

Глава 5

XAFS СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Для исследования атомного строения веществ в химии главным образом применяют дифракционные методы исследования, основанные на измерении дифракции рентгеновских лучей, электронов или нейтронов на кристаллической решетке вещества. Наиболее распространенным среди этих методов является метод рентгеноструктурного анализа, который за почти столетнюю историю своего существования развился в мощный аналитический метод, с помощью которого расшифровано огромное число кристаллических и молекулярных структур, включая структуры сложнейших белковых молекул. Основным условием для рентгеноструктурного анализа является наличие образца вещества в монокристаллическом или поликристаллическом состоянии. Однако очень часто в химии возникает необходимость изучения атомного строения веществ в состояниях сильно отличающихся от кристаллического, например, волокон, аморфных веществ или жидкостей. Дифракционные данные, получаемые от таких образцов, информационно значительно беднее тех, которые можно получить от монокристаллов и даже порошков, но, тем не менее, иногда они могут быть полезны для того, чтобы судить о строении молекул по рассчитываемым из них функциям радиального распределения электронной плотности. Однако исследования подобного рода являются экзотическим применением рентгеновских дифракционных методов, очень трудоемки и не приносят полного удовлетворения своими результатами в сравнении с затраченными усилиями. Поэтому, для подобных объектов постоянно ищутся альтернативные, более эффективные способы изучения атомных структур. Один из таких методов, основанный на изучении тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей, получил развитие в последние тридцать лет — это XAFS¹⁾ спектроскопия. Этот сравнительно новый метод структурного анализа практически целиком обязан своим бурным развитием появлению источников син-

¹⁾ XAFS является сокращением от английского названия *X-ray absorption fine structure* (по-русски произносится как КЗАФС), что буквально переводится, как тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей. В современном понимании название XAFS объединяет обозначения нескольких участков спектра вблизи скачка поглощения: область NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure — *околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения*), ограниченную энергетическим интервалом $\pm(30-50)$ эВ относительно энергии порога возбуждения скачка, и область EXAFS (extended X-ray absorption fine structure — *протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения*), расположенную выше скачка поглощения и простирающуюся в интервале приблизительно от 30 эВ и до (1500–2000) эВ относительно порога возбуждения. Условное деление спектра на эти области вызвано необходимостью использования разных физических приближений для их описания, о чем будет сказано подробнее дальше в тексте данного обзора.

хротронного излучения, без которого его экспериментальная реализация является очень проблематичной. Поэтому подавляющее большинство центров научного развития XAFS-спектроскопии и его практического применения в мире сосредоточено на источниках синхротронного излучения или в научных организациях тесно сотрудничающих с такими источниками и активно использующих их возможности.

Экспериментальная суть структурного анализа по XAFS спектрам довольно проста, хотя теория самого метода очень сложна и до настоящего времени разработана еще не полностью. Структурный анализ по XAFS спектрам состоит в сравнении рентгеновского спектра поглощения моноатомного газа, который не имеет структуры, со спектром поглощения конденсированной среды, обладающей, по крайней мере, ближним порядком. Разностный спектр, получаемый из такого сравнения, несет информацию о химической структуре вещества. Эта информация выражается во флуктуациях спектра поглощения, которые образуют тонкую структуру, проявляющуюся в виде волнистости спектра вблизи скачка поглощения выбранного атома исследуемого вещества, а также в химическом сдвиге энергетического порога возбуждения скачка поглощения. Из анализа XAFS спектров можно получать полную информацию об атомном строении локального атомного кластера в окрестности нескольких координационных сфер около возбуждаемого атома, включая позиции атомов, длины связей, валентные углы и параметры тепловых колебаний (фактор Дебая–Уоллера). Кроме того, существует возможность определять валентность атомов, распределение на них электронной плотности и зонную структуру вещества.

Носителем структурной информации в XAFS спектрах является коэффициент поглощения рентгеновских лучей, который легко измеряется экспериментально, причем его одинаково просто измерить для вещества в любом агрегатном состоянии, в отличие от рентгеновских дифракционных картин. Поэтому XAFS-спектроскопия успешно дополняет дифракционный рентгеноструктурный анализ, а в ряде случаев имеет безусловное преимущество по сравнению с ним и заменяет его там, где последний оказывается почти бессилён. Такими примерами могут служить изучение объектов сложного химического состава, особенно когда концентрация интересующих атомов в образцах мала (например, примеси в сплавах, катализаторы, активные центры в ферментах, анализ загрязнений окружающей среды). Кроме того, XAFS-спектроскопия чрезвычайно эффективна при исследовании структуры веществ в аморфном, жидком и газообразном состоянии, явлений на поверхности твердых тел, например, катализаторов, а также динамики превращений при химических реакциях и внешних воздействиях на вещества.

Историю метода XAFS спектроскопии можно назвать драматической, но со счастливым финалом и светлыми перспективами. Существование тонкой структуры в спектрах поглощения рентгеновских лучей реальными веществами было экспериментально обнаружено в работах Фрике и Герца еще в 1920 году (см. Fricke, 1920; Hertz, 1920), а физическая трактовка возникновения EXAFS в молекулярных спектрах поглощения рентгеновских лучей дана Кронигом в 1932 году, сначала не очень удачно в рамках квантовомеханической теории дальнего порядка (Kronig, 1932a), а затем немного удачнее для случая молекулярных кристаллов в приближении теории ближнего порядка (Kronig, 1932b). Однако практического применения этому явлению долгое время не находилось. Правда, на протяжении последующей четверти века примерно раз в десять лет предпринимались попытки его количественного обоснования, отдельные из которых были близки к тому, чтобы построить теорию XAFS в ее современном виде (см. работы Костарев, 1941; Козленков, 1961). К сожалению, в силу существовавших тогда инструментальных трудностей измерения тонкой структуры спектров поглощения и недоступности русскоязычных публикаций для зарубежных ученых из-за языкового барьера, эти работы прошли незамеченными.

Но в дальнейшем, по признанию Ф. Литла (Lytle, 1999), одного из авторов основного уравнения, которое сегодня применяется для интерпретации тонкой структуры спектров поглощения, именно эти работы определили направление развития теории и практики анализа EXAFS.

Удовлетворительные практически применимые для количественного анализа физико-математически обоснованные описания этого эффекта стали появляться лишь в 1970-е годы после публикации работ Сайерса, Стерна и Литла (Sayers et al., 1971; Lytle et al., 1975), в которых была предложена основная формула для моделирования EXAFS спектра, применен метод преобразования Фурье для установления связи между тонкой структурой спектра поглощения и распределением атомной плотности в веществе, а также продемонстрирован возможный метод практического анализа спектров для извлечения структурной информации. Появление основ этой теории счастливо совпало с появлением первых доступных для исследователей в области материаловедения источников синхротронного излучения (источников СИ первого поколения), которые устранили проблему получения достаточно интенсивного рентгеновского излучения с любой нужной пользователю длиной волны, что было совершенно необходимо для измерения энергетической зависимости рентгеновского коэффициента поглощения. Первые такие источники СИ были созданы на базе накопительных колец, это: ACO (Франция, 1970), ВЭПП-3 (Россия, 1971), SPEAR (США, 1973) и ADONE (Италия, 1979). Эти экспериментальные возможности дали мощный толчок интенсивному развитию теории и экспериментальных методов XAFS. Особенно работа ускорила в 1980-х годах, когда появились источники СИ второго поколения, специально предназначенные для выработки фотонного излучения высокой интенсивности для прикладных исследований, а быстродействие и мощность компьютеров увеличились до уровня более или менее сравнимого с современным ¹⁾. С использованием СИ измерение тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения любых химических элементов стало очень простым, и у многих исследователей сразу возник интерес к их интерпретации. В результате концентрации на этом направлении больших научных сил, в последние два десятилетия 20-го века удалось научиться извлекать с высокой точностью сведения о структуре исследуемого вещества, содержащиеся в протяженной тонкой структуре спектров поглощения. С этого момента результаты стали расти как снежный ком. К настоящему времени практически полностью понятна теория EXAFS и разработаны почти автоматические методы измерения и анализа ее спектров, и дело идет к построению теории околопороговой тонкой структуры спектров поглощения (XANES), хотя на этом пути еще достаточно много нерешенных теоретических задач и проблем вычислительного характера.

Начатые в 1970-х годах систематические работы по развитию теории и практики метода XAFS-спектроскопии сделали его общепризнанным методом структурных исследований. В 1996 году Международный Союз Кристаллографов создал в своей структуре специальную Комиссию по XAFS-спектроскопии, которая должна координировать развитие и способствовать внедрению метода в практику кристаллографических исследований. Согласно реферативной базе данных Science Citation Index, сейчас ежегодно появляется от 1000 до 1500 научных публикаций, в которых XAFS

¹⁾ Сегодня, возможно, многие не знают, что в начале 1970-х большие вычислительные машины типа наиболее известной американской IBM 360 или советской БЭСМ-6 имели оперативную память не более 256 кбайт! Это были машины коллективного пользования, доступ на которые был весьма затруднен. Мини-эвм с подобной оперативной памятью, которые стало можно использовать в лабораториях (например, советская СМ-4 или американские VAX или Micro-VAX) появились только в конце 1970-х годов, причем быстродействие этих вычислительных машин было в тысячи раз меньше, чем у современных персональных компьютеров.

