

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ
НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. ОБЗОР© 2006 г. В. Л. Аксенов^{1,2}, М. В. Ковальчук^{1,3}, А. Ю. Кузьмин⁴,
Ю. Пуранс⁴, С. И. Тютюнников²¹РНЦ "Курчатовский институт", Москва²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

E-mail: Sergey.Tiutiunnikov@sunse.jinr.ru

³Институт кристаллографии РАН, Москва⁴Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига

Поступила в редакцию 28.04.2006 г.

Обсуждаются основные теоретические принципы EXAFS-спектроскопии, позволяющей с высокой точностью получать параметры ближнего порядка в многокомпонентных аморфных и квазикристаллических средах. Описываются методы анализа EXAFS-спектров с учетом эффектов многократного рассеяния. Приводится описание экспериментальных схем, реализующих метод EXAFS-спектроскопии на пучках синхротронного излучения, требования на монохроматизацию пучка излучения. Дано краткое описание энергодисперсионного спектрометра на курчатовском источнике синхротронного излучения. Приводятся экспериментальные результаты исследований оксидных соединений вольфрама, молибдена и фуллеридов.

PACS: 78.70.Dm, 61.10.Ht

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Основные теоретические принципы рентгеновской спектроскопии поглощения
2. Методика анализа EXAFS-спектров
3. Основные схемы EXAFS-спектрометров на пучках синхротронного излучения
4. Энергодисперсионный EXAFS-спектрометр
5. Локальная структура оксидных соединений вольфрама и молибдена
6. Исследования структурных особенностей фуллеридов

Заключение

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 по всему миру большого числа синхротронных источников и значительными достижениями в области теории и ее

практической реализации в удобных и широкодоступных пакетах компьютерных программ [1]. РСП позволяет получить информацию, существенно дополняющую результаты таких экспериментальных методов, как дифракция рентгеновского излучения и нейтронов, рентгеновской фотоэлектронной и эмиссионной спектроскопий. 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 10–100 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/см²). Эти преимущества делают использование РСП особенно привлекательным в изучении кристаллических и неупорядоченных (аморфных, стеклообразных, жидких и газообразных) многокомпонентных материалов, а также при проведении *in situ* исследований динамиче-

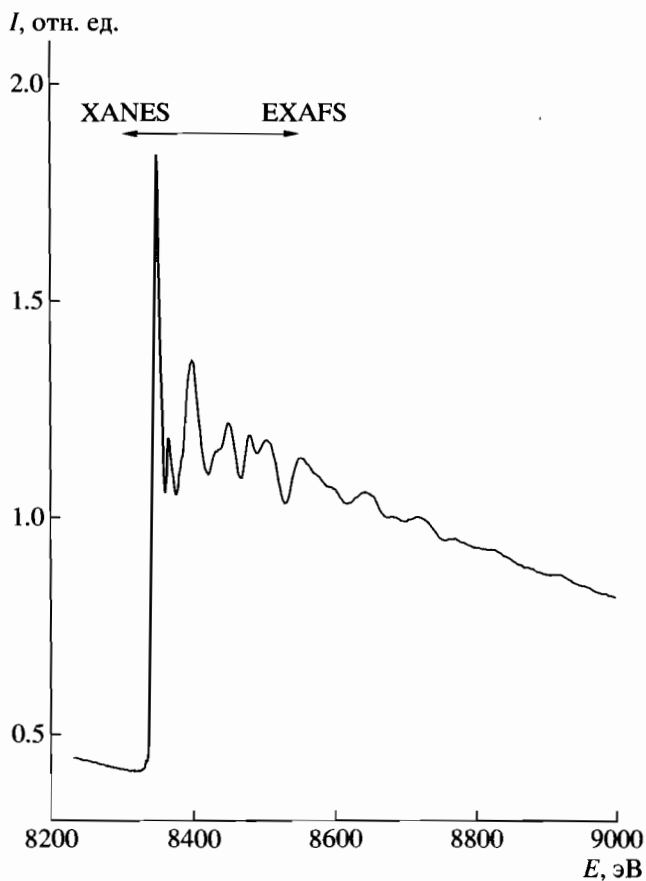


Рис. 1. Рентгеновский спектр поглощения К-края никеля в NiO [27].

ских 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 К-края никеля в поликристаллическом NiO представлен на рис. 1. Видна тонкая структура, простирающаяся далеко за край поглощения и имеющая осциллирующий характер. Для удобства интерпретации часто различают две области:

- околопороговую структуру рентгеновского спектра поглощения – XANES (*x-ray absorption near edge structure*);

- протяженную тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения – EXAFS (*extended x-ray absorption fine structure*).

Принято считать, что область XANES простирается на 50–100 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 (*multiple-scattering effects*). В

расположенной далее области EXAFS чаще всего доминируют процессы однократного рассеяния. Эта область обычно простирается до 400–2000 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 – для обозначения всей осциллирующей компоненты за краем поглощения.

Тонкая структура за краем поглощения впервые наблюдалась экспериментально 70 лет назад [2–8]. Однако более сорока 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] и является основой современного представления о XAFS.

Коренной скачок в развитии метода РСР произошел в начале 70-х гг., когда в [16] было показано, 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 на использование 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 многие порядки превосходит рентгеновские трубки, что позволяет проводить измерения EXAFS-спектров как при низких концентрациях исследуемого элемента, так и при малых временах (до нескольких миллисекунд) [19].

Первые источники СИ были созданы на базе накопительных колец ВЭПП-3 (Россия, 1971 г.), ADONE (Италия, 1979 г.), ACO (Франция, 1970 г.) и SPEAR (США, 1973 г.) [20]. В настоящее время введены в эксплуатацию источники СИ третьего поколения ESRF (Франция), ALS и APS (США),

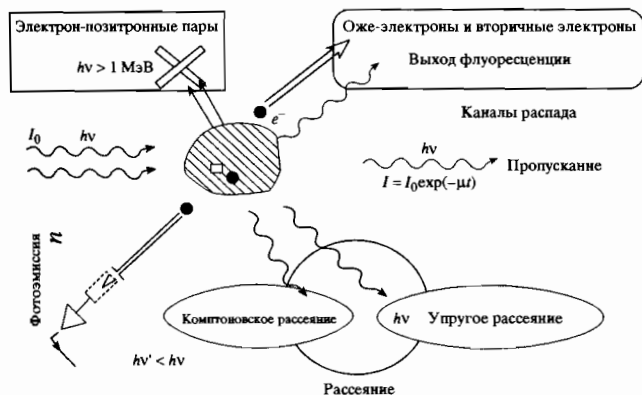


Рис. 2. Элементарные акты взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.

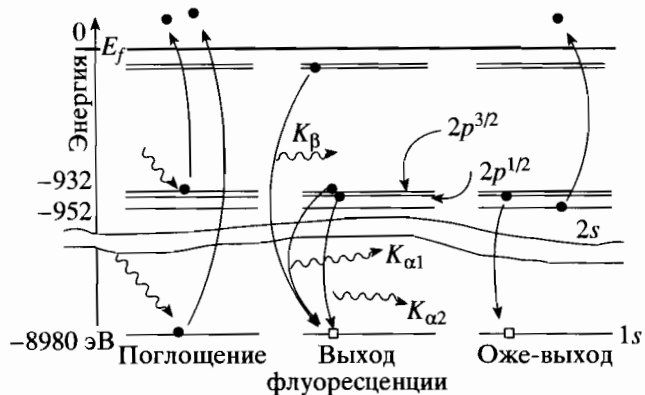


Рис. 3. Диаграмма распада возбужденного состояния атома, возникающего при поглощении рентгеновского кванта [25].

ELETTRA (Италия) и SPRING8 (Япония) с яркостью излучения до $\sim 10^{19}$ $\frac{\text{фот}}{\text{с} \cdot \text{мм}^2 \cdot \text{мрад}^2 \cdot 10^{-3} \frac{\Delta\lambda}{\lambda}}$.

Всего в мире функционирует более 50 источников и более десятка находится 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 – познакомить с экспериментальными возможностями EXAFS-спектроскопии в физике конденсированных сред, и привлечь внимание исследователей к этому перспективному методу, который успешно развивается в последнее время в нашей стране. EXAFS-спектрометры работают в Сибирском центре синхро-

тронного излучения и в РНЦ “Курчатовский институт”. Новый энергодисперсионный EXAFS-спектрометр начал работать на курчатовском источнике синхронного излучения.

1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

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 рентгеновского излучения сквозь образец 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].

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 300–30000 эВ энергия фотоэлектронов E составляет 1–1000 эВ.

В процессе поглощения рентгеновского кванта атомом происходит возбуждение, снятие которого осуществляется либо за счет испускания дискретных квантов (флуоресценция), либо за счет 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 флуоресценции) зависит от заряда яд-

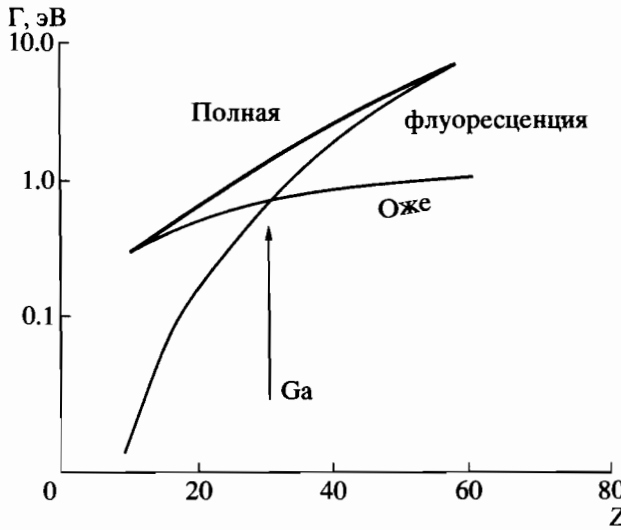


Рис. 4. Зависимость ширины уровня для K-оболочки от заряда ядра [25].

ра и представлена на рис. 4 в единицах ширины уровня в эВ [23]. Ширины уровней определяют разрешение экспериментальной аппаратуры, необходимое для их разделения.

Сечение поглощения σ фотонов атомом определяется в дипольном приближении вероятностью перехода $\sigma = 2\pi/\hbar \sum \langle f|W|i\rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$, где W – оператор дипольного перехода под действием падающего электромагнитного излучения, и определяется как $W = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$, 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 $\epsilon = \mathbf{E}/|E|$, то сечение поглощения для дипольного и квадрупольного переходов будет иметь вид [24]:

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

– дипольное поглощение

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha^2 \frac{1}{4} \hbar\omega \sum \langle f|(\epsilon\mathbf{r})(\mathbf{kr})|i\rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2)$$

– квадрупольное приближение.

Учитывая (1) и (2), делаем следующие выводы:

1. Селективность в возбуждении, определяемая энергией фотонов $\hbar\omega$.
2. Дихроизм, определяемый оператором дипольного перехода $\epsilon\mathbf{r}$ с компонентами $\epsilon \times \mathbf{z}$ или $(\epsilon_x - i\epsilon_y)(\epsilon_x + i\epsilon_y)$
3. Правила отбора $\Delta l = \pm 1$.

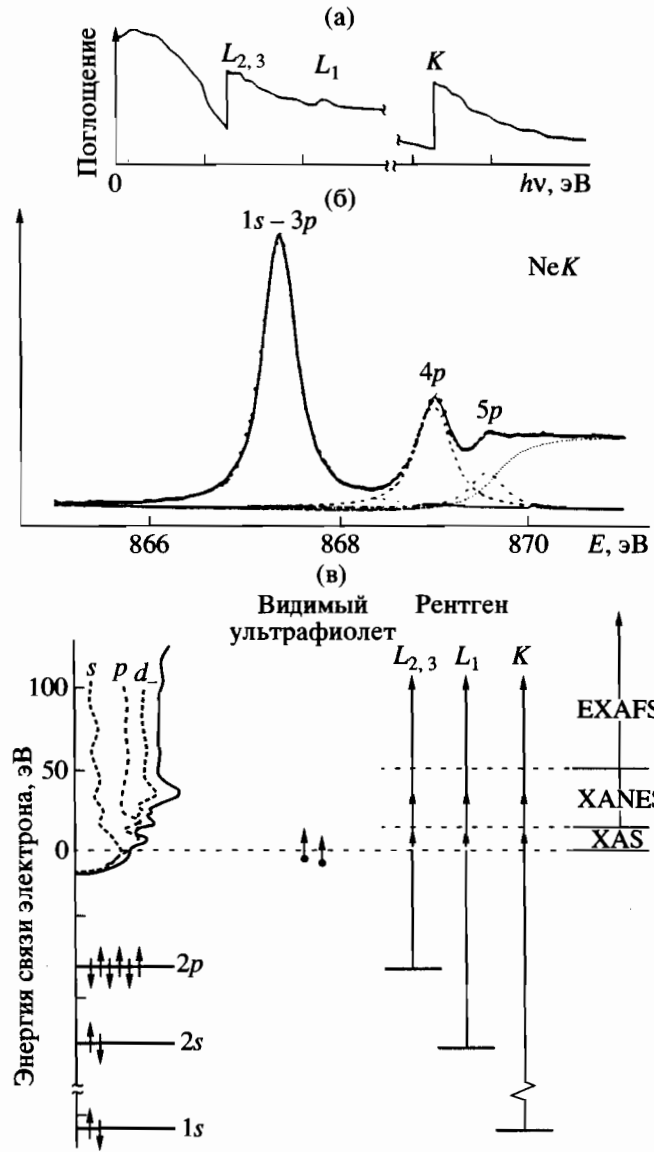


Рис. 5. Схема энергетических уровней и сечение фотопоглощения неона в зависимости от энергии квантов рентгеновского излучения: а – зависимость сечения поглощения от энергии в широком спектральном диапазоне; б – зависимость сечения поглощения вблизи K-края; в – схема энергетических уровней неона.

4. Влияние релаксации конечного состояния на общую вероятность перехода.

