассеяния в октаэдрическом кластере ZnO_6 . N — количество одинаковых траекторий рассеяния; R — половина длины траектории

Таким образом, возможное присутствие вкладов МР в области дальних координационных сфер существенно усложняет анализ их EXAFS-сигналов. Поэтому в этом случае корректное применение методик, описанных далее, требует тщательной оценки возможных ошибок, связанных с пренебрежением ЭМР.

Сигнал EXAFS от первой координационной сферы поглощающего атома в большинстве случаев может быть интерпретирован в рамках формализма однократного рассеяния сферических волн [27, 33–35]. Несмотря на достаточную простоту этой модели, до сих пор не существует однозначной процедуры анализа, позволяющей получить достоверную структурную информацию о ФРР первой координационной сферы в произвольном соединении.

В настоящее время существует несколько широко используемых на практике подходов к анализу EXAFS-сигналов: 1) группа *модельно-зависимых* методов, в основе которых лежит параметризация ФРР в виде аналитической функции (например, кривой Гаусса) [63, 64] или кумулянтного разложения [65–68]; 2) группа *модельно-независимых* методов, позволяющих *ab initio* восстановление ФРР, таких как метод регуляризации [69–71], Монте-Карло («freestyle») [72], обратного Монте-Карло [73] и нелинейной оптимизации с ограничениями [36–38]; 3) метод «сшивания» («splice») [74, 75].

Метод сшивания выделен отдельно, т.к. в его основе лежит модельно-независимая процедура инвертирования EXAFS-сигнала, однако он использует ограниченное кумулянтное разложение для восстановления сигнала EXAFS в области от нуля до наименьшего значения волнового вектора, доступного из эксперимента. Все три группы методов представлены на рис. 13 и реализованы в пакете программ EDA [36–38].

Первая группа представлена программой EDAFIT, использующей быстрый алгоритм условной нелинейной оптимизации по методу наименьших квадратов [38, 38]. В ее основе лежит многокомпонентная гауссовская/кумулянтная модель в приближении однократного рассеяния [27, 33–35]:

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2}{k R_i^2} F_i(\pi, k, R_i) \exp \left[-2\sigma_i^2 k^2 + \frac{2}{3} C_{4i} k^4 - \frac{4}{45} C_{6i} k^6 \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{2R_i}{\lambda(k)} \right] \sin \left[2kR_i - \frac{4}{3} C_{3i} k^3 + \frac{4}{15} C_{5i} k^5 + \Psi_i(\pi, k, R_i) \right],$$

где N_i — количество атомов в i -й группе, расположенной на расстоянии R_i от поглощающего атома со среднеквадратичным отклонением расстояния σ_i ; C_{3i} , C_{4i} , C_{5i} и C_{6i} — кумулянты распределения, позволяющие аппроксимировать вклад эффектов ангармонических колебаний и/или негауссовского беспорядка; $F_i(\pi, k, R_i)$ — амплитуда обратного рассеяния атомами i -й группы; $\Psi_i(\pi, k, R_i) = \psi_i(\pi, k, R_i) + 2\delta_l(k) - l\pi$ — фазовый сдвиг, содержащий вклады от поглощающего $2\delta_l(k)$ и рассеивающих $\psi_i(\pi, k, R_i)$ атомов (угловой момент

фотоэлектрона $l = 1$ в случае K -, L_I -краев и 2 или 0 в случае $L_{II,III}$ -краев); $\lambda(k)$ — длина свободного пробега фотоэлектрона; S_0^2 — фактор, характеризующий изменение волновой функции $(n-1)$ электронов при возбуждении n -го электрона (обычно $S_0^2 = 0,6 \div 0,95$). Структурные параметры модели ($N_i, R_i, \sigma_i, C_{3i}, C_{4i}, C_{5i}$ и C_{6i}) являются варьируемыми. Амплитуда $F_i(\pi, k, R_i)$ и фаза $\Psi_i(\pi, k, R_i)$ могут быть взяты из таблиц [76, 77], рассчитаны теоретически с помощью доступных программ (EXCURVE [40, 41], FEFF [42–45], GNXAS [46–49], MSCALC [78], MSXAS [79, 80]) или выделены из EXAFS-спектра эталонного соединения [81]. Последние два подхода являются предпочтительными. Наилучший результат может быть достигнут путем оптимизации теоретически рассчитанных амплитуды и фазы с использованием эталонного соединения, что позволяет получить одновременно точные и незашумленные функции $F_i(\pi, k, R_i)$ и $\Psi_i(\pi, k, R_i)$. Необходимо отметить, что если амплитуда и фаза рассчитываются теоретически с использованием комплексного обменно-корреляционного потенциала (например, типа Хедина–Лундквиста [42, 78]), то они автоматически содержат вклад эффектов, связанных с неупругими процессами рассеяния фотоэлектрона и определяющих его длину свободного пробега $\lambda(k)$. В этом случае множитель $\exp[-2R_i/\lambda(k)]$ должен быть исключен из модели. Область применимости данной модели ограничена соединениями, ФРП которых могут быть разложены на несколько гауссовских или гауссоподобных пиков.

Метод сшивания («splice») [74, 75] основан на определении ФРП $G(R)$ путем инвертирования приведенной EXAFS-функции $\chi'(k)$ с помощью процедуры фурье-преобразования:

$$G(R_i) = \int \chi'(k) \exp(-2ikR_i) dk,$$

где $\chi'(k) = \chi(k)kR_i^2 \exp[i\Psi(\pi, k, R_i)] / \{S_0^2 F(\pi, k, R_i) \exp[-2R_i/\lambda(k)]\}$ и интегрирование проводится от нуля до бесконечности. Так как экспериментальный сигнал EXAFS обычно задан на интервале от $k_{\min} > 0$ до $k_{\max} \approx 10 \div 20 \text{ \AA}^{-1}$, и его амплитуда затухает при увеличении значения волнового вектора k , при интегрировании принимается $\chi(k > k_{\max}) = 0$. Значения $\chi(k < k_{\min})$ интерполируются на основе кумулянтной модели, параметры которой находятся из критерия наилучшего согласия с экспериментом в интервале от k_{\min} до k_{\max} . Точность определения ФРП ограничивается двумя факторами: а) допустимостью использования кумулянтного приближения в области $0 < k < k_{\min}$ и б) величиной экспериментального EXAFS-сигнала при $k = k_{\max}$. Действительно, если $|\chi(k_{\max})| \gg 0$, тогда обрыв функции $\chi(k)$ при $k = k_{\max}$ приводит к искажению искомой ФРП при интегрировании. Этот эффект показан на примере модельной ФРП, состоящей из двух гауссовских пиков с параметрами $N_1 = 2, R_1 = 1,8 \text{ \AA}, \sigma_1 = 0,05 \text{ \AA}, N_2 = 1,$

$R_2 = 2,1 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 0,06 \text{ \AA}$ на рис. 18. Хорошо видно, что при уменьшении

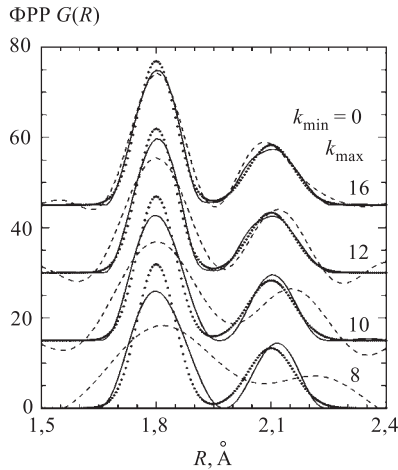


Рис. 18. Влияние верхнего диапазона EXAFS-сигнала k_{\max} на форму функции радиального распределения (ФРР), полученной с помощью метода сшивания (штриховые линии) и модельно-независимого метода (сплошные линии). Модельная ФРР показана точками

с использованием итерационной процедуры, минимизирующей величину

$$S = \sum_k [\chi_{\text{мод}}(k) - \chi_{\text{экс}}(k)]^2$$

с дополнительно наложенными ограничениями: а) $G(R) \geq 0$ и б) форма $G(R)$ должна быть гладкой функцией. При необходимости можно ввести дополнительное условие на величину площади $G(R)$ (т.е. на общее координационное число). В большинстве практических случаев ФРР первой координационной сферы уменьшается до нуля на концах интервала $[R_{\min}; R_{\max}]$, что позволяет корректно провести интегрирование. Необходимо отметить, что данный метод не имеет ограничений на форму ФРР.

Далее будут представлены несколько примеров использования рассмотренных выше методов для восстановления ФРР в модельных и реальных системах.

увеличению амплитуды EXAFS-сигнала при $k = k_{\max}$) расхождение между модельной и получаемой ФРР увеличивается. В заключение отметим, что метод сшивания реализуется в пакете EDA с помощью программ EDAFT и EDAPLOT.

Группа модельно-независимых методов, позволяющих *ab initio* восстановление ФРР, представлена в пакете EDA программой нелинейной оптимизации с ограничениями EDARDF [36–38]. В случае произвольной ФРР сигнал EXAFS описывается выражением [82, 83]:

$$\chi(k) = S_0^2 \int [G(R)/(kR^2)] F(\pi, k, R) \times \sin [2kR + \Psi(\pi, k, R)] dR,$$

где ФРР $G(R) = 4\pi R^2 \rho_0 g(R)$ соответствует числу атомов, находящихся в сферическом слое от R до $R + dR$ вокруг поглощающего атома. Произвольная начальная ФРР $G(R)$ задается в интервале от R_{\min} до R_{\max} с шагом $\Delta R \leq 1/(2k_{\max})$, и искомая ФРР определяется

На рис. 18 показаны результаты применения модельно-независимого метода в сравнении с методом сшивания. Хорошо видно, что ограниченность EXAFS-сигнала значительно слабее влияет на первый метод. Фактически она приводит к уширению пиков ФРР, что естественным образом связано с уменьшением разрешения в R -пространстве из-за укорачивания EXAFS-сигнала.

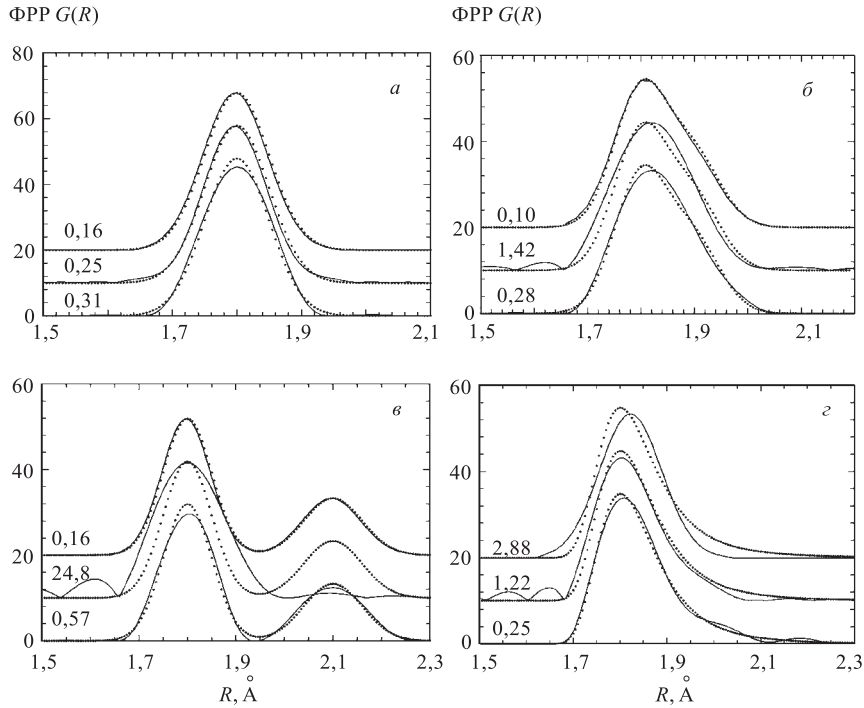


Рис. 19. Сравнение различных методов нахождения функции радиального распределения (ФРР) из EXAFS-сигнала для имеющих разную форму ФРР. Точки — модельная ФРР; верхние сплошные линии — гауссовская модель; средние сплошные линии — кумулянтная модель; нижние сплошные линии — модельно-независимый метод. Числа (%) показывают согласие между полученной и модельной ФРР: $\epsilon = 100\% \frac{\sum(\text{ФРР}_{\text{расчет}} - \text{ФРР}_{\text{мод}})^2}{\sum(\text{ФРР}_{\text{мод}})^2}$

Сравнение гауссовской и кумулянтной моделей с модельно-независимым методом приведены на рис. 19. Модельные ФРР были выбраны таким образом, чтобы воспроизвести часто встречающиеся в реальных соединениях формы $G(R)$: одиночный гауссовский пик ($N = 1$, $R = 1,8 \text{ \AA}$, $N_2 = 0,06 \text{ \AA}$), две неразделенные гауссовские линии ($N_1 = 2$, $R_1 = 1,8 \text{ \AA}$, $N_2 = 1$, $R_2 = 1,9 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,06 \text{ \AA}$), два гауссовских пика ($N_1 = 2$, $R_1 = 1,8 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 0,05 \text{ \AA}$,

$N_2 = 1$, $R_2 = 2,1 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 0,06 \text{ \AA}$) и асимметричная ФРП, аналогичная наблюдаемым в суперионных материалах. В тех случаях, когда форма распределения отличается от аналитической модели, наблюдаются расхождения по положению, интенсивности и ширине пиков ФРП: гауссовская модель не в состоянии описать асимметричную ФРП, в то время как кумулянтная модель плохо описывает двухгауссовские распределения (см. рис. 36). Только модельно-независимый метод позволяет одинаково хорошо воспроизвести все типы ФРП.