применяется для исследования структур. К сожалению, доля российских работ в этом объеме публикаций незначительна, что связано с почти полным отсутствием в России доступных источников СИ, а также с низкой информированностью потенциальных пользователей о современных аналитических возможностях этого метода. Специальная монографическая литература на русском языке, посвященная подробному рассмотрению метода XAFS спектроскопии и его применениям, почти не выходила, за исключением опубликованных более 10 лет назад малыми тиражами книг Кочубей и др. (1988), Кочубей (1992), Ведринский и Гегузин (1991). Обзоры теории и практических применений метода разной полноты и сложности изредка появлялись в журнальных статьях, например, Боровский и др. (1986), Ведринский (1996), Солдатов (1998), Аксенов и др. (2001), Лебедев и Случинская (2001), которые часто публиковались в источниках малодоступных для широкого круга потенциальных пользователей. В то же время на английском языке практически ежегодно выходят монографии в сотни страниц, отслеживающие постоянно меняющееся состояние этого быстро развивающегося метода исследования. Поэтому в рамках данной книги, посвященной применениям СИ для исследования атомной структуры веществ, кажется необходимым дать хотя бы введение в структурный анализ с помощью XAFS спектроскопии, по возможности в форме доступной для первого знакомства, рассказать об основных принципах этого метода, его технической реализации и современном состоянии, о некоторых возможных областях применения, а также указать источники, где с ним можно познакомиться подробнее и места, где есть возможности для практической работы с этим мощным методом структурного анализа. Последнее важно в связи с тем, что быстро развивающиеся международные научные связи иногда компенсируют нехватку отечественной экспериментальной базы (большая часть российских исследований с применением XAFS спектроскопии опубликованных к настоящему времени была выполнена на зарубежных источниках СИ).

5.1. Принципы XAFS спектроскопии

Экспериментально флуктуации XAFS проявляются в виде волнистости спектров поглощения с высокоэнергетической стороны от края поглощения, простирающейся на 1000–1500 эВ от скачка поглощения, как показано на рис. 5.1 и 5.2. Эти осцилляции по сравнению с фоном «нормального» поглощения обычно очень слабы и быстро

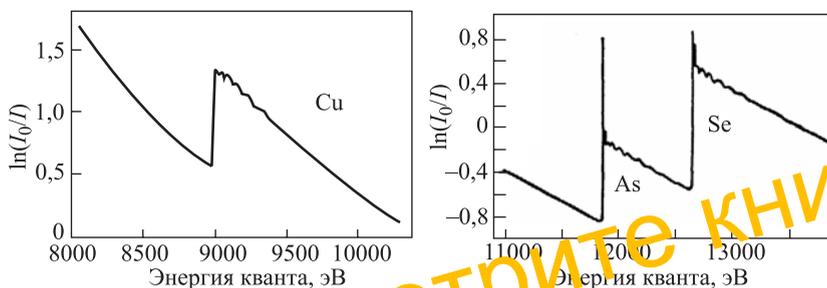


Рис. 5.1. Рентгеновский спектр поглощения соединения CuAsSe_2 в области K -краев Cu, As и Se (Hunter S. H., 1977). За каждым краем поглощения наблюдаются осцилляции EXAFS, связанные с K -ионизацией атомов меди и соседних в периодической таблице атомов мышьяка и селена. (Рисунок взят из статьи Боровский И. Б. и др., 1986)

ослабевают с ростом энергии поглощаемых фотонов, хотя в отдельных случаях, а особенно в непосредственной близости от края поглощения, могут иметь относительную

штриховой линией на рис. 5.4, а, хотя обычно требуется дополнительно проводить ту или иную модификацию этой экстраполяции, чтобы получить удовлетворительное согласие высокоэнергетических данных с данными EXAFS (см., например, Аксенов и др., 2001) ¹⁾.

5.3. Причины возникновения XAFS и основы теории

Как было показано здесь на ряде графических примеров, число которых на самом деле огромно ²⁾, вид спектра XAFS для каждого вещества особенный и является чем-то вроде паспорта каждого конкретного образца. Достоверно установлено, что своим возникновением тонкая структура спектра поглощения обязана тому, что в конденсированной или газовой среде атомы образуют систему, которая сильно влияет на рассматривавшиеся выше релаксационные процессы, сопровождающие поглощение рентгеновских фотонов. Поэтому понять причины возникновения XAFS можно, рассматривая процесс фотоэлектронного поглощения рентгеновских фотонов вместе с сопутствующими релаксационными процессами и локальным ближним порядком строения среды, в которой эти процессы протекают. Именно на таком рассмотрении с привлечением квантовой механики, теории ближнего порядка конденсированных сред, многократного рассеяния плоских и искривленных электронных волн, теории рассеяния электронов в потенциальных полях атомов вещества и собственном потенциале поглощающего атома, и т. п. построена и развивается современная теория XAFS. Эта теория слишком сложна и громоздка, чтобы ее можно было рассмотреть здесь. Но к счастью, большинство этапов этой теории уже оформлено в виде соответствующих компьютерных программ, выполняющих все необходимые расчеты за доли секунды или за несколько секунд. Пользователю не обязательно знать все детали алгоритмов этих программ, если понятно что они делают, и если получается достоверный результат. Главное — понимать какие величины рассчитываются и какова их точность. Например, почти никто из занимающихся рентгеноструктурным анализом не вспоминает, что в процессе обработки дифракционных данных на компьютере рассчитывается огромное количество факторов атомного рассеяния и структурных амплитуд, хотя воспроизведение расчета даже одного фактора атомного рассеяния вручную могло бы поставить в тупик большинство пользователей этого метода. Но все прекрасно работает и структурщики успешно получают необходимые результаты. Аналогично, для успешной работы с XAFS спектрами сегодня достаточно знать основные формулы и модели, понимать заложенные в них механизмы и ограничения, чтобы все делать в правильной последовательности и не выходить за рамки ограничений. Остальное за нас (пользователей) уже сделано или делается разработчиками теории и компьютерных программ. Конечно, чем выше эрудиция пользователя в теории, тем лучше.

Интересующимся деталями теории можно порекомендовать ознакомиться с ними в обзорных работах, таких, как например, Кочубей и др., (1989); Боровский и др., (1986); Koningsberger and Prins, (1988); Rehr and Albers, (2000), Аксенов и др.

¹⁾ Говоря проще, для определения фоновой кривой берутся экспериментальные значения нормального поглощения, полученные на некотором удалении от порога поглощения опорного элемента (с низкоэнергетической стороны), и по этим значениям строится плавная интерполяционная кривая, которая считается аппроксимацией коэффициента поглощения внешними электронными оболочками химических элементов образца.

²⁾ Множество конкретных спектров можно найти, например, в банке данных XAFS Международного сообщества по XAFS при Международном Союзе Кристаллографов. Адрес в Интернете: <http://ixs.iit.edu/database/>.

(2001), а также во множестве специальных публикаций, цитируемых в этих работах и на которые мы дальше будем ссылаться в данном тексте. Мы же постараемся понять лишь основные формулы и выводы теории XAFS на примере простейших моделей и рассуждений, для чего сначала разберем две модели, одна из которых рассматривает электрон, как волну, а вторая, как элементарную частицу со свойствами волны в конденсированной среде.

5.3.1. Модель дифракции электронных волн. Упрощенно волновую модель, объясняющую появление XAFS осцилляций, можно изобразить, рассматривая фотоэлектрон, выбитый поглощенным фотоном из поглощающего атома, как сферическую волну, стартующую от точки поглощения фотона, а окружающие атомы вещества, как рассеивающие центры (см. рис. 5.5).

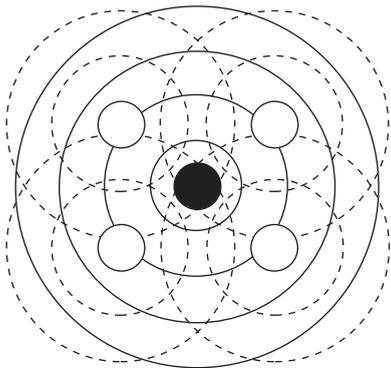


Рис. 5.5. Схематическое изображение радиальной части фотоэлектронной волны (сплошные линии), исходящей из основного атома, и ее рассеяния (пунктирные линии) соседними атомами

Испускаемая центральным атомом сферическая фотоэлектронная волна может отражаться (рассеиваться в обратном направлении) в виде вторичных сферических волн от электронных оболочек соседних атомов. Рассеянные фотоэлектронные волны, будучи когерентными, могут интерферировать с распространяющейся первичной волной и между собой, образуя максимумы и минимумы электронной плотности в межатомном пространстве и в точке испускания первичной волны. Последняя точка особенно важна, поскольку именно в ней находится электронная вакансия, созданная поглощенным фотоном и ожидающая электрон, который вернул бы атом в стабильное состояние.

Конечно, возможно образование и третично рассеянных волн в результате рассеяний между атомами окружения, и даже рассеянных волн более высокого порядка, которые также могут принять участие в интерференции, но мы это не учитываем в нашем рисунке, чтобы не усложнять картину. Кроме того, многочисленные теоретические расчеты и их сравнение с экспериментом показывают, что роль отражений выше первого в формировании протяженной тонкой структуры спектров поглощения незначительна и в первом приближении ими можно пренебречь (см., например, обзорную статью Rehr and Albers, 2000).

