

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКНОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

543.422.8

EXAFS-СПЕКТРОСКОПИЯ — НОВЫЙ МЕТОД СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И. Б. Боровский, **Р. В. Ведринский**, **В. Л. Крайзман**,
В. И. Саченко

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	275
1. Методы экспериментального исследования	277
2. Теоретическое описание EXAFS	282
2.1. Приближение однократного рассеяния. Одночастичное приближение	282
2.2. Влияние многоэлектронных эффектов на форму EXAFS	286
2.3. Теоретическое определение атомных фаз и амплитуд рассеяния	288
2.4. Влияние на EXAFS температурной и структурной разупорядоченностей	291
2.5. Принципы обработки EXAFS и эффекты многократного рассеяния	293
3. Методы обработки EXAFS	295
3.1. Получение из экспериментального спектра нормализованной EXAFS	295
3.2. Проблема выбора E_0 и определение функции $\chi(k)$	297
3.3. Фурье-анализ функции $\chi(k)$ и определение вкладов отдельных координационных сфер	298
3.4. Обработка вклада отдельной координационной сферы при гауссовой ПРФРА	301
3.5. Получение парной радиальной функции распределения атомов	302
4. Экспериментальные исследования и приложения EXAFS-спектроскопии	304
4.1. Сопоставление теории и эксперимента	304
4.2. Приложения EXAFS к исследованиям атомной структуры	306
Заключение	318
Список литературы	320

ВВЕДЕНИЕ

За последние десять лет появилось большое число работ, в которых показано, что при соответствующей математической обработке из рентгеновских и электронных спектров можно получать ценную, а порой уникальную информацию о структуре вещества. По сути дела в настоящее время можно говорить о создании принципиально новых методов структурного анализа, основывающихся преимущественно на обработке дальней (протяженной) тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (РСП). Следуя уже сложившейся традиции, для обозначения этой структуры используют английскую аббревиатуру EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). Это название получили осцилляции сравнительно малой амплитуды, наблюдаемые в частотной зависимости сечения поглощения рентгеновских квантов, энергии которых превышают на 30—1000 эВ порог ионизации рассматриваемого основного атомного уровня (рис. 1). Анализ EXAFS позволяет во многих случаях достаточно просто определять расстояние от поглощающего атома до ближайшей координационной сферы с точностью до 0,01 Å, а до двух — четырех последующих — с точностью 0,1 Å. Сложнее, но в прин-

ципе возможно определять также амплитуды тепловых колебаний, тип окружающих атомов и координационные числа. Совокупность методик структурных исследований, основанных на обработке EXAFS, часто называют EXAFS-спектроскопией.

Поскольку сечение фотопоглощения испытывает резкий рост на порогах ионизации основных атомных уровней, а энергии ионизации различных уровней разных атомов, как правило, существенно отличаются друг от друга, в подавляющем большинстве случаев удается однозначно связать тонкую структуру, наблюдаемую в некотором интервале изменения энергии рентгеновских квантов, с ионизацией определенного основного уровня. В связи

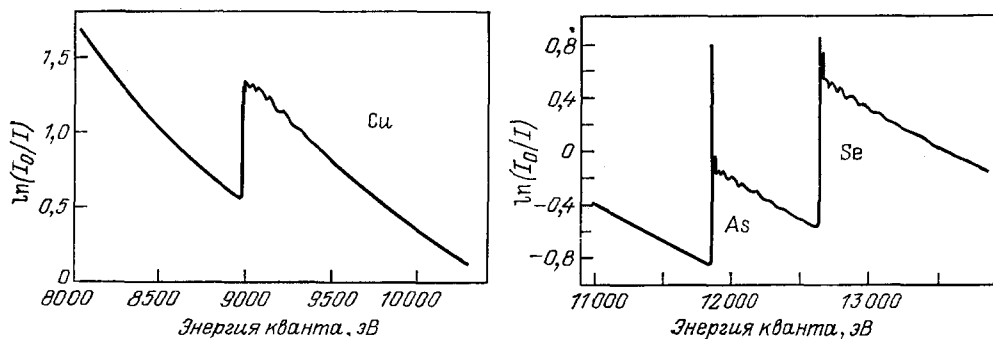


Рис. 1. Рентгеновский спектр поглощения соединения CuAsSe_2 в области К-краев Cu, As и Se¹.

За каждым краем поглощения наблюдаются осцилляции EXAFS

с этим исследование EXAFS позволяет определять структурные характеристики ближайшего окружения атомов заранее выбранного типа. Для иллюстрации сказанного на рис. 1 показан ход РСП соединения CuAsSe_2 ¹. На спектре хорошо видны тонкие структуры, связанные с К-ионизацией соседних в периодической таблице атомов мышьяка, селена и меди.

Характер EXAFS определяется ближайшим окружением исследуемых атомов и нечувствителен к наличию или отсутствию дальнего порядка в системе. В связи с этим EXAFS можно наблюдать как в кристаллических, так и в аморфных объектах, сложных молекулах, твердых растворах и т. д., лишь бы расстояние от исследуемого атома до соседних не варьировалось слишком сильно в исследуемой области (объеме или поверхности) анализируемого образца.

Экспериментальные исследования тонкой структуры РСП начались еще в 20-е годы. В 1931 г. Р. Крониг высказал предположение, что энергии максимумов и минимумов тонкой структуры спектров твердых тел определяются волновыми числами фотоэлектронов, испытывающих брэгговское отражение от кристаллических плоскостей². Эта гипотеза привела к развитию целого направления, связывающего тонкую структуру РСП с наличием дальнего порядка, которое в конце концов было признано несостоятельным^{3,4}. С другой стороны, исследуя спектры двухатомных молекул, Крониг показал, что в них структура РСП обусловлена эффектами рассеяния фотоэлектронной волны ближайшими атомами⁵. Утверждение о том, что для расчета EXAFS твердых тел также достаточно учесть рассеяние фотоэлектронной волны на потенциалах поглощающего атома и атомов ближнего окружения, было впервые сделано А. И. Костаревым в 1941 г.⁶ В работах, выполненных в 50—60-х годах И. Б. Боровским, В. А. Батыревым, В. В. Шмидтом и др., было исследовано поведение РСП во многих металлах, сплавах и соединениях⁷. В частности, было установлено, что спектральная протяженность тонкой структуры РСП зависит от температуры образца. В работах А. И. Коз-

ленкова в рамках модели сферически усредненного потенциала были выполнены успешные теоретические расчеты EXAFS кристаллических объектов и получена приближенная формула, устанавливающая связь между осцилляциями сечения К-ионизации и межатомными расстояниями⁸.

Итоги этого периода развития теории EXAFS подведены в обзоре⁹. В 1971 г. Сэйерс, Стерн и Литл, используя модель точечных рассеивателей, вывели формулу для EXAFS¹⁰, близкую к полученной в работе⁸, и на ее основе предложили эффективную методику обработки спектров с помощью фурье-преобразования, дающего возможность достаточно просто находить структурные параметры ближнего окружения атома. Современная теория EXAFS, основанная на формализме многократного рассеяния, в основном была развита в серии работ^{3, 11-15}.

В последующие годы были значительно усовершенствованы экспериментальная техника и методы обработки спектров. Разработаны новые варианты съемки EXAFS по спектрам вторичных продуктов, возникающих при заполнении основной вакансии — рентгеновским флуоресцентным спектром, которые позволяют исследовать ближнее окружение примесных атомов малой концентрации (до 0,1%) в объеме образца^{16, 17}, электронным спектром квантового выхода¹⁸⁻²⁵ и оже-спектрам²⁶⁻²⁸, а также спектрам фотостимулированной десорбции ионов²⁹⁻³², которые позволяют получать сведения о структуре поверхностных слоев атомных толщин. Было показано, что тонкая структура, аналогичная EXAFS, наблюдается в спектрах характеристических потерь энергии электронами³³⁻³⁶, в спектрах пороговых потенциалов³⁷⁻⁴¹, в частотной зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения от твердых тел⁴²⁻⁴³ и в ряде других случаев⁴⁴⁻⁴⁷.

Возможность съемки EXAFS за 2—3 нс с использованием рентгеновского излучения, возникающего при фокусировке мощного лазерного импульса на поверхности металлов⁴⁸⁻⁵⁰, и прогресс в создании мощных источников рентгеновского излучения и высокоэффективной регистрирующей аппаратуры позволяют надеяться на развитие исследований быстропротекающих процессов с помощью EXAFS.

1. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Все методы экспериментального исследования EXAFS прямо или косвенно основываются на определении частотной зависимости сечения поглощения рентгеновских квантов. Нахождение такой зависимости проводится либо путем измерения линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения в исследуемом образце, либо по выходу вторичных частиц: электронов, фотонов или ионов, возникающих при заполнении свободных остовных электронных уровней (остовных вакансий), образующихся при фотопоглощении.

Чаще всего исследование EXAFS для атомов, расположенных в объеме образца, проводится путем съемки РСП «на прохождение». Схема используемой для этого экспериментальной установки показана на рис. 2, где 1 — источник рентгеновского излучения с непрерывным спектром, 2 — монохроматор с коллимирующим устройством, выделяющим излучение заданной частоты ω , 3 — пролетный детектор, измеряющий интенсивность рентгеновского излучения, падающего на образец $I_0(\omega)$, 4 — исследуемый образец, 5 — детектор, измеряющий интенсивность излучения, прошедшего через образец $I(\omega)$. В случае идеальных детекторов и монохроматора, а также однородного образца толщиной d , полный линейный коэффициент поглощения $\mu_t(\omega)$ находится по стандартной формуле

$$\mu_t(\omega) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0(\omega)}{I(\omega)}. \quad (1.1)$$

Этот коэффициент удобно представить в виде суммы

$$\mu_t(\omega) = \mu_a(\omega) + \mu_b(\omega), \quad (1.2)$$

где μ_a — коэффициент поглощения электронами того атомного уровня, вблизи порога ионизации которого ведутся измерения, а μ_b — коэффициент поглощения всеми остальными электронами. Методика выделения μ_a из μ_t и получения из μ_a структурных характеристик ближнего окружения поглощающих атомов описана в разделе 3.

Опыт, накопленный при экспериментальном исследовании и обработке EXAFS, говорит о необходимости измерять $\mu_t(\omega)$ с разрешением не хуже, чем 5 эВ (лучше 2—3 эВ), и относительной погрешностью не хуже, чем 10^{-3} .

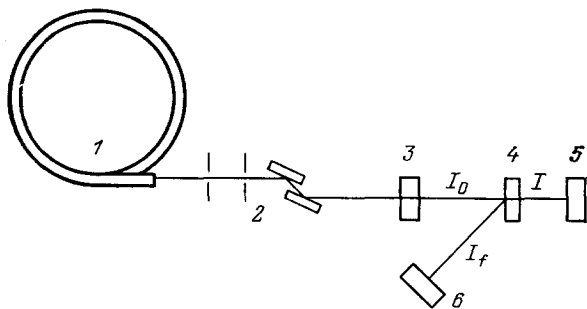


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения EXAFS.

1 — источник непрерывного рентгеновского излучения; 2 — монохроматор с коллимирующим устройством; 3 — пролетный детектор, измеряющий интенсивность рентгеновского излучения, падающего на образец; 4 — исследуемый образец; 5 — детектор полного поглощения, измеряющий интенсивность излучения, прошедшего через образец при съемке EXAFS «на прохождение»; 6 — детектор, измеряющий интенсивность рентгеновской флуоресценции при съемке флуоресцентной EXAFS или выход вторичных заряженных частиц при съемке SEXAFS

Для того чтобы удовлетворить этим довольно жестким требованиям, необходимо использовать либо мощные источники рентгеновского излучения, либо очень эффективную конструкцию спектрометра и регистрирующую аппаратуру. Чаще всего работы по исследованию EXAFS проводятся с использованием интенсивного синхротронного излучения (СИ) от электронных накопителей⁵¹⁻⁵⁴. В СССР EXAFS-спектрометр смонтирован на накопителе ВЭПП-4 Института ядерной физики СО АН СССР (Новосибирск), являющегося национальным синхротронным центром, где работают исследовательские группы раз-

личных научных учреждений страны⁵⁵. Преимущество СИ по сравнению с излучением рентгеновских трубок определяется значительно более высокой интенсивностью непрерывного рентгеновского спектра и отсутствием в СИ характеристических линий, которые затрудняют экспериментальное исследование РСП с использованием рентгеновских трубок. К сожалению, при работе с СИ имеются свои трудности, обусловленные наличием в спектре жесткой компоненты, которая может проходить через кристалл-монохроматор за счет отражения в высших порядках, что порой приводит к сильному искажению спектров при съемке EXAFS⁵⁶⁻⁵⁷.