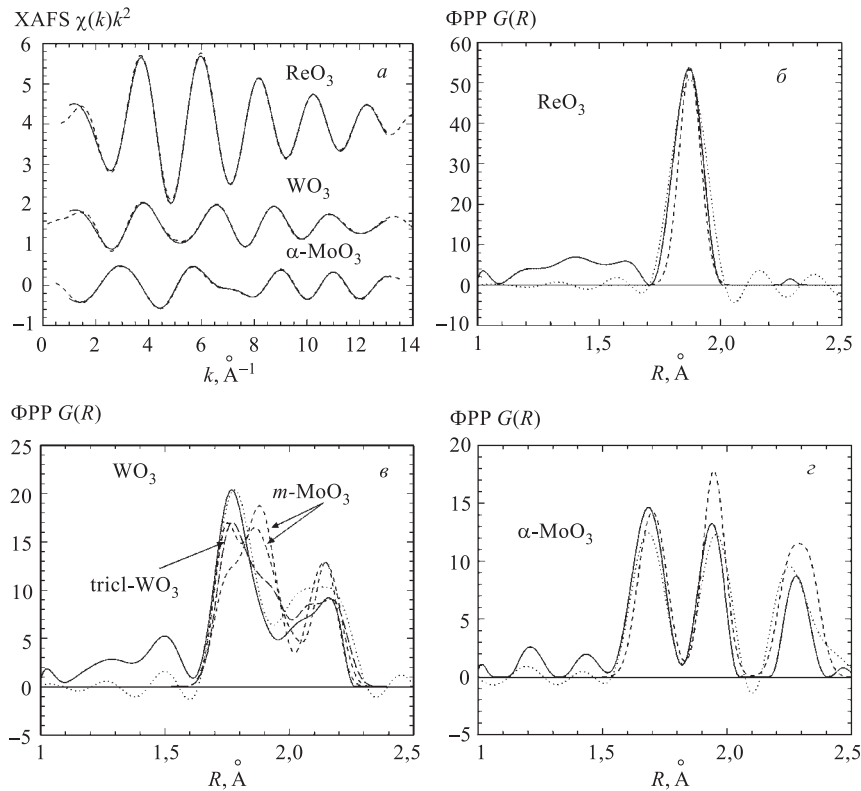


Рис. 20. EXAFS-сигналы $\chi(k)k^2$ первой координационной сферы Re в ReO_3 (L_{III} -край рения), W в WO_3 (L_{III} -край вольфрама) и Mo в $\alpha\text{-MoO}_3$ (K -край молибдена), полученные модельно-независимым методом (сплошные линии) в сравнении с экспериментом (штриховые линии). Также показаны ФРП $G(R)$ первой координационной сферы, полученные методом «сшивания» (точки) и модельно-независимым методом (сплошные линии) в сравнении с ФРП по данным рентгеновской и нейтронной дифракции (штриховые линии)

На рис. 20 показано применение метода сшивания и модельно-независимого подхода к трем реальным кристаллическим соединениям — триоксидам рения, вольфрама и молибдена. Структурные пики ФРР, реконструированных обоими методами, достаточно хорошо согласуются между собой и с ФРР, построенными по данным рентгеновской и нейтронной дифракции. Более того, в случае триоксида вольфрама полученные ФРР позволяют однозначно различить триклинную ($tricl-WO_3$) и моноклинную ($m-WO_3$) модификации, которые могут сосуществовать при комнатной температуре проведения эксперимента. Необходимо также отметить исключительно хорошее согласие между EXAFS-сигналами первой координационной сферы, полученными из экспериментальных данных, и сигналами, рассчитанными модельно-независимым методом. Наблюдаемые на рис. 20 неструктурные пики в ФРР в области малых расстояний отражают ошибки в экспериментальных EXAFS-сигналах. Заметим, что ФРР, полученные методом сшивания, имеют области с отрицательными значениями, возникающие при фурье-преобразовании из-за слишком короткого интервала экспериментального спектра.

При моделировании EXAFS-сигналов часто возникает проблема неоднозначной интерпретации, связанная с тем, что несколько моделей дают хорошее согласие с экспериментом. Кроме того, при использовании многокомпонентной гауссовской или кумулянтной модели стоит проблема выбора минимального числа компонентов, позволяющих адекватно описать экспериментальный сигнал. Для решения этих вопросов удобно использовать критерии Найквиста и Фишера [38, 84]. Теорема Найквиста ограничивает максимальное количество параметров модели, которое можно использовать при анализе экспериментального сигнала, заданного в интервалах Δk и ΔR :

$$M_{\max} = (2\Delta k \Delta R) / \pi + 2.$$

Например, в случае EXAFS-сигнала первой координационной сферы триоксида рения $\Delta k = 13 - 1 = 12 \text{ \AA}^{-1}$ (см. рис. 37) и $\Delta R = 1,9 - 0,7 = 1,2 \text{ \AA}$ (см. интервал первого пика на рис. 16), тогда $M_{\max} \approx 11$. Это число заведомо больше, чем реальное количество параметров (три: N , R , σ), необходимое для описания первой координационной сферы рения, состоящей из шести равноудаленных атомов кислорода. Применение критерия Фишера в рамках дисперсионного анализа позволяет найти модель с минимальным количеством параметров, которая удовлетворяет экспериментальным данным. Пусть количество параметров двух моделей $\chi_1(k)$ и $\sigma_2(k)$ равно M_1 и M_2 ($M_2 > M_1$) соответственно, тогда дисперсии D_1 и D_2 равны

$$D_j = [M_{\max} / (n(M_{\max} - M_j))] \sum_i [\chi(k_i) - \chi_j(k_i)]^2, \quad j = 1, 2, i = 1 \dots n,$$

и согласно $F_{0,95\%}$ -критерию Фишера модель $\chi_2(k)$ принимается, когда

$D_1/D_2 > F_{0,95\%}$. Значения величин $F_{0,95\%}$ затабулированы [84]. В пакете EDA процедура дисперсионного анализа реализована в программе FTEST.

Экспериментальные исследования, изложенные в большом числе работ, дают следующие *усредненные* оценки точности для основных структурных параметров в первой координационной сфере:

1) межатомные расстояния R_j : $\Delta R \approx 0,01 \text{ \AA}$;

2) число атомов N : $\frac{\Delta N}{N} \geq 10\%$;

3) фактор Дебая–Валлера: $\frac{\Delta \sigma}{\sigma} \geq 20\%$.

Для последующих сфер точность резко уменьшается и во многом определяется типом структуры и используемыми приближениями. В большинстве случаев EXAFS-функция дает наиболее точное описание микроскопической структуры конденсированного состояния вблизи поглощающих атомов в радиусе до 4–6 \AA и не далее 10–15 \AA .

2. ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ EXAFS-СПЕКТРОМЕТРОВ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим экспериментальные схемы измерения EXAFS-функции, связанные с фиксацией разных каналов возбуждения твердого тела падающим рентгеновским излучением.

1. Измерение функции пропускания, когда измеряется полный коэффициент пропускания излучения $T(E_\gamma)$ исследуемым объектом толщиной L_x с определенной энергией $E_\gamma = \hbar\omega$. По $T(E_\gamma)$ восстанавливают зависимость коэффициента поглощения μ от энергии квантов рентгеновского излучения:

$L_x \mu = \ln \left(\frac{I_0(E_\gamma)}{I(E_\gamma)} \right)^{1/x}$, где $I_0(E_\gamma)$ — интенсивность излучения без образца, $I(E_\gamma)$ — интенсивность излучения с образцом. На рис. 21 представлена схема измерения EXAFS-спектра на пропускание [27].

2. Определение EXAFS-функции по регистрации каналов распада возбужденного состояния, возникающего при поглощении рентгеновского кванта (флюоресценция, выход вторичных электронов, оптическая люминесценция).

Для измерений EXAFS-функции в режиме «на пропускание» точность определения коэффициента поглощения μ_x определяется выражением:

$(\Delta \mu_x)^2 = \frac{3,223}{(I_0)} (\mu_x + \mu_m)^2$ [24], где μ_x — коэффициент поглощения исследуемого объекта, I_0 — интенсивность падающего излучения (фотон/с), μ_m — коэффициент поглощения матрицы, в которой находится образец: $\mu_m = N_m \sigma_m$, $\mu_x = N_x \sigma_x$, где N_m , N_x — количество атомов матрицы и объекта, σ_m , σ_x — сечения поглощения рентгеновских квантов матрицы и образца.

Формула для $\Delta\mu_x$ выведена при условии, что толщина образца выбрана при минимальной погрешности $\frac{\Delta\mu_x}{\mu_x}$ и равна $L_x = \frac{2,557}{\mu_x}$. Для второй схемы измерения, когда определяется выход вторичных частиц при поглощении рентгеновского излучения [24], получаем

$$(\Delta\mu_x)^2 = \frac{1}{I_0} \frac{2\mu_x}{FL_x},$$

где F — полная эффективность регистрации вторичных частиц, $F \leq 1$.

Для исследований биологических образцов, состоящих из поглотителя с коэффициентом поглощения μ_m и объекта исследований с μ_x , $\mu_x \ll \mu_m$, в схеме на пропускание отношение сигнал/шум равно

$$\frac{S}{N} = (I_0 t)^{1/2} 2e^{-1} \frac{\mu_x}{\mu_m}$$

(для оптимального соотношения толщины образца $\mu_m L_x = 2$).

Например, при интенсивности падающего излучения $I_0 \approx 10^{11}$ фотон/с, $t = 1$ с, $S/N = 3$ уравнение дает значение $\mu_x(\omega)/\mu_m = 1,3 \cdot 10^{-5}$. Это означает, что в этом режиме измерений содержание исследуемых атомов может составлять $10^{-3}\%$ от основной концентрации.

При измерениях во флуоресцентной моде при регистрации узкополосным детектором с энергией ω_F сигнала флуоресценции получим отношение сигнал/шум [24]:

$$\frac{S}{N} = \frac{I_0 f F \mu_x(\omega) \Omega}{(\mu_m(\omega) + \mu_m(\omega_F)) 4\pi},$$

где f — выход флуоресценции, F — чувствительность детектора, Ω — телесный угол регистрации вторичного излучения.

Оценки для флуоресцентной моды при $I_0 = 10^{11}$ фотон/с, $t = 1$ с, $F\Omega/4\pi = 0,01$, $f = 0,1$, дают значение $\mu_x/\mu_m = 4 \cdot 10^{-8}$. Эта величина на три порядка превосходит значение, получаемое при измерении в режиме пропускания. Необходимая статистическая точность определяется интенсивностью источника излучения. Для лабораторных EXAFS-спектрометров, источником

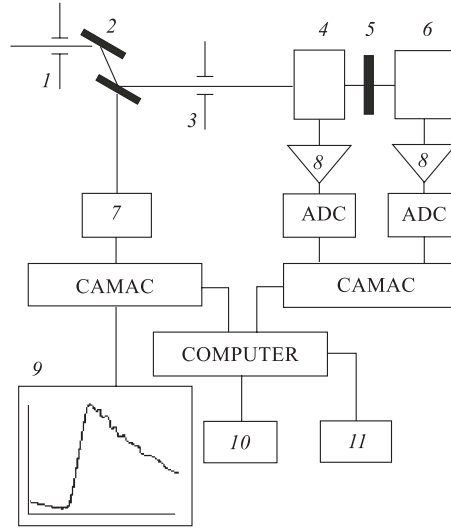


Рис. 21. Блок-схема станции для EXAFS-спектроскопии: 1, 3 — коллиматоры; 2 — монохроматор; 4 — монитор; 5 — образец; 6 — детектор; 7 — шаговый двигатель; 8 — усилители; 9 — дисплей; 10 — терминал; 11 — плоттер-принтер

излучения для которых являются рентгеновские трубки с интенсивностью порядка 10^5 фотон/с в линию с разрешением $\delta E = 5 \div 6$ эВ, время набора EXAFS-спектра составляет $10 \div 12$ ч [27].

Значительный прогресс в EXAFS-спектроскопии достигнут за счет использования синхротронного излучения, яркостные характеристики которого значительно превосходят непрерывные источники на основе рентгеновских трубок. На рис. 22 показаны яркостные характеристики двух источников СИ: DCI (Франция), $E = 1,8$ ГэВ, $I_e = 200$ мА, и «Сибирь-2» (Россия), $E_e = 2,5$ ГэВ и $I_e = 200$ мА. Излучение с такой яркостью позволяет измерять EXAFS-спектры со временем набора от 10 до 10^{-3} с в зависимости от схемы спектрометра.

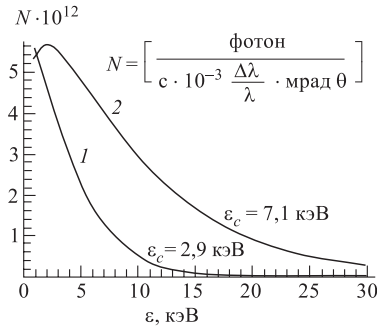


Рис. 22. Яркостные характеристики спектров двух источников синхротронного излучения; 1 — DSI, $E_e = 1,8$ ГэВ; 2 — «Сибирь-2», $E_e = 2,5$ ГэВ

разрешение для большинства исследуемых объектов должно составлять $5 \leq \Delta E_0 \leq 12$ эВ.