Возврат возбужденного атома в стабильное состояние происходит после возвращения электрона на свое прежнее место, а величина ослабления интенсивности потока фотонов при этом оценивается плотностью вероятности перехода возбужденного атома из начального возбужденного состояния в конечное стабильное состояние. В квантовой механике эта плотность вероятности (сечение поглощения) рассчитывается с помощью волновых функций начального и конечного состояний и матричных элементов возмущения (перехода), на сечении, так называемого, «золотого правила Ферми».

Амплитуда интерференций в точке старта первичной электроннои волны, т. е. на внутренней ионизированной оболочке, влияет на вероятность захвата электрона вакансией и перехода атома в стабильное состояние, а следовательно на величину коэффициента поглощения. Эта амплитуда зависит от рассеивающей способности окружающих атомов (от их сорта) и от фазы возвращающейся отраженной волны. При неизменном окружении центрального атома фаза целиком определяется длиной

Обработка спектров EXAFS в приближении формулы (5.5) позволяет получить информацию о радиусах и заселенности координационных сфер и амплитуде теплых колебаний (или величине статических искажений) атомов в нескольких ближайших к центральному атому координационных сферах. Кроме того, она позволяет определить и тип ближайшего окружения поглощающего атома, поскольку различные атомы характеризуются разной зависимостью амплитуд и фаз рассеяния от k .

5.4. Методы измерения XAFS

Измерение спектров нормального поглощения и XAFS спектров проводится примерно одинаковым образом и с приблизительно одинаковыми требованиями к образцам. Различие имеется только в разрешающей способности спектрометра, применяемого для измерений. При определении коэффициентов нормального поглощения измерения проводятся обычно с шагом несколько сотен эВ по энергии фотонов, что может быть сделано с помощью достаточно простых спектрометрических схем, тогда как в экспериментах XAFS спектроскопии шаг должен быть на два порядка меньше, а следовательно разрешающая способность спектрометра существенно выше.

Техника измерения спектров XAFS проще рентгеновского дифракционного эксперимента для расшифровки кристаллических структур. Здесь не требуется знания кристаллографии, точечных групп, преобразований симметрии и т. п., без чего нельзя правильно провести даже рентгеноструктурный эксперимент. Сами установки для измерения рентгеновских спектров поглощения тоже проще рентгеновских дифрактометров и в основном используют те же блоки, которые применяются в дифрактометрии, хотя система монохроматизации и детектирования в них часто бывает более сложной. Поэтому достаточно правильное измерение XAFS спектра может быть успешно выполнено любым экспериментатором, знакомым с основами техники измерения интенсивности рентгеновского излучения, и представляющего, какие трудности при этих измерениях могут встретиться, и как их избежать или преодолеть.

В достаточно универсальном виде схема установки для измерения XAFS представлена на рис. 5.9. Как и в любом эксперименте, для измерения EXAFS спектра надо иметь измерительную систему и исследуемый образец. Установка для XAFS спектроскопии (см. рис. 5.9) обычно состоит из пяти основных компонентов: (1) источника непрерывного рентгеновского спектра; (2) рентгеновской оптики для формирования первичного пучка и отбора монохроматических фотонов с нужной для измерения энергией из непрерывного спектра; (3) системы для измерения интенсивности пучка рентгеновских лучей до и после образца (рентгеновские детекторы); (4) держателя образца с возможностью регулировки его положения; (5) электроники для управления измерениями, регистрации и первичной обработки регистрируемых сигналов.

Спектры XAFS обычно измеряют при дискретном изменении энергии фотонов, хотя могут использоваться и специальные схемы измерения, в которых проводится непрерывное сканирование энергии фотонов в пучке или применяется белое излучение с последующим разложением в энергетический спектр. Поэтому необходимым элементом установки является рентгенооптическая система для монохроматизации первичного пучка, обеспечивающая такую перестройку энергии (длины волны) излучения. Часто при измерениях требуются дополнительные устройства, такие, как рентгеновская оптика для фокусировки пучка и очистки его спектра, а также специфическая система детектирования. При измерении XAFS необходимо выполнять те же требования, что и при обычном измерении спектров поглощения, но более строго,

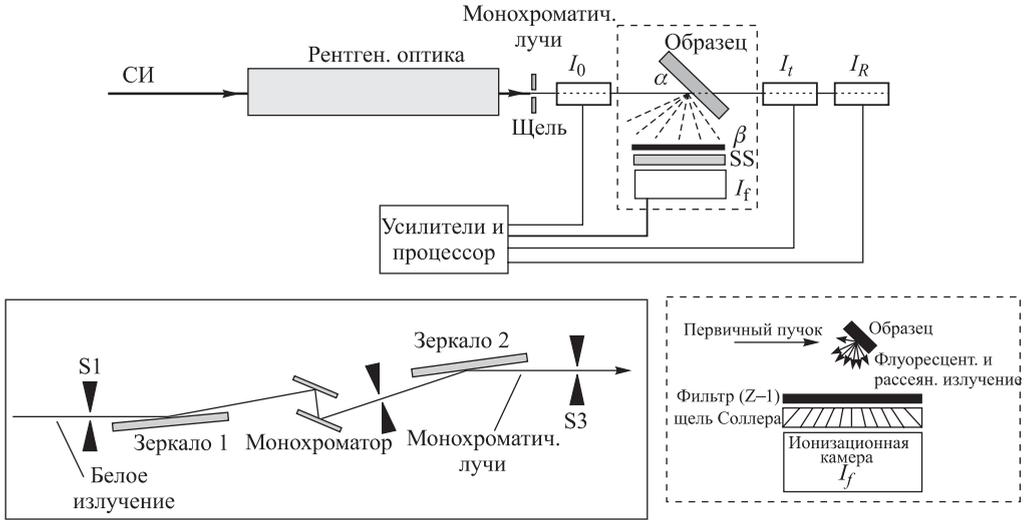


Рис. 5.9. Общая схема возможных конфигураций установки для измерения XAFS спектров. На нижней части рисунка показана примерная схема рентгеновской оптики (слева) и схема для измерения флуоресцентного излучения (справа). Обозначения: S1, S2, S3, щель — рентгеновские щели для коллимирования размеров первичного пучка; I_0 — пролетная ионизационная камера с малым поглощением для измерения интенсивности пучка, падающего на образец; I_t — ионизационная камера, измеряющая интенсивность прошедшего пучка; I_R — детектор интенсивности прошедшего пучка после регистрации ионизационной камерой I_t ; I_f — детектор интенсивности флуоресцентного излучения образца; β — фильтр защиты от рассеянного образцом излучения первичного пучка (обычно используется $Z - 1$ бета-фильтр, где Z — атомный номер опорного элемента образца); SS — расходящаяся щель Соллера сфокусированная на точку излучения в образце, экранирует детектор от флуоресцентного излучения, возникающего в фильтре, и частично от рассеянного образцом излучения; α — угол наклона образца (при измерении «напросвет» обычно равен 90°). Отдельные оптические блоки этой достаточно общей схемы, например, зеркало 1; детектор I_R ; система регистрации флуоресцентного излучения образца, и даже зеркало 2, в некоторых случаях могут отсутствовать

поскольку сигнал очень слаб по сравнению с фоном нормального поглощения, спектр его имеет сложную форму и важно не пропускать никакие детали этого спектра.

Основными способами измерения XAFS спектров являются: метод прямого измерения интенсивности пучка рентгеновских лучей, пропускаемого через исследуемый образец (измерение «напросвет»), а также методы измерения интенсивных физических процессов, сопровождающих поглощение, например, флуоресцентного рентгеновского излучения образца, фотоэлектронной эмиссии или оже-эффекта. Способ вычисления коэффициента поглощения в этих методах существенно различен, что сказывается на особенностях работы с ними. Если при измерениях «напросвет» коэффициент поглощения определяется обычным образом по формуле

$$\mu(E) = \ln(I_0/I_t), \quad (5.8)$$

наличие логарифмической функции в которой «смягчает» влияние ошибок измерения интенсивности на точность определения $\mu(E)$, то в методе флуоресценции коэффициент поглощения вычисляется по формуле

$$\mu(E) = I_f/I_0, \quad (5.9)$$

в которой нет логарифма, поэтому любые ошибки измерения будут вносить более серьезные погрешности в измеряемую величину $\mu(E)$. «Послаблением» при измерении спектров XAFS по сравнению с измерением коэффициентов нормального поглощения является то, что не требуется абсолютного значения измеряемой величины, поскольку сигнал EXAFS нормирован и нормировка сокращает все коэффициенты пропорциональности.

5.4.1. Рентгеновское излучение для измерения XAFS. Измерение каждой точки спектра поглощения $\mu(E)$ должно проводиться при определенной энергии фотонов. Чтобы снять (просканировать) спектр поглощения даже в XAFS области надо иметь рентгеновское излучение с достаточно широким набором длин волн, включающим фотоны с энергией в окрестности скачка поглощения химического элемента образца, который выбирается при исследовании в качестве центрального атома. В принципе, для съемки EXAFS спектров совсем не обязательно использовать синхротронное излучение. В ряде случаев достаточным может оказаться спектр тормозного излучения обычной отпаянной рентгеновской трубки или рентгеновской трубки с вращающимся анодом (например золотым, как в первых опытах по измерению EXAFS), но преимущества СИ по сравнению с другими источниками рентгеновских лучей здесь несомненно, как с точки зрения точности, так и скорости измерений. Например, измерение тонкой структуры спектра поглощения образца MoS_2 на излучении рентгеновской трубки занимает более 12 ч, тогда как на синхротроне его можно снять 3 раза подряд всего за 25 мин. Кроме того, для СИ при наличии подходящего монохроматора нет проблемы перехода к любой нужной длине волны, и измерения можно одинаково легко проводить по краю поглощения любого атома вещества. Почти полная линейная поляризованность СИ также является большим плюсом в пользу его выбора для экспериментов с XAFS.