В последние годы возросло число публикаций по исследованию EXAFS с помощью лабораторных установок⁵⁸⁻⁶¹, в которых используются рентгеновские трубки большой мощности и эффективная регистрирующая аппаратура: изогнутые кристаллы-анализаторы, а также координатно-чувствительные детекторы рентгеновского излучения, позволяющие одновременно регистрировать весь РСП. В СССР такие исследования проводятся в Ростовском университете, где сконструирована, изготовлена и работает приставка к типовому дифрактометру ДРОН-3, позволяющая производить съемку EXAFS при достаточно высокой концентрации исследуемых атомов в поглотителе за 8—10 часов. Высокая светосила прибора достигнута за счет оригинальной конструкции монохроматора, в котором радиус кривизны кристалла-анализатора меняется в процессе съемки синхронно с изменением угла Брэгга.

Если концентрация рассматриваемых атомов в объеме образца мала, исследование EXAFS методом «на прохождение» наталкивается на серьезные трудности, связанные с недостаточно высоким уровнем отношения сигнал/шум. В этом случае для получения EXAFS целесообразно измерять зависимость выхода рентгеновской флуоресценции, возникающей при радиационном заполнении основной вакансии, от частоты первичных рентгеновских кван-

тов^{16, 17}. Если, как это часто бывает, исследуется тонкая структура за К-краем поглощения (ионизация 1s-атомной оболочки), естественно следить за интенсивностью наиболее яркой в К-флуоресцентном спектре K_{α} -линии, возникающей при радиационном переходе электрона с 2p- на вакантный 1s-уровень.

Интенсивность рентгеновской флуоресценции $I_f(\omega)$ из толстого однородного образца описывается формулой⁶²

$$I_f(\omega) = \frac{I_0(\omega) \varepsilon_f(\Omega/4\pi) \mu_a(\omega)}{\mu_t(\omega) + \mu_f(\omega)}, \quad (1.3)$$

где ε_f — выход флуоресценции, Ω — телесный угол, вырезаемый детектором, ω_f — частота линии рентгеновской флуоресценции.

Схема экспериментальной установки для съемки «флуоресцентной EXAFS» (см. рис. 2) получается заменой детектора 5 детектором 6, измеряющим I_f — интенсивность исследуемой флуоресцентной линии. Эффективность флуоресцентного метода съемки EXAFS существенно зависит от типа используемого детектора, который, с одной стороны, должен обеспечивать энергетическое разрешение, достаточное для надежного отделения исследуемой флуоресцентной линии от фона, с другой — быть как можно более светосильным. Оценки соотношения сигнал/шум показали, что выбор оптимальной регистрирующей аппаратуры определяется отношением μ_a/μ_t , т. е. зависит от концентрации исследуемых атомов и от соотношения атомных номеров исследуемых атомов и атомов матрицы⁶³. В свою очередь, выбор между съемкой EXAFS «на прохождение» или флуоресцентным методом определяется соотношением величин μ_a/μ_t и эффективности флуоресцентного детектора $\varepsilon_f \Omega/4\pi$. Флуоресцентный метод становится предпочтительнее, когда $\varepsilon_f \Omega/4\pi > \mu_a/\mu_t$ ^{63, 64}.

Из-за достаточно большой длины свободного пробега рентгеновских квантов в веществе при съемке EXAFS описанными методами можно получить информацию лишь об атомах, расположенных в объеме образца. Исследования поверхностных слоев проводят, определяя зависимость потока вторичных заряженных частиц, образующихся в ходе заполнения остовных вакансий, от частоты первичного рентгеновского излучения. К числу таких частиц относятся: быстрые оже-электроны с энергиями порядка нескольких сотен электрон-вольт, возникающие при безрадиационном заполнении первичной остовной вакансии; медленные электроны каскада, образующегося при торможении быстрых электронов в среде, а также ионы, испускаемые с поверхности образца под действием рентгеновского излучения (фотостимулированная десорбция ионов). Из-за малых длин пробега заряженных частиц в веществе все методики, основанные на регистрации таких частиц, дают информацию об атомах приповерхностных слоев, вследствие чего они получили общее название поверхностный (surface) EXAFS, сокращенно — SEXAFS. Съемка SEXAFS путем регистрации оже-электронов требует использования электронного спектрометра и позволяет исследовать поверхностные слои толщиной 1 — 2 нм^{27, 28}. Измерение интегральной интенсивности выхода электронного каскада проще, так как не требует применения спектрометрических систем. Оно традиционно называется измерением квантового выхода и может проводиться как при наложении на образец слабого электрического поля, тормозящего вылетающие электроны (квантовый выход с дискриминацией по энергии, или частичный квантовый выход), так и без него (полный квантовый выход). Наложение положительного потенциала на образец устраняет наиболее интенсивную компоненту электронного каскада — электроны самых малых энергий, которые имеют сравнительно большие, до нескольких сотен ангстрем, длины пробега в веществе^{18–25}. Оставшиеся электроны средних энергий тормозятся очень быстро и имеют пробеги меньше, чем пробеги быстрых оже-электронов. Считается, что наименьшие пробеги (порядка моно-слоя) имеют фотодесорбируемые ионы, вследствие чего по их выходу можно получать сведения о самых поверхностных слоях образцов^{29–32}. Возможность

экспериментально исследовать поверхностные слои различных толщин с использованием различных методик съемки SEXAFS открывает перспективы для проведения весьма тонких экспериментов.

Причины, согласно которым по выходу заряженных частиц можно получать количественную информацию о частотных зависимостях сечений фотоионизации, достаточно ясны. Выход оже-электронов, подобно выходу флуоресцентного излучения, пропорционален сечению фотоионизации исследуемой атомной оболочки. Есть все основания ожидать, что квантовый выход должен меняться симбатно с изменением линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения, хотя точный вид их взаимосвязи имеет сложный характер. Эксперименты, выполненные на однородных образцах, показали идентичность EXAFS, снятых «на прохождение» и по квантовому выходу²⁰. Аналогичные результаты имеют место и для фотостимулированной десорбции ионов³⁰. Возможность количественной обработки экспериментальных данных при отсутствии точных теоретических зависимостей между выходом вторичных заряженных частиц (в особенности электронов каскада и ионов) и сечениями фотоионизации основывается прежде всего на том, что для получения структурной информации из EXAFS нужны не абсолютные значения этих сечений, а только их относительные изменения (см. раздел 2.5). Для правильного определения последних достаточно, чтобы вклад от процессов фотоионизации исследуемой атомной оболочки в полный выход вторичных частиц был пропорционален сечению ионизации этой оболочки, что подтверждается экспериментом.

Схема установки для съемки SEXAFS аналогична схеме, приведенной на рис. 2, с той разницей, что вместо детектора β рентгеновского флуоресцентного излучения используется то или иное устройство для регистрации вторичных заряженных частиц.

Завершая обсуждение традиционных методик съемки EXAFS, рассмотрим подробнее требования к используемым образцам. Как отмечалось выше, в случае больших процентных содержаний исследуемого элемента выгоднее снимать РСП методом «на прохождение». Оптимальная толщина образцов d , обеспечивающая наилучшее соотношение сигнал/шум, в этом случае порядка длины свободного пробега рентгеновских квантов, точнее $\mu_1 d \approx 2,55$ ⁶⁴ (оптимальная толщина железной фольги составляет, к примеру, 3 мкм). Если дополнительно учесть, что образец должен быть достаточно однородным и не содержать микропор (нарушение этих требований может привести к существенным ошибкам при обработке спектров), становится очевидным, что приготование образцов для съемки EXAFS «на прохождение», особенно при исследовании легких атомов, является сложной задачей. Следует отметить также, что при работе с излучением, энергия которого меньше 5 кэВ, образец следует поместить в вакуум из-за сильного поглощения такого излучения в воздухе. При съемке флуоресцентной EXAFS требования к образцу становятся более слабыми: он должен быть только достаточно однородным. Исследования SEXAFS резко повышают требования к вакууму в камере образца и к качеству его поверхности. Более подробно вопросы методики съемки EXAFS обсуждаются в обзорх^{62, 64}. Ошибки, возникающие при проведении и обработке эксперимента, детально проанализированы в статье⁴⁴.

Диапазон исследований с использованием EXAFS существенно расширяется, если предусмотреть возможность изменения температуры образца и давления. Число работ, посвященных исследованию температурных изменений EXAFS, очень велико. В последние годы созданы устройства, позволяющие при использовании излучения с энергией, большей 6 кэВ, снимать EXAFS для образцов, находящихся под давлением до 25 кбар⁶⁵.

Если рентгеновское излучение линейно поляризовано и образец анизотропен (определение изотропного и анизотропного образцов дано в разделе 2.4), EXAFS в общем случае меняется с изменением ориентации вектора поляризации относительно образца⁶⁶. Эта зависимость, как будет ясно из

дальнейшего, содержит дополнительную структурную информацию (см. раздел 4.2). Эксперименты такого типа легче всего проводить с использованием СИ, которое почти полностью поляризовано.

Рассмотренные выше методики являются основными; они практически используются в настоящее время при проведении структурных исследований, однако EXAFS можно наблюдать и другими способами. В ⁶⁷ показано, что эта структура проявляется в зависимости выхода оптической флуоресценции от частоты возбуждающего рентгеновского излучения. В ряде работ ^{42, 44} осцилляции, аналогичные EXAFS, наблюдались в частотной зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения.

Кроме традиционно используемых источников интенсивного рентгеновского излучения, в последние годы показана возможность эффективного использования мощного рентгеновского излучения, возникающего в лазерной плазме. В работах ⁴⁸⁻⁵⁰ экспериментально показано, что при фокусировке на поверхности железной пластины излучения неодимового лазера (энергия 100 Дж, длительность импульса 2—3 нс, диаметр фокусного пятна 100 мкм) возникает лазерная плазма, рентгеновское излучение которой в интервале от 1,5 до 5 кэВ содержит участок непрерывного спектра, обладающего столь большей интенсивностью, что за одну вспышку лазера, используя метод фоторегистрации спектра, удастся полностью снять EXAFS для какого-либо легкого элемента. На рис. 3 приводится схема экспериментальной установки, на которой была получена тонкая структура РСП металлических Al и Mg с использованием рентгеновского излучения лазерной плазмы ⁴⁵. Как видно из рисунка, расходящееся от лазерного фокуса рентгеновское излучение горячей плазмы, развернутое в спектр плоским кристаллом-анализатором, падает на фотопластинку, причем на ее верхнюю половину излучение попадает, минуя образец-поглотитель, что позволяет определить $I_0(\omega)$, а на нижнюю часть — после прохождения через образец, что дает возможность найти $I(\omega)$.

Осцилляции, аналогичные EXAFS, наблюдаются также в сечении ионизации остовных атомных уровней быстрыми электронами. При экспериментальном исследовании этих осцилляций образец облучают монохроматическим электронным пучком с энергией E_0 и измеряют зависимость выхода неупруго рассеянных электронов от их энергии E . О такой зависимости говорят как о спектре характеристических потерь (СХП) энергии электронами (английское название EELS — electron energy loss spectra). Когда потери энергии ($E_0 - E$) превышают энергию ионизации какого-либо остовного атомного уровня, в СХП наблюдаются осцилляции, амплитуда которых убывает по мере удаления от порога ³³⁻³⁶.

Если начальная энергия электронов E_0 велика (60—200 кэВ), а углы рассеяния малы, теоретическое описание СХП аналогично РСП. В этом случае процесс ионизации остовных уровней атомов электронным ударом удовлетворяет дипольным правилам отбора и дальняя тонкая структура СХП (EELSFS) практически идентична EXAFS. Экспериментальное исследование такой структуры проводится методом «на прохождение» с использованием либо специальных высокоэнергетических электронных спектрометров, либо

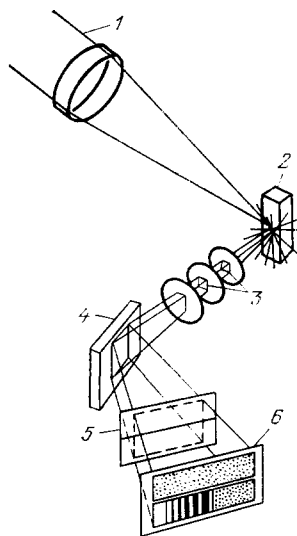


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для получения EXAFS с использованием рентгеновского излучения лазерной плазмы ⁴⁹.