Для монохроматизации непрерывного спектра СИ используется брэгговское отражение рентгеновского излучения от кристаллов с разным значением $2d_{hke}$ — межплоскостного расстояния. Длина волны и угол отражения θ связаны соотношением $2d \sin \theta = n\lambda_x$, где n — порядок отражения. Степень монохроматизации ΔE определяется шириной конуса отраженного и падающего излучения [27]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \text{ctg } \theta \cdot \Delta \theta,$$

$\Delta \theta$ — угловая дисперсия отраженного от кристалла излучения.

Для монохроматора $\Delta \theta$ будет определяться тремя слагаемыми: $\Delta \theta_s$ — угловой разброс падающего излучения относительно угла Брэгга (θ_s определяется аксептансом канала и размером источника излучения); $\Delta \theta_m$ — угловой разброс, определяемый входной апертурой монохроматора; Ω_x — угловая ширина отраженного излучения (дарвиновская ширина), которая дается выражением $\Omega_x(\lambda_x) = \frac{2}{\sin \theta} \frac{r_0 \lambda_x^2}{\pi v} F_n$, где F_n — структурный фактор кри-

Для измерения EXAFS-функции $\chi(E\gamma)$ как в схеме на пропускание, так и в схеме регистрации флюоресценции необходимо монохроматизировать падающее на образец излучение $E\gamma$ с энергетическим разрешением ΔE_0 , которое определяется размером первой координационной сферы исследуемого объекта R_j . Необходимое

Таблица 2.

Кристалл	hkl	$\Omega_x, \text{с}$	$\Delta E/E \cdot 10^5$	$I \cdot 10^6$
Кремний	111	7,395	14,1	39
	220	5,459	6,04	29,7
	311	3,192	2,9	16,5
	400	3,6	2,53	19,3
Германий	111	16,338	32,6	85,9
	230	12,44	14,46	67
	311	7,23	6,92	37,4
	400	7,95	5,94	25,4
α -кварц	100	3,798	10,0	18,8
	101	7,453	15,26	40,9
	110	2,512	3,69	12,2
	200	2,252	2,81	11,5

сталла, v — объем кристаллической ячейки, r_0 — классический радиус электрона. Дарвиновская кривая определяет предельное разрешение монохроматора $\Delta E/E = \Omega_x \text{ctg } \theta$.

В табл. 2 приведены собственные ширины брэгговских рефлексов (в секундах), энергетическое разрешение $\Delta E/E$, интегральный коэффициент отражения I совершенных кристаллов кремния, германия, α -кварца для $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ [33].

Для уменьшения дарвиновской ширины рефлекса используется асимметричная дифракция, когда плоскость, на которую падает излучение, составляет угол α с отражающими плоскостями. В этом случае ширина рефлекса отражения $\Omega_\alpha = \Omega_x \sqrt{b}$, где $b = \frac{\sin(\theta - \alpha)}{\sin(\theta + \alpha)}$.

В реальном эксперименте плоскость дисперсии расположена вертикально и угловая ширина СИ будет определять разрешение монохроматора. Так, для накопительного кольца «Сибирь-2» с энергией электронов $E = 2,5 \text{ ГэВ}$ полуширина углового распределения СИ для длин волн $\lambda \approx \lambda_{\text{крит}}$ составляет $\Delta\theta_{\text{СИ}} = \frac{1}{\gamma} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ рад. Таким образом, угловая ширина падающего излучения примерно на порядок больше дарвиновской ширины для кристалла Si(111). Поэтому для повышения разрешения необходимо коллимировать падающий пучок СИ с помощью входных щелей монохроматора.

Для EXAFS-спектроскопии широко используется схема двухкристального монохроматора, первый кристалл служит как прямой монохроматор, второй — для фильтрации высших гармоник при небольших угловых поворотах

относительно первого кристалла в пределах дарвиновской ширины кривой отражения, поскольку для второго и третьего порядков кривая

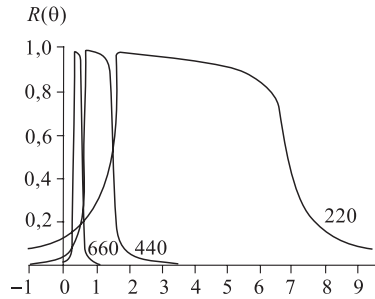


Рис. 23. Спектры отражения рентгеновского излучения от кремния Si(220) для разных порядков отражения при $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$

будет сдвинута на несколько угловых секунд. На рис. 23 показаны спектры отражения излучения в первом и втором порядке [23]. Из них видно, что для высших гармоник происходит как сдвиг кривых «качения», так и уменьшение ширины отражения. Эти особенности позволяют использовать зеркала при скользящих углах падения для отделения высших порядков брэгговского отражения.

Как было сказано выше, для абсорбционной спектроскопии разрешение монохроматора для XANES- и EXAFS-районов определяется разными физическими процессами.

1. Для XANES разрешение должно быть не хуже собственной ширины линии, определяемой временем жизни основного дырочного уровня: $\Delta E_T = 2 \cdot 10^{-4} E_{BE}$, где E_{BE} — энергия связи уровня B (для энергий $7 \div 10 \text{ кэВ}$ $\Delta E = 1,4 \div 2 \text{ эВ}$).

2. Для EXAFS разрешение монохроматора ΔE_0 должно быть лучше, чем энергетический масштаб тонкой структуры: $\Delta E_{EXAFS} = \frac{\hbar^2 |\Delta k|}{m} = \frac{\hbar^2 \pi |k_{\min}|}{2mR_j}$, где k_{\min} — волновой вектор электрона с минимальной энергией 2 \AA^{-1} , R_j — радиус j -й координационной сферы при $2 \leq R_j \leq 5 \text{ \AA}$; $5 \leq \Delta E_{EXAFS} \leq 12 \text{ эВ}$.

На рис. 21 показана схема экспериментальной станции EXAFS-спектроскопии на пучке СИ накопительного кольца DCI с энергией $E_e = 1,8 \text{ ГэВ}$ [50], на которой были проведены исследования структуры оксидных соединений.

В установке применен двухкристальный монохроматор с параллельной установкой. Разрешение в диапазоне $5 \div 15 \text{ кэВ}$ составляет $\Delta E/E \approx 10^{-4}$. Измерение EXAFS-функции в схеме на пропускание осуществляется двумя пропорциональными камерами, которые регистрируют поток излучения перед образцом I_0 и после него I_x , коэффициент поглощения вычисляется по формуле

$$L_x \mu_x(E) = \ln(I_0/I_x).$$

В зависимости от типа образца время измерения полного EXAFS-спектра составляет ~ 10 мин, измерение осуществляется шаг за шагом последовательным сканированием по энергии.

Впервые в работе [85] была представлена оригинальная схема EXAFS-спектрометра без механической перестройки по длинам волн (энергодисперсионный EXAFS). Она основана на том, что при использовании изогнутого кристалла монохроматора происходит фокусировка рентгеновского излучения в точке установки образца в некоторой энергетической области ΔE . При этом в окрестности точки энергетической фокусировки происходит пространственное разложение спектра прошедшего излучения, который измеряется детектором с пространственным разрешением.

Энергодисперсионный EXAFS-спектрометр имеет несколько преимуществ по сравнению с классическим.

1. Отсутствие механического сканирования: измерение энергетической зависимости спектра поглощения сводится к измерению пространственного распределения, прошедшего сквозь образец рентгеновского излучения.

2. При минимальном времени измерения $t \approx 3$ мс, которое возможно на современных твердотельных позиционно-чувствительных детекторах, подобная схема позволяет изучать в режиме «in situ» влияние различных внешних полей на структуру твердых тел.

3. Возможность фокусировки излучения в области расположения образца до размеров сотен мкм, что позволяет, например, устанавливать образец в камере высокого давления и исследовать влияние давления на ближний порядок.

В настоящее время во многих центрах СИ созданы энергодисперсионные EXAFS-спектрометры [86, 87], на которых проводятся широкие исследования по физике и химии катализаторов, электрохимическим процессам, криогенным кристаллам, магнитным структурам, фазовым переходам [88–90].

3. ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ EXAFS-СПЕКТРОМЕТР

В настоящее время вступил в строй специализированный источник синхротронного излучения в РНЦ «Курчатовский институт», имеющий следующие параметры синхротронного излучения из поворотного магнита:

- критическая энергия фотонов $E_c = 7,1$ кэВ;
- максимальная яркость $B = 2 \cdot 10^{14}$ фотон/с·мм²·мрад² в полосе $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-3}$ при токе накопленных электронов $I_e = 100$ мА (яркостная характеристика представлена на рис. 22).

На одном из каналов источника создается станция для EXAFS-спектроскопии на основе энергодисперсионной схемы [87]. На рис. 24 показана оптическая схема энергодисперсионного спектрометра, основными элементами которого являются:

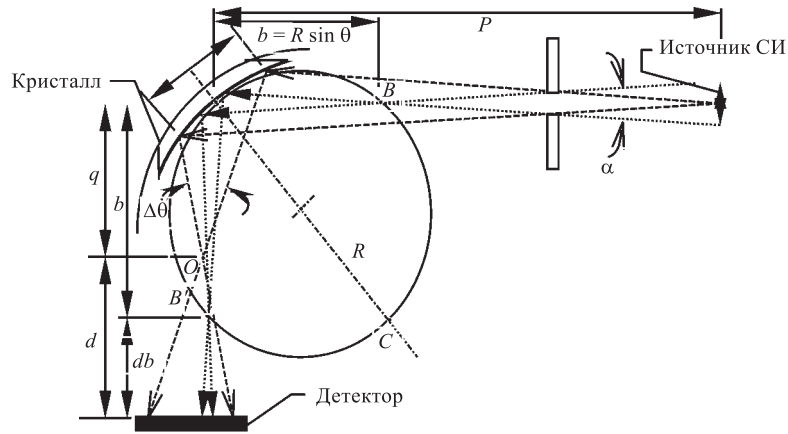


Рис. 24. Оптическая схема энергодисперсионного EXAFS-спектрометра

- монохроматор с изогнутым кристаллом с изменяемым радиусом кривизны R и длиной l ;
- оптическая скамья с осью вращения, совмещенной с осью монохроматора;
- позиционно-чувствительный детектор, одномерный или двумерный в зависимости от задачи исследований.

Размер пучка на входе в канал составляет $S = 6$ мм, длина канала транспортировки пучка до монохроматора $p = 20$ м. Перед входом в монохроматор устанавливается горизонтальная щель для формирования освещающего кристалл пучка рентгеновского излучения. Рабочий диапазон энергий рентгеновского излучения для спектрометра определяется параметрами используемых кристаллов кремния и германия.

В табл.3 приводятся параметры кристаллов, энергетический диапазон, энергетическое разрешение для схемы Брэгга.

Таблица 3.

Тип кристалла	Диапазон энергий, кэВ	Разрешение $\delta E/E$
Si(111)	5 ÷ 15	$\cong 10^{-4}$
Si(311)	7 ÷ 30	$\cong 10^{-4}$
Асимметричный Si(311), $\alpha = -12^\circ$	7 ÷ 30	$< 10^{-4}$

Энергетическое разрешение спектрометра δE определяется выражением $\delta E = \delta\theta E \operatorname{ctg} \theta$. Приведем выражение для $\delta\theta$ — суммарного углового разрешения всей оптической схемы. Согласно [85] оно складывается из следующих составляющих:

1) $\delta\theta_1$ — угловое разрешение, обусловленное пространственным разрешением детектора ρ , находящегося на расстоянии d от точки полихроматического фокуса (ПФ):

$$\delta\theta_1 = \frac{\rho}{\sin \theta} \frac{q}{d} \left(\frac{1}{R} - \frac{\sin \theta}{p} \right) = Q(\rho/d), \quad Q = \frac{1}{2} \frac{1 - b/p}{1 - b/2p},$$

где q — расстояние от центра кристалла до точки полихроматического фокуса;

2) $\delta\theta_2$ — угловое разрешение, обусловленное конечным размером источника излучения S :

$$\delta\theta_2 = Q\alpha \left(1 - \frac{b - q}{d} \right),$$

где угол $\alpha = S/(p - R \sin \theta) = S/(p - b)$, θ — угол Брэгга, p — расстояние от источника излучения до кристалла, S — размер источника излучения на входе, R — радиус кривизны кристалла;

3) $\delta\theta_3$ — угловое разрешение вследствие конечной толщины кристалла δ :

$$\delta\theta_3 = \frac{\delta \cos \theta \sin \theta}{d} \frac{1 - (b - \theta)/p}{1 - b/p}.$$

Общее угловое разрешение определяется с учетом дарвиновской угловой ширины кривой качения Ω :

$$\delta\theta^2 + \delta\theta_1^2 + \delta\theta_2^2 + \delta\theta_3^2 + \Omega^2,$$

$$\delta\theta^2 = [\rho^2 + (\alpha\delta b)^2 + (\delta \sin \theta \cos \theta)^2] \left(1 - \frac{b - \delta b}{p} \right) \frac{1}{(1 - b/p)^2} \left(\frac{Q}{d} \right)^2 + \Omega^2,$$

где $\delta b = d - (b - q)$ — отклонение положения детектора в зависимости от энергии γ -квантов.