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

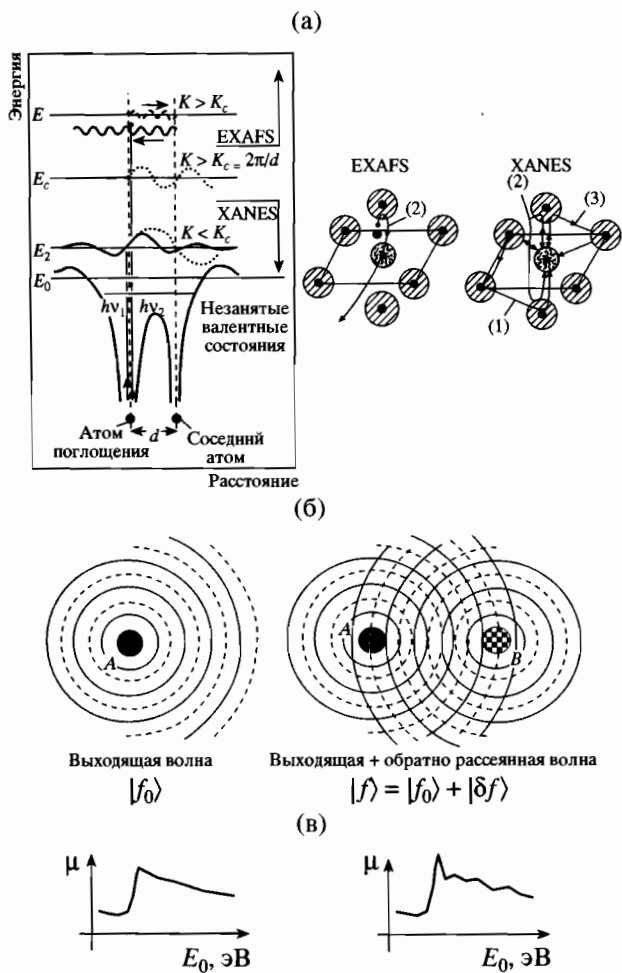


Рис. 6. Схема взаимодействия фотоэлектрона с атомами ближайшего окружения. *A* – атом, поглотивший рентгеновский квант, *B* – атом ближайшего окружения: *a* – схема энергетических уровней электронов в кристаллической решетке при разных энергиях возбуждения, соответствующих процессам однократного EXAFS и многократного рассеяния XANES; *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.

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, больших 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

Поглощение

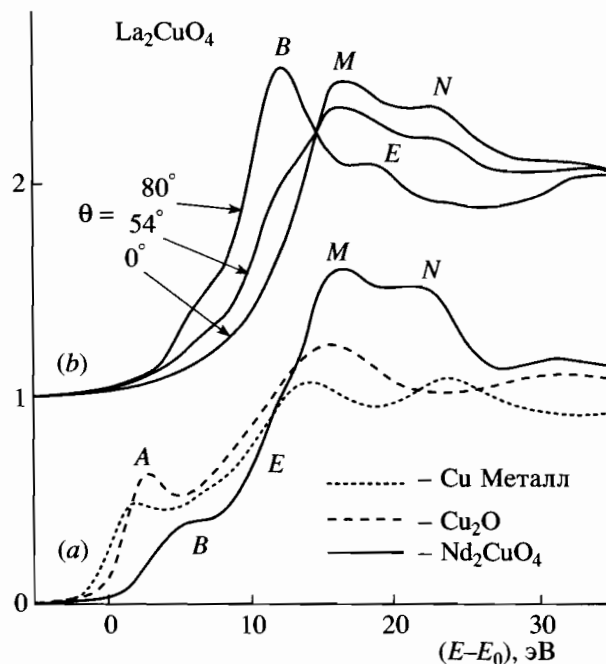


Рис. 7. XANES-спектры под разными углами падения рентгеновского излучения к плоскости поверхности кристалла [25].

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 с электронами в плоскости (*ab*), связанными в орбиталях $4p_x$, y . Этому соответствуют пики *M*, *N*. Для $\theta \geq 54^\circ$ появляется взаимодействие с электронами орбиталей $4p_z$ (переходы *BE*).

На рис. 8а, 8б представлены XANES-спектры твердых растворов $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ от $x = 0.0$ до $x = 0.5$ [26]. В области края поглощения можно выделить четыре особенности, которые интерпретируются как переходы возбуждаемого с $1s$ уровня кобаль-

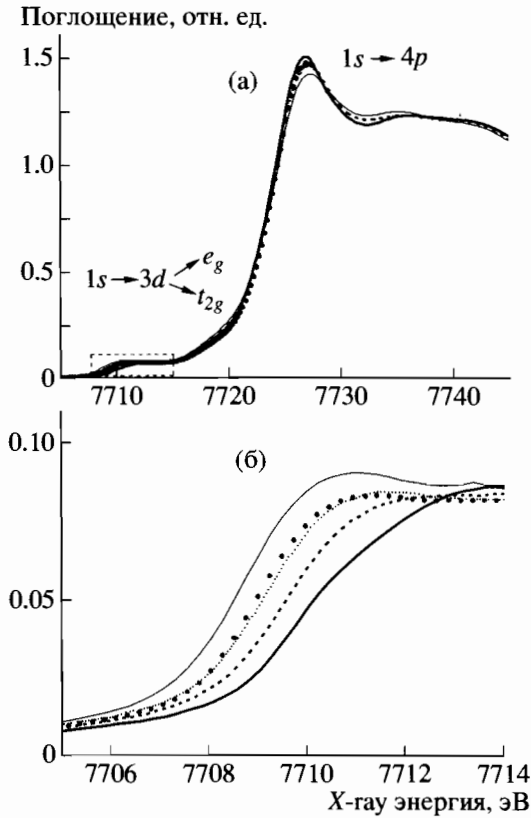


Рис. 8. XANES-спектры K -края поглощения кобальта для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.0-0.5$): — $x=0.0$, - - - $x=0.2$, ... $x=0.3$, \bullet — ФТТ, — $x=0.5$.

та фотоэлектрона на связанные состояния и процессы его рассеяния на локальном окружении. Особенность, расположенная перед основным краем поглощения, соответствует переходу $1s \rightarrow 3d$. Отметим, что состояния $3d$ расщеплены октаэдрическим полем кристаллической решетки на t_{2g} и e_g подуровни. Дальнейшее расщепление $3d$ уровня также связывают с присутствующими искажениями Яна-Тейлера. Замена La^{3+} на Sr^{2+} в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ведет к изменению сигнала XANES выше 7715 эВ, связанному с модификацией локальной структуры ионов кобальта. Кроме того, наблюдается сдвиг предкраевого пика в низкоэнергетическую область примерно на 1 эВ (рис. 8б). Данный результат является нетривиальным, так как замена Co^{3+} на Co^{4+} при увеличении содержания стронция формально должна приводить к противоположному смещению из-за увеличения энергии связи электрона при увеличении эффективного положительного заряда атомного остова. Поэтому наблюдаемый эффект можно связать с изменением экранирования возбужденного электрона другими электронами, находящимися в состоянии $3d(t_{2g})$.

Модель EXAFS базируется на описании вероятностей перехода из начального атомного состо-

яния в конечное возбужденное состояние, описываемое волновой функцией свободного электрона, возникающего в результате поглощения фотона с энергией $\hbar\omega$. В рамках теории рассеяния, если 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).

$$\sigma = |M|^2 \sum \int d^3x |\varphi_{\text{ioct}}(x) \mathbf{e} \mathbf{r} \varphi_{if}|^2 \times \delta(E_i - E_{f,R} - \hbar\omega + \epsilon_f), \quad (3)$$

где $M = \langle \Psi_i^{N-1} | \Psi_{f,R}^{N-1} \rangle$ – монополюсный матричный элемент перехода из начального состояния системы из $(N-1)$ электронов, исключая возбужденный электрон с энергией ϵ_f , в состоянии 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

$$\varphi_{\epsilon_f}(x) = \varphi_{\epsilon}^{\text{погл}}(x) + \sum_{R_j} \varphi_{\epsilon}^{\text{расс}}(x - R_j), \quad (4)$$

где $\varphi_{\epsilon}^{\text{погл}}$ – волновая функция свободного электрона, возникающего при поглощении фотона; $\varphi_{\epsilon}^{\text{расс}}(x - R_j)$ – 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,

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\sigma^{\text{погл}}(\omega)} \sum_{R_j} 2R_j \int d^3x \varphi_{\text{погл}}^*(x) \mathbf{\epsilon} \mathbf{x} \varphi_{\text{погл}}^{\text{погл}} \times \times \int d^3x' \varphi_{\text{погл}}^*(x') \mathbf{\epsilon} \mathbf{x}' \varphi_{\text{расс}}^{\text{расс}} \varphi_{\text{расс}}^{\text{расс}}(x'). \quad (6)$$

Здесь $\varphi_{\text{погл}}^{\text{погл}}$ – волновая функция, соответствующая вылетевшему из атома электрону с энергией ϵ , моментом l ; $\varphi_{\text{расс}}^{\text{расс}}$ – рассеянная волна от соседнего атома, находящегося в точке R_j . Квантовые числа для выходящей волны определяются правилами отбора для дипольного перехода $l = 1$ для k - и l -поглощения.

В EXAFS-районе, где волновой вектор фотоэлектрона \mathbf{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 виде асимптотической формы на расстоянии $|x - R_j|$ от рассеивающего атома:

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

где δ_l – 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 $\{R_j\}$ дает значение:

$$\chi(\omega(\{R_j\})) = = \sum_j \frac{|\mathbf{\epsilon} R_j|}{k|R_j|^2} \text{Im} \{ f(\pi) e^{2ik|R_j|} e^{2i\delta_l} \} e^{-2\mu R_j}. \quad (8)$$

Здесь $f(\pi)$ – амплитуда рассеяния назад равна $\sum e^{2i\delta_l} \frac{-1}{2ik} (2l' + 1)(-1)^{l'}$, 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, которое дается $g(R_j)$ -распределением:

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

Для простого кристалла это усреднение зависит от относительного направления между вектором поляризации $\bar{\epsilon}$ падающей волны и осью кристалла. Для поликристаллического образца происходит усреднение по всем направлениям, и только вариации в $|R_j|$ важны по величине.

Наиболее простая аппроксимация в $\{R_j\}$ – это гауссовая с дисперсией σ^2 . В средних величинах значение EXAFS фактора $\chi(\omega)$:

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

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, 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 , обусловленный центральным атомом, зависит от кулоновского потенциала атома, определяемого эффективным зарядом иона $Z_{\text{эфф}}$ [24]: $\delta_e = \delta_e^0 + z_{\text{эфф}}^0 \log(R_j/a_0)/a_0k$, где a_0 – борковский радиус.

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

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

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

– ошибки, допускаемые пренебрежением эффектами многократного рассеяния возбужденного электрона на атомных потенциалах;

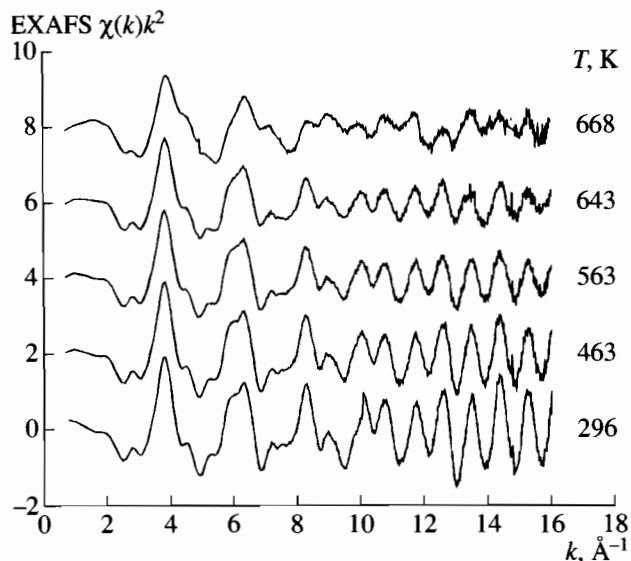


Рис. 9. Температурная зависимость EXAFS-спектров $\chi(k)k^2$ L_3 -края поглощения рения в ReO_3 [28].

– 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 координационной сфере, R_j – расстояние до j координационной сферы, функция EXAFS распределения $\chi(k)$ имеет вид:

$$\chi(k) = \sum A_j(k) \sin(2kR_j + \bar{\alpha}_j(k)),$$

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) e^{-2k^2\sigma^2}. \quad (13)$$

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

Фаза рассеяния определится выражением: $\bar{\alpha}_j(k) = 2kR_j + \delta_j(k) + \Theta_j(k)$, где $\delta_j(k)$ – фазовый сдвиг, определяемый зарядом атома рассеивателя; Θ_j – фазовый сдвиг возникающей за счет комплексного значения амплитуды рассеяния электронов назад $f_j(k, \pi) = |f_j(k, \pi)| \exp\{i\Theta_j(k)\}$. Результаты расчетов амплитуды и фазы представлены в [27].

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

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

минимальное и максимальное значения импульса фотоэлектронов $k = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(E - E_0)}$, определяемого

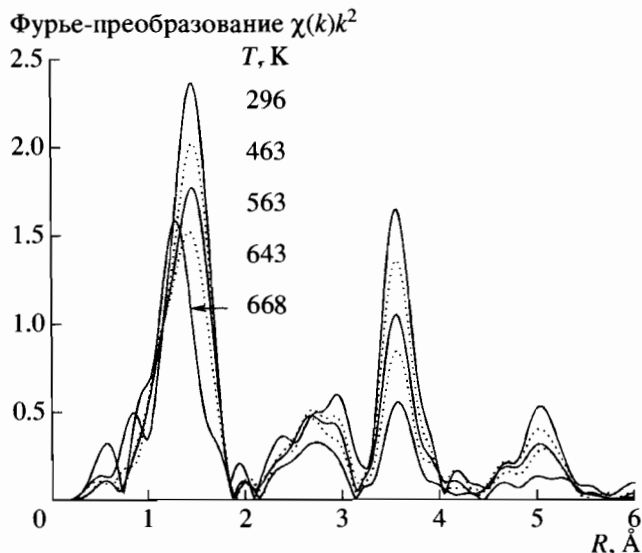


Рис. 10. Температурная зависимость фурье-преобразования EXAFS-спектров $\chi(k)k^2$ L_3 -края поглощения рения в ReO_3 [28].

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.

На рис. 9 показаны EXAFS-функции $\chi(k)$, измеренные при разных значениях температуры на L_3 -краю рения в поликристаллическом ReO_3 [27, 28]. Их фурье-преобразования $F(r)$ приведены на рис. 10, 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 $g(r)$ (10): положение и форма пиков функции $F(r)$ всегда искажены присутствием фазового сдвига $\alpha(k)$ и амплитудной модуляции $f(k)$.

2. МЕТОДИКА АНАЛИЗА EXAFS-СПЕКТРОВ

Как уже было сказано, информация о локальной структуре заключена в протяженной тонкой структуре рентгеновского спектра поглощения, в дальнейшем EXAFS, которая имеет осциллирующий характер и расположена за краем поглощения атома. Диапазон энергий, в котором наблюдаются EXAFS-осцилляции, обычно составляет около 400–2000 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 [29–31], предполагает интенсивное использование современных компьютеров для проведения высокоскоростных вычислений и графического представления получаемых результатов в интерактивном режиме. Далее будет дано краткое описание методики обработки EXAFS-спектров с использованием пакета программ EDA (Exafs Data Analysis), разработанного в Институте физики твердого тела (Рига, Латвия) одним из соавторов в течение 1988–1998 гг. [32–34].

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 [29–31], так и некоторые оригинальные подходы, используемые при выделении и моделировании EXAFS-составляющей [32–24]. Пакет имеет открытую архитектуру, что позволяет его легко расширять. Схема анализа EXAFS-спектров, реализованная в пакете программ EDA, показана на рис. 11.