Для съемки XAFS спектров необходим источник рентгеновского излучения, который может поставлять непрерывный спектр с полосой не менее 1 кэВ, чтобы можно было просканировать всю область существования XAFS и некоторые ее окрестности около скачка поглощения центрального атома. Система отбора монохроматического излучения из непрерывного спектра должна обеспечивать выбор любой квазимонохроматической длины волны со спектральной шириной не более $10^{-2}\%$ от выбранной энергии фотонов в диапазоне предполагаемой съемки XAFS (такая спектральная ширина сравнима с шириной рентгеновских спектральных линий характеристического излучения атомов). Сечение монохроматизированного пучка может быть разным, но оно не должно превышать размеров образца, а также размеров приемной апертуры детектора излучения, что обычно регулируется системой коллимирующих щелей. Для успешного проведения измерений желательно иметь монохроматический пучок с интенсивностью не ниже 10^6 фотон/с, и очень важно, чтобы при съемке XAFS спектра в измерениях всеми детекторами измерительной установки участвовали бы и те же геометрические лучи (но, конечно, не фотоны) пучка, который падает на исследуемый образец. Важным условием также является отсутствие высших гармоник в монохроматизированном пучке. Их доля в общем потоке фотонов не должна превышать 0,1%, чтобы получить хорошие результаты.

5.4.1.1. Монохроматизация излучения при измерении XAFS. Для измерения каждой точки спектра поглощения, в идеальном случае, надо бы использовать строго монохроматическое рентгеновское излучение. Но так как такое излучение с большим набором разных длин волн получить невозможно, то его заменяют очень узкой полосой излучения с помощью монохроматора из непрерывного спектра рентгеновских лучей. При этом ширина полосы «монохроматических» лучей должна быть сравнима с естественной шириной линий характеристического излучения химических

происходить нарушение гомогенности образца под действием гравитации. Кроме того, если кювета состоит из кристаллического материала, то результаты измерений могут сильно искажаться брэгговским рассеянием. Во втором случае, в силу субмикронного размера капелек, вероятность нарушения гомогенности со временем мала, а брэгговского рассеяния легко избежать, используя аморфные материалы, но есть большая опасность загрязнения исследуемой жидкости примесями, которые могут содержаться в материале матрицы. Поэтому в каждом случае приходится выбирать тот или другой метод подготовки образца и тщательно следить за свойствами материала матрицы или кюветы. Проблема кюветы для исследования жидкостей может быть весьма сложной, если исследования должны проводиться при высоких температурах или давлениях (см. Filipponi, 2001).

5.5. Схемы измерения в XAFS спектроскопии

В спектроскопии XAFS используются два основных метода измерения: (1) измерение ослабления интенсивности пучка рентгеновских лучей при прохождении через образец и вычисление коэффициента поглощения по формуле (5.8); (2) измерение интенсивности вторичных эффектов, связанных прямо или косвенно с сечением поглощения. Каждый из этих методов имеет свои характерные области применения и свою чувствительность, а многообразие возможных схем и принципов в методе (2) часто позволяет с помощью XAFS исследовать уникальные особенности структуры веществ, которые недоступны для наблюдения прямым измерением ослабления пучка. Далее будут рассмотрены основные особенности разных методов и схем измерения XAFS, перечисленных в табл. 5.1, и области их применения.

Таблица 5.1. Методы съемки EXAFS спектров и области их применения

Метод	Чувствительность	Принцип	Область применения
EXAFS напро-свет	$> 3\%$	Измерение ослабления рентгеновских лучей при прохождении через образец.	Наиболее простой и точный метод исследования тонких образцов (толщина порядка 2 длин поглощения) с высокой концентрацией поглотителя.
Измерение непрерывным сканированием («QuEXAFS») — быстрая EXAFS	$> 3\%$	Спектр снимается сканированием монохроматора по длине волны с постоянной скоростью, а разбивка интервала сканирования на отрезки, в которых интегрируется измеренная интенсивность, определяется по времени.	По сравнению с измерением шаговым сканированием этот метод сильно увеличивает скорость съемки, хотя точность определения, как интенсивностей, так и энергий, соответствующих отдельным точкам спектра снижается.
Флуоресцентная EXAFS	До $10^{-4}\%$	Измерение интенсивности флуоресцентного рентгеновского излучения пропорциональной сечению атомного поглощения опорного элемента.	Исследование сильно разбавленных систем и биологических объектов. Предпочтительно с концентрацией поглотителя не более 3–5%.

Таблица 5.1 (продолжение)

Метод	Чувствительность	Принцип	Область применения
Поверхностная EXAFS (SEXAFS)	Тончайшие пленки на различных подложках	Измерение эмиссии фотоэлектронов и Оже-электронов, у которых длина свободного пробега порядка 20 Å.	Исследования эпитаксиального роста и анализе процессов на поверхности катализаторов
<i>ReflEXAFS</i>	Менее чувствителен, чем SEXAFS, но полезен для изучения тонких пленок	Измеряется рентгеновская флуоресценция при малом проникновении излучения в образец, которое характерно для скользящего падения при полном внешнем отражении.	Например, для изучения процессов в приповерхностных областях окисных слоев при окислении.
Энергодисперсионная EXAFS (EDEXAFS)		Через образец пропускается пучок непрерывного рентгеновского излучения с известным спектром (экспериментально измеренным) и регистрируется пропущенный образцом спектр. Регистрация проводится детектором с высоким энергетическим разрешением или разложением спектра по углам с помощью монокристалльного монохроматора. В последнем случае используется координатный детектор.	Самый быстрый метод съемки. Временное разрешение может достигать пикосекунд. Очень полезен для измерения процессов в динамике. EDEXAFS является уникальным средством для изучения быстро протекающий процессов в веществах и даже процесса диссоциации молекул.

5.5.1. Метод прямого измерения ослабления интенсивности (съемка «напросвет»). Это наиболее простой и точный метод для исследования образцов с высокой концентрацией опорного элемента (хорошие результаты получаются при концентрации > 10%). Метод в основном использует классическую схему измерения коэффициентов поглощения. Пучок простреливает образец в виде фольги или тонкой пластины, установленной перпендикулярно пучку, а интенсивность пучка до и после образца измеряется, как показано на схеме рис. 5.9. Затем вычисляется $\mu = \ln(I_0/I)$.

Несмотря на то, что μ вычисляется по формуле (5.8), при измерении XAFS спектров, в отличие от измерения абсолютных значений коэффициентов поглощения, нет необходимости измерять $I_0(E)$ и $I(E)$ в одинаковом масштабе и даже знать коэффициент пропорциональности между их масштабами, если измерения проводятся пропорциональными детекторами. Важно, однако, чтобы используемые детекторы были действительно пропорциональными, а их коэффициенты пропорциональности оставались постоянными во всем диапазоне сканируемых энергий. Тогда при измерениях «напросвет» отношение коэффициентов пропорциональности детекторов оказывается постоянным множителем под знаком логарифма в формуле (5.8), приводящим к постоянному фону под кривой $\mu(E)$, который все равно будет вычитаться при выделении сигнала XAFS. Более того, при определении $\mu(E)$ для анализа XAFS

давления, вакуумных камер, химических реакторов и т.п. Для измерения XAFS существует много разнообразных методов, среди которых есть обладающие очень высокой разрешающей способностью по времени, что дает возможность исследовать химические процессы в реальном времени (*in situ*). Простота измерительных схем и отсутствие необходимости вращения образца позволяет с помощью XAFS спектроскопии проводить структурные исследования и устанавливать корреляцию между локальной структурой и электронным строением веществ в самых разных условиях, в том числе в экстремальных, например, при разных температурах от температуры жидкого гелия и до температуры плавления тугоплавких металлов, а также при сверхвысоких давлениях, которые сравнимы с условиями во внутренних слоях мантии Земли. Описание некоторых устройств для исследований при высоких температурах и давлениях до 100 ГПа можно найти, например, в доступном обзоре Filippini (2001). Много примеров содержится в книге Sham (2002), которую достать сложнее.

Исследования веществ методами XAFS спектроскопии при внешних воздействиях и в экстремальных условиях проводятся на большинстве источников СИ. Типичные наборы приставок на синхротронных экспериментальных станциях XAFS спектроскопии для материаловедческих и химических исследований включают нагреватели и печи для исследования твердых образцов при высоких температурах, печи для исследования жидкостей, растворов и расплавов, гелиевые и азотные криостаты, каталитические ячейки для исследования химических реакций в динамике. В последнее время совершенствование ячеек высокого давления с алмазными наковальнями и деформируемой прокладкой-камерой высокого давления между ними позволяет проводить измерение спектров EXAFS и XANES при сверхвысоких давлениях (см. например, Аксенов и др., 2001) по скачкам поглощения почти всех элементов, начиная от бора. Одна из крупнейших в Европе исследовательских групп в этой области работает на Европейском источнике синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле. Большая часть работ этой группы методами спектроскопии EXAFS и XANES при температурах от 1,5 до 2500 К и давлениях до 100 ГПа проводится на пучках BM29 и ID24 этого накопительного кольца (см., например ESRF Highlights 2003), на Интернет-страницах которых можно найти результаты многочисленных исследований.