1 — мощный импульсный лазер; 2 — металлическая мишень, на поверхности которой создается лазерная плазма; 3 — коллимирующее устройство; 4 — плоский кристалл-анализатор; 5 — исследуемый образец; 6 — регистрирующая фотопластинка

электронных микроскопов со спектрометрическими приставками. В последнем случае возникает уникальная возможность исследовать атомную структуру объектов с поперечными размерами ~ 10 нм. Трудности съемки EELSFS методом «на прохождение» в существенной степени определяются трудностями приготовления нужных образцов, которые должны иметь толщину порядка 100 нм^{68, 69}.

Осцилляции в выходе неупруго рассеянных электронов наблюдаются также в случае, когда их начальные энергии сравнительно малы (1—3 кэВ), а углы рассеяния велики⁷⁰. Периоды наблюдаемых при этом осцилляций, как и EXAFS, в основном определяются межатомными расстояниями, но построение последовательной теории EELSFS для сравнительно медленных электронов наталкивается на серьезные трудности, связанные с нарушением дипольных правил отбора, что тормозит развитие исследований в этом направлении.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ EXAFS

2.1. Приближение однократного рассеяния. Одночастичное приближение

Сейчас можно считать окончательно установленным, что главные особенности как дальней, так и ближней (околопороговой) тонкой структур РСП обусловлены процессами упругого рассеяния фотоэлектронной волны в сложном потенциальном рельефе ближнего окружения поглощающего атома в молекуле или твердом теле. Теоретическое описание влияния этих процессов на тонкую структуру спектров может быть проведено различными способами. Традиционный подход основан на использовании при расчете сечения фотоионизации «золотого правила» Ферми

$$\sigma(\omega) \sim \sum_f \left| \int \psi_f(\mathbf{r}) z \varphi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega), \quad (2.1)$$

где $\varphi_i(\mathbf{r})$, E_i и $\psi_f(\mathbf{r})$, E_f — волновые функции и энергии начального и конечного состояний ионизируемого электрона^{3, 13, 14}.

При нахождении сечений с помощью (2.1) из-за вырожденности энергий конечного состояния E_f необходимо рассчитывать большое число волновых функций $\psi_f(\mathbf{r})$, что представляет собою трудоемкую процедуру, не допускающую, кроме того, простой интерпретации. В ряде работ^{12, 15} было показано, что применение метода функций Грина (ФГ) к рассматриваемой задаче позволяет получить формулы, имеющие ясный физический смысл. Хотя переход от волновых функций к функциям Грина можно осуществить стандартным способом с использованием (2.1)⁷¹, мы воспользуемся другим подходом, который делает вывод более наглядным⁷². Этот подход основывается на рассмотрении процесса фотоионизации как процесса неупругого рассеяния рентгеновского кванта на поглощающем атоме. Стационарная волновая функция, описывающая такой процесс, в первом порядке теории возмущений по электрон-фотонному взаимодействию представляется в виде линейной комбинации начальной электрон-фотонной волновой функции системы Φ_0 и функции, описывающей фотоэлектронную волну, расходящуюся от поглощающего атома Ψ :

$$\Phi = \varphi_1(\mathbf{r}) |q, \mathbf{e}\rangle + \int G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{e}) \varphi_1(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = \Phi_0 + \Psi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

где q и \mathbf{e} — импульс и вектор поляризации рентгеновского кванта, $G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — запаздывающая ФГ фотоэлектрона с энергией $E_f = E_i + \omega$, удовлетворяющая уравнению Дайсона:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int g^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'') G^+(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}''; \quad (2.3)$$

здесь

$$g^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\exp(ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

— ФГ свободного электрона, k — волновое число, $V(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия электрона в точке \mathbf{r} . Функция $G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, которую называют также функцией источника, описывает волновое поле, формирующееся вокруг точечного источника, расположенного в точке \mathbf{r}' . Вследствие этого функцию $(\mathbf{r}'|e) \varphi_1(\mathbf{r}')$ естественно интерпретировать как плотность источников фотоэлектронной волны в ионизируемом атоме. Таким образом, рассматриваемый подход позволяет обосновать используемое далее наглядное представление о процессе фотоионизации как о процессе, связанном с появлением внутри поглощающего атома непрерывно действующего источника расходящихся фотоэлектронных волн.

К сожалению, даже для наиболее быстрых фотоэлектронов (с кинетической энергией ~ 1 кэВ) из тех, с которыми приходится иметь дело в теории EXAFS, решать уравнение (2.3) итерационным методом нельзя, так как потенциальная энергия в окрестности атомных ядер может принимать значительно большие значения. В то же время размеры этих областей для достаточно быстрых ($E_f \geq 30$ эВ) электронов сравнительно невелики, что, как будет видно из дальнейшего, дает возможность построить такую теорию возмущений для уравнения (2.3), в которой рассеяние фотоэлектронной волны на каждой области сильного атомного потенциала описывается точно, а число актов рассеяния, которое необходимо учесть для получения хорошего результата, невелико. Мы ограничимся кратким изложением вывода, обращая основное внимание на качественную картину явления.

Последовательное теоретическое описание процесса формирования волны в многоатомной системе удастся провести лишь в том случае, если области сильных атомных потенциалов можно заключить в непересекающиеся друг с другом сферы, в то время как потенциал вне этих сфер можно считать постоянным. Если дополнительно принять, что потенциал внутри каждой атомной области сферически симметричен относительно ее центра, мы получим модельный потенциал многоатомной системы, называемый muffin-tin (MT)-, или ячеечным, потенциалом⁷³. В MT-приближении интегральное уравнение (2.3) можно преобразовать в систему алгебраических уравнений^{12, 71}, численное решение которой позволяет описать околопороговую тонкую структуру РСП молекул и твердых тел⁷⁴. При больших энергиях фотоэлектрона, решая эту систему итерационным методом, несложно получить формулы, описывающие EXAFS^{12, 15}. Переходя к краткому выводу нужных формул, заметим, что в используемом стационарном подходе сечение ионизации определяется отношением потока волны $\Psi(\mathbf{r})$ через какую-либо замкнутую поверхность, заключающую внутри себя поглощающий атом, к плотности потока рентгеновских квантов, падающих на образец. Удобнее всего в качестве поверхности, для которой рассчитывается поток фотоэлектронов, использовать непосредственно атомную сферу (MT-сферу), окружающую ионизируемый атом.

Если бы всюду вне этой MT-сферы с радиусом r_0 потенциал был постоянным и равным V_{MT} (MT = нулю), волна $\Psi_0(\mathbf{r})$, возникающая при фотоионизации основного атомного уровня с квантовыми числами l_0, m_0 , представлялась бы при $r > r_0$ в виде линейной комбинации расходящихся волн с различными орбитальными моментами:

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = \sum_L a_{LL_0}(\mathbf{e}, k) h_l^{(1)}(kr) Y_L(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

где $h_l^{(1)}(x)$ — сферическая функция Ганкеля I рода, описывающая радиальное поведение расходящейся волны с моментом l (при $kr \gg l$ $h_l^{(1)}(kr) \approx (-i)^l e^{ikr}/kr$), $Y_L(\mathbf{r})$ — действительные угловые гармоники, $l \equiv (L, m)$, $k = (E_f - V_{MT})^{1/2}$ — волновое число фотоэлектрона с энергией E_f . (В дан-

ном разделе используется атомная система единиц, энергия выражается в ридбергах.)

Очевидным свойством коэффициентов a_{LL_0} , следующим из дипольных правил отбора, является равенство их нулю при $l \neq l_0 \pm 1$. Если считать, что коэффициенты a_{LL_0} вычислены при нормировке волны $|\mathbf{q}, \mathbf{e}\rangle$ на поток единичной плотности, что можно сделать без ограничения общности вывода, сечение фотоионизации исследуемой атомной подболочки равно сумме потоков волн (2.4) по всем состояниям, входящим в эту подболочку:

$$\sigma_{\text{ат}}^{(0)}(\omega, l_0) = \frac{2}{k} \sum_L \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} |a_{LL_0}(\mathbf{e}, k)|^2 = \\ = \sigma_{\text{ат}}^{(0)}(\omega, l_0 \rightarrow l_0 - 1) + \sigma_{\text{ат}}^{(0)}(\omega, l_0 \rightarrow l_0 + 1). \quad (2.5)$$

(При $l_0 = 0$ в правой части, естественно, остается только одно слагаемое с $l = 1$.) Индекс (0) у величины σ указывает на то, что вычисления ведутся без учета многоэлектронных эффектов.

Для получения формул, описывающих EXAFS, необходимо определить изменение потока волны $\Psi_0(\mathbf{r})$, которая в дальнейшем будет называться первичной, за счет рассеяния ее потенциалами соседних атомов. Физической причиной этого изменения является интерференция первичной волны с вторичной, возникающей при таком рассеянии. Следуя сказанному выше, найдем амплитуду вторичной волны на поверхности поглощающего атомного центра и по ней рассчитаем изменение потока фотоэлектронов, которое и определит искомое изменение сечения фотоионизации. Необходимо отметить, что используемый подход, который носит несколько нетрадиционный характер, является просто наглядным описанием итерационной процедуры решения уравнения Дайсона в методе многократного рассеяния. Этот подход позволяет простейшим образом получить правильные формулы для EXAFS как в приближении однократного, так и многократного рассеяния первичной электронной волны окружением.

Амплитуда вторичной волны на поверхности МТ-сферы поглощающего атома формируется за счет рассеяния назад первичной волны атомами ближнего окружения. Для быстрых фотоэлектронов такое рассеяние, при котором сильно меняется их импульс, может происходить лишь во внутренних областях соседних атомов, имеющих сравнительно небольшие размеры, что определяет малость искомой амплитуды вторичной волны по сравнению с амплитудой первичной. Если принять также во внимание, что быстрые фотоэлектроны слабо рассеиваются соседними атомами не только назад, но и на значительные ($\geq 10^\circ$) углы, можно заключить, что при определении амплитуды вторичной волны достаточно учесть лишь однократное рассеяние первичной атомами окружения. Исключение составляют атомы дальних координационных сфер, лежащие «в тени» ближних, поскольку амплитуда атомного рассеяния вперед даже для быстрых электронов не является малой по сравнению с межатомными расстояниями. Этот случай будет рассмотрен в дальнейшем, а пока ограничимся приближением однократного рассеяния.

В этом приближении вклады во вторичную волну от процессов рассеяния фотоэлектронов на потенциалах соседних атомов аддитивны и независимы, вследствие чего достаточно найти вклад от одного из них, с номером j , и просуммировать по j полученный результат.

Совместим начало координат с центром поглощающего атома, которому будем приписывать индекс 0. Обозначим \mathbf{R}_j — радиус-вектор центра атома с номером j , $f_j(\gamma, k)$ — амплитуда рассеяния на угол γ плоской волны с импульсом k потенциалом этого атомного центра. Воспользовавшись асимптотическим выражением для функции Ганкеля в (2.4), справедливым при $kR_j \gg 1$, аппроксимируем функцию $\Psi_0(\mathbf{r})$ в окрестности атомного центра j плоской

волной (рис. 4, а, б):

$$\begin{aligned}\Psi_0(\mathbf{r}) &\approx \sum_L a_{LL_0}(\mathbf{e}, k) (-i)^l \frac{e^{ikr}}{kr} Y_L(\mathbf{R}_j) \approx \\ &\approx \sum_L (-i)^l a_{LL_0}(\mathbf{e}, k) \frac{e^{ikR_j}}{kR_j} Y_L(\mathbf{R}_j) \exp[i\mathbf{k}_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] = \\ &= \sum_L c_{LL_0} \exp[i\mathbf{k}_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)], \quad (2.6)\end{aligned}$$

где $\mathbf{k}_j = k\mathbf{R}_j/R_j$.

Такая аппроксимация не является обязательной, но существенно упрощает расчет амплитуды вторичной волны, возникающей из-за рассеяния

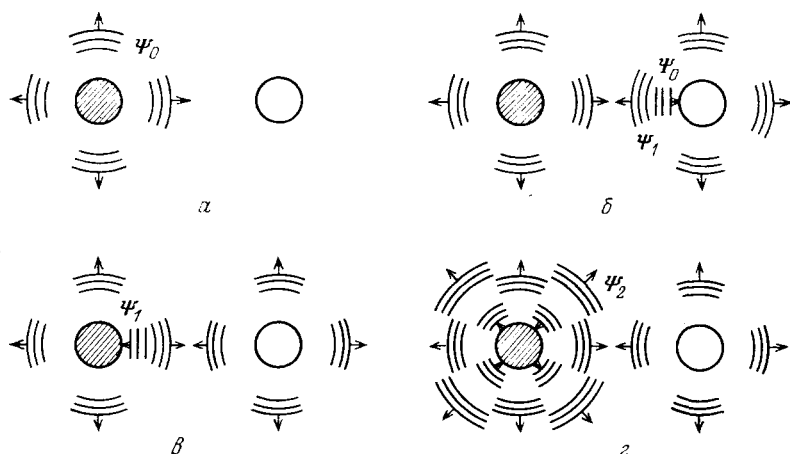


Рис. 4. Формирование расходящейся электронной волны при поглощении рентгеновского излучения в многоатомной системе в приближении однократного рассеяния.