Функция углового разрешения имеет минимум для $\delta b_{\min} = \rho^2/[\alpha^2(b - q)]$, что достигается для $(d + q)_{\min} = b + \rho^2/[\alpha^2(b - q)]$: $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$ для данного оптического канала; $\rho = 50$ мкм — разрешение детектора; $b - q \cong \sin \theta R/2$ — для энергий CuK_α и кристалла Si(111);

$$\theta = 13^\circ, \quad R = 697 \text{ см}, \quad \delta b_{\min} \cong 3 \div 47 \text{ см}.$$

Так, для энергии CuK_α при расстоянии монохроматор–детектор $L = (d + q)_{\min}$ и для Si(111) получаем оптимальное разрешение $\delta E = 2$ эВ. Для

кристалла Si(311) при энергии $E = 10,3$ кэВ измеренное значение разрешения составляет $\delta E \cong 1,2$ эВ.

Анализ выражения для энергетического разрешения показывает, что определяющим фактором является размер излучающей области по горизонтали S , который следует уменьшить. Для энергодисперсионной схемы EXAFS-спектрометра важным параметром является энергетический диапазон измерения EXAFS-спектрометра ΔE :

$$\Delta E = (l/R - l \sin \theta/p) \operatorname{ctg} \theta,$$

где l — освещаемая рентгеновским излучением длина кристалла монохроматора. Вдоль изогнутого кристалла происходит изменение угла Брэгга, и в точку полихроматического фокуса фокусируется излучение указанного энергетического диапазона. В зависимости от радиуса кривизны значение ΔE может составлять от 200 до 800 эВ.

Размер области, где происходит фокусировка по энергиям, определяется как $\Delta L = \Delta \theta(d+q)_{\min} \cong R \sin \theta(l/R - l \sin \theta/p)$, $\Delta L = l \sin \theta = 4$ см для $\Delta E = 700$ эВ.

Для EXAFS-спектроскопии прошедшего через образец излучения измерения спектра сводятся к измерению пространственного распределения интенсивности рентгеновского излучения в месте фокусировки, т.е. на расстоянии $(d+q)_{\min}$ от монохроматора. Если используется фотодиодная линейка с 1024 элементами и длиной области регистрации 20 мм, то на один регистрирующий элемент приходится 0,4 эВ/элемент.

После полихроматического фокуса рентгеновские лучи в горизонтальной плоскости расходятся по лучам окружности, с центром в точке O полихроматического фокуса. Если на оптической скамье с осью вращения в точке O установлена щель, которая поворачивается относительно точки O , то щель будет пропускать для каждого угла φ излучение с определенным значением энергии E_φ , с шириной спектра $\delta E = \partial E / \partial \varphi \cdot \delta \varphi$, где $\delta \varphi$ — угловая ширина щели.

Энергодисперсионная оптическая схема позволяет реализовать два варианта EXAFS-спектрометра [87].

I схема (рис. 25). EXAFS-спектрометр на пропускание с временным разрешением; образец установлен в полихроматическом фокусе O на вращающейся оптической скамье. Узел образца включает:

- прокачанной оптический криостат $4,7 \div 300$ К;
- камеру высокого давления с алмазными наковальнями;
- камеру с магнитным полем для измерения магнитного дихроизма;

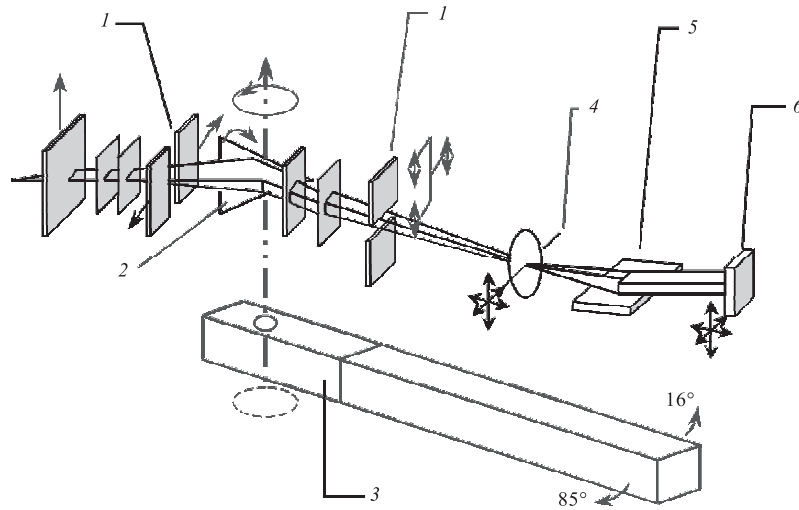


Рис. 25. Энергодисперсионный EXAFS-спектрометр: 1 — входная формирующая оптика; 2 — монохроматор с треугольным кристаллом Si с устройством изгиба; 3 — оптическая скамья на аэростатических опорах; 4 — криостат и камера высокого давления; 5 — блок зеркал; 6 — криогенный двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор

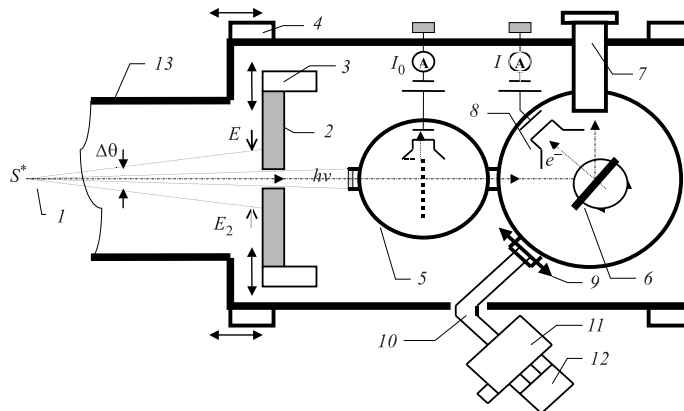


Рис. 26. Энергодисперсионный EXAFS-спектрометр с флуоресцентной модой для измерений поверхностных слоев: 1 — источник излучения; 2 — щель; 3 — механизм раскрытия; 4 — механизм поворота стола; 5 — мониторная камера; 6 — образец; 7 — Ge(Li)-детектор; 8 — счетчик электронов; 9 — линза; 10 — световод; 11 — монохроматор; 12 — ФЭУ; 13 — корпус спектрометра

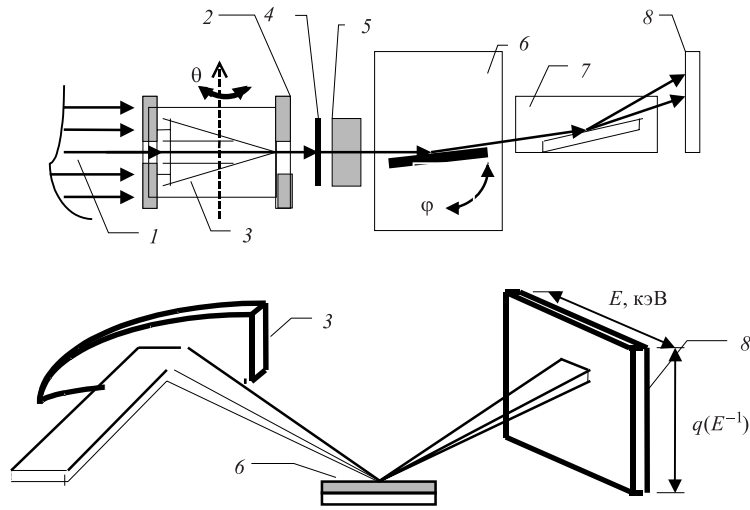


Рис. 27. Схема для измерения угловых и энергетических характеристик рассеянного рентгеновского излучения в энергодисперсионной схеме: 1 — входной пучок СИ; 2 — выходная щель; 3 — кристалл монохроматора; 4 — бериллиевое окно; 5 — затвор; 6 — блок образца; 7 — блок зеркала; 8 — двумерный позиционно-чувствительный детектор

- камеру для исследований процессов формирования и роста частиц твердой фазы в водной и неводных средах;
- термостимулируемую камеру для изучения структурно-химических превращений твердых веществ в интервале $20 \div 600$ °С в изотермическом и неизотермическом режимах.

Для отделения высших порядков отраженного от монохроматора рентгеновского излучения используется отражающее зеркало с золотым покрытием.

II схема (рис. 26). EXAFS-спектрометр с изменением энергии путем сканирования по углу φ , поворот второй оптической скамьи по дуге окружности, соответствующей определенному диапазону энергий ΔE .

На рис. 26 показана схема, реализующая измерения поверхностных EXAFS-спектров во флуоресцентной моде. Кроме того, устанавливается канал измерений оптического излучения, которое возбуждается рентгеновским излучением, что позволяет изучать структуру и структурные превращения аморфных кремниевых пленок, а также аморфных и плохо закристаллизованных пленок других веществ — полупроводников, ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и др.

Эксперименты, проведенные в LURE на энергодисперсионном спектрометре [86], показали, что есть также возможность одновременно измерять угловые спектры рассеяния и энергетические спектры. На рис. 27 показана схема угловых и энергетических измерений. Проведенные исследования показали, что разрешение по волновому вектору составляет $q = 2\pi \sin \theta / \lambda$, $\delta q \cong 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

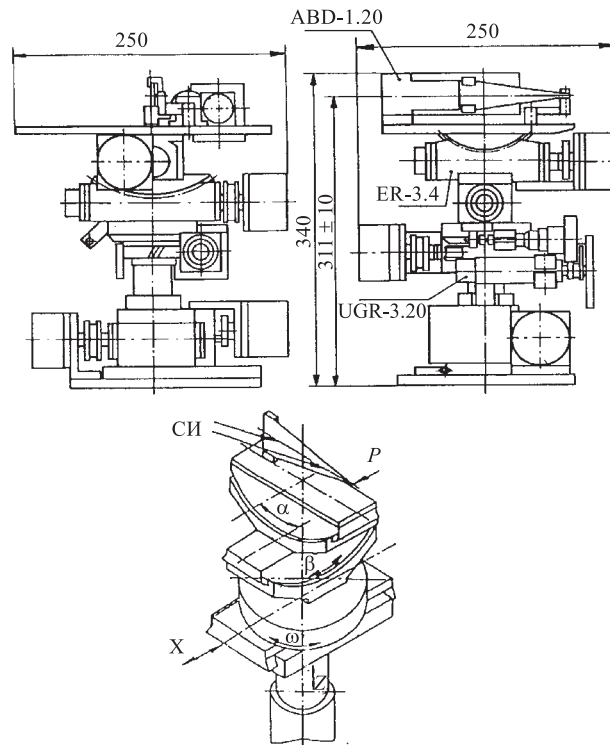


Рис. 28. Чертеж фокусирующего монохроматора с треугольным кристаллом

Таким образом, энергодисперсионная схема позволяет реализовать широкий комплекс измерений:

- EXAFS-спектры с временным разрешением для наблюдения влияния различных внешних воздействий на объект с энергетическим разрешением 2–4 эВ в области энергий 5 ÷ 25 кэВ;
- EXAFS-спектры и спектры рассеяния с разрешением по волновому вектору $q \cong 10^{-1} \div 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$;

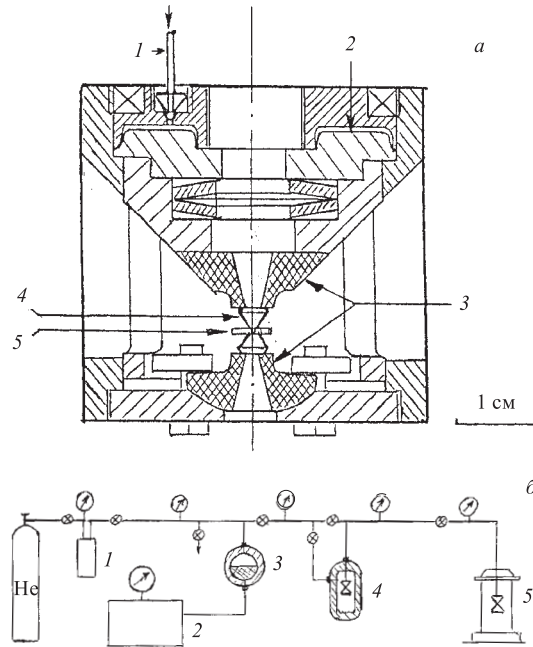


Рис. 29. Камера высокого давления с системой газообеспечения. *а)* Ячейка высокого давления мембранного типа с алмазными наковальнями: 1 — капилляр для подачи сжатого газа; 2 — мембрана $\delta = 0,2-0,3$ мм; 3 — опоры для алмазов из карбида вольфрама; 4 — алмазные наковальни; 5 — гasketка с образцом. *б)* Газовая система создания давления в КВД и ее заполнения He: 1 — блок очистки; 2 — насосная станция НСВД-2500; 3 — шаровой компрессор; 4 — блок заполнения КВД конденсированным He; 5 — КВД в измерительном криостате

- EXAFS-спектры во флуоресцентной и оптической моде поверхностных слоев.

Основные узлы энергодисперсионной EXAFS-станции. Для формирования пучка рентгеновского излучения в канале установлены ряд диафрагм, а также выходная щель с диапазоном изменения от 1 до 30 мм. Кроме того, для EXAFS-станции разработан фокусирующий монохроматор. Монохроматор с изогнутым триангулярным кристаллом показан на рис. 28.

Основные параметры узлов энергодисперсионного EXAFS-спектрометра приведены в табл. 4.

Для проведения экспериментальных исследований, в которых наиболее полно используются преимущества энергодисперсионной схемы EXAFS-спектрометра с фокусировкой излучения на образце с поперечными разме-

Таблица 4.