Программа EDAFORM рассчитывает 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 околокраевой 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 [30, 31, 35]). 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 околокраевой 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 кинетиче-

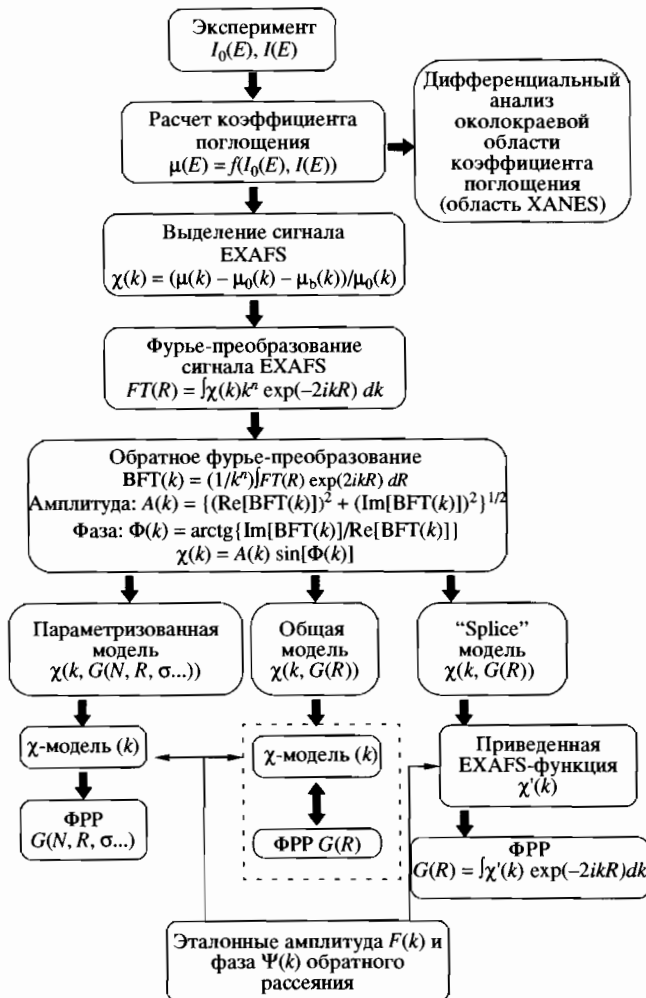


Рис. 11. Схема анализа EXAFS-спектров, реализованная в пакете программ EDA [32–34].

ской энергии фотоэлектронов в EXAFS-спектрах [29–31].

Следующий шаг анализа рентгеновского спектра поглощения связан с выделением EXAFS-составляющей $\chi(k)$, определяемой следующим выражением [29–31]:

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

где $\mu_b(k)$ – коэффициент поглощения, возникающий вследствие всех процессов, за исключением фотоионизации исследуемой оболочки атома; $\mu_0(k)$ – 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; E – энергия падающих рентгеновских квантов; E_0 – потенциал ионизации при поглощении рентгеновского кванта.

Необходимо отметить, что в настоящее время в мире существует несколько программ, позволя-

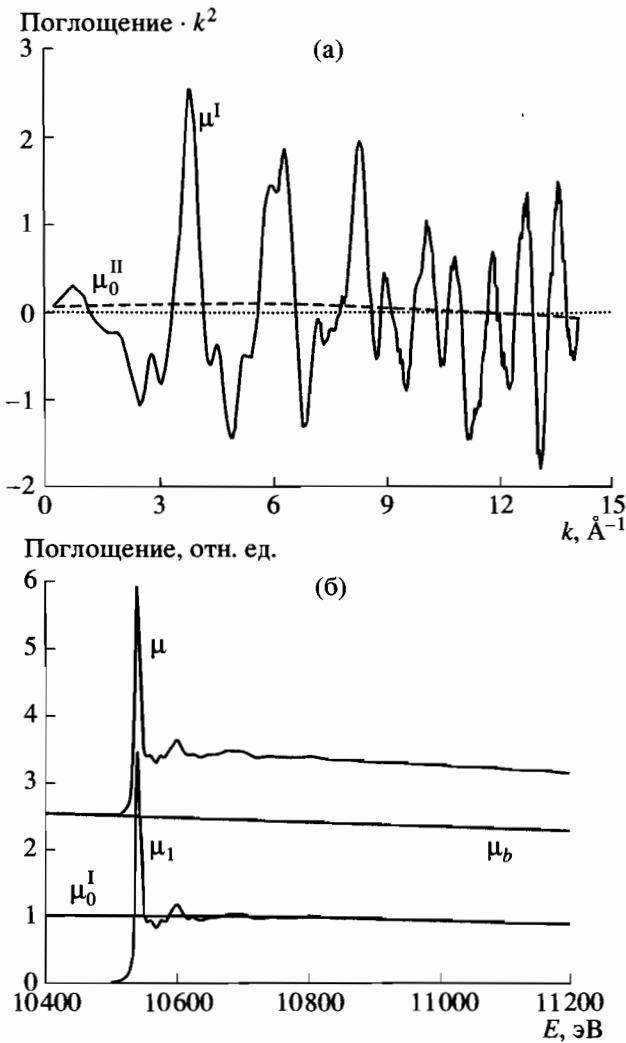


Рис. 12. Функция $\mu^I = \mu_1 - \mu_0^I$, переведенная в k -пространство и умноженная на коэффициент k^n , $n = 1$ (а). Функция μ_0^{II} , являющаяся второй поправкой к μ_0 . Экспериментальный рентгеновский L_{III} -спектр поглощения в ReO_3 до (μ) и после (μ_1) вычитания вклада μ_b . Показана функция μ_0^I , являющаяся первым приближением к μ_0 (б).

ющих проводить *ab initio* моделирование спектра поглощения без выделения EXAFS-сигнала: EXCURVE [36, 37], FEFF [38–41] и GNXAS [42–45]. Однако во многих практических случаях, например, когда предварительная информация о структуре соединения полностью или частично отсутствует, либо 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 вы-

деление EXAFS-сигнала $\chi(k)$ реализовано в программе EDAEES по оригинальной методике [32, 34], 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.

Вначале коэффициент поглощения $\mu_b(E)$ аппроксимируется модифицированным полиномом Викторина $\mu_b(E) = A + B/E^3$, параметры A и B которого 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. 12). Полученная $\mu_1(E) = \mu(E) - \mu_b(E)$ 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 от 1 до 4) и вычитается из $\mu_1(E)$ (рис. 12). 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 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. 13). Он позволяет компенсировать 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_0^{II} и μ_0^{III} на EXAFS-сигнал показано на рис. 13б. Оно особенно заметно на фурье-образах сигналов EXAFS (рис. 14): неточности в определении функции μ_0

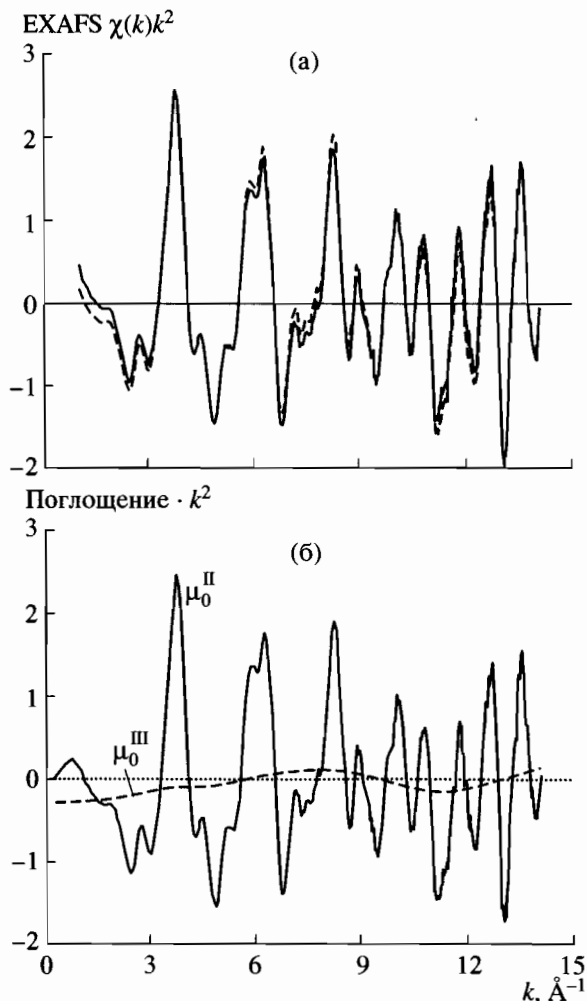


Рис. 13. Третий этап нахождения “нулевой линии” $\mu_0(k)$. Показаны функции $\mu_0^{\text{II}} = \mu^{\text{I}} - \mu_0^{\text{II}}$ и μ_0^{III} , найденная с помощью кубического сглаживающего сплайна и являющаяся третьей поправкой к μ_0 (а). Сплошная линия – сигнал EXAFS, рассчитанный по формуле $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k) - \mu_b(k))/\mu_0(k)$; пунктирная линия – сигнал EXAFS, рассчитанный по формуле $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0^{\text{I}}(k) - \mu_b(k))/\mu_0^{\text{I}}(k)$ (б).

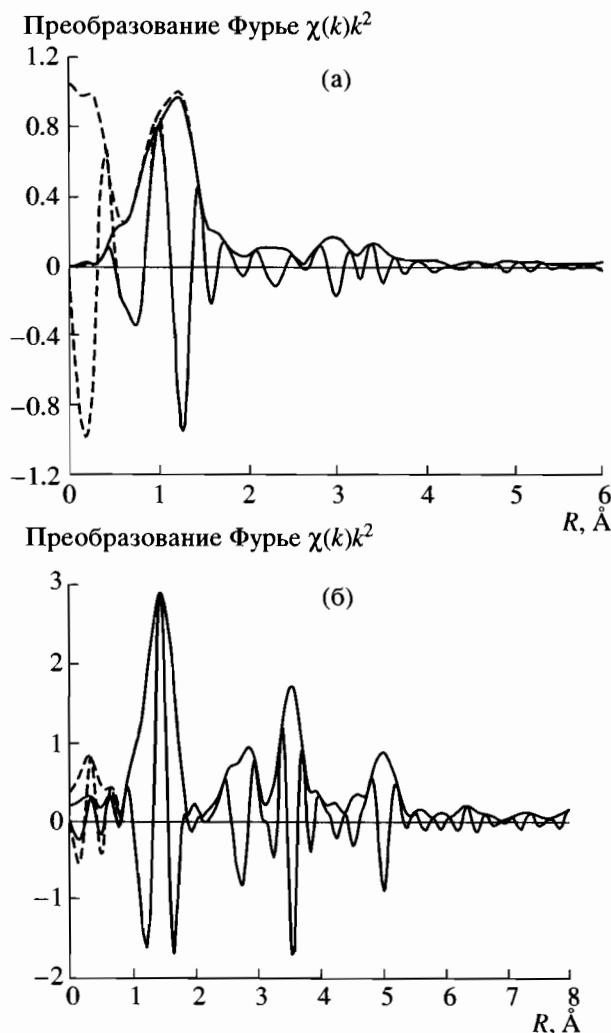


Рис. 14. Фурье-образы EXAFS-сигналов L_{III} -края рения в ReO_3 (а) и K -края молибдена в аморфной пленке MoO_3 (б). Выделение сигналов EXAFS проводилось по трехэтапной методике, описанной в тексте ($\mu_0 = \mu_0^{\text{I}} + \mu_0^{\text{II}} + \mu_0^{\text{III}}$, сплошная линия) и стандартной методике ($\mu_0 = \mu_0^{\text{I}}$, пунктирная линия).

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 \AA).

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 [34]. Чтобы

при фурье-преобразовании избежать искажения сигнала EXAFS из-за его ограниченности в k -пространстве, используется функция окна $W(k)$, роль которой сгладить 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. [29–34]. Опыт показывает, что функции окна Гаусса и Кайзера–Бесселя вносят наименьшие искажения в процедуру фурье-преобразования [34]. Нужно отметить, что при обратном фурье-преобразовании, помимо EXAFS-составляющей $\chi(k)$,

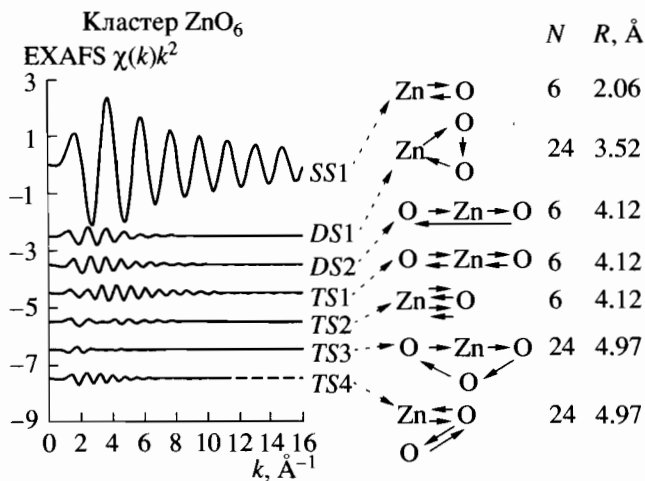


Рис. 15. Расчет эффектов многократного рассеяния в октаэдрическом кластере ZnO_6 : N – количество одинаковых траекторий рассеяния, R – половина длины траектории.

также вычисляются ее полная амплитуда $A(k)$ и фаза $\Phi(k)$ (рис. 11), 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 [29–31].

Вид фурье-образа EXAFS-сигнала (рис. 14) напоминает парную функцию радиального распределения (ФРР) атомов, что иногда приводит к его неверному толкованию. Принципиально фурье-образ отличается от ФРР тем, что, во-первых, содержит информацию как о парных, так и о многоатомных функциях распределения [43, 44, 46, 47]. Во-вторых, положение пиков не соответствует реальным межатомным расстояниям из-за сдвига фаз $\Psi(k)$ в результате обратного рассеяния фотоэлектрона на атомах [29–31]. В-третьих, форма пиков искажена из-за вклада нелинейной амплитуды обратного рассеяния $F(k)$ [29–31]. 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 [46]. 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 [46, 48–51].

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 [32–34] и предназначены для анализа EXAFS-сигналов первой координационной сферы. Их применимость к анализу дальних координационных сфер ограничена эффектами многократного рассеяния (МР), которые определяются вкладами от многоатомных функций распределения.

Хорошо известно [46–48], что эффекты МР 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 эффекты МР во второй и последующих сферах. Яркими примерами систем, в которых проявляются эффекты МР, могут служить соединения со структурой перовскита (ReO_3 , Na_xWO_3 , FeF_3) и водные растворы некоторых переходных элементов [46, 48, 51–55]. Особенностью этих систем является наличие линейных или близких к линейным атомных цепочек, присутствие которых приводит к усилению эффектов МР 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 [46, 52].