Заштрихованный кружок — поглощающий атом, светлый кружок — соседний атом, рассеивающий электронную волну. а — Ψ_0 — первичная электронная волна, расходящаяся от поглощающего атома. б — Ψ_1 — волна, расходящаяся от соседнего атома при рассеянии на нем первичной волны Ψ_0 . в — Рассеяние волны Ψ_1 на поглощающем центре. г — Интерференция ее с первичной волной Ψ_0 и формирование результирующей волны Ψ_2 .

потенциалами соседних атомных сфер. Использование этой аппроксимации оправдано малыми эффективными размерами тех областей атомных потенциалов, в которых происходит рассеяние быстрых фотоэлектронов на большие углы 75–78°.

Плоская волна $\exp[i\mathbf{k}_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)]$ порождает рассеянную волну Ψ_1 , расходящуюся от центра j . В окрестности поглощающего атома она имеет стандартный асимптотический вид 79:

$$\Psi_1(\mathbf{r}) \approx \sum_L c_{LL_0} f_j(\pi, k) \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.7)$$

Для учета влияния на функцию Ψ_1 потенциала поглощающего атомного центра аппроксимируем расходящуюся волну в (2.7) в окрестности этого центра плоской, подобно тому как это сделано в (2.6), и разложим возникающую плоскую волну по сферическим гармоникам относительно начала координат (рис. 4, в, г):

$$\Psi_1(\mathbf{r}) \approx \sum_{L'} c_{L'L_0} f_j(\pi, k) \frac{e^{ikR_j}}{R_j} e^{-i\mathbf{k}_j \mathbf{r}} = \sum_L b_{LL_0} [h_L^{(1)}(kr) + h_L^{(2)}(kr)] Y_L(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

где

$$b_{LL_0} = \sum_{L'} 2\pi \frac{e^{2ikR_j}}{kR_j^2} f_j(\pi, k) a_{L'L_0} Y_{L'}(\mathbf{R}_j) Y_L(\mathbf{R}_j) (-i)^{l+l'+1}.$$

Присутствие в начале координат сферически-симметричного потенциала поглощающего атома, как обычно в теории потенциального рассеяния⁷⁹, приводит к сдвигу фаз расходящихся волн в (2.8) относительно сходящихся, вследствие чего искомая вторичная волна Ψ_2 на поверхности МТ-сферы поглощающего атома описывается следующим выражением:

$$\Psi_2(\mathbf{r}) \approx \sum_L b_{LL_0} [S_l(k) h_l^{(1)}(kr_0) + h_l^{(2)}(kr_0)] Y_L(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

где $S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)}$ — компоненты S -матрицы рассеяния, $\delta_l(k)$ — сдвиги фаз при рассеянии потенциалом центрального атома электронной волны с моментом l , $h_l^{(2)}(kr)$ — функция Ганкеля II рода, описывающая радиальную зависимость сходящейся волны с моментом l .

Объединяя (2.4) и (2.9), получим выражение для результирующей волны $\Psi(\mathbf{r})$ на поверхности МТ-сферы поглощающего атома в приближении однократного рассеяния первичной волны атомами окружения:

$$\Psi(\mathbf{r}) \approx \sum_L [(a_{LL_0} + b_{LL_0} S_l) h_l^{(1)}(kr_0) + b_{LL_0} h_l^{(2)}(kr_0)] Y_L(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Полный поток волны $\Psi(\mathbf{r})$ через рассматриваемую поверхность, равный разности потоков сходящихся и расходящихся волн в (2.10), определяет при выбранной нормировке коэффициентов a_{LL_0} сечение фотоионизации:

$$\begin{aligned} \sigma^{(0)}(\omega, l_0) &= \frac{2}{k} \sum_L \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} [|a_{LL_0}|^2 + 2 \operatorname{Re}(a_{LL_0} S_l b_{LL_0})] = \\ &= \sigma_{\text{at}}^{(0)}(\omega, l_0) + \sigma_{\text{sc}}^{(0)}(\omega, l_0). \end{aligned} \quad (2.11)$$

В зависимости от сдвига фаз первичной и вторичной волн поправка $\sigma_{\text{sc}}^{(0)}$ к сечению фотоионизации изолированного атомного центра $\sigma_{\text{at}}^{(0)}$ может быть как положительной, так и отрицательной. Подставляя в (2.11) выражение для b_{LL_0} , суммируя по j, L и L' , при $l_0 = 0$ получим формулу для сечения фотоионизации К-уровня:

$$\sigma^{(0)}(\omega, 0) = \sigma_{\text{at}}^{(0)}(\omega, 0) \left[1 - \sum_j \frac{3(e\mathbf{R}_j)^2}{kR_j^4} |f_j(\pi, k)| \sin(2kR_j + 2\delta_1 + \theta_j) \right], \quad (2.12)$$

где $f_j(\pi, k) = |f_j(\pi, k)| e^{i\theta_j}$, а функция $2\delta_1 + \theta_j \equiv \psi_j$ в дальнейшем будет называться фазовой.

2.2. Влияние многоэлектронных эффектов на форму EXAFS

Рассмотрим изменения, возникающие в формуле (2.12) при учете многоэлектронных эффектов, которые до сих пор не принимались во внимание. Эти эффекты вызывают появление в формуле (2.12) поправок трех типов. Рассмотрим каждую из них в отдельности.

В ходе ионизации остовной оболочки может возникнуть не только одна электрон-дырочная пара (остовная вакансия и фотоэлектрон), но и более сложные возбуждения, которые вызваны так называемыми процессами типа shake-up и shake-off⁸⁰. Естественно, что при фиксированной энергии рентгеновского кванта появление дополнительных возбуждений в многоэлектронной системе приведет к понижению кинетической энергии рожденного фотоэлектрона. Типичный энергетический спектр фотоэлектронов, который в

принципе можно получить методами электронной спектроскопии, показан на рис. 5а. Пик A в этом спектре соответствует рождению при фотоионизации только одной электрон-дырочной пары, наплыв B , который называют сателлитным, возникает из-за появления дополнительных возбуждений в системе. Ширина этого наплыва обычно достигает нескольких десятков эВ. Функция $w(\epsilon)$, определяющая плотность вероятности образования в системе дополнительного возбуждения с энергией ϵ , в соответствии с рис. 5, а в приближении нулевой ширины пика A может быть представлена в виде

$$w(\epsilon) = w_0 \delta(\epsilon) + w_1(\epsilon), \quad \int_0^{\infty} w(\epsilon) d\epsilon = 1, \quad (2.13)$$

где $w_1(\epsilon)$ описывает наплыв B , а δ -функция — главный пик A .

Теоретические исследования показывают⁸⁰, что процессы одноэлектронного радиационного перехода и подвозбуждения оставшейся многочастичной системы происходят независимо друг от друга. Вследствие этого сечение фотоионизации с учетом процессов подвозбуждения равно сумме произведений сечений фотоионизации $\sigma^{(0)}(\omega - \epsilon)$, рассчитанных в одноэлектронном приближении, и вероятностей захвата оставшейся системой энергии ϵ :

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\infty} \sigma^{(0)}(\omega - \epsilon) w(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.14)$$

Подставляя в (2.14) выражение (2.11) для $\sigma^{(0)}$ и учитывая, что в соответствии с экспериментальными и расчетными данными функции $\sigma_{at}^{(0)}$ гладко зависят от энергии, в то время как $\sigma_{sc}^{(0)}$ достаточно быстро осциллируют около средних значений, близких к 0, получим приближенные равенства, традиционно используемые в теории EXAFS:

$$\int \sigma_{at}^{(0)}(\omega - \epsilon) w(\epsilon) d\epsilon \approx \sigma_{at}^{(0)}(\omega), \quad \int \sigma_{sc}^{(0)}(\omega - \epsilon) w_1(\epsilon) d\epsilon \approx 0. \quad (2.15)$$

Из них следует, что учет эффектов подвозбуждения многоэлектронной системы при образовании основной вакансии приводит к появлению в формуле (2.12) для сечения фотоионизации множителя w_0 в выражении, стоящем под знаком суммы. Типичное значение величины $w_0 \sim 0,7-0,8$ ⁶⁴. Исключения составляют случаи переходных и легких редкоземельных элементов, где w_0 нередко оказывается заметно меньше, а рентгеноэлектронные спектры содержат интенсивные и сравнительно узкие сателлитные линии (рис. 5, б), что качественно отличает их от спектра, показанного на рис. 5, а. Теория EXAFS для таких соединений в общем случае не разработана, однако зачастую интенсивные сателлиты расположены столь близко к основной линии ($\sim 3-7$ эВ), что под величиной w_0 следует понимать суммарную интенсивность этих линий, которая имеет порядок, указанный выше.

Вторым следствием многоэлектронных эффектов является затухание одноэлектронных и однодырочных состояний, образующихся в ходе фотоионизации

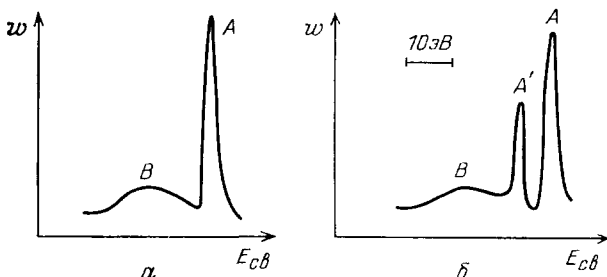


Рис. 5. Схематическое изображение типичных рентгеноэлектронных спектров основных атомных уровней. A — основная линия; B — малоинтенсивный сателлит, возникающий в результате появления дополнительных возбуждений в многоэлектронной системе; A' — интенсивная сателлитная линия, присутствующая иногда в спектрах переходных или легких редкоземельных элементов. На рисунке указан характерный масштаб энергетической оси

ции. При выводе (2.12) эти состояния считались стационарными, на самом же деле — это метастабильные состояния, имеющие конечные времена жизни и соответственно конечные ширины, которые будут обозначаться: Γ_e — для фотоэлектронных состояний и Γ_h — для остовных вакансий. Учесть влияние процессов затухания одночастичных состояний на искомые сечения легче всего, заменив δ -функцию в (2.13) функцией Лоренца с шириной $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_h$, что эквивалентно свертке результирующего выражения (2.12) с этой функцией. Для получения отсюда формулы, используемой в теории EXAFS, необходимо принять во внимание, что среди всех величин, фигурирующих в правой части (2.12), быстрее всего с изменением энергии меняются величины $2kR_j$, стоящие в аргументах синусов (см. ниже, неравенство (2.17)). Вследствии этого при интегрировании можно с хорошей степенью точности считать все величины, кроме этих, постоянными. Опираясь на определение (2.4): $k = E_f^{1/2}$ (где E_f отсчитывается здесь от V_{MT}) и пользуясь формулой

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sin [2(E_f + x)^{1/2} R] \frac{\Gamma}{\pi(x^2 + \Gamma^2)} dx \approx e^{-\Gamma R/k} \sin 2kR,$$

которая справедлива при $\Gamma \ll E_f$, что всегда имеет место для EXAFS, приходим к выводу, что учет затухания электронных и дырочных состояний можно провести, умножив выражения, стоящие в (2.12) под знаком суммы, на $e^{-\Gamma R_j/k}$. Вместо ширины Γ чаще используется эффективная длина свободного пробега λ , определяемая соотношением $\lambda = 2k/\Gamma$.