Название узла	Основные параметры
Рентгеновский монохроматор	
Кристалл Si(111), Si(311)	Ширина 50 мм Длина до 250 мм Толщина 1 мм
Узел изгиба кристалла	Диапазон $0 \div 1$ мм Дискретность 0,00015 мм
Узел поворота кристалла вокруг оси Z без торсиона:	Диапазон $5 \div 60^\circ$ Дискретность $0,03^\circ$
с торсионом:	Диапазон $7'$ Дискретность $0,4''$
Подвижная оптическая скамья из гранита на аэростатических опорах	
	Длина скамьи 3,5 м Ширина скамьи 150 мм Диапазон угла поворота $0 \div 45^\circ$ Дискретность поворота $20''$ Несовмещение осей монохроматора и оптической скамьи не более 0,01 мм
Узлы формирования пучка СИ	
Горизонтальная щель	Диапазон раскрытия $0 \div 40$ мм
Вертикальная щель	Дискретность 100 мкм
Блок рентгеновского зеркала	Поворот по углу $\pm 10'$ Дискретность $\pm 10''$

рами $0,3 \times 0,3$ мм, создается камера высокого давления с алмазными наковальнями. На рис. 29 показана ячейка высокого давления и необходимое оборудование для ее работы. В зависимости от диаметра алмазных наковален давление P_{\max} на образце может изменяться: для алмаза $\varnothing 0,8$ мм $P_{\max} \sim 100$ кбар, для алмаза $\varnothing 0,2$ мм $P_{\max} = 1,6$ Мбар.

Для проведения измерений EXAFS-спектров в режиме пропускания и в режиме поверхностного отражения разработан рентгеновский позиционно-чувствительный детектор с криогенным охлаждением [91] на основе многоэлементной фотодиодной линейки.

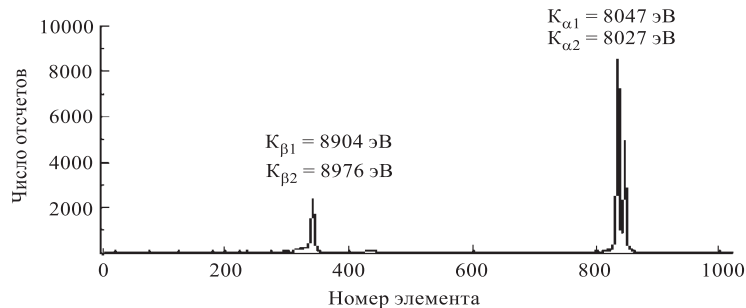


Рис. 30. Спектр излучения малогабаритной рентгеновской трубки с медным анодом. Рабочее напряжение 30 кВ. Ток 25 мкА. Диспергирующий элемент — $\text{SiO}_2(1340)$, $R = 100$ мм

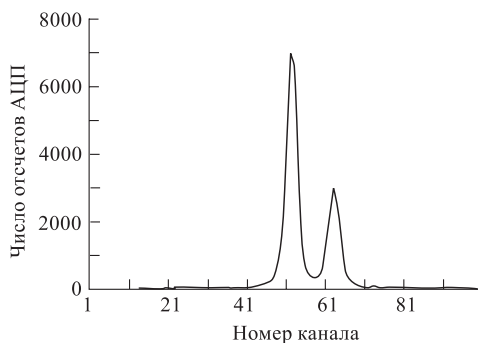


Рис. 31. Спектр рентгеновского излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\text{CuK}_{\alpha 2}$

На рис. 30 показаны спектры CuK_{α} , CuK_{β} , измеренные с помощью созданного позиционно-чувствительного детектора, установленного в фокальной плоскости монохроматора с изогнутым кристаллом LiF. Источник излучения — рентгеновская трубка с медным анодом. На рис. 31 показан участок спектра $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\text{CuK}_{\alpha 2}$.

В настоящее время идет монтаж основных узлов энергодисперсионного EXAFS-спектрометра на пучке СИ накопительного комплекса «Сибирь-2» в РИЦ «Курчатовский институт».

4. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

В настоящем разделе будет рассмотрено применение метода EXAFS в исследовании локальной структуры оксидных соединений (кристаллов, стекол) и тонких аморфных пленок вольфрама и молибдена. Данный класс материалов представляет значительный интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения.

Вольфрам и молибден являются переходными элементами, чьи физические свойства определяются числом внешних d электронов и степенью их ло-

кализации. Характерной особенностью оксидов вольфрама и молибдена является возможность изменения валентности иона металла при внешнем воздействии, сопровождающееся изменением оптических и электрических свойств включающего оксид соединения, а также существование соединений со смешанной валентностью. Кроме того, в неупорядоченных структурах (стеклах и аморфных пленках) эти оксиды могут выступать в роли как модификатора, так и сеткообразователя. Необходимо особо отметить, что в отличие от классических оксидов-сеткообразователей, таких как SiO_2 , P_2O_5 и V_2O_5 , со структурой, построенной на основе полиэдров с координацией по кислороду не более четырех атомов, координация ионов вольфрама и молибдена, выступающих в роли сеткообразователя, часто доходит до октаэдрической. Совокупность перечисленных свойств обуславливает использование оксидов вольфрама и молибдена в электрохромных системах, катализаторах и сенсорах [92]. Поэтому большое значение имеет понимание взаимосвязи между физическими свойствами и структурой рассматриваемых соединений. Использование для этой цели метода EXAFS-спектроскопии оправдано тем, что большинство практически важных свойств оксидных соединений вольфрама и молибдена определяется изменениями локальной атомной и электронной структур ионов металла.

В большинстве рассматриваемых далее соединений ион металла обладает максимальной степенью окисления и имеет электронную конфигурацию d^0 . Базисным элементом структуры рассматриваемых соединений (за исключением CaWO_4) является металл-кислородный октаэдр $[\text{MeO}_6]$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$). Хорошо известно [93], что октаэдрически координированные d^0 -ионы переходных металлов обычно смещены из центра октаэдра, т.е. занимают нецентральные («off-centre») положения. Сравнение локального окружения различных d^0 -ионов (Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} и W^{6+}) позволяет сделать вывод о том, что искажение координационного октаэдра $[\text{MeO}_6]$ возрастает при увеличении формального заряда иона и при уменьшении ионного радиуса [94]. Ранее были отмечены четыре приводящие к искажению причины [94].

Основной вклад, объясняемый эффектом Яна–Теллера второго порядка [94], вносит электронная структура иона переходного металла. В твердом теле в результате смешивания свободных d -орбиталей катиона и заполненных p -орбиталей лигандов появляется набор различных электронных конфигураций с близкорасположенными квазивырожденными уровнями энергии, порядок которых определяется окружением катиона. Поэтому смещение катиона из центра октаэдра может приводить к снятию вырождения и понижению полной энергии системы. Помимо электронного эффекта Яна–Теллера второго порядка, смещение иона металла из центра октаэдра может обуславливаться тремя структурными факторами [94]: 1) типом и числом химических связей с ближайшими атомами окружения; 2) структурными несоответствиями,

проявляющимися в виде решеточных напряжений, снятие которых приводит к деформации межатомных связей; 3) прямым катион-катионным взаимодействием (отталкиванием) при соединении двух октаэдров через ребро или грань.

В каждом конкретном случае степень искажения координационного октаэдра $[\text{MeO}_6]$ зависит как от величины электронного эффекта, так и от способности структуры аккумулировать искажение. Электронный эффект и структурные причины искажения взаимодополняют друг друга и не всегда могут быть легко отделены. В заключение отметим, что электронный эффект сам по себе не определяет направление смещения иона металла из центра октаэдра. Оно определяется структурными причинами искажения, либо в их отсутствие соответствует одному из возможных направлений и, таким образом, понижает симметрию всей структуры [94].

При уменьшении степени окисления иона металла до $5+$ происходит заполнение его d -орбиталей до электронной конфигурации d^1 , что приводит к существенному изменению локальной структуры. Если d -электрон является локализованным, то в результате эффекта Яна–Теллера первого порядка [95] происходит снятие вырождения, и локальная симметрия повышается (по сравнению с d^0 -конфигурацией) до тетрагональной. В случае делокализованного d -электрона, октаэдры $[\text{MeO}_6]$ полностью симметризируются, и d -электроны участвуют в металлической проводимости. В обоих случаях ион металла располагается в центре октаэдра.

Таким образом, представляет значительный интерес установить чувствительность метода EXAFS к различным типам искажения координационного октаэдра $[\text{MeO}_6]$. Для этого были проведены исследования локальной структуры ионов вольфрама и молибдена в вольфрам-фосфатных (40 BaO-40 P₂O₅-20 WO₃ (20% WO₃), 30 BaO-30 P₂O₅-40 WO₃ (40% WO₃), 20 BaO-20 P₂O₅-60 WO₃ (60% WO₃), 34 P₂O₅-66 WO₃ (66% WO₃)) и молибден-фосфатных стеклах (45 CaO-45 P₂O₅-10 MoO₃ (10% MoO₃), 40 CaO-40 P₂O₅-20 MoO₃ (20% MoO₃), 30 CaO-30 P₂O₅-40 MoO₃ (40% MoO₃) и 20 CaO-20 P₂O₅-60 MoO₃ (60% MoO₃)), в поликристаллических соединениях — моноклинном m -WO₃, кубическом Na_{0,6}WO₃, CaWO₄ и α -MoO₃, а также в поликристаллической β -MoO₃ и аморфных α -WO₃ и α -MoO₃ тонких пленках [95, 96].

Экспериментальные спектры были измерены на $L_{I,III}$ -краях поглощения вольфрама и K -крае поглощения молибдена с использованием синхротронного излучения накопителей ADONE (Италия) и LURE DCI (Франция) [96, 97]. Измерения проводились по стандартной методике на пропускание. Рентгеновское излучение монохроматизировалось с использованием моноблочного Si(220) или двойного Si(311) кристалла монохроматора, а его интенсивность измерялась с помощью двух ионизационных камер, заполненных криптоном либо аргоном. Все измерения проводились при комнатной температуре.

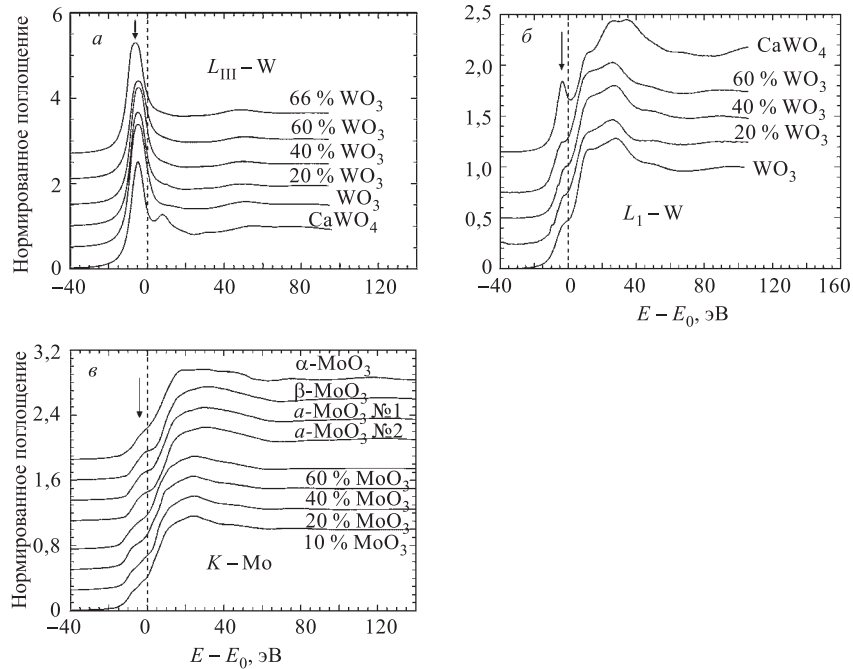


Рис. 32. XANES-спектры $L_{I,III}$ -краев поглощения вольфрама и K -края поглощения молибдена в барий-вольфрам-фосфатных и кальций-молибден-фосфатных стеклах. Вертикальными стрелками отмечены положения «белых линий». Интенсивность «белой линии» на L_I - и K -краях возрастает при увеличении искажения октаэдров $[MeO_6]$ ($Me = W, Mo$)

На рис. 32 показаны спектры рентгеновского поглощения в околокраевой области. На L_{III} -краю поглощения вольфрама хорошо виден интенсивный пик — «белая линия», соответствующая дипольно-разрешенному переходу с $2p_{3/2}(W)$ -уровня в квазисвязанное смешанное состояние $5d(W) + 2p(O)$, образованное в результате гибридизации $5d$ -орбиталей вольфрама и $2p$ -орбиталей кислорода. В то же время переход с $2s$ -уровня вольфрама на L_I -краю является дипольно-запрещенным, и его интенсивность сильно зависит от величины pd -смешивания, т.е. ковалентности вольфрам-кислородной связи и степени искажения октаэдра $[WO_6]$. Аналогичный переход, $1s(Mo) + 4d(Mo) + 2p(O)$, наблюдается на K -краю молибдена. Его интенсивность определяется теми же факторами, что и для L_I -края поглощения вольфрама. Таким образом, из интенсивности «белой линии» на K - и L_I -краях поглощения можно сделать качественный вывод о степени искажения первой координационной сферы вольфрама (молибдена). Как видно из рис. 32, сравнение сигналов XANES

стекло и кристаллических оксидов известной структуры позволяет сделать вывод об искаженной октаэдрической координации ионов вольфрама (молибдена) в стекле и аморфных пленках. Этот вывод хорошо согласуется с d^0 (W^{6+} , Mo^{6+}) электронной конфигурацией ионов металла и приведенными далее структурными данными, полученными из анализа EXAFS-сигналов.