Ab initio расчеты EXAFS L_1 и L_{II} -краев поглощения рения в ReO_3 методом многократного рассеяния [46, 48] показали, что вклады от МР в линейных цепочках $\text{O}-\text{Re}_0-\text{O}$ и $\text{Re}_0-\text{O}-\text{Re}$ (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. 14). Было также обнаружено, что большая амплитуда EXAFS-сигнала за L_{II} -краем и его близость от L_I -края ($E(L_I-\text{Re}) - E(L_{II}-\text{Re}) = 568$ эВ) приводят к перекрытию L_1 и L_{II} EXAFS-осцилляций в области за L_I -краем. Аналогичная ситуация также наблюдалась в некоторых оксидах вольфрама [52, 54]. 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 и видимый благодаря эффектам МР [53, 54]. В этом случае МР происходит в атомной цепочке $\text{Fe}_0-\text{F}-\text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}$, и эффект получил название “суперфокусировки” [52].

В неупорядоченных системах (стеклах [56], аморфных пленках [57–59], растворах [51]) эффекты МР в первой координационной сфере являются доминирующими. При октаэдрической координации поглощающего атома, как и в предыдущем случае, основной вклад вносят сиг-

налы многократного рассеяния в близких к линейным атомных цепочках O–W₀–O [27, 28], O–Mo₀–O [27, 28], O–Ir₀–O [27, 28] и O–Zn₀–O [51]. Вклад эффектов МР от дальних координационных сфер тушится из-за структурной и динамической неупорядоченности. Пример расчета эффектов МР для октаэдрического кластера ZnO₆ показан на рис. 15. Видно, что помимо сигнала однократного рассеяния SS1, заметный вклад вносят сигналы двухкратного (DS1 и DS2) и трехкратного (TS1 и TS4) рассеяний, которые ответственны за появление пиков в фурье-образе EXAFS-сигнала K-края цинка в водном растворе [51]. 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 эффектами МР.

Сигнал EXAFS от первой координационной сферы поглощающего атома в большинстве случаев может быть интерпретирован в рамках формализма однократного рассеяния сферических волн [29–31]. Несмотря на достаточную простоту этой модели, до сих пор не существует однозначной процедуры анализа, позволяющей получить достоверную структурную информацию о ФРП первой координационной сферы в произвольном соединении.

В настоящее время существует несколько широко используемых на практике подходов к анализу EXAFS-сигналов:

- группа *модельно-зависимых* методов, в основе которых лежит параметризация ФРП в виде аналитической функции (например, кривой Гаусса) [59, 60] или кумулянтного разложения [61–64];
- группа *модельно-независимых* методов, позволяющих *ab initio* восстановление ФРП: например, методы регуляризации [65–67], Монте-Карло (“freestyle”) [68], обратного Монте-Карло [69] и нелинейной оптимизации с ограничениями [32–34];
- метод “сшивания” (“splice”) [70, 71].

Метод “сшивания” выделен отдельно, так как 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. 11 и реализованы в пакете программ EDA [32–34].

Первая группа представлена программой EDAFIT, использующей быстрый алгоритм условной нелинейной оптимизации по методу наименьших квадратов [34]. В ее основе лежит многоком-

понентная гауссова/кумулянтная модель в приближении однократного рассеяния [29–31]:

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

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 негауссового беспорядка; $F_i(\pi, k, R_i)$ – амплитуда обратного рассеяния атомами i -й группы; $\Psi_i(\pi, k, R_i) = \psi_i(\pi, k, R_i) + 2\delta_i(k) - l\pi$ – фазовый сдвиг, содержащий вклады от поглощающего $2\delta_i(k)$ и рассеивающих $\psi_i(\pi, k, R_i)$ атомов (угловой момент фотоэлектрона l равен единице в случае K, L₁-краев и двум или нулю 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 $S_0^2 = 0.6-0.95$). Структурные параметры модели (N_i , R_i , σ_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 [72, 73], рассчитаны теоретически с помощью доступных программ (EXCURVE [36, 37], FEFF [38–41], GNXAS [42–45], MSCALC [74], MSXAS [75, 76]) или выделены из EXAFS-спектра эталонного соединения [77]. 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, если амплитуда и фаза рассчитываются теоретически с использованием комплексного обменно-корреляционного потенциала (например, типа Хедина–Лундквиста [38, 74]), 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 гауссовых или гауссоподобных пиков.

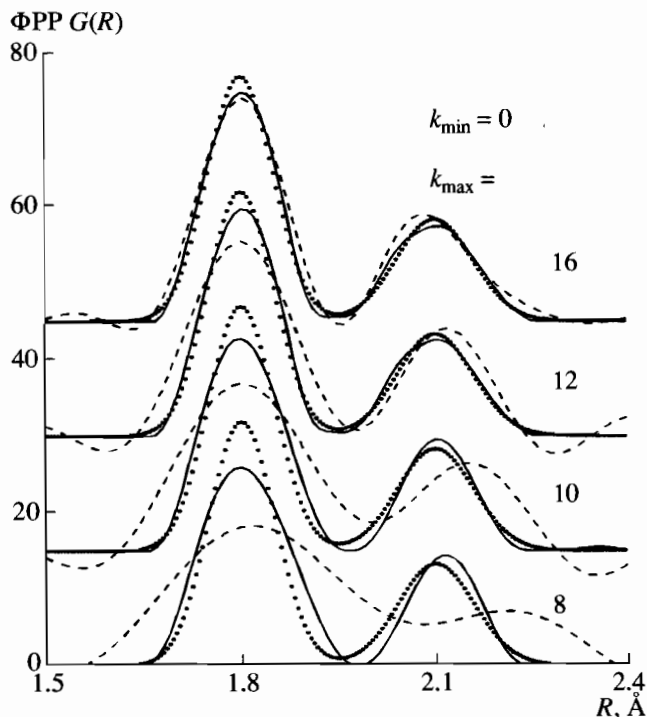


Рис. 16. Влияние верхнего диапазона EXAFS-сигнала k_{\max} на форму функции радиального распределения (ФРП), полученную с помощью метода “сшивания” (пунктирные линии) и модельно-независимого метода (сплошные линии). Модельная ФРП показана точками.

Метод “сшивания” (“splice”) [70, 71] 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 $k_{\max} \sim 10\text{--}20 \text{ \AA}^{-1}$, и его амплитуда затухает при увеличении значения волнового вектора k , то 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: допустимостью использования кумулянтного приближения в области $0 < k < k_{\min}$ и 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, со-

стоящей из двух гауссовых 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. 16. Хорошо видно, что при уменьшении верхнего предела интегрирования k_{\max} (что в данном случае эквивалентно увеличению амплитуды EXAFS-сигнала при $k = k_{\max}$) расхождение между модельной и получаемой ФРП увеличивается. Следует отметить, что метод “сшивания” реализуется в пакете EDA с помощью программ EDAFT и EDAPLOT.

Группа модельно-независимых методов, позволяющих *ab initio* восстановление ФРП, представлена в пакете EDA программой нелинейной оптимизации с ограничениями EDARDF [32–34]. В случае произвольной ФРП сигнал EXAFS описывается выражением [78, 79]:

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

где ФРП $G(R) = 4\pi R^2 \rho_0 g(R)$ соответствует числу атомов, находящихся в сферическом слое от R до $(R + dR)$ вокруг поглощающего атома. Произвольная начальная ФРП $G(R)$ задается в интервале от R_{\min} до R_{\max} с шагом $\Delta R \leq 1/(2k_{\max})$ и искомая ФРП определяется с использованием итерационной процедуры, минимизирующей величину $S = \sum_k [\chi_{\text{мод}}(k) - \chi_{\text{экс}}(k)]^2$ с дополнительными ограничениями: $G(R) \geq 0$ и 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 ФРП первой координационной сферы спадает на ноль на концах интервала $[R_{\min}; R_{\max}]$, что позволяет корректное проведение интегрирования. Необходимо отметить, что данный метод не имеет ограничений на форму ФРП.

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

На рис. 16 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 ФРП, что естественным образом связано с уменьшением разрешения в R -пространстве из-за укорачивания EXAFS-сигнала.

Сравнение гауссовой и кумулянтной моделей с модельно-независимым методом приведено на рис. 17. Модельные ФРП были выбраны таким образом, чтобы воспроизвести часто встречающиеся в реальных соединениях формы $G(R)$: одиночный гауссов пик ($N = 1, R = 1.8 \text{ \AA}, \sigma = 0.06 \text{ \AA}$), две неразделенные гауссовы линии ($N_1 = 2, R_1 =$

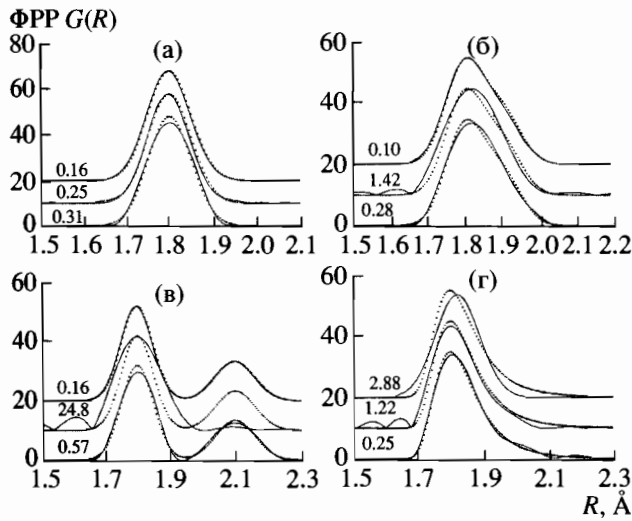


Рис. 17. Сравнение различных методов нахождения функции радиального распределения (ФРР) из EXAFS-сигнала в случае имеющих разную форму ФРР: точки – модельная ФРР, верхние сплошные линии – гауссова модель, средние сплошные линии – кумулянтная модель, нижние сплошные линии – модельно-независимый метод. Числа показывают согласие между полученной и модельной ФРР $\epsilon =$

$$= 100\% \frac{\sum (\text{ФРР}_{\text{расчет}} - \text{ФРР}_{\text{модель}})^2}{\sum (\text{ФРР}_{\text{модель}})^2}$$

$= 1.8 \text{ \AA}$, $N_2 = 1$, $R_2 = 1.9 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.06 \text{ \AA}$), два гауссовых 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 ФРР, аналогичная наблюдаемым в суперионных материалах. Видно, что в тех случаях, когда форма распределения отличается от аналитической модели, наблюдаются расхождения по положению, интенсивности и ширине пиков ФРР: гауссова модель не в состоянии описать асимметричную ФРР, а кумулянтная модель плохо описывает двухгауссовые распределения. Только модельно-независимый метод позволяет одинаково хорошо воспроизвести все типы ФРР.

На рис. 18 показано применение метода “сшивания” и модельно-независимого подхода к трем реальным кристаллическим соединениям – триоксидам рения, вольфрама и молибдена. Структурные пики ФРР, реконструированные 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 и моноклинную модификации WO_3 , которые могут сосуществовать при комнатной температуре проведения эксперимента. Необходимо отметить исключительно хорошее согласие между EXAFS-сигналами первой координационной сферы, полученными из экспериментальных данных и рас-

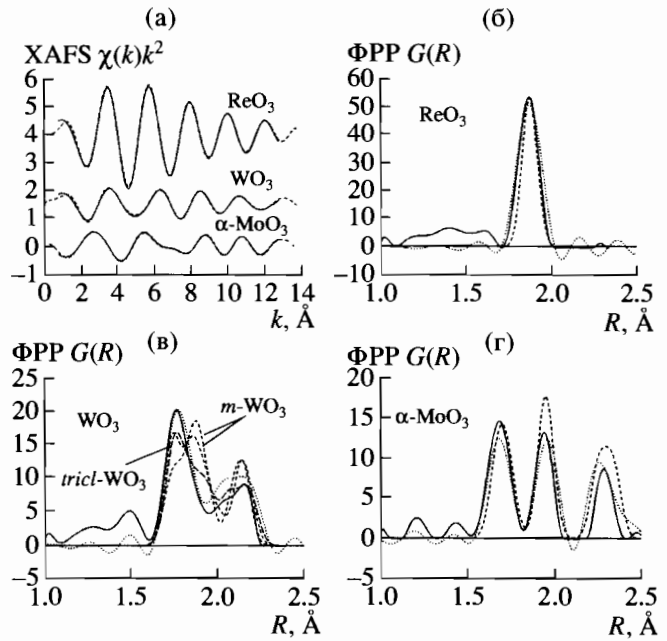


Рис. 18. EXAFS-сигналы $\chi(k)k^2$ первой координационной сферы Re в ReO_3 (L_3 -край рения), W в WO_3 (L_3 -край вольфрама) и Mo в $\alpha\text{-MoO}_3$ (K -край молибдена), полученные модельно-независимым методом (сплошные линии), в сравнении с экспериментом (пунктирные линии). Показаны ФРР $G(R)$ первой координационной сферы, полученные методом “сшивания” (точки) и модельно-независимым методом (сплошные линии) в сравнении с ФРР по данным рентгеновской и нейтронной дифракции (пунктирные линии).

считанных модельно-независимым методом. Наблюдаемые на рис. 18 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 близкое согласие с экспериментом. Кроме того, при использовании многокомпонентной гауссовой или кумулянтной модели стоит проблема выбора минимального числа компонент, позволяющих адекватно описать экспериментальный сигнал. Для решения этих вопросов удобно использовать критерии Найквиста и Фишера [34, 80]. Теорема Найквиста ограничивает максимальное количество параметров модели, которое можно использовать при анализе экспериментального сигнала, заданного в интервалах Δk и ΔR : $M_{\text{max}} = (2\Delta k \Delta R) / \pi + 2$.

Например, в случае EXAFS-сигнала первой координационной сферы триоксида рения $\Delta k =$

$= 13 - 1 = 12 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 18) и $\Delta R = 1.9 - 0.7 = 1.2 \text{ \AA}$ (интервал первого пика на рис. 14), тогда $M_{\max} \sim 11$. 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 $\chi_2(k)$ равно M_1 и M_2 ($M_2 > M_1$) соответственно. Тогда дисперсии D_1 и D_2 равны

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

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 [80]. В пакете EDA процедура дисперсионного анализа реализована в программе FTTEST.

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

- для межатомных расстояний R_j : $\Delta R \sim 0.01 \text{ \AA}$,
- для числа атомов N : $\frac{\Delta N}{N} \geq 10\%$,
- для фактора 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 $4-6 \text{ \AA}$ и не далее чем $10-15 \text{ \AA}$.

3. 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 регистрируется 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. 19 представлена схема измерения EXAFS-спектра на пропускание [27].

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

Для измерений EXAFS-функции в режиме “на пропускание” точность определения коэффициента поглощения μ_x оценивается выражением

$$(\Delta \mu_x)^2 = \frac{3.223}{(I_0)} (\mu_x + \mu_m)^2 [24], \text{ где } \mu_x - \text{коэффициент}$$

поглощения исследуемого объекта, I_0 – интенсивность падающего излучения, 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 – сечение поглощения рентгеновских квантов матрицы и образца.