Запишем формулу для сечения К-фотоионизации с учетом введенных поправок:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \sigma_{at}(\omega) \left[1 - \sum_j \frac{3(eR_j)^2}{kR_j^4} w_0 e^{-\Gamma R_j/k} |f_j(\pi, k)| \sin(2kR_j + \psi_j) \right] = \\ &= \sigma_{at}(\omega) \left[1 - \sum_j \frac{3(eR_j)^2}{kR_j^4} w_0 e^{-2R_j/\lambda} |f_j(\pi, k)| \sin(2kR_j + \psi_j) \right]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

В литературе, как правило, приводят второй вариант формулы (2.16), часто считая λ длиной свободного пробега фотоэлектрона $\lambda = \lambda_e = 2k/\Gamma_e$. Это приближение оправдывается тем, что во многих случаях $\Gamma_h < \Gamma_e$. Электронная ширина Γ_e при $E_f \gtrsim 30$ эВ обычно слабо зависит от энергии и имеет величину порядка 4–6 эВ. В то же время дырочная ширина Γ_h для атомов с $Z < 30$ ⁸¹ заметно меньше. Величина Γ_h , однако, быстро растет с ростом Z , так что пренебрегать ею в (2.16) в общем случае нельзя⁸².

Последним, важным для теории EXAFS, следствием влияния многоэлектронных эффектов, является необходимость учета вкладов от них в эффективный потенциал при расчете атомных амплитуд $f_j(\gamma, k)$ и сдвигов фаз рассеяния $\delta_l(k)$. Учет этих вкладов не приводит к изменению вида формулы для сечения фотоионизации (2.16), а лишь сказывается на методах вычисления входящих в нее атомных характеристик, если последние не определяются из эксперимента, а рассчитываются теоретически.

2.3. Теоретическое определение атомных фаз и амплитуд рассеяния

Переходя к вопросу о вычислении атомных амплитуд и фаз рассеяния, следует сразу подчеркнуть, что эти величины, как они были введены выше (2.7)–(2.8), зависят не только от атомного номера, но и от выбора радиусов атомных сфер, возникающих при использовании МТ-аппроксимации для потенциалов исследуемых систем. Хотя такая зависимость и не является

сильной, она существенно затрудняет определение структурных параметров из EXAFS, так как требует вычисления атомных характеристик отдельно для каждого конкретного соединения. В связи с этим обычно молчаливо предполагается, что формула типа (2.16) справедлива и в случае, когда под величинами f_j (π , k) и δ_i (k) понимаются амплитуды и сдвиги фаз рассеяния, определенные не для потенциалов МТ-сфер, а для полных атомных потенциалов. Возникающие в таком подходе неточности частично компенсируются соответствующим сдвигом начала отсчета энергии фотоэлектрона E_0 . Величина E_0 при этом теряет смысл среднего межатомного потенциала и рассматривается как параметр, определяемый при обработке экспериментальных спектров. Такое изменение смысла величин, входящих в формулу (2.16) не может быть строго обосновано из-за перекрывания потенциалов свободных атомов при их объединении в молекулу или твердое тело. Однако в случае быстрых фотоэлектронов, которые слабо рассеиваются внешними областями атомных потенциалов, ответственными за перекрытие, можно привести аргументы в пользу такого приближения.

Сама по себе задача вычисления сдвигов фаз и амплитуд упругого рассеяния электронов на сферически симметричных потенциалах является стандартной задачей теории рассеяния. Нетривиальными, однако, являются: вопрос построения одноэлектронного потенциала для многоатомной системы, содержащей атом с остовой вакансией, и проблема адекватного учета многочастичных эффектов, влияющих на процесс электронного рассеяния. Несколькими отвлекаясь в сторону, отметим, что эти трудности наиболее остро проявляются при вычислении околопороговой тонкой структуры РСП, которая представляет собой, таким образом, весьма удобный объект для проверки используемых потенциалов. В случае ионных кристаллов указанные вопросы получили развитие в работах ⁸³, ⁸⁴. При расчете фаз и амплитуд в области EXAFS обычно считается ⁶⁴, ⁸⁵, что электроны ионизируемого атома успевают полностью «срелаксировать» на образовавшуюся остовную вакансию, а потенциалы соседних атомов остаются неизменными. Результаты первых расчетов, в которых использовались хартри-фоковские и хартри-фокслейтеровские $X\alpha$ -потенциалы, показали вполне разумное согласие с экспериментом. Однако впоследствии в работах ⁸⁶, ⁸⁷ был сделан вывод, что применение одночастичных $X\alpha$ и хартри-фоковских потенциалов все же не позволяет получить атомные амплитуды и фазы рассеяния с нужной степенью точности. В связи с этим Ли и Бени ⁸⁷ предложили новую методику расчета, учитывающую (в квазиклассическом подходе с использованием приближения случайных фаз) влияние многоэлектронных эффектов на рассматриваемые атомные характеристики. Сопоставление с экспериментом продемонстрировало, что точность определения последних с помощью предложенной методики достаточна для успешного проведения большинства структурных исследований. Используя развитую в ⁸⁷ методику, Тео и Ли рассчитали для большей части элементов периодической системы атомные фазы и амплитуды рассеяния, которые широко используются в настоящее время при обработке EXAFS ⁸⁸.

Предпринятые впоследствии новые исследования вопроса о наилучшем приближении для потенциала, проведенные на примере прецизионной обработки EXAFS К-спектра металлического ниобия ⁸⁹ и экспериментального исследования рассеяния электронов с энергией от 50 до 1000 эВ атомами инертных газов ⁹⁰, привели к выводу о том, что таблицы Тео и Ли дают весьма хорошие результаты при энергиях электронов, превышающих 100—150 эВ, но при меньших энергиях приводят к заметным ошибкам. Наилучшие результаты как в области малых, так и больших энергий получились с использованием либо $X\alpha$ -потенциала с $\alpha = 0,4$, либо зависящего от энергии обменного потенциала, предложенного в работе ⁹¹.

Таким образом, вопрос о способе и важности учета многоэлектронных поправок при расчете атомных фаз и амплитуд рассеяния в настоящее время

требует дальнейших более детальных исследований с привлечением данных об околопороговой тонкой структуре РСП.

Опишем, пользуясь результатами Тео и Ли, типичные энергетические зависимости амплитуд и фаз рассеяния $f(\pi, k)$ и $\delta_l(k)$ ($l = 0, 1, 2$). Рас-

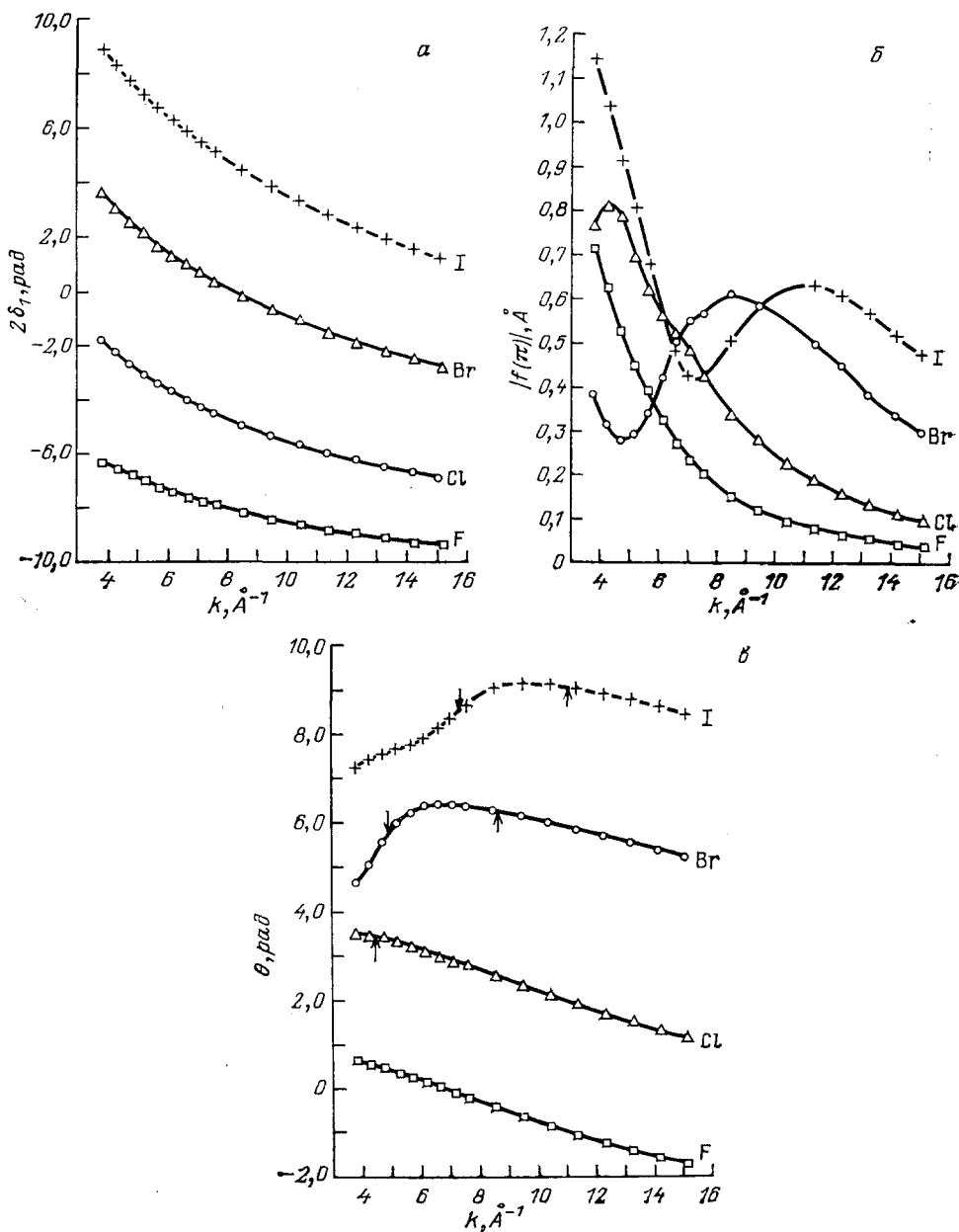


Рис. 6. Характеристики рассеяния электронов атомами галогенов, вычисленные методом локальной электронной плотности⁸⁸.

а — Парциальные сдвиги фаз рассеяния. б, е — Модули и фазы амплитуд рассеяния назад соответственно

считываемые величины сравнительно слабо меняются с изменением атомного номера. В случае легких атомов модуль $|f(\pi, k)|$ быстро убывает с ростом энергии фотоэлектрона, в связи с чем исследование структурных параметров

для координационных сфер, содержащих такие атомы, особенно при использовании для обработки спектров не совсем точных в области малых энергий таблиц Тео и Ли, сопряжено с наибольшими ошибками. Для более тяжелых атомов функции $|f(\pi, k)|$ убывают медленнее, и в них возникает широкий максимум, смещающийся в коротковолновую сторону по мере роста атомного номера (рис. 6, б). Фазы $\delta_l(k)$ монотонно убывают с ростом k для любых атомов, причем зависимости $\delta_l(k)$ близки к линейным (рис. 6, а). В большинстве случаев аналогичным образом ведут себя также и фазы $\theta(k)$, убывающие обычно медленнее, чем $2\delta_l(k)$. Исключение составляют самые тяжелые атомы, у которых при малых значениях k есть области быстрого изменения фаз $\theta(k)$ (рис. 6, в). Если исключить из рассмотрения эти области, роль которых незначительна, то из таблиц Тео и Ли можно получить согласующиеся с экспериментом неравенства, важные для теории EXAFS:

$$\max \left\{ 2 \frac{d\delta_l}{dk}, \frac{d\theta}{dk}, \frac{1}{|f(\pi, k)|} \frac{d|f(\pi, k)|}{dk} \right\} \ll \frac{d}{dk} (2kR_j) = 2R_j, \quad (2.17)$$

$$\frac{|f(\pi, k)|}{R_j} \ll 1. \quad (2.18)$$

Неравенство (2.17) оправдывает сделанное выше утверждение о том, что осцилляции EXAFS обусловлены в основном изменением с энергией величин $2kR_j$. Неравенство (2.18) обосновывает доминирующую роль процессов однократного рассеяния в EXAFS.