5.7. Планирование и проведение экспериментов

Проведение эксперимента по измерению XAFS спектров определяется исследуемым материалом и задачей, которая будет решаться с помощью экспериментальных данных. При подготовке эксперимента в первую очередь надо определить химический состав исследуемого вещества, по таблицам найти энергии скачков поглощения и величины коэффициентов поглощения для всех содержащихся в нем химических элементов и оценить длины поглощения¹⁾ материала образца для энергий рентгеновских лучей, при которых предполагается проводить измерения. Затем можно приступить к выбору схемы измерения.

Наиболее простой и надежной схемой является измерение «напросвет», поэтому стоит сначала посмотреть подходит ли образец для съемки по этой схеме. Образец для измерения коэффициентов поглощения методом «напросвет» должен быть однородным и плоским с толщиной порядка нескольких длин поглощения при энергии рентгеновских лучей в окрестности скачка поглощения атома, окружение которого

¹⁾ Определение длины поглощения см. в § 1.5.2.

рованной среды пренебрежимо мало, на область XAFS вплоть до энергии скачка поглощения.

Процедура вычитания послепорогового фона с помощью аппроксимации одна из самых рискованных процедур анализа EXAFS спектров, поскольку аппроксимирующие функции могут обладать настолько высокой гибкостью, что будут аппроксимировать и волнистость спектра, в результате чего при вычитании фона может полностью исчезнуть сигнал XAFS. Именно поэтому для аппроксимации выбирают сплайн-функции низкого порядка, которые аппроксимируют только низкочастотные колебания экспериментальных данных. 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. Неточности в определении функции μ_0 приводят к появлению пика в области малых расстояний ($R < 1 \text{ \AA}$), что может исказить сигнал от первой координационной сферы.

Вычитание фона μ_0 проводится с помощью обычного линейного метода наименьших квадратов, как правило, с использованием кубических сплайн-функций. В принципе, для отсекающего фона можно использовать и много других функций, если только они не осциллируют с той же частотой, что и данные для первой координационной сферы, или с более высокой частотой. Это можно и нужно проверять, прежде чем применять выбранную аппроксимирующую функцию для вычитания фона. Например, построение графиков первой и второй производных от функции аппроксимирующей фон поверх графика данных будет показывать осциллирует или нет функция с такой же частотой как данные, и пригодна ли она для аппроксимации. Пример аппроксимирующего сплайна для отделения послепорогового фона показан пунктирной линией на рис. 5.16, б, в. Полученные при аппроксимации значения нормального поглощения в каждой точке спектра вычитаются из соответствующих значений нормированных значений $\mu(E)$ или $\mu(k)$, и результат такого вычитания, представленный в шкале волновых чисел k , дает спектр $\chi^{\text{exp}}(k)$ сигнала XAFS, пример которого показан на рис. 5.16, г.

5.9. Получение структурных данных из спектров EXAFS

Получение структурных данных из спектров EXAFS проводится по типичной для структурного анализа схеме:

1. Составление приблизительного представления об ожидаемой структуре на основе имеющихся сведений о химическом составе соединения и особенностях входящих в его состав элементов.

2. Предварительный анализ полученной из экспериментальных данных функции сигнала $\chi(k)$ для выделения ее составляющей, несущей необходимую структурную информацию. В случае EXAFS спектроскопии этот анализ обычно включает:

- а) «усиление» быстро затухающего сигнала $\chi(k)$ с помощью весовых функций;
- б) очистку полученного спектра, например, с помощью Фурье-фильтрации, от «лишней» информации, которая при исследовании EXAFS может рассматриваться как «шум» мешающий анализу.

3. Выбор первого приемлемого приближения для теоретического моделирования $\chi(k)$ (в случае EXAFS спектроскопии таким приближением может быть либо (5.5), либо (5.4), либо более сложное) и составление теоретической модели $\chi^{\text{th}}(k)$ на основе сведений, собранных на шаге 1 в приближении выбранной формулы моделирования, где некоторые параметры оказываются неизвестными.

4. Подбор неизвестных параметров теоретической модели путем подгонки результата моделирования к экспериментальным данным полученным на шаге 2.

Для магнитных материалов ориентировка локальных атомных спинов может тоже вызывать анизотропию заряда через действие спин-орбитальной связи. Например, в материале с кубической симметрией заряд в координационной атомной сфере распределен очень изотропно, но в присутствии магнитного взаимодействия он проявляет небольшое эллипсоидальное искажение около магнитного направления. Анизотропия заряда приводит к асимметрии сигнала рентгеновского поглощения посредством упомянутого эффекта прожектора.

Эта, так называемая спектроскопия рентгеновского магнитного линейного дихроизма (XMLD) дает мощный метод для определения направления магнитной оси в антиферромагнетиках, как показано на рис. 5.26, б для антиферромагнитного NiO. В данном случае интенсивность мультиплетного пика у L_2 -края поглощения Ni зависит от того, является ли вектор электрического поля параллельным или перпендикулярным антиферромагнитной оси.

Рентгеновские лучи с круговой поляризацией из спектра СИ оказываются так же исключительно полезными, в частности, для изучения ферромагнетиков или ферри-магнетиков, то есть систем с чисто магнитным моментом. Для того, чтобы измерить разность числа d состояний с направлением спина (магнитного момента) вверх и вниз необходимо, чтобы процесс поглощения рентгеновских лучей зависел от направления спина. Это достигается благодаря использованию право- или левополяризованных по кругу фотонов, которые передают свой угловой момент (фотонный спин) возбуждаемым фотоэлектронам. Максимум эффекта дихроизма в рентгеновской спектроскопии магнитного циркулярного дихроизма (XMCD) наблюдается, если направление спина фотона и магнитные направления либо параллельны, либо антипараллельны, как показано на рис. 5.26, в. Когда направление спина фотона и магнитные направления оказываются взаимноперпендикулярны, то резонансные пики возникают между скачками L_1 и L_2 , которые показаны на рис. 5.26, в для параллельной и антипараллельной ориентаций. Разность интенсивностей около скачков L_1 и L_2 при параллельной и антипараллельной ориентации спина фотона и направлений намагничивания по правилам суммирования количественно соотносятся с величиной спина и орбитального магнитного момента и с анизотропией спиновой плотности и анизотропией орбитального момента. Поэтому XMCD спектроскопия может определять величины, направления и анизотропию (распределение величины по направлениям) атомных магнитных моментов.

5.13. Тонкая структура аномальной дифракции рентгеновских лучей (DAFS)

Метод исследования аномальной дифракционной тонкой структуры известный под названием DAFS¹⁾ (см. обзор Sorensen, Cross, Newville et al., 1994) и тесно связанный с XAFS, является еще более новым методом кристаллографической спектроскопии и структурного анализа, чем EXAFS спектроскопия. Метод DAFS заключается в измерении зависимости интенсивности упругого брэгговского рассеяния от энергии фотонов вблизи энергии скачка поглощения. В этом методе сочетаются чувствительность рентгеновской дифракции к дальнему порядку и кристаллографической структуре с чувствительностью методов спектроскопии поглощения к ближайшему порядку, и в результате, в дополнение к элементной избирательности метода XAFS,

¹⁾ DAFS — diffraction anomalous fine structure — тонкая структура аномальной дифракции. Понятие аномальной дифракции подробно рассматривается в §1.7.2, а также, например, в книге Асланов, Треушников (1985) — С. 82–89.

становится возможным исследование ближнего порядка в окружении выделенных кристаллографических позиций. В области протяженной тонкой структуры DAFS дает ту же информацию о структуре ближнего порядка, что и EXAFS: то есть длины связей, координационные числа, типы соседних атомов и разупорядочение связей для атомов окружающих резонансно рассеивающие атомы. В околопороговой области DAFS позволяет получать то же, что и XANES: валентность, данные о незаполненных орбиталях и сведения о связях для резонансных атомов. В результате с помощью DAFS, как в методах EXAFS и XANES, можно получить сведения о конкретной подсистеме атомов, которая выбирается условием дифракции, и в то же время DAFS может давать информацию типа той, которая получается с помощью спектроскопии поглощения, т.е. сведения о структуре неэквивалентных позиций одноатомных образований в элементарной ячейке.