Формула для $\Delta \mu_x$ выведена при условии, что толщина образца L_x выбрана из условия 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]:

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

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 $\mu_x \ll \mu_m$, в схеме на пропускание отношение сигнала к шуму:

$$(S/N) = (I_0 t)^{1/2} 2e^{-1} \frac{\mu_x}{\mu_m} \text{ (для оптимального соотношения толщины образца } \mu_m L_x = 2).$$

Например, при интенсивности падающего излучения $I_0 \sim 10^{11}$ кв/с, $t = 1$ с при $S/N = 3$ уравнение

$$\text{дает значение } \frac{\mu_x(\omega)}{\mu_m} = 1.3 \times 10^{-5}. \text{ Это означает,}$$

что в этом режиме измерений содержание исследуемых атомов может составлять уровень $10^{-3}\%$ от основной концентрации.

При измерениях во флуоресцентной моде при регистрации узкополосным детектором с энерги-

ей ω_F сигнала флуоресценции отношение сигнала к шуму [24]:

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

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

Оценки для флуоресцентной моды при $I_0 = 10^{11}$ фот/с, $t = 1$ с, $F\Omega/4\pi = 0.01$, $f = 0.1$ дают соотношение $\frac{\mu_x}{\mu_m} = 4 \times 10^{-8}$. Эта величина на 3 порядка пре-

восходит значение, получаемое для измерений в режиме пропускания. Из анализа формул для необходимой статистической точности следует, что интенсивность источника излучения в основном определяет необходимое время для набора нужной статистики. Для лабораторных EXAFS-спектрометров, источником излучения для которых являются рентгеновские трубки с интенсивностью порядка 10^5 кв/с в линию с разрешением $\delta E = 5-6$ эВ, время набора EXAFS-спектра составляет 10–12 ч.

Значительный прогресс в EXAFS-спектроскопии достигнут за счет использования синхротронного излучения СИ, яркостные характеристики которого значительно превосходят непрерывные источники на основе рентгеновских трубок. На рис. 20 показаны яркостные характеристики двух источников СИ: DCI (Франция) $E_e = 1.8$ 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.

Для измерения EXAFS-функции $\chi(E_\gamma)$ как в схеме на пропускание, так и в схеме по регистрации флуоресценции необходимо монохроматизировать падающее на образец излучение E_γ с энергетическим разрешением ΔE_0 , которое определяется размером первой координационной сферы исследуемого объекта R_j . Необходимое разрешение для большинства исследуемых объектов должно составлять $5 \text{ эВ} \leq \Delta E_0 \leq 12 \text{ эВ}$.

Для монохроматизации непрерывного спектра СИ используется брэгговское отражение рентгеновского излучения от кристаллов с разным значением $2d_{hkl}$ – 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].

$$\frac{\Delta E}{E} = \text{ctg} \theta \Delta \theta, \text{ где } \Delta \theta \text{ – угловая дисперсия отраженного от кристалла излучения.}$$

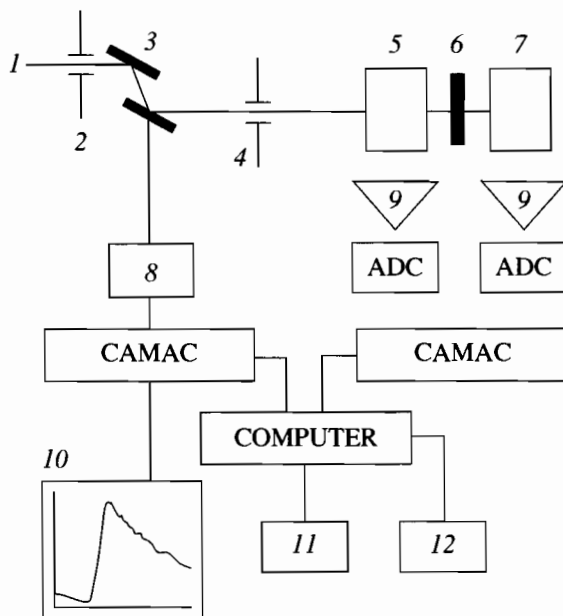


Рис. 19. Блок-схема станции для EXAFS-спектроскопии: 1 – СИ, 2, 4 – коллиматоры, 3 – монохроматор, 5 – монитор, 6 – образец, 7 – детектор, 8 – шаговый двигатель, 9 – усилитель, 10 – дисплей, 11 – терминал, 12 – плоттер-принтер.

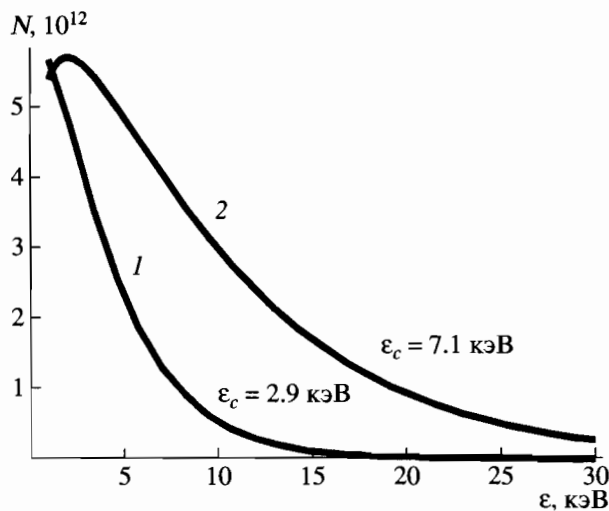


Рис. 20. Яркостные характеристики спектров синхротронного излучения двух источников: 1 – DSI $E_e = 1.8$ ГэВ, 2 – Сибирь-2 $E_e = 2.5$ ГэВ.

Для монохроматора $\Delta \theta$ будет определяться тремя слагаемыми:

$\Delta \theta_s$ – угловым разбросом падающего излучения относительно угла Брэгга (θ_s – определяется аксептантсом канала и размером источника излучения);

$\Delta \theta_m$ – угловым разбросом, определяемым 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 кристалла, v – объем кристаллической ячейки, r_0 – классический радиус электрона.

Дарвиновская кривая определяет предельное разрешение монохроматора $\frac{\Delta E}{E} = \Omega_x \operatorname{ctg} \theta$.

Для EXAFS-спектроскопии широко используется схема двухкристального монохроматора: первый кристалл служит как прямой монохроматор, второй – служит для фильтрации высших гармоник при небольших угловых поворотах относительно первого кристалла в пределах дарвиновской ширины кривой отражения.

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

– для XANES разрешение должно быть не хуже собственной ширины линии, определяемой временем жизни остоного дырочного уровня. $\Delta E_\tau = 2 \times 10^{-4} E_{BE}$, где E_{BE} – энергия связи уровня B (для энергий 7–10 кэВ $\Delta E = 1.4$ –2 эВ);

– 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 i -й координационной сферы при $2 \text{ \AA} \leq R_j \leq 5 \text{ \AA}$; $5 \text{ эВ} \leq \Delta E_{EXAFS} \leq 12 \text{ эВ}$.

На рис. 19 показана схема экспериментальной станции EXAFS-спектроскопии на пучке СИ накопительного кольца DCI с энергией $E_e = 1.8 \text{ ГэВ}$ [46], на которой были проведены исследования структуры оксидных соединений. В установке применен двухкристальный монохроматор с параллельным расположением. Разрешение в диапазоне 5–15 кэВ составляет $\Delta E/E \sim 10^{-4}$. Измерение EXAFS-функции в схеме на пропускание осуществляется двумя пропорциональными камерами, которые регистрируют поток излучения перед образом I_0 и после него I_x , коэффициент поглощения определяется по формуле:

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

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

Впервые в [81] была представлена оригинальная схема EXAFS-спектрометра без механиче-

ской 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:

– отсутствие механического сканирования: измерение энергетической зависимости спектра поглощения сводится к измерению пространственного распределения, прошедшего сквозь образец рентгеновского излучения;

– при минимальном времени измерения $t \sim 3 \text{ мс}$, которое позволяет осуществить современные твердотельные позиционно-чувствительные детекторы, подобная схема позволяет проводить в режиме “*in situ*” влияние различных внешних полей на структуру твердых тел;

– 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 [82, 83], на которых проводится широкий спектр исследований: по физике и химии катализаторов, электрохимическим процессам, криогенным кристаллам, магнитным структурам, фазовым переходам [84–86].

4. ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ EXAFS-СПЕКТРОМЕТР

В настоящее время вступил в строй специализированный источник синхротронного излучения в Российском научном центре “Курчатовский институт”. Для данного источника параметры синхротронного излучения из поворотного магнита следующие:

– критическая энергия фотонов $E_c = 7.1 \text{ кэВ}$;

– максимальная яркость $B = 2 \times 10^{14} \text{ [фот/с мм}^2 \text{ мрад}^2 \text{]} \text{ в полосу } \Delta\lambda/\lambda = 10^{-3}$ при токе накопленных электронов $I_e = 200 \text{ мА}$ (яркостная характеристика представлена на рис. 20).

На одном из каналов источника создана станция для EXAFS-спектроскопии на основе энергодисперсионной схемы [83]. На рис. 21 показана оптическая схема энергодисперсионного спектрометра, основными элементами которого являются:

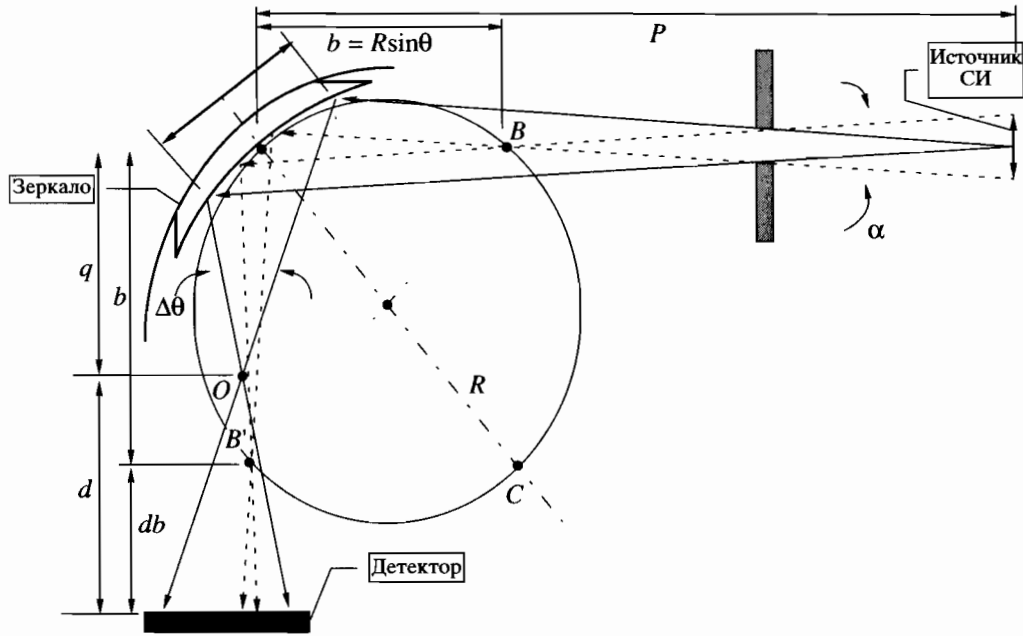


Рис. 21. Оптическая схема энергодисперсионного EXAFS-спектрометра.

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

Для энергодисперсионной схемы EXAFS-спектрометра важным параметром является энергетический диапазон измерения EXAFS-спектрометра ΔE . Его величина определяется выражением: $\Delta E = (l/R - l \sin \theta / p) \operatorname{ctg} \theta$, где l – освещаемая рентгеновским излучением длина кристалла-монокроматора. 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.

Основные параметры EXAFS-спектрометра приведены в табл. 1.

Размер области, где происходит фокусировка по энергиям, определяется как $\Delta L = \Delta \theta (d + q)_{\min} \approx R \sin \theta (l/R - l \sin \theta / p)$, $\Delta L = l \sin \theta = 4$ 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 ре-

гистрации 20 мм, то на один регистрирующий элемент приходится 0.4 эВ/пикс.

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 $\delta E = \partial E / \partial \varphi \delta \varphi$, где $\delta \varphi$ – угловая ширина щели.

Энергодисперсионная оптическая схема позволяет реализовать два варианта EXAFS-спектрометра [83].

Вариант I (рис. 22). EXAFS-спектрометр на пропускания с временным разрешением; образец установлен в полихроматическом фокусе O на вращающейся оптической скамье. Узел образца может включать в себя:

- прокачной оптический криостат (4.7–300) К;

Таблица 1. Основные параметры EXAFS-спектрометра

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

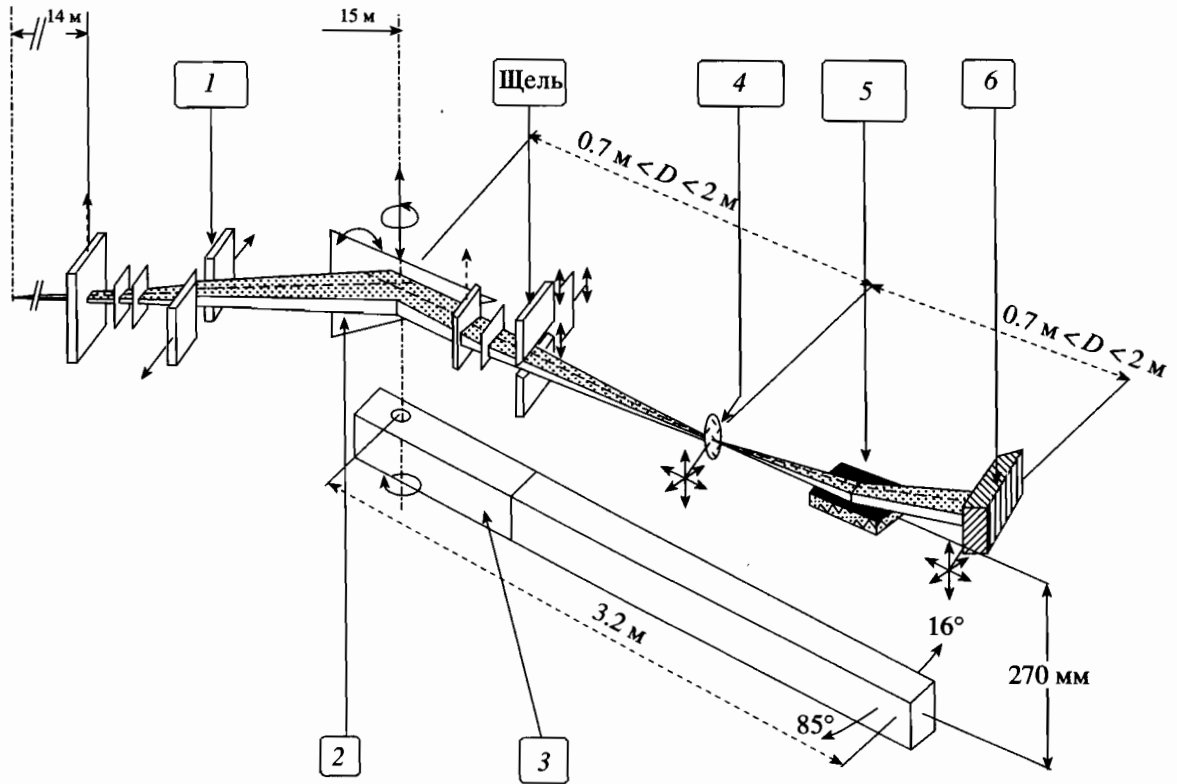


Рис. 22. Энергодисперсионный EXAFS-спектрометр: 1 – входная формирующая оптика, 2 – монохроматор с треугольным кристаллом Si с устройством изгиба, 3 – оптическая скамья на аэростатических опорах, 4 – криостат и камера высокого давления, 5 – блок зеркал, 6 – криогенный двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор.