2.4. Влияние на EXAFS температурной и структурной разупорядоченностей

Обсудив роль многоэлектронных эффектов и свойства атомных амплитуд рассеяния фотоэлектронов, продолжим вывод окончательного выражения для сечения фотоионизации атомов в веществе. Формула (2.16) была получена для случая фиксированной конфигурации расположения соседних атомов относительно поглощающего центра, которая задается набором длин векторов \mathbf{R}_j и скалярных произведений $(\mathbf{e}\mathbf{R}_j)$. Если пренебречь пока температурными колебаниями, то в монокристалле эти наборы будут одинаковы для всех эквивалентных атомов. В поликристалле из-за различной ориентации кристаллитов для разных ионизируемых центров будут меняться величины углов между \mathbf{e} и \mathbf{R}_j . В аморфных веществах и жидкостях будут отличаться и длины векторов R_j . Такой разброс параметров называется структурным беспорядком. Дополнительные вариации рассматриваемых параметров обусловлены тепловыми колебаниями атомов. Учитывая, что характерное время процесса фотоионизации ($\sim 10^{-16}$ с) много меньше периодов колебаний атомов ($\sim 10^{-13}$ с), можно заключить, что температурное разупорядочивание влияет на EXAFS совершенно аналогично структурному. Их влияние на формулу для EXAFS естественно учесть одновременно, усреднив (2.16) по координатам соседних центров. Для этого удобно ввести функции $p_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$, которые определяют средние по времени и координате ионизируемых атомов плотности вероятности обнаружения соседних атомов типа α в точке с радиус-вектором \mathbf{R} относительно центров поглощающих атомов типа β . Функции $p_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$, называемые двухчастичными функциями распределения, возникают также в теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Используя их, легко написать искомое выражение для сечения фотоионизации К-уровня атомов типа β :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{at}}(\omega) \left\{ 1 - \sum_{\alpha} w_0 |f_{\alpha}(\pi, k)| \int \frac{3(\mathbf{e}\mathbf{R})^2}{kR^4} e^{-2R/\lambda} \sin(2kR + \psi_{\alpha}) p_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) d^3R \right\}. \quad (2.19)$$

Назовем образец изотропным, если функции $p_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ не зависят от направле-

ния R , и анизотропным в противном случае. К изотропным относятся аморфные, жидкие или поликристаллические образцы, к анизотропным монокристаллические или поверхностные структуры. Для изотропного образца, проведя в (2.19) интегрирование по угловым переменным, получим

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{at}}(\omega) \left[1 - \sum \frac{w_0 |f_{\alpha}(\pi, k)|}{k} \int_0^{\infty} \frac{e^{-2R/\lambda}}{R^2} \sin(2kR + \psi_{\alpha}) g_{\alpha\beta}(R) dR \right], \quad (2.20)$$

где $g_{\alpha\beta}(R) = 4\pi R^2 p_{\alpha\beta}(R)$ — парная радиальная функция распределения атомов (ПРФА). Она нормирована на полное число атомов типа α N_{α} в образце:

$$\int_0^{\infty} g_{\alpha\beta}(R) dR = N_{\alpha}.$$

Формула (2.20) применяется в случае аморфных систем или кристаллов с сильным ангармонизмом. Для кристаллических объектов, колебания атомов в которых можно считать гармоническими, ПРФА обычно представляется в виде

$$g_{\alpha\beta}(R) = \sum_j N_j \frac{1}{\sigma_j \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(R - R_j)^2}{2\sigma_j^2} \right], \quad (2.21)$$

где N_j — координационное число j -й координационной сферы, R_j — ее радиус, величина σ_j определяется амплитудами колебаний атомов.

Подставляя (2.21) в (2.20) и интегрируя по R , получим

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \sigma_{\text{at}}(\omega) \left[1 - \sum_j \frac{w_0 |f_j(\pi, k)|}{k R_j^2} e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + \psi_j(k)) \right] = \\ &= \sigma_{\text{at}} \left[1 + \sum_j \chi_j(k) \right]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Формула (2.22) чаще всего встречается в работах, посвященных приложениям EXAFS, однако, повторим, что применение ее к системам с сильным ангармонизмом или аморфным иногда приводит к серьезным ошибкам в определении координационных чисел⁹²⁻⁹⁴. Множитель $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ в формуле (2.22) аналогичен температурному фактору (фактору Дебая — Валлера) в выражении для интенсивности дифракционных максимумов:

$\exp \left[-\left(\frac{1}{3} \right) \langle u^2 \rangle G^2 \right]$ ⁹⁵. Однако, в то время как величина $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ в факторе Дебая — Валлера характеризует среднеквадратичное смещение атомов из положения равновесия, величина σ_j в (2.22) определяет среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния от своего среднего значения. Если бы движения атомов были полностью нескоррелированы, то связь σ и $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ определялась бы равенством $\sigma^2 = 2 \langle u^2 \rangle$. На самом деле скоррелированность колебаний атомов, особенно заметная для ближайших соседей, может приводить к уменьшению величины σ на 30—40%⁹⁶⁻⁹⁹.

Приведем также для справок формулу, описывающую нормализованную EXAFS в случае анизотропных образцов, атомы в которых колеблются по гармоническому закону:

$$\sigma = \sigma_{\text{at}} \left[1 - \sum_j \frac{3w_0 (eR_j)^2 N_j}{k R_j^3} |f_j(\pi, k)| e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + \psi_j) \right]. \quad (2.23)$$

Зависимость «эффективных координационных чисел» $N_j (eR_j)^2 / R_j^3$ в (2.23) от направления вектора поляризации e используется, в частности, при определении местоположения атомов, адсорбированных на поверхности твердых тел.

Развитый подход позволяет вывести формулы, описывающие EXAFS, наблюдаемую в $L_{2,3}$ -спектрах поглощения. Эти формулы аналогичны полученным для К-спектров, но имеют более громоздкий вид, так как расходящаяся фотоэлектронная волна в случае 2р-ионизации может иметь два орбитальных квантовых числа, 0 и 2. Мы ограничимся приведением лишь формулы для EXAFS $L_{3,3}$ -края изотропного кристаллического образца ¹⁰⁰:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & \sigma_{at}(\omega, 1 \rightarrow 0) \left[1 + \sum_j \frac{w_0 N_j |f_j(\pi, k)|}{k R_j^3} e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \times \right. \\ & \left. \times \sin(2kR_j + 2\delta_0 + \theta_j) \right] + \\ & + \sigma_{at}(\omega, 1 \rightarrow 2) \left(1 + \sum_j \frac{w_0 N_j |f_j(\pi, k)|}{k R_j^3} e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + 2\delta_2 + \theta_j) \right). \end{aligned} \quad (2.24)$$

где $\sigma_{at}(\omega, 1 \rightarrow l)$ — атомные сечения поглощения, при которых происходит возбуждение электрона с 2р-уровня в состояние с орбитальным моментом $l = 0; 2$. Применение формулы (2.24) обычно упрощается ввиду того, что $\sigma_{at}(\omega, 1 \rightarrow 0) \ll \sigma_{at}(\omega, 1 \rightarrow 2)$ ^{88, 101}, и можно ограничиться лишь первым слагаемым в фигурных скобках.

2.5. Принципы обработки EXAFS и эффекты многократного рассеяния

Все приведенные выше выражения для сечений фотоионизации могут быть записаны в виде

$$\sigma(\omega) = \sigma_{at}(\omega) (1 + \chi(\omega)). \quad (2.25)$$

От структурных параметров вещества в (2.25) зависит только функция $\chi(\omega)$, называемая нормализованной EXAFS, которая характеризует относительные изменения сечений фотоионизации по сравнению с атомными за счет влияния окружения. При обработке EXAFS предполагается отсутствие у функций $\sigma_{at}(\omega)$ сколько-нибудь заметных осцилляций вне околопороговой области, что позволяет сравнительно просто находить σ_{at} из экспериментальных данных (см. раздел 3.1). К сожалению, такое предположение не является строго обоснованным. Так, в частотных зависимостях сечений фотоионизации некоторых инертных газов экспериментально наблюдаются слабые нерегулярности, обусловленные многоэлектронными эффектами кратной ионизации ^{102, 103}. С другой стороны, функции $\sigma_{at}(\omega)$, найденные расчетным путем для модельных потенциалов МТ-типа, содержат, как оказалось, длинноволновые осциллирующие вклады малой амплитуды ¹⁰⁴. Хотя возникновение последних, скорее всего, связано с использованием МТ-приближения для кристаллического потенциала, вопрос о возможных нерегулярностях в частотных зависимостях атомных сечений фотоионизации в твердом теле требует дальнейшего исследования.

Для молекул и кристаллических систем функция $\chi(k)$, как видно из (2.22), представляется в виде линейной комбинации небольшого числа модулированных синусоид вида $A_j(k) \sin(2kR_j + \psi_j(k))$, где j — номер координационной сферы. Их амплитудные A_j и фазовые ψ_j функции вследствие (2.17) медленно меняются с изменением k . Это указывает на возможность выделения из полной функции $\chi(k)$ вкладов, обусловленных влиянием различных координационных сфер, с использованием процедуры фурье-фильтрации (см. раздел 3.3).

Обсудим кратко роль процессов многократного рассеяния фотоэлектронной волны атомами окружения при формировании EXAFS. Вывод, аналогичный приведенному выше, дает в случае К-ионизации следующее выражение для вклада в функцию $\chi(k)$ от процесса двукратного рассеяния, схематически

показанного на рис. 7^{13, 15}:

$$\chi_{\text{дв}}(k) = -\frac{w_0^3 (eR_{0j}) (eR_{i0})}{kR_{0j}R_{ji}R_{i0}} |f_j(\gamma_{0ji}, k)| |f_i(\gamma_{ji0}, k)| \exp\left(-\frac{R_{0j}+R_{ji}+R_{i0}}{\lambda}\right) \times \\ \times \sin[k(R_{0j}+R_{ji}+R_{i0})+2\delta_i+\theta_j(\gamma_{0ji}, k)+\theta_i(\gamma_{ji0}, k)] \quad (2.26)$$

обозначения ясны из рис. 7).

Как видно, амплитуды осцилляций функции $\chi(k)$, связанные с процессами двукратного рассеяния, по сравнению с амплитудами осцилляций, обусловленных однократным рассеянием, содержат дополнительный множитель $|f_j(\gamma_{0ji}, k)| / R$. Если углы γ_{0ji} и γ_{ji0} имеют величины, большие, чем $\sim 10^\circ$, такой множитель, как и отношение (2.18), мал. Это не являет-

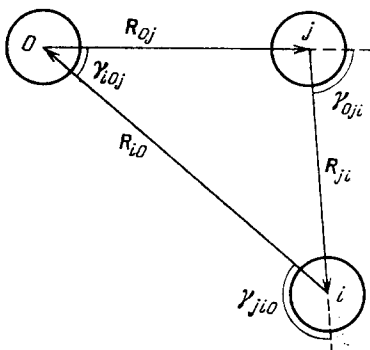


Рис. 7. «Траектория» фотоэлектрона, соответствующая процессу двукратного рассеяния атомами окружения. Поглощающий атом обозначен индексом 0

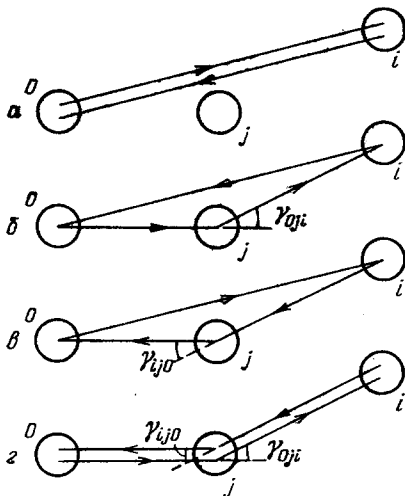


Рис. 8. «Траектории» фотоэлектрона, соответствующие процессам однократного (а), двукратного (б, в) и трехкратного (в) рассеяний при малом угле рассеяния γ . Поглощающий атом обозначен индексом 0

ся, однако, достаточным аргументом для отбрасывания вкладов типа (2.26). Дело в том, что число различных «траекторий», отвечающих двукратному рассеянию фотоэлектронов атомами окружения, значительно больше числа траекторий, отвечающих процессам однократного рассеяния. Как показано в работах^{105, 106}, для получения количественного совпадения рассчитываемой нормализованной EXAFS с экспериментом вклад процессов двукратного рассеяния все же следует учитывать. Важно отметить что эти процессы тем не менее не сказываются на возможности получения структурной информации о нескольких ближайших координационных сферах. Эта возможность обусловлена тем, что коэффициент $R_{0j} + R_{ji} + R_{i0}$ при k в аргументе синуса в формуле (2.26) при любых i, j больше аналогичной величины $2R_{0,j}$ в (2.22) для нескольких ближайших координационных сфер. (Точное значение максимального j , для которого выполняется это неравенство, зависит от типа кристаллической решетки.) Следовательно, фурье-трансформанты нормализованной EXAFS для достаточно малых значений r будут преимущественно содержать вклады от процессов однократного рассеяния.