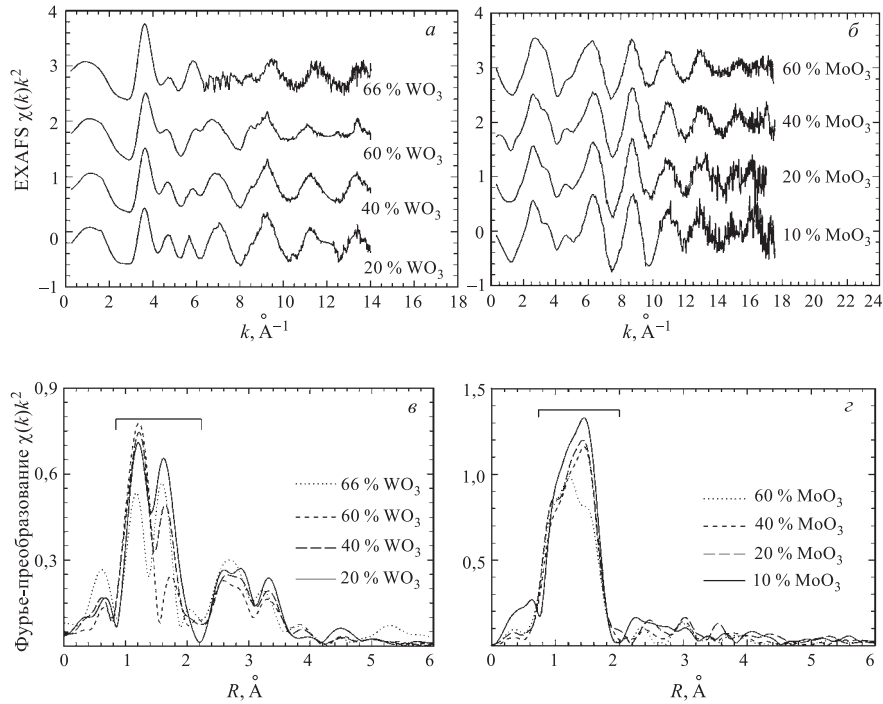


Рис. 33. EXAFS-сигналы L_{III} -края вольфрама и K -края молибдена (*a, б*) и их фурье-образы (*в, з*) в барий-вольфрам-фосфатных и кальций-молибден-фосфатных стеклах. Область первой координационной сферы отмечена на фурье-образцах

На рис. 33 показаны часть выделенных по описанной ранее методике EXAFS-составляющих и их фурье-образы. Первый пик, расположенный в районе от 0,8 до 2 \AA , соответствует первой координационной сфере. Он вносит основной вклад в экспериментальную EXAFS-составляющую, который проявляется в виде доминирующего низкочастотного сигнала. Пики, расположенные на более удаленных расстояниях ($> 2 \text{\AA}$), соответствуют вкладам от многочастичных функций распределения в первой координационной сфере и от последующих координационных сфер. Большое число вкладов и сильное перекрытие их фурье-образов делает количественный анализ практически

невозможным. Поэтому далее будет рассматриваться только вклад от первой координационной сферы вольфрама (молибдена).

При описании направления смещения атома металла из центра октаэдра мы будем использовать следующие условные обозначения: сдвиг по направлению к вершине октаэдра $[\text{MeO}_6]$ будет обозначаться $\langle 100 \rangle$; по направлению к ребру октаэдра — $\langle 110 \rangle$; по направлению к центру грани октаэдра — $\langle 111 \rangle$. Отметим, что выбранная система обозначений совпадает с кристаллографическими направлениями для кубической перовскитоподобной структуры.

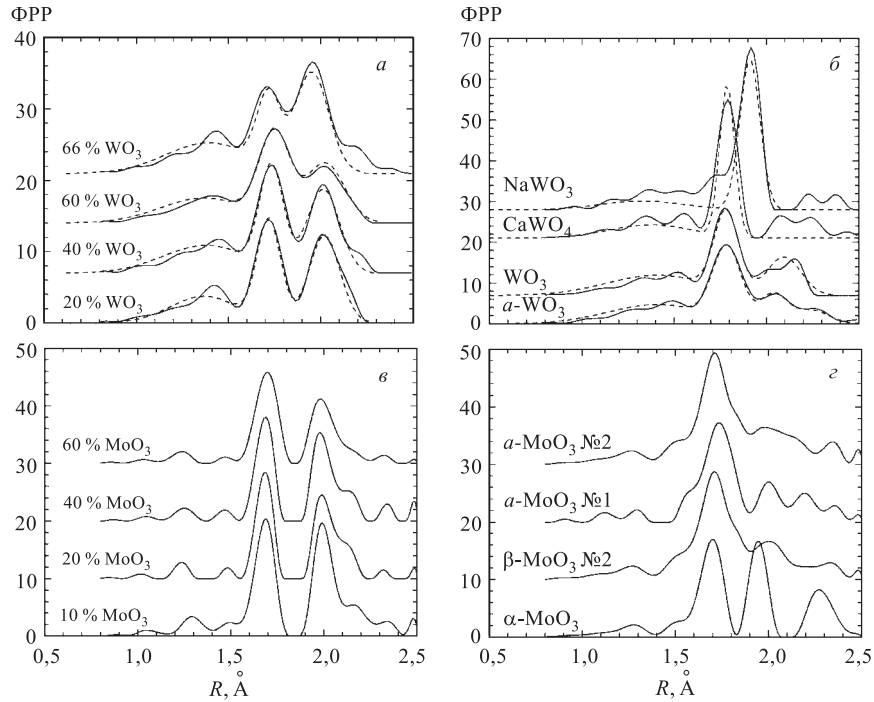


Рис. 34. Функции радиального распределения (ФРР) вокруг ионов вольфрама и молибдена в $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ и $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ стеклах, аморфных тонких пленках $\alpha\text{-WO}_3$ и $\alpha\text{-MoO}_3$, и оксидных кристаллических соединениях CaWO_4 , NaWO_3 , $m\text{-WO}_3$, $\alpha\text{-MoO}_3$ и $\beta\text{-MoO}_3$. Сплошные линии — расчет модельно-независимым методом; штриховые линии — расчет в рамках многокомпонентной гауссовской модели

Для получения точных структурных данных EXAFS-сигнал первой координационной сферы анализировался в рамках стандартной многокомпонентной гауссовской модели и модельно-независимым методом, описанным выше. Полученные функции радиального распределения показаны на рис. 34.

Хорошо видно, что ближайшие атомы кислорода вокруг атомов вольфрама в барий-вольфрам-фосфатных стеклах разбиваются на две группы по три атома (разбиение 3:3), находящиеся на расстояниях 1,7 и 2,0 Å (рис. 34, *a*). Широкий пик, расположенный на расстоянии 1,3 Å, является ложным (неструктурным) вкладом и, по-видимому, связан с осциллирующей составляющей атомного коэффициента поглощения, так называемого атомного EXAFS-сигнала — Atomic-XAFS [98]. Наблюдаемое разбиение первой координационной сферы атома вольфрама соответствует его смещению по направлению $\langle 111 \rangle$ к грани октаэдра. С увеличением содержания оксида вольфрама в стекле с 60% WO_3 происходит изменение соотношения интенсивностей двух пиков в ФРП — более дальний пик (2,0 Å) уменьшается. Данный факт можно объяснить тем, что часть атомов вольфрама начинает смещаться по направлению $\langle 110 \rangle$. При этом первая координационная сфера вольфрама разбивается на две части, состоящие из четырех близких и двух дальних атомов кислорода (разбиение 4:2). Отметим, что такое искажение октаэдра аналогично наблюдаемому в кристаллическом WO_3 . Если предположить, что в стекле с 60% WO_3 присутствуют два типа центров, то из соотношения интенсивностей пиков в ФРП следует, что октаэдры $[\text{WO}_6]$ с искажением типа 3:3 должны составлять около 70%, в то время как октаэдры с искажением типа 4:2 только 30% (см. табл. 5).

В вольфрам-фосфатном стекле без оксида бария (66% WO_3) первая координационная сфера вольфрама расщеплена на две части, состоящие из 2 и 4 атомов кислорода на расстоянии 1,7 и 2,0 Å. Такое искажение несколько отлично от наблюдаемого в стеклах, содержащих оксид бария, и может быть объяснено двойной ролью оксида вольфрама, участвующего как в построении сетки стекла, так и в качестве оксида-модификатора.

Искажение октаэдров $[\text{WO}_6]$ в аморфной пленке $\alpha\text{-WO}_3$ больше, чем в кристаллическом WO_3 , однако схоже с ним по типу разбиения W-O связей на группы, что согласуется с нанокристаллической структурой пленок. При этом оно сильно отличается от стекол с малым содержанием оксида вольфрама.

Результаты, полученные для кальций-молибден-фосфатных стекол (рис. 34, *б*), свидетельствуют о схожем с барий-вольфрам-фосфатными стеклами типе искажения. Тем не менее в этом случае первая координационная сфера молибдена искажена несколько сильнее, что проявляется в асимметричной форме дальнего пика в ФРП. Поэтому приближенно можно считать, что локальное окружение ионов молибдена расщеплено на три группы атомов, состоящие из трех атомов кислорода на расстоянии 1,7 Å, двух атомов кислорода на расстоянии 2,0 Å и одного атома кислорода на расстоянии 2,1 Å.

Как и в случае вольфрам-фосфатных стекол, искажение октаэдра $[\text{MoO}_6]$ в стекле отличается от типа искажения в кристаллических $\alpha\text{-MoO}_3$ и $\beta\text{-MoO}_3$, а также в аморфной пленке $\alpha\text{-MoO}_3$, в которых атомы молибдена смещены из центра по направлению $\langle 110 \rangle$. В заключение отметим, что тип искажения

Таблица 5. Искажение $\Delta(\pm 0,001 \text{ \AA})$ первой координационной сферы W/Mo в стеклах и кристаллах оксидов вольфрама и молибдена. Указано направление смещения иона из центра октаэдра: $\langle 110 \rangle$ означает смещение к ребру октаэдра, $\langle 111 \rangle$ — смещение к центру грани октаэдра

Соединение	Тип искажения	Направление смещения иона W или Mo	$\Delta, \text{ \AA}$
CaWO ₄	4		0,045
Na _{0,66} WO ₃	6		0,048
WO ₄	4:2	$\langle 110 \rangle$	0,143
α -WO ₃	4:1:1	$\langle 110 \rangle$	0,154
20%WO ₃	3:3	$\langle 111 \rangle$	0,160
40%WO ₃	3:3	$\langle 111 \rangle$	0,156
60%WO ₃	3:3 (~ 70 %)	$\langle 111 \rangle$	0,143
	4:2 (~ 30 %)	$\langle 110 \rangle$	
66%WO ₃	2:4		0,145
α -MoO ₃	2:2:2	$\langle 110 \rangle$	0,204
β -MoO ₃	4:2	$\langle 110 \rangle$	0,171
α -MoO ₃ №1	4:1:1	$\langle 110 \rangle$	0,187
α -MoO ₃ №2	4:1:1	$\langle 110 \rangle$	0,184
10%MoO ₃	3:2:1	$\langle 111 \rangle$	0,181
20%MoO ₃	3:2:1	$\langle 111 \rangle$	0,176
40%MoO ₃	3:2:1	$\langle 111 \rangle$	0,172
60%MoO ₃	3:2:1	$\langle 111 \rangle$	0,164

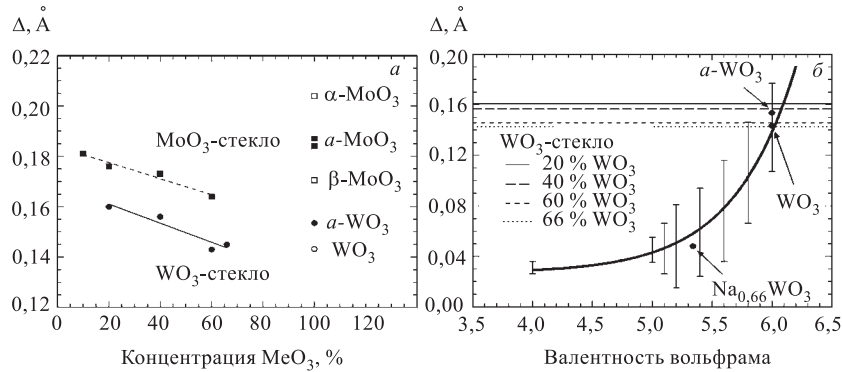


Рис. 35. Зависимость параметра искажения $[\text{MeO}_6]$ октаэдра Δ (Me = W, Mo) от концентрации оксида металла (a) и валентного состояния вольфрама (б)

первой координационной сферы вольфрама и молибдена в стеклах совпадает с найденным в монофосфатных вольфрамовых бронзах [98].