– камера высокого давления с алмазными наковальнями;

– камера с магнитным полем для измерения магнитного дихроизма;

– камера для исследований процессов формирования и роста частиц твердой фазы в водной и неводных средах;

– термостимулируемая камера для изучения структурно-химических превращений твердых веществ в интервале 20–600°C в изотермическом и неизотермическом режимах.

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

Вариант II (рис. 22). EXAFS-спектрометр с изменением энергии путем сканирования по углу θ , поворот 2-й оптической скамьи по дуге окружности, соответствующей определенному диапазону энергий ΔE .

На рис. 23 показана схема, реализующая измерения поверхностных EXAFS-спектров во флуоресцентной моде. Кроме того, устанавливается канал измерений оптического излучения, которое возбуждается рентгеновским излучением, что позволит производить изучение структурных превращений аморфных и плохо кристаллизованных пленок полупроводников, ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и др.

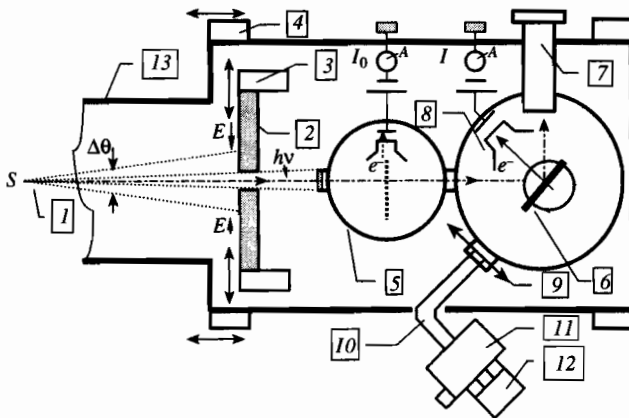


Рис. 23. Энергодисперсионный EXAFS-спектрометр с флуоресцентной модой для измерений поверхностных слоев: 1 – источник излучения, 2 – щель, 3 – механизм раскрытия, 4 – механизм поворота стола, 5 – мониторинговая камера, 6 – образец, 7 – Ge(Li) детектор, 8 – счетчик электронов, 9 – линза, 10 – световод, 11 – монохроматор, 12 – ФЭУ, 13 – корпус.

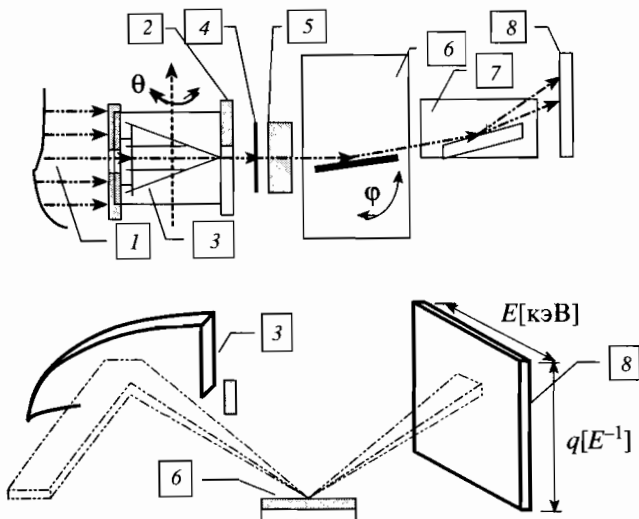


Рис. 24. Схема для измерения угловых и энергетических характеристик рассеянного рентгеновского излучения в энергодисперсионной схеме: 1 – входной пучок СИ, 2 – выходная щель, 3 – кристалл монохроматора, 4 – бериллиевое окно, 5 – затвор, 6 – блок образца, 7 – блок зеркала, 8 – двухмерный позиционно-чувствительный детектор.

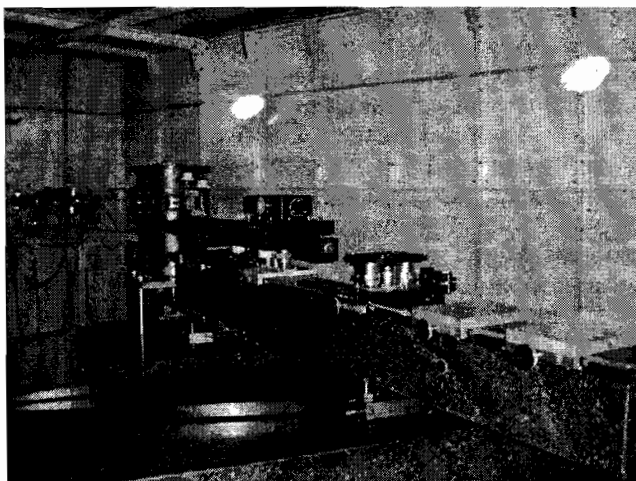


Рис. 25. Энергодисперсионная EXAFS-станция: на гранитной подвижной оптической скамье установлены рентгеновский монохроматор, входная рентгеновская оптика, зеркало и детектор.

Эксперименты, проведенные в LURE на энергодисперсионном спектрометре [82], показали на возможность одновременного измерения угловых и энергетических спектров. На рис. 24 показана схема угловых и энергетических измерений. Проведенные исследования показали, что разрешение по волновому вектору составляет $q = 2\pi \sin\theta/\lambda$, $\delta q \approx 1.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

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 $q \approx 10^{-1} - 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$,
- EXAFS-спектры во флуоресцентной и оптической моде поверхностных слоев.

На рис. 25 представлено фото станции энергодисперсионной EXAFS-спектроскопии.

Для проведения измерений EXAFS-спектров в режимах пропускания и поверхностного отражения разработан рентгеновский позиционно-чувствительный детектор с криогенным охлаждением [87] на основе многоэлементной фотодиодной линейки. На рис. 26 показаны спектры СИ K_{α} K_{β} , измеренные с помощью созданного позиционно-чувствительного детектора, установленного в фокальной плоскости монохроматора с изогнутым кристаллом LiF. Источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом.

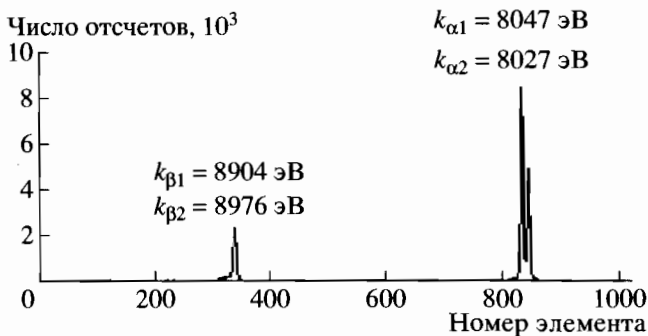


Рис. 26. Спектр излучения малогабаритной рентгеновской трубки с медным анодом. Рабочее напряжение 30 кВ, ток 25 мкА. Диспергирующий элемент – SiO₂ (1340), R = 100 мм.

5. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

В этом разделе 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 локализации. Характерной особенностью оксидов вольфрама и молибдена является возможность изменения валентности иона металла при внешнем воздействии, сопровождающееся изменением оптических и электрических свойств, а

также существование соединений со смешанной валентностью. Кроме того, в неупорядоченных структурах (стеклах и аморфных пленках) эти оксиды могут выступать как в роли модификатора, так и сеткообразователя. Необходимо особо отметить, что в отличие от таких классических оксидов-сеткообразователей, как SiO_2 , P_2O_5 и V_2O_5 со структурой, образованной 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 [88]. 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 структуры 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 [89], 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 [90], 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 квази вырожденными 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]: типом и числом химических связей с ближайшими атомами окружения; структурными несоответствиями, проявляющимися в виде решеточных на-

пряжений, снятие которых приводит к деформации межатомных связей; 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 искажения. Электронная и структурные причины искажения взаимодополняют друг друга и не всегда могут быть легко отделены. 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 [91] 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 P_2O_5 –20 WO_3 (20% WO_3), 30 BaO–30 P_2O_5 –40 WO_3 (40% WO_3), 20 BaO–20 P_2O_5 –60 WO_3 (60% WO_3), 34 P_2O_5 –66 WO_3 (66% WO_3)) и молибден-фосфатных стеклах (45 CaO–45 P_2O_5 –10 MoO_3 (10% MoO_3), 40 CaO–40 P_2O_5 –20 MoO_3 (20% MoO_3), 30 CaO–30 P_2O_5 –40 MoO_3 (40% MoO_3) и 20 CaO–20 P_2O_5 –60 MoO_3 (60% MoO_3)), в поликристаллических соединениях (моноклинном WO_3 , кубическом $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$, CaWO_4 , α - MoO_3 и β - MoO_3), аморфных (a - WO_3 и a - MoO_3) и тонких пленках [91, 92].

Экспериментальные спектры были измерены на $L_{1,3}$ -краях поглощения вольфрама и K -крае поглощения молибдена с использованием синхротронного излучения накопителей ADONE (Италия) и LURE DCI (Франция) [92, 93]. 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 двумя ионизацион-

ными камерами, заполненными криптоном либо аргоном. Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 27 показаны спектры рентгеновского поглощения в околокраевой области. На L_3 -краю поглощения вольфрама хорошо виден интенсивный пик – “белая линия”, соответствующий 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_1 -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: $1s(Mo) \rightarrow 4d(Mo) + 2p(O)$ наблюдается на K -краю молибдена. Его интенсивность определяется теми же факторами, что и для L_1 -края поглощения вольфрама. Таким образом, по интенсивности “белой линии” на K - и L_1 -краях поглощения можно сделать качественный вывод о степени искажения первой координационной сферы вольфрама (молибдена). Как видно из рис. 27, сравнение сигналов XANES стекол 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.

На рис. 28 показаны часть выделенных по описанной ранее методике EXAFS-составляющих и их фурье-образы. Первый пик, расположенный в районе от 0.8 до 2 Å, 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 Å), 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 $[MeO_6]$ 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 кристаллографически-

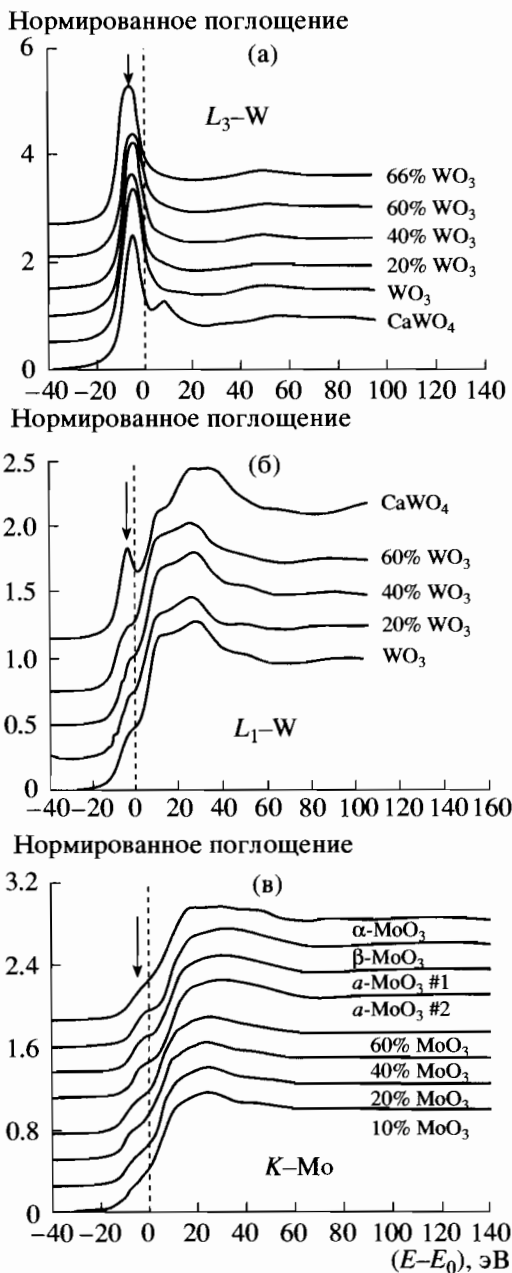


Рис. 27. XANES $L_{1,3}$ -краев поглощения вольфрама (а), (б), и K -края поглощения молибдена (в) в барий вольфрамо-фосфатных и кальций-молибдено-фосфатных стеклах. Вертикальными стрелками отмечены положения “белых линий”. Интенсивность “белой линии” на L_1 - и K -краях возрастает при увеличении искажения октаэдров $[MeO_6]$ ($Me = W, Mo$).

ми направлениями для кубической перовскитоподобной структуры.