Среди процессов многократного рассеяния особую роль играют такие, для которых угол γ_{0ji} мал, т. е. имеет место рассеяние фотоэлектрона вперед, как показано на рис. 8. Отношение $|f_j(\gamma_{0ji}, k)| / R$ в этом случае не является малым, и вклад от процессов двух и трехкратного рассеяния оказывается одного порядка с вкладом однократного. Кроме того, длины траекторий, соответствующих процессам двух и трехкратного рассеяния (рис. 8, б — в), близки к длине траектории однократного. Поэтому для определения вклада,

связанного с рассеянием назад на атоме i , необходимо учитывать наряду с процессом, изображенным на рис. 8, a , процессы, указанные на рис. 8, b — $г$. Суммируя вклады от указанных процессов, получим, что EXAFS в РСП атома 0 имеет вид (2.27)¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

$$\begin{aligned}\chi_i(k) &= |f_i(\pi_{ij}, k)| \Omega_j(\gamma_{0ji}, k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_{0i}/\lambda} \times \\ &\quad \times \sin[2kR_{0i} + 2\delta_i + \theta_i(\pi_{ij}, k) + \omega_j(\gamma_{0ji}, k)] (kR_{0i}^3)^{-1} \\ \Omega_j(\gamma_{0ji}, k) &= 1 + 2\tilde{r} |f_j(\gamma_{0ji}, k)| e^{-\Delta r/\lambda} \cos \tilde{\theta} + [\tilde{r} |f_j(\gamma_{0ji}, k)| e^{-\Delta r/\lambda}]^2 \\ \omega_j(\gamma_{0ji}, k) &= 2 \arctg \frac{\tilde{r} |f_j(\gamma_{0ji}, k)| e^{-\Delta r/\lambda} \sin \tilde{\theta}}{1 + \tilde{r} |f_j(\gamma_{0ji}, k)| e^{-\Delta r/\lambda} \cos \tilde{\theta}}, \\ \tilde{r} &= \frac{R_{0i}}{R_{0j} R_{ji}}, \quad \Delta r = R_{0j} + R_{ji} - R_{0i}, \\ \tilde{\theta} &= \theta_j(\gamma_{0ji}, k) + k\Delta r.\end{aligned}\tag{2.27}$$

Из формул видно, что результат учета двух- и трехкратного рассеяний в рассмотренном случае приводит к вкладу в $\chi(k)$, подобному вкладу от процесса однократного рассеяния, но с перенормированными амплитудной и фазовой функциями. Последние величины зависят от угла γ_{0ji} , что делает, в принципе, возможным его определение при обработке EXAFS¹⁰⁷. Рассмотренный «эффект тени» наиболее ярко проявляется в плотноупакованных структурах, где вклады от координационных сфер, атомы которых находятся «в тени» атомов близких сфер, часто оказываются резко усиленными и имеющими другую фазу по сравнению с вкладами от других координационных сфер¹²⁻¹⁴.

Влияние тепловых колебаний атомов на формулы (2.27) подробно исследовано в работе¹¹⁰.

3. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ EXAFS

3.1. Получение из экспериментального спектра нормализованной EXAFS

В разделе 2 было показано, что осцилляции РСП определяются структурными параметрами ближнего окружения исследуемых атомов, и получены формулы, связывающие нормализованную EXAFS с этими параметрами. Решение обратной задачи — определение структурных параметров вещества из EXAFS — требует создания специальных методов математической обработки экспериментальных данных. Настоящий раздел 3 посвящен краткому описанию этих методов на примере наиболее распространенного варианта съемки спектров — «на прохождение». Для иллюстрации дальнейшего изложения на рис. 9 изображена типичная частотная зависимость коэффициента линейного поглощения рентгеновского излучения в окрестности порога ионизации какого-либо основного уровня и показаны основные функции, с которыми приходится иметь дело при обработке экспериментальных данных.

Результатом эксперимента в данном случае является зависимость полного линейного коэффициента поглощения образца μ_t от частоты рентгеновского излучения ω , определяемая по формуле (1.1). При обработке спектра в первую очередь необходимо связать величину μ_t с рассмотренным в предыдущей главе сечением поглощения рентгеновского излучения электронами исследуемого атомного уровня. Это сечение определяет соответствующий вклад $\mu_a(\omega)$ в полный линейный коэффициент поглощения

$$\mu_a = n_a \sigma, \tag{3.1}$$

где n_a — объемная концентрация исследуемых атомов.

Используя формулы (1.2) и (2.2), получим

$$\mu_t = \mu_b + n_a \sigma_{at} (1 + \chi) = \mu_b + \mu_0 (1 + \chi), \quad (3.2)$$

где величина μ_b обусловлена поглощением рентгеновского излучения всеми электронами, исключая те, которые принадлежат рассматриваемому атомному уровню с энергией ионизации ω_{th} .

При $\omega < \omega_{th}$ $\sigma_{at}(\omega) \equiv 0$ и $\mu_b \equiv \mu_t$. В область значений $\omega > \omega_{th}$ функции μ_b экстраполируются обычно с использованием закона Викторина¹¹¹:

$$\mu_b(\omega) = \frac{A}{\omega^3} + \frac{B}{\omega^4}, \quad (3.3)$$

где коэффициенты A и B подбираются по методу наименьших квадратов. Для их надежного определения необходимо снимать спектр, начиная с энергий, лежащих ниже ω_{th} на 300–500 эВ. Шаг сканирования по энергии при $\omega < \omega_{th}$ может быть достаточно большим ввиду плавного изменения μ_b с ростом ω .

В настоящее время основной метод определения $\mu_0(\omega)$ основан на предположении, что эта функция является достаточно гладкой и может быть

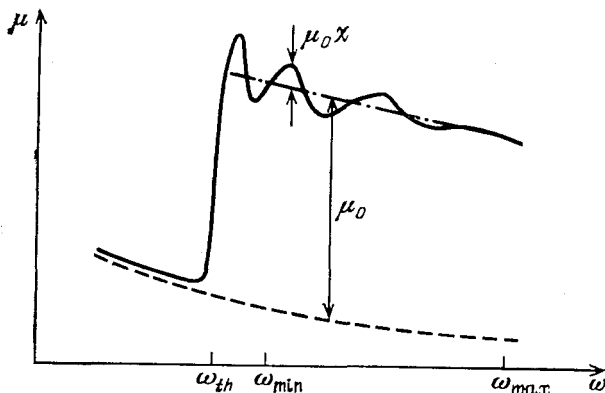


Рис. 9. Типичная зависимость $\mu(\omega)$ вблизи края поглощения.

Сплошная линия — μ_t ; штриховая — μ_b ; штрихпунктирная — $\mu_b + \mu_0$

на всем интервале изменения энергий задана в виде единого полинома малой степени или в виде разложения по небольшому числу кубических сплайнов, коэффициенты которых подбирают так, чтобы минимизировать выражение

$$\int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} [\mu_t(\omega) - \mu_b(\omega) - \mu_0(\omega)]^2 q(\omega) d\omega, \quad (3.4)$$

где $\mu_b(\omega)$ определяется из (3.3) (см. рис. 9).

Опыт показывает, что весовая функция $q(\omega)$ должна выбираться с тем

расчетом, чтобы компенсировать убывание выражения в квадратных скобках в (3.4) при удалении от порога ионизации, чтобы все участки области интегрирования вносили в (3.4) равномерный вклад. Верхняя граница ω_{\max} устанавливается там, где амплитуда осцилляций спектра становится сравнимой с экспериментальным шумом. Нижняя граница ω_{\min} выбирается так, чтобы в область интегрирования не включалась околороговая тонкая структура, обусловленная эффектами многократного рассеяния и не описываемая формулой (2.20). Следует отметить, что функции $\sigma_{at}(\omega) = \mu_0(\omega)/n_a$ для одинаковых поглощающих атомов в разных соединениях должны слабо отличаться друг от друга. Это обстоятельство может быть использовано как критерий правильности получения и обработки спектров. После того, как найдены зависимости μ_b и μ_0 , получить $\chi(\omega)$ не представляет труда.

Рассмотрим кратко трудности, возникающие на этапе предварительной обработки спектров. Они связаны в основном с приближениями, используемыми при выводе формулы (1.1), которая не учитывает, во-первых, что излучение, прошедшее через монохроматор, может содержать высокочастотные компоненты; во-вторых, образец никогда не бывает идеально однородным, а порой даже содержит микропоры; наконец, не являются идеальными детекторы, предназначенные для определения интенсивностей падающего

и прошедшего через образец излучения $I_0(\omega)$ и $I(\omega)$. Влияние этих погрешностей на результаты, получающиеся при обработке спектров, обсуждается в работах ⁴⁴, ⁶⁴, ⁹³. В работе ⁴⁴, в частности, показано, что неоднородности образца, а также возможная утечка рентгеновского излучения могут привести к значительным искажениям величин μ_b и μ_0 , так что зависимость $\mu_0(\omega)$ может оказаться даже растущей. Кроме того, в этом случае возникают нелинейные искажения нормализованной EXAFS, что ведет к появлению в функции $\chi(k)$ кратных гармоник и соответственно ложных максимумов при ее фурье-преобразовании. Влияние толщины образца на контрастность спектра изучено в работе ¹¹². В ней даны рекомендации для выбора оптимальной толщины поглотителя, позволяющие уменьшить влияние на полученные результаты утечки рентгеновского излучения.

3.2. Проблема выбора E_0 и определения функции $\chi(k)$

Результатом предварительной обработки экспериментальных спектров является определение зависимости χ от энергии падающего фотона ω . На следующем этапе обработки необходимо получить зависимость χ от волнового числа фотоэлектрона k .

Согласно (2.4) $k = (\epsilon - E_0)^{1/2}$, где ϵ — энергия фотоэлектрона, а E_0 — энергетический параметр, который должен быть найден при обработке экспериментальных данных. К сожалению, как отмечалось в разделе 2.3, не существует никакой простой связи между положением уровня E_0 и порога ионизации, так что сопоставление E_0 с такими деталями спектра, как точка перегиба на скачке поглощения или максимум белой линии в спектре, оказывается весьма приблизительным и оправдано лишь при сравнении спектров соединений, близких по типу химической связи.

Если функции $f(\pi, k)$ и $\delta_l(k)$ известны из теоретических расчетов или обработки EXAFS соединений с известной структурой, то E_0 может служить одним из параметров, варьируемых при обработке спектров исследуемых веществ для достижения наилучшего согласия между экспериментальной и теоретической зависимостями $\chi(k)$. При этом может произойти некоторая компенсация неточностей, допущенных при расчетах $f(\pi, k)$ и $\delta_l(k)$, как отмечалось в разделе 2.3.

Предложено несколько методик сопоставления теории с экспериментом для определения величины E_0 . Большинство из них основано на предварительном выделении из нормализованной EXAFS-χ-вклада от одной координационной сферы $\chi_j^{(F)}(\omega) = A_j(\omega) \sin \Phi_j(\omega)$, где A_j — амплитудная, а Φ_j — фазовая функция для атомов координационной сферы с номером j (см. раздел 3.3). В работе ¹⁹ предлагается подбирать E_0 таким образом, чтобы при любом k выполнялось равенство

$$\frac{\Phi_j(\omega) - \psi_j(k)}{2k} = \text{const} = R_j. \quad (3.5)$$

Понятно, что найденное из (3.5) отношение R_j является радиусом соответствующей координационной сферы. Другой способ определения E_0 , предложенный в ⁸⁷, требует знания не только фазовой функции ψ_j , но и величин $|f(\pi, k)|$ и σ . Критерием правильности выбора E_0 в соответствии с ⁸⁷ является совпадение положений максимумов мнимой части функции $\phi'(r)$ и ее модуля, где фурье-преобразование проводится согласно

$$\phi'(r) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{k \chi_j^{(F)}(k)}{|f(\pi, k)|} \exp(2\sigma^2 k^2) \exp[-i(\psi_j(k) + 2kr)] dk. \quad (3.6)$$

Составляющая $\chi_j^{(F)}(k)$, используемая при определении E_0 , обычно выделяется из полной функции $\chi(k)$ с помощью методики фурье-фильтрации (см. раздел 3.3), которая дает результаты, слабо зависящие от величины E_0 , что оправдывает возможность использования такой методики.

3.3. Фурье-анализ функции $\chi(k)$ и определение вкладов отдельных координационных сфер

Исторически первым и в течение длительного времени основным способом обработки EXAFS является фурье-преобразование. Достоинство метода заключается в его простоте и наглядности, и для многих исследований, носящих качественный характер, полученных с его помощью результатов бывает достаточно. Для работ, в которых ставится задача точных качественных определений структурных параметров, фурье-преобразование, позволяющее выделять вклады от отдельных координационных сфер из функции $\chi(k)$, является важным, но лишь предварительным этапом обработки спектров.