В методе DAFS измеряется интенсивность дифракционного брэгговского пика в зависимости от энергии фотонов в области энергий близких к порогу возбуждения скачка поглощения одного из элементов вещества (центрального атома). Схема измерения DAFS, как видно из рис. 5.28, несколько сложнее схем измерения обычных

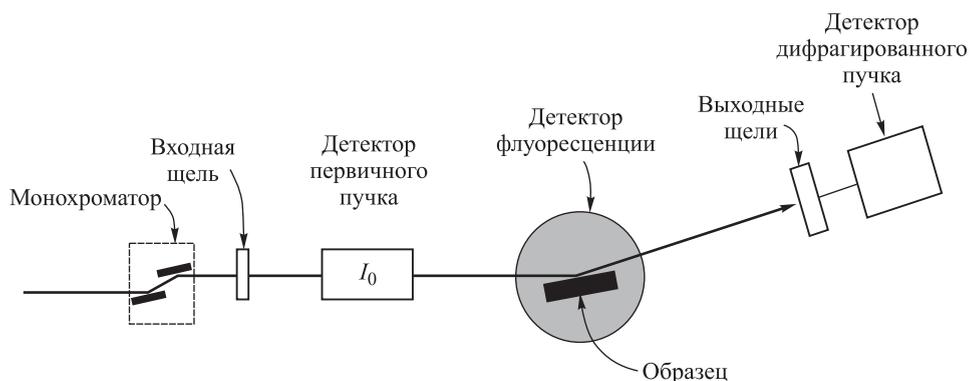


Рис. 5.28. Принципиальная схема спектрометра DAFS с одновременным измерением флуоресцентного XAFS спектра. Выходные щели служат для предотвращения попадания флуоресцентного излучения в детектор дифрагированных лучей. Для реализации измерений требуется двухкружный гониометр, обеспечивающий установку брэгговских углов для образца и детектора дифрагированного излучения. При измерениях на синхротронном излучении дифракционные измерения проводятся в вертикальной плоскости, а флуоресценция измеряется в горизонтальной плоскости (на рисунке изображено приемное окно детектора), чтобы уменьшить фон упруго рассеянного излучения. Рисунок перерисован из Sorensen, Cross et al. (1994)

XAFS спектров, поскольку требует поиска брэгговских рефлексов и отслеживания их положения при измерениях, для чего нужен, по меньшей мере, двухкружный гониометр.

Зависимость DAFS от типа и направления поляризации рентгеновских лучей предоставляет дополнительные возможности для изучения структуры веществ, но из-за этой зависимости эксперимент существенно усложняется. Так например, гониометр держателя образца при измерениях DAFS должен обеспечивать минимум три вращательных степени свободы, включая азимутальное вращение вокруг нормали к поверхности образца. На самом деле, для исследования всех эффектов DAFS на синхротронном излучении используются даже семикружные гониометры (см. например, Renevier et al., 2003).

5.14. Применения спектроскопии XAFS

Множество примеров практического применения XAFS спектроскопии в самых разных областях можно найти в книгах, например, Ведринский и Гегузин (1991), Кочубей (1992), Teo & Joy (1981), Koningsberger & Prins (1988), Stöhr (1996), Helliwell & Rentzepis (1997), Sham (2002), а также в обзорных статьях, например, Аксенов и др. (2001), Лебедев и Случинская (2001), Vedrinskii et al. (1998), Hasnain & Hodgson (1999), Stöhr & Anders (2000), Filipponi (2001), Bugaev et al. (2002), Natoli et al. (2003). Чаще всего структурный анализ по XAFS применяется для исследования металлопротеинов в биологии, жидкостей, расплавов и катализаторов в материаловедении и химии, тонких пленок на поверхности разнообразных подложек, а также в исследованиях окружающей среды.

Наиболее распространенным применением XAFS является качественный фазовый анализ веществ в различных соединениях и смесях, где индикатором фазового состава служит высокая чувствительность формы тонкой структуры спектра окологорогового поглощения, в частности XANES спектров, к координационному окружению. Особенно эффективно этот метод работает в случае координационных соединений и соединений переходных металлов, в которых ярко выражено координационное окружение. В этом применение XAFS спектроскопии очень сходно с применением рентгеновских порошковых дифрактограмм, но возможность измерять спектры поглощения практически с одинаковой легкостью, как от образцов большого объема, так и от тончайших поверхностных слоев, дает преимущество методам качественного фазового анализа с помощью спектроскопии XAFS по сравнению с рентгендифракционным фазовым анализом и дополняет его возможности.

5.14.1. Исследование аморфных веществ и жидкостей. Надо отметить, что используемая до настоящего времени основная формула EXAFS спектроскопии была получена (Sayers, Stern and Lytle, 1971) в начале 1970-х годов в рамках проекта по разработке метода исследования структуры именно аморфных веществ. Поэтому метод EXAFS можно считать изначально предназначенным для исследования веществ не имеющих выраженного кристаллического строения (т. е. дальнего порядка), поскольку для исследования структуры кристаллических веществ (структуры с ярко выраженным дальним порядком) тогда уже многие годы успешно работали методы рентгеновской дифрактометрии и рентгеноструктурного анализа. В дальнейшем метод подтвердил свое предназначение, и даже существенно превзошел ожидания его основателей, обеспечив исследование атомной структуры множества аморфных веществ и распространившись на исследование структуры веществ практически во всех фазовых и агрегатных состояниях.

Вещества в аморфном состоянии встречаются в химии очень часто, а в последнее время находят все более широкое применение в высокотехнологичных производствах, таких как, например, электроника, где жизненно необходим метод контроля структуры материалов. Эта возможность легко обеспечивается с помощью XAFS спектроскопии. Например, Charman, Nan et al. (2002) использовали измерение XAFS спектров у Ge K -края поглощения флуоресцентным методом для исследования структуры и контроля свойств аморфных гидrogenизированных пленок сплава кремний-германий ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$), применяемых для изготовления фотовольтаических ячеек солнечных батарей и во множестве других устройств современной микроэлектроники. Обычно подобные пленки получают разложением силана (Si_2H_6), и германа (GeH_4) на подложке из монокристаллического кремния в радиочастотном тлеющем разряде. Структурные исследования в данном случае были необходимы потому, что легирование германия аморфным гидrogenизированным кремнием смещает фотоэлектрический

образцы проб почвы и отвалов горных разработок. Для измерений использовалось излучение вигглера на накопительном кольце SSRL (Станфордская лаборатория синхротронного излучения) и метод флуоресцентной EXAFS спектроскопии. Анализ спектров проводился сравнением с модельными соединениями анализируемых элементов и давал информацию о координационном окружении в пределах $\sim 7 \text{ \AA}$ вокруг изучаемых атомов. В случае As и Se также анализировались спектры XANES для определения степени окисления, поскольку биоаккумуляция мышьяка и селена сильно зависит от степени окисления. Установлено, что очень часто изучаемые элементы присутствуют в почве и отвалах разработок в виде комплексов адсорбированных тонкими мономолекулярными слоями на поверхности твердых частиц. Такие комплексы обладают наиболее высокой способностью к биоаккумуляции. Обнаружено, что комплексы Se(VI) адсорбированные на поверхности сульфатов Fe^{2+} , подвергаются окислительно-восстановительным реакциям, в результате которых ионы селена переходят в менее биодоступную и менее токсичную форму. Информация подобного рода при исследовании окружающей среды может сильно помочь в поиске наиболее эффективных способов ее очистки от антропогенных загрязнений.

5.14.5. XAFS спектроскопия с разрешением по времени. Исследование структурных изменений в быстро протекающих процессах с помощью синхротронного излучения является наиболее прогрессирующим экспериментальным направлением. Этот прогресс касается и методов исследования структуры веществ методами XAFS. Подробный обзор состояния методов спектроскопии XAFS с разрешением по времени для исследования сверхбыстрых процессов, в котором рассматривается состояние этих методов на начало XXI века, дается в работе Bressler and Chergui (2004).

Измерения с разрешением по времени можно разделить на исследование кинетики медленно и быстро протекающих процессов. Соответственно, сравнительно медленно протекающие процессы (от миллисекунд до килосекунд) можно исследовать с помощью источников непрерывного излучения, определяя длительность кадров съемки либо временем экспозиции детектора, либо с помощью чоппера перекрывающего пучок излучения. Быстро протекающие процессы для измерения требуют импульсных источников излучения с длительностью импульса от пикосекунд до микросекунд, которая и определяет длительность кадров съемки.

Синхротронное излучение является импульсным по своей природе и обладает ярко выраженной временной структурой, поэтому очень подходит как для исследования медленных, так и быстро протекающих процессов. Частота следования импульсов СИ колеблется в зависимости от источника от нескольких десятков до нескольких сотен наносекунд (обычно около 200 нс). Длительность импульсов при этом варьируется в пределах 50–150 пс. В масштабе времени больше миллисекунд СИ можно рассматривать как непрерывное излучение и не обращать внимание на его пульсирующий характер, задавая длительность кадров, например, с помощью времени электронных схем управления детектором. При измерениях с временным разрешением более миллисекунд, когда СИ можно считать непрерывным по сравнению со скоростью процесса, время измерения обычно задается детектором под управлением компьютера. Например, могут использоваться двумерные детекторы с длительностью регистрации одного фрейма порядка 10–20 мс или линейные CCD с длительностью регистрации порядка 3 мс. В более мелком масштабе времени порядка пикосекунд или микросекунд импульсная природа СИ проявляется и должна учитываться путем синхронизации измерений детектора с временной структурой накопительного кольца и включаться в расчеты соответствующих поправок (см., например, § 3.2.6). Измерение быстропротекающих процессов с импульсным источни-

ком излучения требуют специальных систем детектирования, в которых применяют либо детекторные затворы, синхронизированные с длительностью и частотой импульсов излучения, либо синхронизированную систему считывания данных с детектора. Поскольку практически все установки для измерения XAFS работают на синхротронном излучении, то они естественным образом приспособлены для исследований с разрешением по времени.