Для получения точных структурных данных EXAFS-сигнал первой координационной сферы анализировался в рамках стандартной многокомпонентной гауссовой модели и модельно-независимым методом, описанным выше. Полученные

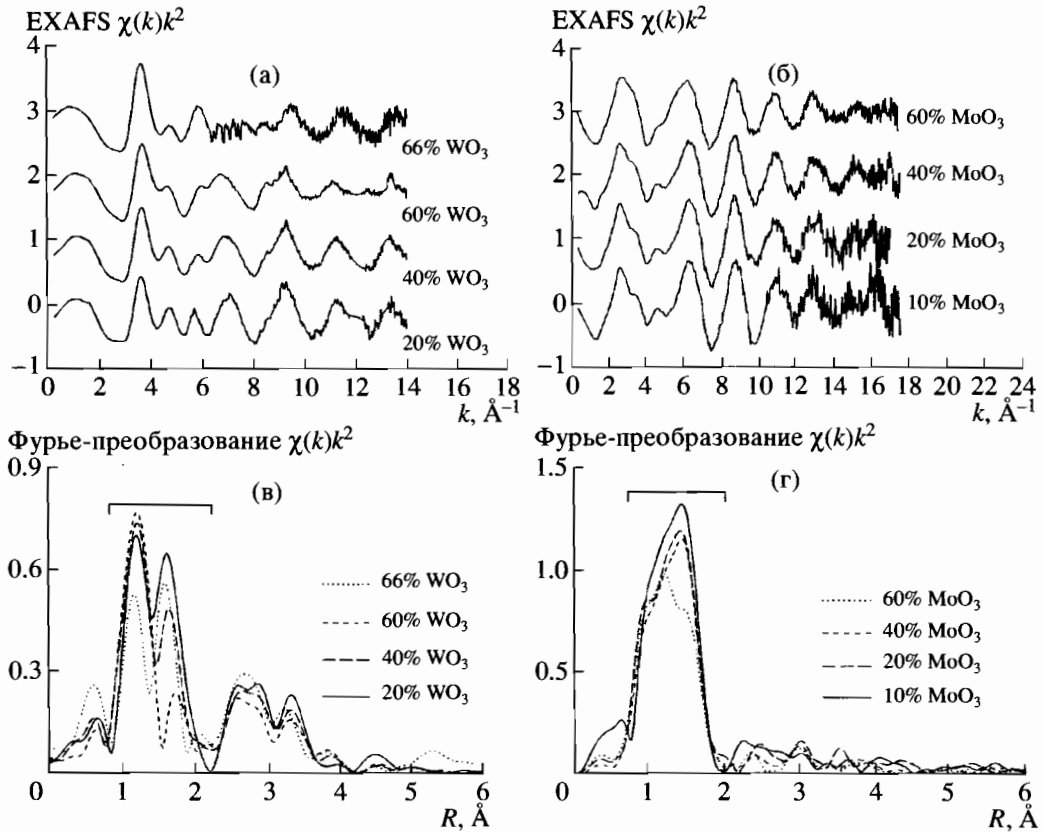


Рис. 28. EXAFS-сигналы L_3 -края вольфрама и K -края молибдена (верх) и их фурье-образы (низ) в барий-вольфрам-фосфатных и кальций-молибдено-фосфатных стеклах. Область первой координационной сферы отмечена на фурье-образцах.

ФРП показаны на рис. 29. 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 \AA (рис. 29а). Широкий пик расположенный на расстоянии 1.3 \AA является ложным (неструктурным) вкладом и, по-видимому, связан с осциллирующей составляющей атомного коэффициента поглощения, так называемого атомного EXAFS-сигнала – Atomic-XAFS [94]. 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 \AA) 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%, тогда как октаэдры с искажением типа 4 : 2 только 30% (табл. 2).

В вольфрам-фосфатном стекле без оксида бария (66% WO_3) первая координационная сфера вольфрама расщеплена на две части, состоящие из двух и четырех атомов кислорода на расстоянии 1.7 и 2.0 \AA . Такое искажение несколько отличается 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 оксидомодификатора.

Искажение октаэдров $[\text{WO}_6]$ в аморфной пленке $a\text{-WO}_3$ 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. 29в), свидетельству-

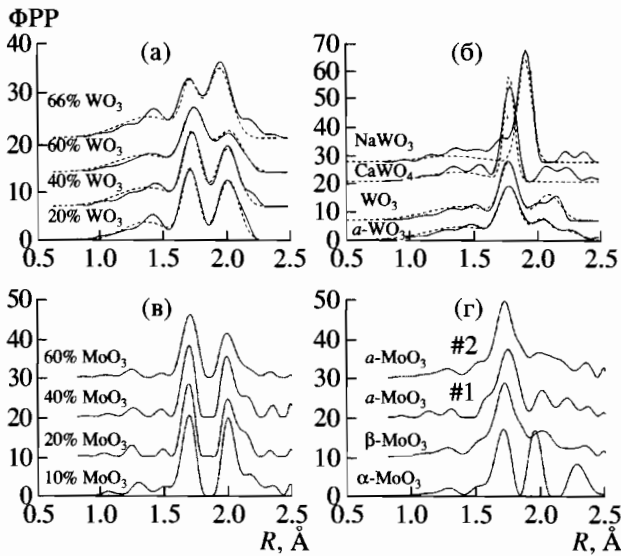


Рис. 29. Функции радиального распределения (ФРР) вокруг ионов вольфрама и молибдена в $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ и $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ стеклах, аморфных тонких пленках $\alpha\text{-WO}_3$ и $\alpha\text{-MoO}_3$, и оксидных кристаллических соединениях CaWO_4 , NaWO_3 , $m\text{-WO}_3$, $\alpha\text{-MoO}_3$ и $\beta\text{-MoO}_3$. Сплошные линии – расчет модельно-независимым методом; пунктирные линии – расчет в рамках многокомпонентной гауссовой модели.

ют 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 ФРР. Поэтому приблизительно 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 $\langle 110 \rangle$. Тип искажения первой координационной сферы вольфрама и молибдена в стеклах совпадает с найденным в монофосфатных вольфрамовых бронзах [94].

Количественная оценка степени искажения октаэдра $[\text{MeO}_6]$ рассчитывалась по формуле $\Delta = \langle |R - \langle R \rangle| \rangle$ из ФРР. Полученные результаты представлены в табл. 2. На рис. 30б показана зависимость степени искажения октаэдра от валентности ионов вольфрама, полученная в работе [95]. 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-

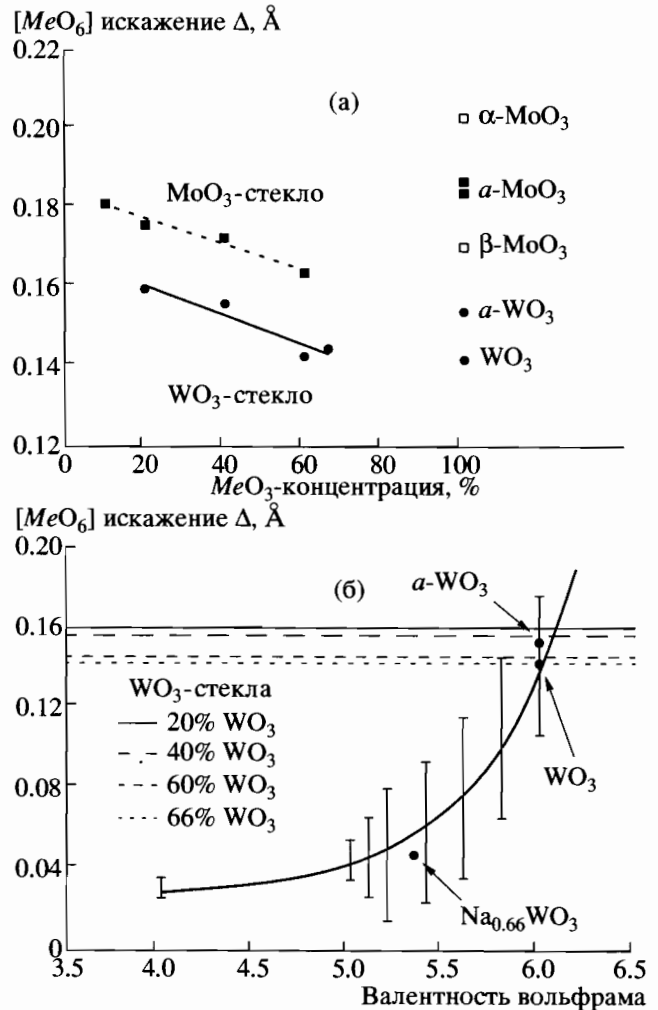


Рис. 30. Зависимость параметра искажения $[\text{MeO}_6]$ октаэдра Δ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$) от концентрации оксида металла (а) и валентного состояния вольфрама (б).

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. 30а). Это указывает на то, что искажение металл-кислородного октаэдра определяется не только электронной структурой иона металла, но и взаимодействиями, обусловленными матрицей материала [89].

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

Таблица 2. Искажение Δ ($\pm 0.001 \text{ \AA}$) первой координационной сферы W/Mo в стеклах и кристаллах оксидов вольфрама и молибдена

Соединение	Тип искажения	Направление смещения иона W или Mo	Δ , \AA
CaWO ₄	4		0.045
Na _{0.66} WO ₃	6		0.048
WO ₃	4 : 2	$\langle 110 \rangle$	0.143
<i>a</i> -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
μ -MoO ₃	4 : 2	$\langle 110 \rangle$	0.171
<i>a</i> -MoO ₃ #1	4 : 1 : 1	$\langle 110 \rangle$	0.187
<i>a</i> -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

Примечание. Указано направление смещения иона из центра октаэдра: $\langle 110 \rangle$ означает смещение к ребру октаэдра, $\langle 111 \rangle$ смещение к центру грани октаэдра.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУЛЛЕРИДОВ

Исследования фуллеритов, допированных металлами (фуллеридов), привели к появлению новой области физики. Были открыты следующие фазы A_xC_{60} , где $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $x = 1, 2, 3, 4, 6$. Особый интерес к исследованиям физических свойств фуллереновых кристаллов возник в связи с наблюдением 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 Na_2CsC_{60} до 31 K для Rb_2CsC_{60} . Появление сверхпроводимости в фуллереновых кристаллах является очень интересным и экзотическим фактом. Хотя механизм сверхпроводимости является классическим, имеются определенные особенности зоны проводимости и колебательных мод.

Имеется другой класс фуллеридов AC_{60} со стехиометрическими фазами, обладающими рядом интересных свойств. При высоких температурах (выше 380 K) AC_{60} кристаллизуется в структуре каменной соли. Ниже 380 K AC_{60} имеет две фазы – стабильную полимерную ромбическую ($Pnmm$) [96] и метастабильную димерную моноклинную фазу ($P2_1/a$) [97].

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 кубической фазы и является непроводящей. Стабильная полимерная фаза имеет определенные магнитные особенности и при низких температурах является нестабильной относительно появления волны спиновой (или зарядовой) плотности. Как показано в [97], имеется несколько метастабильных фаз (одна из них имеет примитивную кубическую структуру с неизвестной пространственной группой) при быстром охлаждении до $T = 150 \text{ K}$ для CsC_{60} и $T = 125 \text{ K}$ для RbC_{60} .

Результаты рентгеновской дифракции (синхротронное излучение) [96] ясно указали на то, что ось симметрии второго порядка молекулы C_{60} направлена вдоль направления в кристалле с параметром решетки $a = 9.13 \text{ \AA}$. 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 [98, 99].

Из экспериментальных данных [96] известно, что атом металла находится в октаэдрическом окружении молекул C_{60} (рис. 31). 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. 31. В общем случае, согласно [100], в фазе со структурой типа каменной соли 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

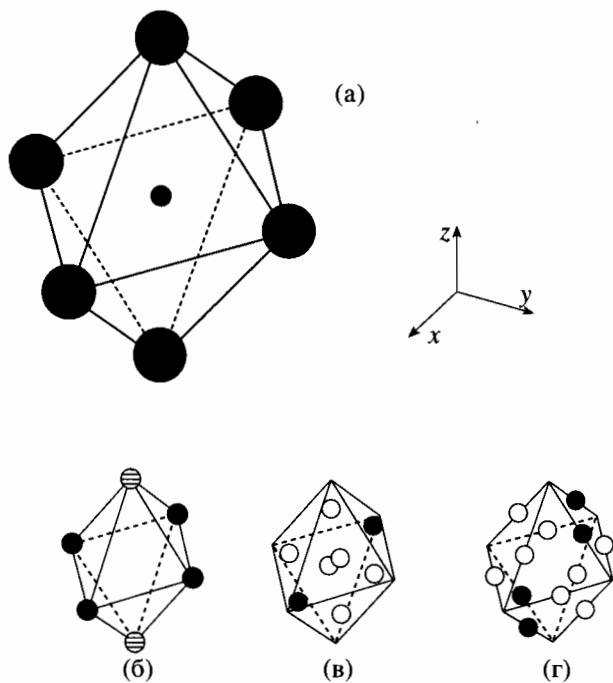


Рис. 31. Возможные типы позиций атомов металла (маленькие кружки) в октаэдрическом окружении молекул C_{60} (большие кружки): а – центральная позиция $1b$; б, в и г – позиции $6e$, $8f$ и $12i$ соответственно.

симметрией C_{4v} , а также позиции $8f$, (xxx) , C_{3v} ; $12i$, $(xx0)$, 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. 31б–31г). Для позиции $6e$ единственный вторичный параметр порядка $\theta_2 \neq 0$ симметрии E_g описывает частичное упорядочение атомов металла либо в горизонтальной плоскости (темные кружки) или по двум позициям, расположенным выше и ниже плоскости (заштрихованные кружки). Для позиций $8f$ и $12i$ (рис. 31в, 31г) 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. Позиции $24j$ и $24k$ возникают из позиций $12i$ и

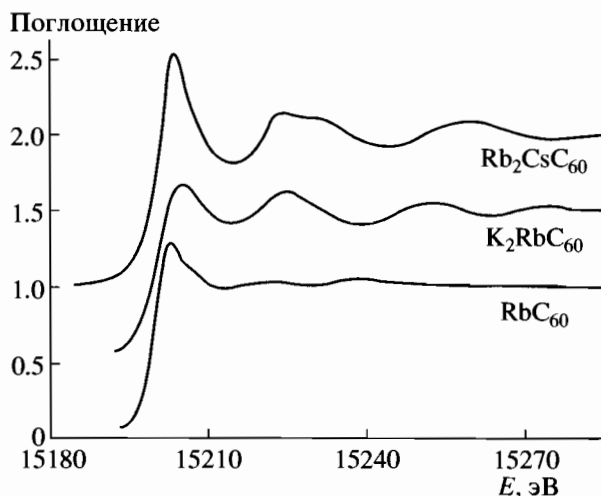


Рис. 32. Сравнение спектра K -края поглощения Rb для RbC_{60} и сверхпроводящих материалов Rb_2CsC_{60} и K_2RbC_{60} .

$8f$ 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 приводит к более низкой симметрии, которая полностью определяется типом позиций. Для примера, 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 ромбической фазы RbC_{60} . Рассмотрим результаты исследований положений атомов металла в соединении RbC_{60} с помощью

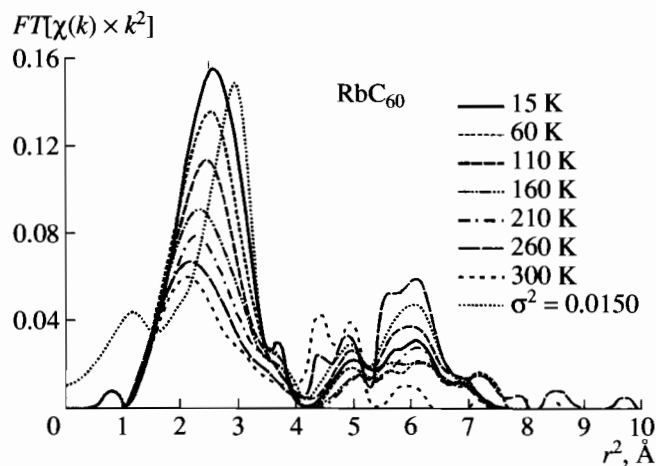


Рис. 33. Фурье-преобразования (FT) EXAFS-осцилляций Rb в сравнении с теоретическими FT , где Rb находится в центральной позиции.