Количественная оценка степени искажения октаэдра $[\text{MeO}_6]$ рассчитывалась по формуле $\Delta = \langle |R - \langle R \rangle| \rangle$ из ФРП. Полученные результаты представлены в табл. 5. На рис. 35, б показана зависимость степени искажения октаэдра от валентности ионов вольфрама, полученная в работе [99]. Величина искажения Δ , найденная из анализа EXAFS-спектров для кристаллического и аморфного W^{6+}O_3 , находится в хорошем согласии с наблюдаемой зависимостью. В случае вольфрам-фосфатных стекол вычисленное значение Δ предполагает, что большинство ионов вольфрама в стекле имеют валентность 6+. Кроме того, была обнаружена корреляция между степенью искажения октаэдра и процентным содержанием оксида металла в матрице стекла (рис. 35, а). Это указывает на то, что искажение металл-кислородного октаэдра определяется не только электронной структурой иона металла, но и взаимодействиями, обусловленными матрицей материала [93].

Таким образом, мы показали на конкретных исследованиях структуры оксидных соединений вольфрама и молибдена высокую эффективность метода EXAFS-спектроскопии на пучках синхротронного излучения при изучении локальной электронной и атомной структур поглощающих центров.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУЛЛЕРИДОВ

Исследования фуллеритов, допированных металлами (фуллеридов), привели к появлению новой области физики. Были открыты следующие фазы: $A_x\text{C}_{60}$, где $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $x = 1, 2, 3, 4, 6$. Особый интерес к исследованиям физических свойств фуллереновых кристаллов возник в связи с сообщением о наблюдении сверхпроводимости при $T_c = 10 \text{ K}$ в образцах фуллерита, выдержанных в парах калия (K_3C_{60}). Это явление связано с процессом интеркаляции атомов калия по междоузельным позициям в кристаллической решетке фуллерита, в полной аналогии с графитом. Дальнейшие исследования с различными типами интеркалянтов (щелочных металлов) привели к изменению T_c от 10 K для $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ до 31 K для $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$. Появление сверхпроводимости в фуллереновых кристаллах в определенном смысле является очень интересным и экзотическим. Хотя механизм сверхпроводимости является классическим, имеются определенные особенности зоны проводимости и колебательных мод.

Имеется другой класс фуллеридов $A\text{C}_{60}$ со стехиометрическими фазами, которые проявляют ряд интересных свойств. При высоких температурах (выше 380 K) $A\text{C}_{60}$ кристаллизуется в ГЦК-структуру каменной соли. Ниже 380 K $A\text{C}_{60}$ имеет две фазы — стабильную полимерную орторомбическую

($Pnmm$) [100] и метастабильную димерную моноклинную фазу ($P2_1/a$) [101].

Полимерная фаза состоит из линейных цепочек молекул C_{60} и возникает при медленном охлаждении образца. Она является стабильной и проводящей. С другой стороны, димерная фаза образуется при быстром охлаждении образца из высокотемпературной ГЦК-фазы и является непроводящей. Стабильная полимерная фаза показывает ряд интересных физических свойств. Она имеет определенные магнитные особенности и при низких температурах является нестабильной относительно появления волны спиновой (или зарядовой) плотности. Как показано в [101], имеется несколько метастабильных фаз (одна из них имеет простую кубическую структуру с неизвестной пространственной группой) при быстром охлаждении до $T = 150$ К для CsC_{60} и $T = 125$ К для RbC_{60} .

Результаты рентгеновской дифракции (синхротронное излучение) [100] ясно указали на то, что ось симметрии второго порядка молекулы C_{60} идет по направлению в кристалле с параметром решетки $a = 9,13$ Å. Другой результат состоит в наблюдении сильной деформации молекул C_{60} в направлении a . Это приводит к появлению ковалентно-связанной структуры. Специфический π -характер межмолекулярных связей в полимерных цепочках согласуется с выводом о том, что этот материал является одномерным металлом.

Другая важная проблема структурного анализа связана с определением положений атомов металла.

Подсистема атомов щелочного металла. Рассмотрим структурные изменения в подсистеме атомов щелочного металла, связанные с фазовым переходом [102, 103].

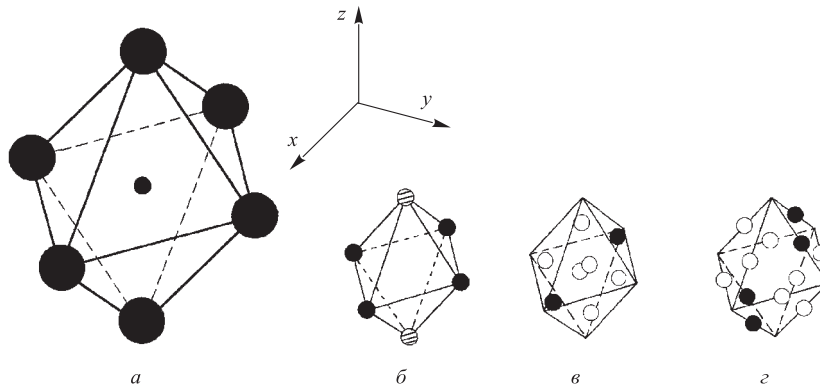


Рис. 36. Возможные типы позиций атомов металла (маленькие кружки) в октаэдрическом окружении молекул C_{60} (большие кружки): a) центральная позиция **1b**; $б, в, г$) позиции **6e**, **8f** и **12i** соответственно

Из экспериментальных данных [100] известно, что атом металла находится в октаэдрическом окружении молекул C_{60} (см. рис. 36). Малая величина радиуса иона щелочного металла относительно размеров октаэдра, состоящего из больших молекул C_{60} , а также сильно-анизотропные факторы Дебая–Валлера для атома металла позволяют предположить, что истинная позиция атома металла отличается от позиции в центре, показанной на рис. 36. В общем случае, согласно [104], в фазе $Fm\bar{3}m$ для октаэдрического окружения возможны следующие позиции: центральная позиция **1b** с координатой (111) и локальной симметрией O_h , шестикратная позиция **6e** с характерной координатой (00z) и симметрией C_{4v} , а также позиции **8f**, (xxx), C_{3v} ; **12i**, (xx1), C_{2v} ; **24j**, (xy0), C_s и **24k**, (xxz), C_s .

В позиции **1b** атом металла может только колебаться относительно своего равновесного положения. Подобные смещения с волновым вектором $k = 0$ преобразуются по трехмерному неприводимому представлению F_{1u} и, следовательно, не могут быть связаны с вторичными параметрами порядка симметрии E_g или F_{2g} . Аналогичные смещения, но с волновым вектором (001), преобразуются по неприводимому представлению τ_4 и τ_{10} и также не могут быть связаны с параметром порядка $\xi_1 \neq 0$ симметрии τ_9 . Таким образом, при фазовом переходе не происходит никаких структурных изменений с атомом металла, занимающим положение в центре октаэдра.

Если атом металла занимает нецентральную позицию, при фазовом переходе происходит частичное упорядочение по позициям, которые показаны на рис. 36, б, в, г. Для позиции **6e** единственный вторичный параметр порядка $\xi_2 \neq 0$ симметрии E_g описывает частичное упорядочение атомов металла или в горизонтальной плоскости (темные кружки), или по двум позициям, расположенным выше и ниже плоскости (заштрихованные кружки). Для позиций **8f** и **12i** (рис. 36, в, г) вторичные параметры порядка записываются $\eta_1 \neq 0$, $\xi_1 \neq 0$ и $\theta_2 \neq 0$, $\eta_1 \neq 0$, $\xi_1 \neq 0$ соответственно. Занятые позиции показаны темными кружками. Низкосимметричные позиции **24j** и **24k** возникают из позиций **12i** и **8f** соответственно. Упорядочение атомов металла по этим позициям описывается тремя вторичными параметрами порядка.

Поэтому можно предположить, что при дальнейшем понижении температуры может произойти полное упорядочение атомов металла и фазовый переход типа упорядочения приведет к более низкой кристаллической симметрии, которая полностью определяется типом позиций. Например, один из трех возможных вариантов полного упорядочения атомов металла для позиций **8f** с волновым вектором $k = 0$ приводит к пространственной группе C_{2v}^7 .

EXAFS-исследование орторомбической фазы RbC_{60} . Рассмотрим результаты исследований положений атомов металла в соединении RbC_{60} с помощью EXAFS-спектроскопии [105]. Эти исследования были проведены с целью проверки теоретических предсказаний, изложенных в предыдущем

разделе. Измерения были проведены на источнике СИ DESY в Гамбурге группой Вортмана (G. Wortmann) из Университета в Падерборне (Германия) при участии Ю.С. Грушко из ПИЯФ РАН (Гатчина). Образец фуллерида RbC_{60} предварительно был аттестован с помощью дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [106]. Были определены параметры решетки $a = 14,262 \text{ \AA}$, $b = 9,109 \text{ \AA}$ и $c = 10,120 \text{ \AA}$. Нас интересует точное положение атома Rb в *o*-фазе. Возможные нецентральные положения в этой фазе были упомянуты в рентгеновских дифракционных исследованиях [106]. В соответствующих кубических и сверхпроводящих A_3C_{60} - и A_2BC_{60} -системах, где $A = \text{K}, \text{Rb}$; $B = \text{Rb}, \text{Cs}$, при систематических EXAFS-исследованиях наблюдались нецентральные положения A и B ионов в октаэдрической позиции [107].

Эксперименты были выполнены на пучке ROMO-II в диапазоне температур от 15 до 300 К. На рис. 37 показан типичный спектр K -края поглощения Rb для *o*- RbC_{60} в сравнении с $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$, где Rb занимает исключительно тетраэдрическое (T) междоузлие, и с $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$, где Rb занимает октаэдрические (O) междоузельные положения. Как структура вблизи края, так и слабые осцилляции EXAFS указывают на позицию Rb с низкой локальной симметрией для *o*- RbC_{60} и распределение ближайших атомов углерода аналогично положению Rb в $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ [17]. На рис. 38 показано фурье-преобразование (FT) EXAFS-осцилляций Rb при различных температурах вместе с теоретическим расчетом FT с расстояниями Rb–C, полученными для центральной позиции Rb в O -узле с использованием теоретических амплитуд рассеяния и фазовых сдвигов [17]. Эти расстояния Rb–C показаны на

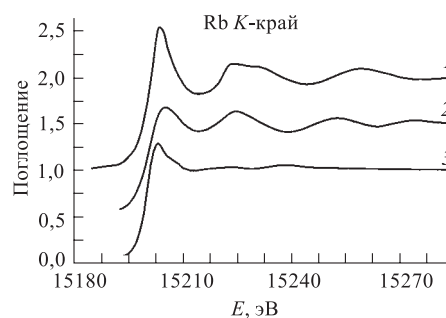


Рис. 37. Сравнение спектра K -края поглощения Rb для *o*- RbC_{60} (3) и сверхпроводящих материалов $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ (1) и $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ (2)

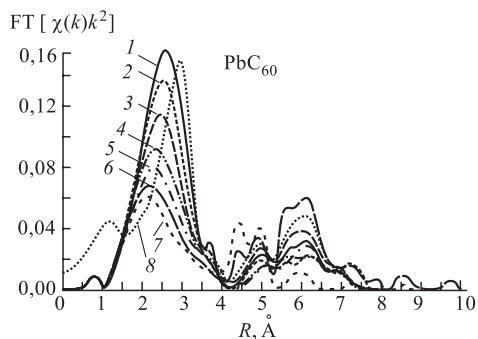


Рис. 38. Фурье-преобразования (FT) EXAFS-осцилляций Rb в сравнении с теоретическими FT, где Rb находится в центральной позиции при температуре, равной 15 (1), 60 (2), 110 (3), 160 (4), 210 (5), 260 (6), 300 (7) К. $\sigma^2 = 0,0150$ (8)

рис. 39 в виде штрихованной диаграммы. Имеется четкое отличие в максимуме функции радиального распределения между экспериментальными данными и теоретической кривой, что напоминает ситуацию в анализе *o*-узлов в [17]. Разумная подгонка измеренных ФТ-спектров была получена с помощью нецентральной позиции $(0,5, \epsilon, \epsilon)$, где $\epsilon = -0,07$, и с распределением расстояний Rb–C, показанным на рис. 39, б.

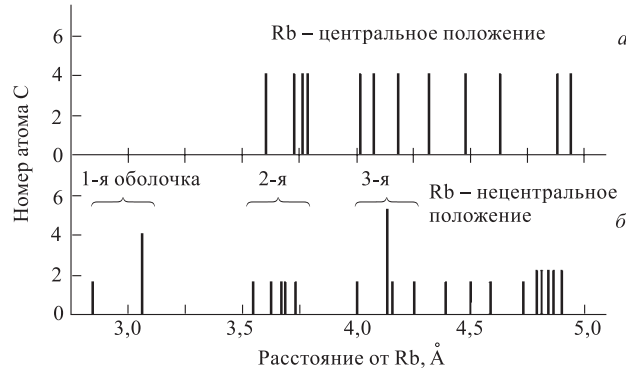


Рис. 39. Штрихдиаграмма расстояний Rb–C: а) Rb в центре октаэдрического междоузлия; б) Rb в нецентральной позиции $(0,5, \epsilon, \epsilon)$, где $\epsilon = -0,07$

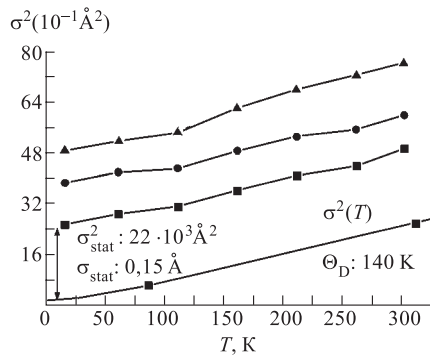


Рис. 40. Температурная зависимость квадратов среднеквадратичных отклонений $\sigma_{1,2,3}^2$ радиусов ближайших координационных сфер Rb–C₁₂₃. Показана подгонка данных $\sigma^2(T)$ для модели Дебая: квадраты — 1-я оболочка; кружки — 2-я оболочка; треугольники — 3-я оболочка

В предварительном EXAFS-анализе радиальные спектры были подогнаны с помощью трех координационных сфер углерода, что приводит к распределениям расстояний Rb–C, как показано на рис. 39, б. Хорошая подгонка была получена с Rb–C₁ = 3,08(2) Å, Rb–C₂ = 3,54(3) Å и Rb–C₃ = 3,90(5) Å. Было найдено, что эти расстояния почти не зависят от температуры. На втором этапе анализа мы фиксировали расстояния вышеназванными величинами и определили квадраты отклонений этих расстояний. Результаты для среднеквадратичных отклонений $\sigma^2(T)$ расстояний Rb–C показаны на рис. 40: подогнанная температура Дебая 140 К в методе EXAFS для первой координа-

ционной сферы хорошо описывает сильную температурную зависимость сигнала EXAFS на рис. 38. Относительно большие статические вклады $\sigma^2(T)$ отражают распределение расстояний Rb–C, показанное на рис. 39.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С развитием источников синхротронного излучения метод EXAFS-спектроскопии становится одним из базовых в исследовании структуры в аморфных, квазикристаллических средах различного происхождения. Большое значение имеет применение этого метода в области наноструктурных систем, таких как квантовые точки, нанотрубки, мелкодисперсионные полупроводниковые структуры. Особенно надо отметить большую потребность в новых материалах, необходимых для создания новых лекарственных форм. Это стимулирует развитие прецизионных аналитических методов исследований, имеющих дело с микроскопическими количествами вещества.