Очень важным применением XAFS спектроскопии с разрешением по времени является исследование динамики изменения фазового состава и структуры веществ при химических реакциях. Этот метод позволяет изучать кинетику химических реакций с миллисекундным и даже наносекундным разрешением по времени. Даже при условии, что на современных сверхинтенсивных источниках СИ возможно проводить дифракционную съемку так же быстро, структурный и фазовый анализ с помощью спектров XAFS обладает тем преимуществом, что позволяет анализировать вещества в любом агрегатном состоянии, в том числе жидком и газообразном, а также при переходах из одного состояния в другое. Кроме того, отсутствие угловых смещений измеряемых пучков излучения в большинстве методов XAFS спектроскопии, в отличие от рентгеновской дифрактометрии, позволяет легче применять измерение XAFS спектров для исследования химических реакций в различных реакторах. Применение этого метода для исследования структуры молекул в жидких растворах здесь вообще вне конкуренции. Подробный анализ данных XANES/EXAFS может давать сведения об изменении межатомных расстояний, координационных чисел, степени окисления и даже углов между связями при химических превращениях.

Например, в работе Kim et al. (2003) XAFS спектроскопия с разрешением по времени применялась для детального исследования на молекулярном и атомном уровне кинетики процессов, происходящих при восстановлении водородом окислов меди CuO и Cu_2O . Исследование представляло практический интерес, как изучение поведения катализаторов при синтезе метанола. Изотермическое восстановление порошковых образцов проводилось в потоке смеси водорода с гелием при нормальном давлении, но низком содержании водорода и с откачкой образующейся в процессе реакции воды. Параллельно в исследовании применялся дифракционный рентгеноструктурный анализ с разрешением по времени. Дифракционные измерения с разрешением по времени на длине волны $\lambda = 0,9034 \text{ \AA}$ проводилась при температурах $150\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ на рентгеновском дифрактометре с телевизионным детектором MAR345, установленном на пучке X7B источника СИ NSLS. Измерения при более высоких значениях $\sin(\theta/\lambda)$ до $11,5 \text{ \AA}^{-1}$ проводилась при длине волны $\lambda = 0,1536 \text{ \AA}$ на пучке 1-ID на источнике СИ 3-го поколения APS. Рентгеновские дифракционные измерения делались для отслеживания изменений дальнего порядка в процессе химических реакций, контроля за заселенностью атомных позиций, точного определения параметров кристаллической решетки и количественного фазового состава образцов. Данные измеренные при $\lambda = 0,1536 \text{ \AA}$ обрабатывались методом Ритвелда для определения заселенности атомных позиций и более точного анализа фазового состава.

Применение телевизионного детектора вместе с ярким синхротронным излучением в исследовании (Kim et al., 2003) обеспечивало съемку полной дифрактограммы за 1–3 мин. Поскольку процесс полного восстановления Cu_2O при температуре $230 \text{ }^\circ\text{C}$ занимал около 180 мин, то была возможность измерить более сотни дифрактограмм. Фазовый анализ в процессе применявшегося режима изотермического восстановления, как Cu_2O , так и CuO не выявил образования каких-либо промежуточных фаз, то есть ионы Cu^+ или Cu^{++} прямо восстанавливались до металлической Cu^0 , хотя в некоторых работах ранее сообщалось об образовании промежуточных фаз Cu_4O_3 или Cu_2O в процессах восстановления CuO . В данном исследовании показано, что такие фазы действительно могут возникать при сильно неравновесных условиях,

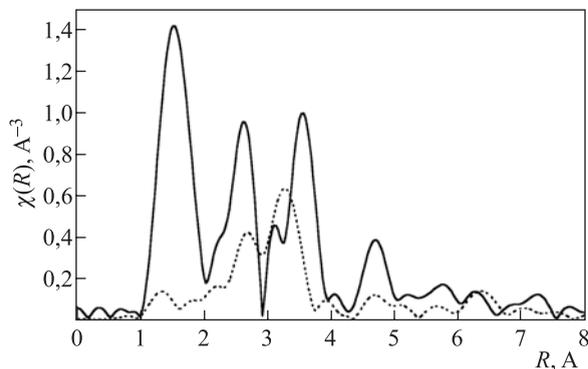


Рис. 5.34. Модули Фурье-трансформант спектров DAFS высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$, измеренных вблизи K -скачка поглощения Cu с помощью брэгговских отражений (001) — сплошная линия и (002) — точечная линия. (Рисунок из диссертации Cross, 1996)

Благодаря повышенной кристаллографической чувствительности и точности измерений DAFS, этот метод обычно дает результаты, которые можно получить только в наилучших измерениях EXAFS и XANES. Селективность к волновому вектору демонстрируется на примере исследования углубленного толстого 400 \AA слоя $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, волновой вектор которого отделен от подложки GaAs и поверхности. Селективная чувствительность к позициям показана на примере исследования двух неэквивалентных позиций Cu в сверхпроводниковой пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ толщиной 2400 \AA .

5.16. Компьютерные программы для анализа XAFS

К настоящему времени разработано большое количество компьютерных программ для обработки XAFS спектров, десятки из которых можно найти в Интернете в каталоге Международного общества XAFS (ISX) и на связанных с ним серверах ¹⁾. Эти программы различаются подходом к анализу и интерпретации данных и степенью сложности используемых теоретических приближений, а также охватом области существования XAFS. Их условно можно разделить на традиционные, позволяющие проводить обработку спектров в простейшем приближении, которое было рассмотрено в нашем обзоре, и на более сложные пакеты, проводящие точные теоретические расчеты спектров на основании теоретических моделей с учетом всех путей многократного рассеяния, многоэлектронных и квантовых эффектов, а также кривизны фотоэлектронных волн. В первой группе можно обратить внимание на программы VIPER (Visual Processing in EXAFS Researches), разработанную К. В. Клементьевым (Klementev, 2001), и EDA (EXAFS Data Analysis), разработанную А. Ю. Кузьминым (Kuzmin, 1997; 1999). Эти программы имеют дружелюбный интерфейс, хорошую визуализацию процесса и результатов обработки, могут работать на обычном персональном компьютере, но проводят анализ с использованием табличных данных или эмпирических стандартов в одноэлектронном приближении плоских волн. Обе программы протестированы и одобрены ISX.

¹⁾ Интернет-адреса: http://cars9.uchicago.edu/IXS/cgi/XAFS_Programs и <http://www.esrf.fr/computing/scientific/exafs/>.

Развитие теории EXAFS позволило в последние годы разработать ряд компьютерных программ для теоретического расчета спектров XAS, таких как, например, EXCURV98 (Binsted, 2000), FEFF (Rehr et al., 1990; Zabinsky et al., 1995; Ankudinov, Ravel et al., 1998, Rehr and Albers, 2000), GNXAS (Filipponi & Di Cicco, 2000). Эти программы позволяют теперь проводить теоретические расчеты спектров с одновременным вычислением физических характеристик, таких как сдвиги фаз и т.п. без обращения к их табличным значениям, что сильно упростило и улучшило анализ экспериментальных данных. Однако, расчет XANES спектров пока остается трудной задачей с точки зрения вычислений. Точный расчет требует много времени даже на современных компьютерах. В последнее время, правда, разработаны специальные методы анализа путей многократного рассеяния, которые позволили увеличить скорость обработки на 2 порядка (в 100 раз), поэтому появилась реальная перспектива получать из XAS эксперимента структурную информацию даже о таких сложных веществах, как металлопротеины в биологии.

Одним из первых мощных пакетов компьютерных программ является программа EXCURV, платформа которой была создана еще в 1982 году в Лаборатории Дарсбери (Великобритания), которая за прошедший период времени претерпела ряд существенных модернизаций и сейчас представлена версией EXCURV98 (Binsted, 2000). В этом пакете используется полное теоретическое (*ab initio*) моделирование XAFS спектра с максимально точным расчетом всех констант и параметров в приближении сферических фотоэлектронных волн и определением путей многократного рассеяния по методу Рэра и Алберса (Rehr and Albers, 1990).

Наиболее полный пакет FEFF программ для обработки экспериментальных данных XAFS спектроскопии методом теоретического моделирования разработан в конце 1980-х годов в Университете штата Вашингтон (Сиэтл, США) под руководством профессора Дж. Рэра и с тех пор стал одним из наиболее эффективных программ для практических и теоретических расчетов в этой области. FEFF является автоматической программой для расчета фазовых сдвигов и эффективных амплитуд рассеяния фотоэлектронов механизмам и как однократного, так и многократного рассеяния в кластерах атомов при поглощении рентгеновских лучей в режиме EXAFS и XANES с учетом поляризованности излучения. Главной особенностью программы FEFF по сравнению с другими подобными программами состоит в том, что в ее основе лежит теория анализа путей рассеяния электронов, поэтому большая часть расчетов проводится в реальном, а не волновом пространстве. Наиболее трудной проблемой при создании программы FEFF был расчет и выбор наиболее вероятных путей многократного рассеяния. Сейчас эта проблема в значительной мере решена в работах Анкудинова, Забинского и Рэра (Zabinsky et al. 1995; Rehr et al., 1992; Rehr and Ankudinov, 2003).