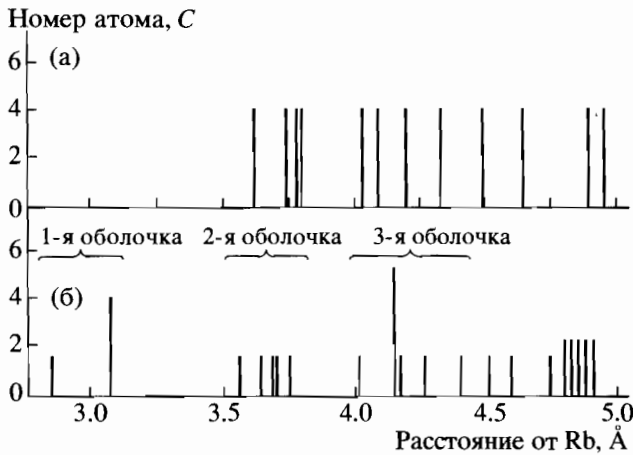


Рис. 34. Штрих-диаграмма Rb–C расстояний: а – Rb в центре октаэдрического междоузлия; б – Rb в нецентральной позиции (0.5, ϵ , ϵ), где $\epsilon = -0.07$.

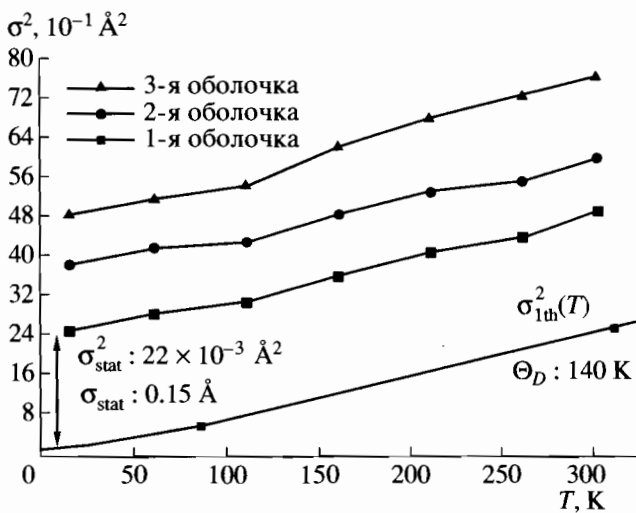


Рис. 35. Температурная зависимость квадратов среднеквадратичных отклонений σ_{123}^2 радиусов ближайших координационных сфер Rb–C₁₂₃. Показана подгонка данных $\sigma^2(T)$ для модели Дебая.

EXAFS-спектроскопии [101]. Эти исследования были проведены с целью проверки теоретических предсказаний, изложенных в предыдущем разделе. Измерения были проведены на источнике СИ DESY в Гамбурге [101]. Образец фуллерида RbC₆₀ предварительно был аттестован с помощью дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [102]. Были определены параметры решетки $a = 14.262$, $b = 9.109$ и $c = 10.120$ Å. Нас интересует точное положение атома Rb в структуре. Возможные нецентральные положения в этой фазе были упомянуты в рентгеновских дифракционных исследованиях [102]. В соответствующих кубических и сверхпроводящих A₃C₆₀ и

A₂BC₆₀ системах, где A = K, Rb; B = Rb, Cs, при систематических EXAFS-исследованиях наблюдались нецентральные положения A- и B-ионов в октаэдрической позиции [103].

Эксперименты были выполнены на пучке РОМО-II в диапазоне температур от 15 до 300 К. На рис. 32 показан типичный спектр K-края поглощения Rb для ромбической фазы RbC₆₀ в сравнении с Rb₂CsC₆₀, где Rb занимает исключительно тетраэдрическое (T) междоузлие, и с K₂RbC₆₀, 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 RbC₆₀, и распределение ближайших атомов углерода аналогично положению Rb в K₂RbC₆₀ [17]. На рис. 33 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, используя теоретические амплитуды рассеяния и фазовые сдвиги [17]. Эти Rb–C расстояния показаны на рис. 34 в виде штрих-диаграммы. Имеется четкое отличие в максимум функции радиального распределения между экспериментальными данными и теоретической кривой, что напоминает ситуацию в анализе O-узлов в [17]. Разумная подгонка измеренных FT-спектров была получена с помощью нецентральной позиции (0.5, ϵ , ϵ), где $\epsilon = -0.07$, и с распределением расстояний Rb–C, показанным на рис. 34б.

В предварительном EXAFS-анализе обратно преобразованные спектры были подогнаны с помощью трех координационных сфер углерода, что приводит к распределениям расстояний Rb–C, как показано на рис. 34б. Хорошая подгонка была получена с Rb–C₁ = 3.08(2), Rb–C₂ = 3.54(3) и Rb–C₃ = 3.90(5) Å. 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. 35: подогнанная температура Дебая 140 К в методе EXAFS для первой координационной сферы хорошо описывает сильную температурную зависимость сигнала EXAFS (рис. 33). Относительно большие статические вклады $\sigma^2(T)$ отражают распределение расстояний Rb–C, показанное на рис. 34.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С развитием источников синхротронного излучения метод EXAFS-спектроскопии становится одним из основных в исследовании структуры аморфных, квазикристаллических сред различного происхождения. Большое значение имеет применение этого метода для изучения нано-

структурных систем, таких как квантовые точки, нанотрубки, мелкодисперсионные полупроводниковые структуры, материалы для создания новых лекарственных форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.esrf.fr/>.
2. Fricke H. // Phys. Rev. 1920. V. 16. P. 202.
3. Hertz G. // Z. Phys. 1920. B. 3. S. 19.
4. Coster D. // Z. Phys. 1924. B. 25. S. 83
5. Lindh A.E. // Z. Phys. 1921. B. 6. S. 303; 1925. B. 31. S. 210.
6. Ray B.B. // Z. Phys. 1929. B. 55. S. 119.
7. Kievit B., Lindsay G.A. // Phys. Rev. 1930. V. 36. P. 648.
8. Hanawalt J.D. // Z. Phys. 1931. B. 70. S. 20; Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 715.
9. Kronig R. de L. // Z. Phys. 1931. B. 70. S. 317.
10. Kronig R. de L. // Z. Phys. 1932. B. 75. S. 468.
11. Peterson H. // Z. Phys. 1932. B. 76. S. 768; 1933. B. 80. S. 528; 1936. B. 98. S. 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., Carra P., Sette F., Van der Laan G. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 8. P. 1943.
18. Chen C.T., Sette F., Ma Y., Modesty S. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 7262.
19. Darty E., Depautes C., Dubuisson Y.M. et al. // Nucl. Instrum. Methods A. 1986. V. 246. P. 452.
20. Kunz C. Synchrotron Radiation Techniques and Applications / Ed. Kunz C. Berlin: Springer-Verlag, 1979.
21. Kincaid B.M., Eisenberg P. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 1361.
22. X-ray data booklet / Ed. Douglas V. 1986.
23. Synchrotron Radiation / Ed. Greaves G.N. Proceeding of Thirtieth Scottish Universities Summer School in Physics, Aberdeen, Sept. 1985.
24. Synchrotron Radiation Research / Ed. Winick H. // New York; London: Plenum Press, 1980.
25. Fontane A. School of the use of Synchrotron Radiation in Science and Technology, 3 Nov.– 5 Dec. 1997. Miramare Trieste, Italy.
26. Ефимов В., Ефимова Е., Тютюнников С. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 6. С. 23.
27. Kuzmin A., Mironova N., Purans J., Radionov A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 9357.
28. Kuzmin A., Purans J., Dalba G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 7. P. 9083.
29. Teo B.K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis Berlin: Springer-Verlag, 1986.
30. Koningsberger D.C., Prins R. X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. New York: John Wiley and Sons, 1988.
31. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замаараев К.И. и др. Рентгено-спектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
32. Kuzmin A. // Physica B. 1995. V. 208/209. P. 175.
33. Kuzmin A. // J. Phys. IV (France). 1997. V. 7. P. C2–213.
34. Kuzmin A. // EDA: EXAFS Data Analysis Software Package. User's Manual. Version 5.1. Riga, 1999. (<http://www.dragon.lv/eda>).
35. Ведринский П.В., Гегузин И.И. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. Москва: Энергоатомиздат, 1991.
36. Gurman S.J., Binsted N., Ross I. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. P. 143.
37. Binsted N., Hasnain S.S. // J. Synchrotron Rad. 1996. V. 3. P. 185.
38. Rehr J.J., Mustre de Leon J., Zabinsky S.I., Albers R.C. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 5135.
39. Rehr J.J., Zabinsky S.I., Albers R.C. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 3397.
40. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2995.
41. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 7565.
42. Filipponi A., Di Cicco A., Tyson T.A., Natoli C.R. // Solid State Commun. 1991. V. 78. P. 265.
43. Filipponi A., Di Cicco A., Natoli C.R. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 15122.
44. Filipponi A., Di Cicco A. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 15135.
45. Di Cicco A., Rosolen M.J., Marassi R. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 10779.
46. Kuzmin A., Purans J., Benfatto M., Natoli C.R. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 2480.
47. Kuzmin A., Grisenti R. // Philos. Mag. B. 1994. V. 70. P. 1161.
48. Kuzmin A., Purans J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 267.
49. Purans J., Kuzmin A., Parent Ph., Dexpert H. // Physica B. 1995. V. 208/209. P. 373.
50. Dalba G., Diop D., Fornasini P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 1643.
51. Kuzmin A., Obst S., Purans J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 10065.
52. Kuzmin A., Purans J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 9423.
53. Kuzmin A., Parent Ph. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 4395.
54. Kuzmin A., Purans J., Parent Ph. // Physica B. 1995. V. 208/209. P. 45.
55. Purans J., Kuzmin A., Parent Ph., Laffon C. // Ionics. 1998. V. 4. P. 101.
56. Kuzmin A., Purans J. // Proc. SPIE. 1997. V. 2968. P. 180.

57. Kuzmin A., Purans J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 2333.
58. Burattini E., Purans J., Kuzmin A. // Jpn J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Suppl. 32-2. P. 655.
59. Balerna A., Bernieri E., Burattini E. et al. // Nucl. Instrum. Methods. A. 1991. V. 308. P. 234.
60. Stern E.A. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 3027.
61. Filipponi A., Di Cicco A. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 12322.
62. Bunker G. // Nucl. Instrum. Methods. A. 1983. V. 207. P. 437.
63. Tranquada J.M., Ingalls R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 3520.
64. Dalba G., Fornasini P., Rocca F. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 8502.
65. Babanov Yu.A., Vasin V.V., Ageev A.L., Ershov N.V. // Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 105. P. 747.
66. Ershov N.V., Ageev A.L., Vasin V.V., Babanov Yu.A. // Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 108. P. 103.
67. Yang D.S., Bunker G. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 3169.
68. Kizler P. Proc. 6th Inter. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure, York / Ed. Hasnain S.S. Ellis Horwood. Singapore, 1991. P. 78.
69. Gurman S.J., McGreevy R.L. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 9463.
70. Bouldin C.E., Stern E.A. // EXAFS Studies of Amorphous Semiconductors, in EXAFS and Near Edge Structure III / Eds. Hodgson K.O. et al. Berlin: Springer, 1984. P. 273.
71. Stern E.A., Ma Y., Hanske-Petitpierre O., Bouldin C.E. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 687.
72. Teo B.K., Lee P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2815.
73. McKale A.G., Veal B.W., Paulikas A.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3763.
74. Ruiz-Lopez M.F., Loos M., Goulon J. et al. // Chem. Phys. 1988. V. 121. P. 419.
75. Ruiz-Lopez M.F., Bohr F., Filipponi A. et al. // Proc. 6th Inter. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure, York / Ed. Hasnain S.S., Ellis Horwood, Singapore, 1991. P. 75.
76. Tyson T.A. Ph.D. Thesis. X-ray Absorption Spectroscopy: Experimental K-, L- and KL-Spectra with Quantitative Models, Stanford University, 1991.
77. Dalba G., Fornasini P., Kuzmin A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 1199.
78. Stern E.A. Theory of EXAFS// X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / Eds. Koningsberger D.C., Prins R. New York: John Wiley and Sons, 1988. P. 3.
79. Filipponi A., Di Cicco A., Benfatto M., Natoli C.R. // Europhys. Lett. 1990. V. 13. P. 319.
80. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.
81. Tolentino B., Darty E., Fontone A. et al. // J. Appl. Cryst. 1988. V. 21. P. 15.
82. Clarke R. // Nucl. Instrum. Methods A. 1990. V. 291. P. 117.
83. Аксенов В.Л., Иванов И.Н. и др. // Сообщение ОИЯИ. 314-96-502. Дубна. 1996.
84. Andrault D., Peryronneau J., Farget F., Itie J.P. // Physica B. 1995. V. 208, 209. P. 327.
85. Zhang K., Dong J., Auld D.S. // Physica B. 1995. V. 208, 209. P. 719.
86. Hatje U., Hagelstein M., Refler T., Forster H. // Physica B. 1995. V. 208, 209. P. 646.
87. Kovalenko M., Mironov V., Shaliapin V., Tiutiunnikov S. // J. Alloys and Compounds. 1999. V. 286. P. 26.
88. Granqvist C.G.. Handbook on Inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam: Elsevier Science, 1995.
89. Kunz M., Brown I.D. // J. Solid State Chem. 1995. V. 115. P. 395.
90. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1974.
91. Kuzmin A., Purans J. // J. Physique IV (France). 1997. V. 7. P. C2-971.
92. Kuzmin A., Purans J. // Proc. SPIE. 1997. V. 2968. P. 180.
93. Rehr J.J., Zabinsky S.I., Ankudinov A., Albers R.C. // Physica B. 1995. V. 208, 209. P. 23.
94. Labbe P., Goreaud M., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1986. V. 61. P. 324.
95. Domengès B., McGuire N.K., O'Keeffe M. // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. P. 94.
96. Stephens P.W., Bortel G., Faigel G. et al. // Nature. 1994. V. 370. P. 636.
97. Oszlanyi G., Bortel G., Faigel G. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11849.
98. Аксенов В.Л., Осипьян Ю.А., Шахматов В.С. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. С. 428.
99. Aksenov V.L., Ossipyau Yu.A., Shakhmatov V.S. // J. Low Temp. Phys. 1997. V. 107. P. 547.
100. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления федоровских групп. М.: Наука, 1986.
101. Aksenov V.L., Gieters H., Grushko Yu.S. et al. // DESY-annual report. Hamburg, 1998.
102. Launois P. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 4420.
103. Nowitzke G., Wortmann G., Werner H. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 13230; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 245. P. 321.