Дальнейший прогресс методов EXAFS-спектроскопии в применении к исследованию кинетических процессов в конденсированных средах связан с использованием источников СИ повышенной яркости третьего поколения, разработкой рентгеновской оптики для получения пучков рентгеновского излучения размером порядка мкм, а также созданием двумерных детекторов с высоким пространственным разрешением. В силу того, что стоимость создания установок на пучках СИ очень высока, залогом успеха является создание широкой кооперации ученых из многих исследовательских центров — от фундаментальных научных до промышленных корпораций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. См. библиотеку программ Европейского синхротронного центра ESRF в Интернете по адресу <http://www.esrf.fr/>.
2. *Fricke H.* // *Phys. Rev.* 1920. V.16. P.202.
3. *Hertz G.* // *Z. Physik.* 1920. V.3. P.19.
4. *Coster D.* // *Z. Physik.* 1924. V.25. P.83
5. *Lindh A.E.* // *Z. Physik.* 1921. V.6. P.303; 1925. V.31. P.210.
6. *Ray B.B.* // *Z. Physik.* 1929. V.55. P.119.
7. *Kievit B., Lindsay G.A.* // *Phys. Rev.* 1930. V.36. P.648.
8. *Hanawalt J.D.* // *Z. Physik.* 1931. V.70. P.20; *Phys. Rev.* 1931. V.37. P.715.
9. *de L. Kronig R.* // *Z. Physik.* 1931. V.70. P.317.
10. *de L. Kronig R.* // *Z. Physik.* 1932. V.75. P.468.
11. *Peterson H.* // *Z. Physik.* 1932. V.76. P.768; 1933. V.80. P.528; 1936. V.98. P.569.
12. *Костарев А.И.* // *ЖЭТФ.* 1941. Т.11. С.60; 1949. Т.19. С.413.

13. *Sawada M.* // Rep. Sci. Works Osaka Univ. 1959. V.7. P.1.
14. *Шмидт В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1961. Т.25. С.977; 1963. Т.27. С.392.
15. *Козленков А.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1961. Т.25. С.957; 1963. Т.27. С.364; 1974. Т.38. С.500.
16. *Sayers D.E., Stern E.A., Lytle W.F.* // Phys. Rev. Lett. 1971. V.27. P.1024.
17. *Thole T. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V.8. P.1943.
18. *Chen C.T. et al.* // Phys. Rev. B. 1990. V.42. P.7262.
19. *Darty E. et al.* // Nucl. Instr. Meth. A. 1986. V.246. P.452.
20. *Kunz C.* Synchrotron Radiation Techniques and Applications / Edited by C. Kunz. Berlin: Springer-Verlag, 1979. P.1;
Munro I.H., Boardman C.A., Fuggle J.C. // World Compendium of Synchrotron Radiation Facilities. ESRS. Orsay, 1991.
21. *Kincaid B.M., Eisenberg P.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V.34. P.1361.
22. X-Ray data booklet / Edited by D. Vaughan, 1986.
23. Synchrotron Radiation // Proc. of the 30th Scottish Universities Summer School in Physics, Aberdeen, Sept. 1985 / Edited by G.N.Greaves.
24. Synchrotron Radiation Research / Edited by H. Winick. New York; London: Plenum Press, 1980.
25. *Fontane A.* // School of the Use of Synchrotron Radiation in Science and Technology. Miramare, Trieste, Italy, 3 Nov. – 5 Dec. 1997.
26. *Eisenberg P., Kincaid B.M.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V.36. P.134.
27. X-Ray Absorption. Principle, Technique, Application of EXAFS, XANES, SEXAFS / Edited by P. Koningsberger, R. Prins. New York: John Wiley & Sons, 1988.
28. *Lindau I., Spicer W.E.* // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1974. V.3. P.409.
29. *Beni G., Platzman P.M.* // Phys Rev. B. 1976. V.114. P.1514.
30. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Фельдман Л., Майер Д., М.: Мир, 1989.
31. *Kuzmin A. et al.* // J. Phys.: Condens Matter. 1995. V.7. P.9357–9368
32. *Kuzmin A. et al.* // J. Phys.: Condens Matter. 1996. V.7. P.9083-9102
33. *Teo B.K.* EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
34. *Stern E.A., Heald S.M.* Basic Principles and Applications of EXAFS // Handbook Synchrotron Radiation / Edited by E.E.Koch. Amsterdam: North-Holland, 1983. V.1B. P.955.
35. *Кочубей Д.И. и др.* Рентгено-спектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
36. *Kuzmin A.* // Physica B. 1995. V.208/209. P.175-176.
37. *Kuzmin A.* // J. Phys. IV (France) 1997. V.7. P.C2-213–C2-214.
38. *Kuzmin A.* EDA: EXAFS Data Analysis Software Package. User's Manual. Version 5.1. Riga, 1999. Internet: <http://www.dragon.lv/eda>.
39. *Ведринский Р.В., Гегузин И.И.* Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1991.
40. *Gurman S.J., Binsted N., Ross I.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V.17. P.143–151.
41. *Binsted N., Hasnain S.S.* // J. Synchrotron Rad. 1996. V.3. P.185–196.

42. *Rehr J.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V.113. P.5135–5140.
43. *Rehr J.J., Zabinsky S.I., Albers R.C.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V.69. P.3397–3400.
44. *Zabinsky S.I. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V.52. P.2995–3009.
45. *Ankudinov A.L. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V.58. P.7565–7576.
46. *Filipponi A. et al.* // Solid State Commun. 1991. V.78. P.265–268.
47. *Filipponi A., Di Cicco A., Natoli C.R.* // Phys. Rev. B. 1995. V.52. P.15122–15134.
48. *Filipponi A., Di Cicco A.* // Phys. Rev. B. 1995. V.52. P.15135–15149.
49. *Di Cicco A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V.8. P.10779–10797.
50. *Kuzmin A. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V.47. P.2480–2486.
51. *Kuzmin A., Grisenti R.* // Phil. Mag. B. 1994. V.70. P.1161–1176.
52. *Kuzmin A., Purans J.* // J. Phys.: Condensed Matter. 1993. v.5. P.267–282.
53. *Purans L. et al.* // Physica B. 1995. V.208/209. P.373–374.
54. *Dalba G. et al.* // J. Phys.: Condensed Matter. 1993. V.5. P.1643–1654.
55. *Kuzmin A., Obst S., Purans J.* // J. Phys.: Condensed Matter. 1997. V.9. P.10065–10078.
56. *Kuzmin A., Purans J.* // J. Phys.: Condensed Matter. 1993. V.5. P.9423–9430.
57. *Kuzmin A., Parent Ph.* // J. Phys.: Condensed Matter. 1994. V.6. P.4395–4404.
58. *Kuzmin A., Purans J., Parent Ph.* // Physica B. 1995. V.208/209. P.45–46.
59. *Purans J. et al.* // Ionics. 1998. V.4. P.101–105.
60. *Kuzmin A., Purans J.* // Proc. of SPIE. 1997. V.2968. P.180–185.
61. *Kuzmin A., Purans J.* // J. Phys.: Condensed Matter. 1993. V.5. P.2333–2340.
62. *Burattini E., Purans J., Kuzmin A.* // Japan J. Appl. Phys. 1993. V.32. (Suppl. 32-2). P.655–657.
63. *Balerna A. et al.* // Nucl. Instr. Meth. A. 1991. V.308. P.234–239.
64. *Stern E.A.* // Phys. Rev. B. 1974. V.10. P.3027–3037.
65. *Filipponi A., Di Cicco A.* // Phys. Rev. B. 1995. V.51. P.12322–12336.
66. *Bunker G.* // Nucl. Instr. Meth. A. 1983. V.207. P.437–444.
67. *Tranquada J.M., Ingalls R.* // Phys. Rev. B. 1983. V.28. P.3520–3528.
68. *Dalba G., Fornasini P., Rocca F.* // Phys. Rev. B. 1993. V.48. P.8502–8514.
69. *Ershov N.V. et al.* // Phys. Status Solidi (b). 1981. V.105. P.747–754.
70. *Ershov N.V. et al.* // Phys. Status Solidi (b). 1981. V.108. P.103–111.
71. *Yang D.S., Bunker G.* // Phys. Rev. B. 1996. V.54. P.3169–3172.
72. *Kizler P.* // Proc. of the 6th Intern. Conf. on X-Ray Absorption Fine Structure, York / Edited by S.S. Hasnain. Singapore, 1991. P.78–80.
73. *Gurman S.J., McGreevy R.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V.2. P.9463–73.
74. *Bouldin C.E., Stern E.A.* EXAFS Studies of Amorphous Semiconductors, in EXAFS and Near Edge Structure III / Edited by K.O. Hodgson, B. Hedman, J.E. Penner-Hahn. Berlin: Springer, 1984. P.273–277.
75. *Stern E.A. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V.46. P.687–694.
76. *Teo B.K., Lee P.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V.101. P.2815–2832.
77. *McKale A.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V.110. P.3763–3771.

78. Ruiz-Lopez M.F. *et al.* // Chem. Phys. 1988. V.121. P.419–437.
79. Ruiz-Lopez M.F. *et al.* // Proc. of the 6th Intern. Conf. on X-Ray Absorption Fine Structure, York / Edited by S.S. Hasnain. Singapore, 1991. P.75–77.
80. Tyson T.A. X-Ray Absorption Spectroscopy: Experimental K-, L- and KL-Spectra with Quantitative Models. Ph.D. Thesis. Stanford University, 1991.
81. Dalba G. *et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V.7. P.1199–1214.
82. Stern E.A. Theory of EXAFS, in X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / Edited by D. C. Koningsberger, R. Prins. New York, 1988. P.3–52.
83. Filippini A. *et al.* // Europhys. Lett. 1990. V.13. P.319–325.
84. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.
85. Tolentino B. *et al.* // J. Appl. Cryst. 1988. V.21. P.15–21.
86. Clarke R. // Nucl. Instr. Meth. A. 1990. V.291. P.117–122.
87. Аксенов В.Л. и др. Сообщение ОИЯИ Р14-96-502. Дубна, 1996.
88. Andrault D. *et al.* // Physica B. 1995. V.208&209. P.327–329.
89. Zhang K., Dong J., Auld D.S. // Physica B. 1995. V.208&209. P.719–721.
90. Hatje U. *et al.* // Physica B. 1995. V.208&209. P.646–648.
91. Kovalenko M. *et al.* // J. Alloys Compounds. 1999. V.286. P.26–30.
92. Granqvist C.G. Handbook on Inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam: Elsevier Science, 1995.
93. Kunz M., Brown I.D. // J. Solid State Chem. 1995. V.115. P.395–406.
94. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1974.
95. Kuzmin A., Purans J. // J. Physique IV (France). 1997. V.7. P.C2-971–C2-973.
96. Kuzmin A., Purans J. // Proc. of SPIE. 1997. V.2968. P.180–185.
97. Rehr J.J. *et al.* // Physica B. 1995. V.208&209. P.23–26.
98. Labbe P., Goreaud M., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1986. V.61. P.324–331.
99. Domenges B., McGuire N.K., O’Keeffe M. // J. Solid State Chem. 1985. V.56. P.94–100.
100. Stephens P.W. *et al.* // Nature. 1994. V.370. P.636.
101. Oszlanyi G. *et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V.54. P.11849.
102. Аксенов В.Л., Осипьян Ю.А., Шахматов В.С. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т.62. С.428.
103. Aksenov V.L., Ossipyan Yu.A., Shakhmatov V.S. // J. of Low Temp. Phys. 1997. V.107. P.547.
104. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления федоровских групп. М.: Наука, 1986.
105. Aksenov V.L. *et al.* DESY-annual report. Hamburg. 1998.
106. Launois P. *et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V.81. P.4420.
107. Nowitzke G. *et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V.54. P.13230; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V.245. P.321.