Интерпретация XAFS, как суммы по всем путям многократного рассеяния фотоэлектронов, положена в основу теории описания этого явления около 30 лет назад после публикации работы Ли и Пендри (Lee & Pendry, 1975) и с тех пор часто применяется на практике при анализе экспериментальных данных, хотя во многих случаях для точного определения расстояний между центральным поглощающим атомом и атомами его ближайшего окружения в твердых телах и молекулах оказывается достаточным рассматривать доминирующий член этой суммы, связанный с однократным обратным рассеянием. Степень влияния на этот результат путей рассеяния более высокого порядка, чем однократное рассеяние была впервые подробно проанализирована Рэром, Алберсом и Забинским (Rehr, Albers & Zabinsky, 1992). Для проверки прямыми расчетами с использованием всех вероятных путей рассеяния они разработали алгоритм последовательного перебора путей рассеяния с отбором из них наиболее эффективных и отбрасывания незначительных, что существенно

ускоряет расчеты. Было показано, что при расчетах по этому алгоритму даже без знания элементов симметрии в веществе сигнал EXAFS в области кинетической энергии фотоэлектронов от 30 до 1500 эВ можно описать теоретически с точностью, не выходящей за пределы ошибки эксперимента, если рассматривать всего около 100 возможных путей. В работе (Zabinsky et al., 1995) этот метод взвешенного перебора и суммирования путей рассеяния представлен с обобщением на обе области существования тонкой структуры XANES и EXAFS и учетом поляризации рентгеновского излучения. Данный принцип взвешенной нумерации путей многократного рассеяния положен в основу пакета программ FEFF для анализа экспериментальных данных XAFS спектроскопии, начиная с версии FEFF 6.

Существенную роль в успехе метода перебора путей играют естественные ограничения на максимальную длину путей рассеяния, накладываемые довольно быстрым затуханием сигнала XAFS из-за длины свободного пробега фотоэлектронов и фактора Дебая–Уоллера. Вторым механизмом, ограничивающим число учитываемых при суммировании путей, является приближенный отбор только доминирующих путей рассеяния. Дело в том, что миллионы возможных путей со слабым вкладом действуют в суммировании лишь как шум со случайным образом распределенной фазой. Конечно, априорно нельзя сказать, какой из путей многократного рассеяния является наиболее важным. Для оценки важности путей авторы разработали алгоритм *взвешенной нумерации путей* и отфильтровывания из них множества путей, имеющих незначительный вес. Для оставшихся нескольких десятков эффективных путей уже вполне можно проводить точные теоретические расчеты функции сигнала XAFS с помощью алгоритма матрицы рассеяния, предложенного в работе Рэра и Алберса (Rehr & Albers, 1990) и реализованного в виде удобной компьютерной программы, которая имеется во всех версиях пакетов программ FEFF, начиная с версии 3, и используется для теоретического моделирования сигнала XAFS в случае путей как однократного, так и многократного рассеяния. Программа для взвешенной нумерации путей многократного рассеяния теперь применяется во всех версиях пакета FEFF, начиная с пятой.

Пакет FEFF имеет модульную структуру, в которую включено множество самых разных программ, в том числе эффективные альтернативные или просто полезные программы для обработки XAFS, разработанные другими организациями и специалистами. Например, версия пакета FEFF 8.20 кроме EXAFS и XANES умеет рассчитывать нерезонансные рентгеновские эмиссионные спектры (XES), амплитуды рассеяния рентгеновских лучей, магнитный циркулярный дихроизм (XMCD), а также электронные структуры, включая плотность состояний с разрешенным импульсом (LDOS), которые полезны при интерпретации XANES спектров поглощения рентгеновских лучей. Эта компьютерная программа на протяжении последних десяти лет активно развивается в рамках проекта FEFF, руководимого профессором Джоном Рэром на физическом факультете Университете штата Вашингтон и финансируемого правительством США. Участниками данного проекта проделана огромная работа по развитию теории и математического обеспечения метода XAFS спектроскопии для исследования структуры конденсированных сред. Примерно за 10 лет вышло более 8 версий программы FEFF, последней из которых на сегодняшний день является FEFF 8.20, и каждая новая версия вместе с новыми теоретическими и практическими дополнениями включает все наиболее удачное, что было в предыдущей.

С конца 1980-х годов в Италии, в Centro Grandi Apparecchiature (C.I.G.A.) of the Camerino University наряду с экспериментальными работами с использованием XAFS спектроскопии в сотрудничестве с Laboratori Nazionali di Frascati (источник СИ ADONE) и университетом Universita' dell'Aquila ведется разработка пакета программ для обработки спектров с использованием теории многократного рассеяния

фотоэлектронов. В результате этой работы в начале 1990-х появился пакет программ GNXAS для XAFS спектроскопии, который по своей сути выполняет примерно те же функции, что и уже упоминавшиеся программы FEFF и EXCURV98. Основным отличием этой программы от других является то, что в ней большое внимание уделено обработке спектров жидких веществ с соответствующим учетом многократных рассеяний, а также теоретическому расчету углов межатомных связей на основе анализа путей многократного рассеяния.

5.17. Центры развития и применения метода спектроскопии XAFS

Развитие теории и практики XAFS спектроскопии в настоящее время главным образом сосредоточено вокруг источников синхротронного излучения, без которых нельзя представить реализацию всех возможностей этого метода. Группы ученых, активно работающих в области XAFS спектроскопии, сегодня есть на всех источниках СИ второго и третьего поколений в Европе, США и Японии, а также во многих университетах мира, в том числе и в России. Многие из таких центров представлены, например, на Интернет страницах Международного XAFS сообщества или на сайте Глобальной сети «Теория исследования синхротронного излучения»¹⁾. Не пытаясь дать характеристику всем этим группам, следует отметить некоторые из них, внесшие наиболее существенный вклад в развитие метода XAFS спектроскопии и способствующие его распространению и эффективному практическому применению.

Исторически «колыбелью» современной XAFS спектроскопии по праву можно считать физический факультет Вашингтонского университета (г. Сиэтл, США), где с начала 60 годов 20-го века интенсивно развивалась теория этого метода, и научную школу которого прошли практически все ведущие специалисты, работающие в этой области в США сегодня. Университет не имеет своего источника СИ, но активно сотрудничает со многими синхротронами, как в США, так и в других странах. Основная работа группой ученых этого университета ведется в области развития теории и методов XAFS спектроскопии, включая разработку программного обеспечения. Вторым по значимости центром, где развивалась современная EXAFS спектроскопия, является Центр синхротронного излучения в Даресбери (SRC, Великобритания).

Нельзя не отметить активную деятельность итальянских ученых по развитию теории и практики XAFS спектроскопии. Их работы главным образом нацелены на исследования веществ в особых условиях, а также на исследования биологических объектов. Исследование процессов плавления и кристаллизации веществ при различных условиях более десяти лет интенсивно ведется группой ученых под руководством Di Cicco A. (Физический факультет университета Camerino). Этими исследователями разработаны специальные высокотемпературные приставки на основе трубчатой печи с прозрачными для рентгеновских лучей окнами, ячейки сверхвысокого давления, работающие в широком интервале температур, и специальные методы обработки данных, позволяющие по путям многократного рассеяния фотоэлектронов определять не только длины межатомных связей, но и углы между связями. Основные XAFS эксперименты эта группа проводит на специализированных источниках СИ LURE и ESRF во Франции, хотя иногда эксперименты проводятся и на сравнительно старом итальянском источнике СИ ADONE.

¹⁾ См. например, страницы <http://www.srnet.org/sort.shtml> ; <http://ixs.iit.edu/people/index.html> .

В России по состоянию на начало 2006 г. есть только одна станция EXAFS спектроскопии, установленная на накопителе ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН. Реализованы методики съемки «напросвет», а также методами рентгеновской флюоресценции, полного внешнего отражения, полного фототока, рентгеностимулированной оптической люминесценции. Разработаны методики подготовки образцов для съемки реакционно-активных соединений и катализаторов в инертных условиях. Возможно исследование образцов при температурах от 77 до 900 К в условиях заданной атмосферы. Администратором этой станции является Институт катализа им. Г. К. Борескова, и руководит ее работой профессор Д. И. Кочубей. Научная группа специализируется на исследовании высокодисперсных объектов — катализаторов и наноматериалов, на разработке методик исследования, а также проводит измерения образцов сторонних заказчиков. Из-за сильной ограниченности времени работы накопителя в качестве источника СИ, работа станции ограничена одной-двумя сменами за две недели, поэтому можно с сожалением сказать, что для большинства потенциальных российских пользователей ее услуги практически недоступны.

В ряде университетов России также ведутся теоретические работы в области XAFS спектроскопии, хотя экспериментальных работ в этой области мало в силу отсутствия экспериментальных возможностей в стране. Например, серьезные теоретические и методические разработки для практического применения спектроскопии XANES проводятся на физическом факультете Ростовского Государственного университета (см., например, Soldatov, Ivanchenko, et al., 1994; Della Longa, Soldatov, et al., 1995; Soldatov, Ivanchenko, et al., 1995; Vedrinskii R. V., Kraizman V. L., et al. 1998; Соколенко, 2001; Bugaev, Sokolenko et al., 2002) в сотрудничестве с учеными из Франции, Италии и США. Спектроскопией XAFS активно занимаются на кафедре физики полупроводников Физического факультета МГУ, где не только преподается спецкурс по этому предмету, но и поддерживается информационный Интернет-сайт Международного общества XAFS (А.И. Лебедев). Эксперименты по съемке этой группой исследователей также проводятся, в основном, за границей.