Вообще говоря, можно было бы пытаться определять все искомые структурные параметры, сопоставляя полную экспериментальную EXAFS с теоретической, описываемой формулой (2.22), и используя метод наименьших квадратов для определения искомых структурных параметров. Однако такая методика обречена на неудачу по нескольким причинам. Во-первых, формулы типа (2.22) получены с учетом только процессов однократного рассеяния фотоэлектронов атомами окружения и хорошо описывают лишь осцилляции спектра, обусловленные рассеянием фотоэлектронных волн первыми координационными сферами, а как отмечено выше (см. раздел 2.5), вклад в функцию $\chi(k)$ от процессов многократного рассеяния не всегда мал. Во-вторых, поиск большого числа параметров, через которые выражается полная функция $\chi(k)$, основанный на использовании нелинейного метода наименьших квадратов, применяемого ко всему экспериментальному спектру, является практически неразрешимой задачей¹¹³. Поэтому при структурных исследованиях вещества, радиусы различных координационных сфер в котором существенно отличаются друг от друга, всегда целесообразно использовать метод фурье-фильтрации для выделения из $\chi(k)$ вкладов от отдельных координационных сфер.

Процедура фурье-фильтрации начинается с фурье-преобразования функции $\chi(k)$, проводимого по формуле

$$\varphi_n(r) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{-2ikr} dk. \quad (3.7)$$

Верхняя граница интегрирования k_{\max} выбирается там, где отношение сигнал/шум еще не слишком мало, она зависит от типа атомов окружения, температуры и набранной статистики. Как правило, $k_{\max} \approx 8 \text{ \AA}^{-1}$ для легких атомов окружения и доходит до величин $\sim 18 \text{ \AA}^{-1}$ для тяжелых. Нижняя граница k_{\min} выбирается так, чтобы вплоть до нее можно было пренебречь процессами многократного рассеяния. Обычно принимают, что $k_{\min} \approx 3-4 \text{ \AA}^{-1}$.

Множитель k^n вводится в подынтегральное выражение, чтобы компенсировать убывание $\chi(k)$ с ростом k и уравнивать тем самым вклады в интеграл (3.7) от различных участков области интегрирования. Значения n обычно берут равными 3 для рассеивающих атомов с $Z \leq 18$ и равным 1 для более тяжелых.

Как показывают расчеты, при $k_{\max} \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ функции $\psi_j(k)$ достаточно близки к линейным и убывают⁸⁸. Выделяя из них линейную часть в явном виде, запишем

$$\psi_j(k) = -2\alpha_j k + \psi'_j(k) \quad (\alpha_j > 0). \quad (3.8)$$

Хотя подынтегральное выражение в (3.7), имеющее, например, вид (2.22), зависит от k довольно сложным образом, в зависимости $|\varphi_n(r)|$ в большой части исследованных случаев возникают достаточно острые максимумы в точках с координатами

$$r_j = R_j - \alpha_j. \quad (3.9)$$

Это обусловлено сравнительно медленным изменением функций $A_j(k)$ и $\psi_j'(k)$ с ростом k . Иногда в литературе функция $|\varphi_n(r)|$ отождествляется

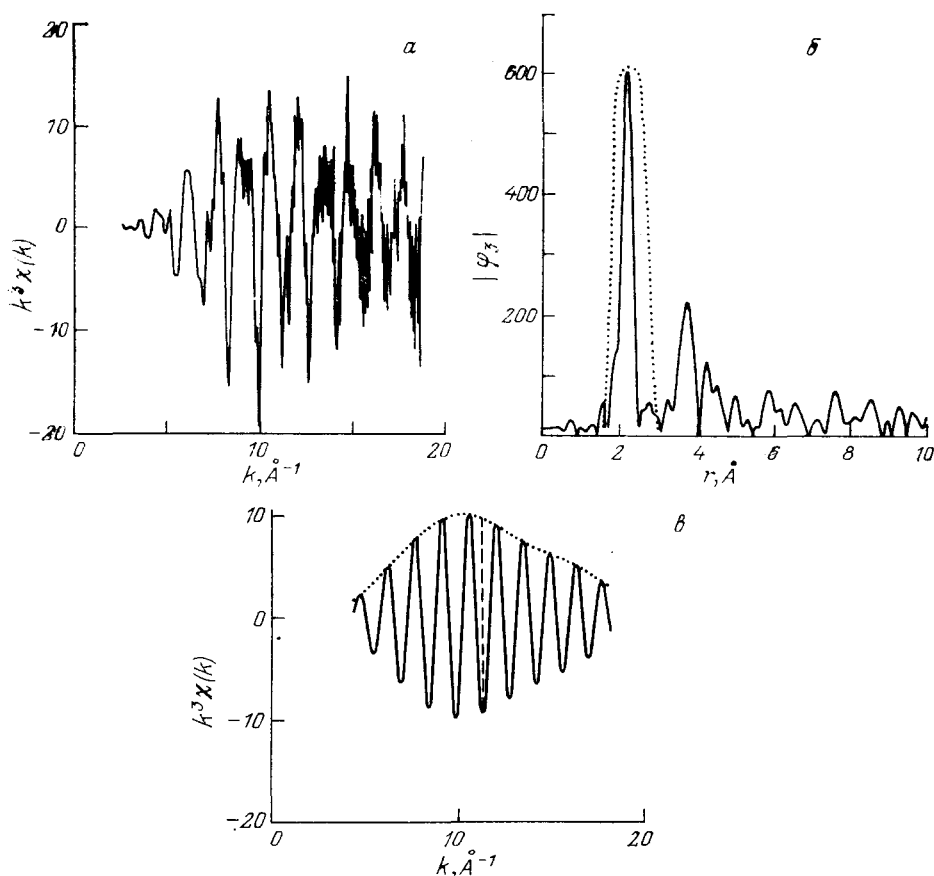


Рис. 10. Фурье-фильтрация вклада первой координационной сферы в EXAFS К-края Ge^{64} .

α — Экспериментальные значения $\chi(k)k^3$. δ — Сплошная линия — амплитуда ФТ спектра, приведенного на рис. α ; штриховая линия — «окошечная» функция. ϵ — Сплошная линия — отфильтрованный вклад первой координационной сферы, пунктирная — огибающая

с ПРФРА. Строго говоря, это неверно, и связь между этими двумя функциями довольно сложна. Тем не менее, в ряде случаев имеется возможность по виду $|\varphi_n(r)|$ представить себе качественное поведение ПРФРА. Так, если $|\varphi_n(r)|$ имеет острые изолированные максимумы в точках r_j , то ПРФРА имеет максимумы в точках $R_j = r_j + \alpha_j$.

Ширины максимумов $|\varphi_n(r)|$, помимо дисперсии распределения величин R_j , обусловлены конечными размерами интервала интегрирования

$$\Delta_f \approx \frac{\pi}{k_{\max} - k_{\min}} \sim 0,2 - 0,3 \text{ \AA} \quad (3.10)$$

и зависимостью величин $A_j e^{i\psi_j}$ от k :

$$\Delta_v \approx \max \left| \frac{dA_j e^{i\psi_j} / dk}{A_j} \right|, \quad (3.11)$$

имеющий обычно такой же порядок, что и Δ_f .

К сожалению, из-за конечности интервала интегрирования по k , экспериментального шума и некоторых других помех функция $|\varphi_n(r)|$ имеет ряд «ложных» максимумов, которые иногда бывает трудно отличить от

максимумов, соответствующих удаленным координационным сферам. Для выделения последних обычно пользуются дополнительной информацией, чаще всего кристаллохимического характера.

Вклады отдельных координационных сфер в нормализованную EXAFS $\chi_j^{(F)}$ определяются с помощью обратного фурье-преобразования, которое проводится следующим образом:

$$\chi_j^{(F)}(k) = \frac{1}{\pi k^n} \int \varphi_n(r) e^{2ikr} \Omega(r - R_j + \alpha_j) dr. \quad (3.12)$$

Функция аподизации «(окочесная)» функция $\Omega(x)$ близка к единице при значениях $|x|$, меньших ширины выбранного максимума функции $|\varphi_n(r)|$, а затем быстро, но гладко спадает к нулю. Она вводится для того, чтобы при выделении вклада от исследуемой координационной сферы избежать дополнительных ложных осцилляций в зависимости $\chi_j^{(F)}(k)$, связанных с резким обрывом подынтегрального выражения (3.12). Конечно, провести нужное раз-

ложение функции $\chi(k)$ на вклады от отдельных координационных сфер возможно лишь в том случае, когда расстояние между соседними максимумами больше суммы их ширин. В противном случае мы получим в результате фурье-фильтрации структуру, обусловленную рассеянием фотоэлектронов на нескольких координационных сферах с близкими значениями радиусов.

Пример выделения вклада ближайшей координационной сферы с использованием метода фурье-фильтрации приведен на рис. 10.

Отметим, что из соотношения (3.11) следует, что в случае одинаковых рассеивающих атомов, расположенных в разных координационных сферах, фурье-фильтрацию лучше проводить, умножая подынтегральное выражение не на k^n , а на $ke^{2\sigma^2 k^2} / |f(\pi, k)|$, так как это позволит уменьшить ширину пиков в r -пространстве и добиться лучшего их разделения.

При анализе структуры ряда соединений, имеющих сходное окружение поглощающего атома и отличающихся наличием в одном из соединений дополнительного лиганда, вклад которого трудно заметить непосредственно

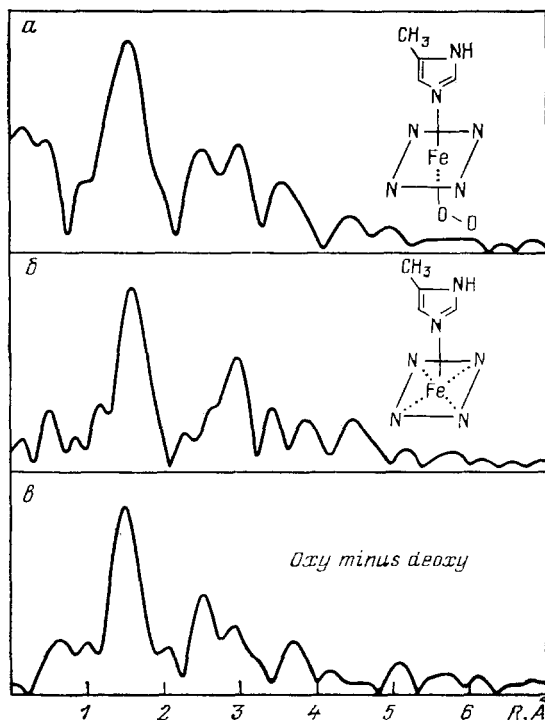


Рис. 11. Разностная методика обработки EXAFS.

Амплитуды ФТ К-спектров Fe в окси(а)- и деокси(б)-комплексах Fe ($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -TripvPP) (1-Me (mid)). в — Амплитуда разности ФТ рис. а и б. Максимумы при 1,5 и 2,5 Å обусловлены присутствием в оксидном комплексе асимметрично связанной молекулы O_2 .¹¹⁴

в спектрах, бывает полезно применить следующий прием: провести фурье-преобразование разности функций $\chi_j(k)$ для этих соединений¹¹⁴. При этом может отчетливо проявиться максимум на расстоянии, соответствующем дополнителю лиганду. Пример применения разностной методики обработки EXAFS приведен на рис. 11.

3.4. Обработка вклада отдельной координационной сферы при гауссовой ПРФРА

Для объектов, у которых ПРФРА имеет вид гауссового распределения, для $\chi_j(k)$ справедливо выражение (2.22). Цель настоящего раздела состоит в том, чтобы указать, каким образом по известной зависимости $\chi_j(k)$ найти структурные параметры N_j , R_j , σ_j и λ . В первую очередь, как правило, определяется радиус координационной сферы R_j . Его величина связана с положением максимума фурье-трансформанты $|\varphi_n(r)|$ соотношением (3.9). Если тип атомов, образующих рассматриваемую сферу, известен, то величины α_j могут быть определены путем расчета или использования готовых таблиц (например, таблиц Тео и Ли⁸⁸). Другая возможность основана на определении значений α_j путем обработки спектров соединений с известной структурой, содержащих аналогичные пары атомов поглотитель-рассеиватель. Как показано в ряде исследований¹¹⁵⁻¹¹⁷, при близком характере химической связи в различных веществах для данной пары атомов величины α_j остаются практически неизменными («химическая трансферабельность фаз»).

Если исследуются функции χ_m и χ_j , описывающие вклады от различных координационных сфер, состоящих из одинаковых атомов, то из (2.22) следует, что

$$\ln \frac{\chi_m(k)}{\chi_j(k)} = \ln \frac{N_m R_m^3}{N_j R_j^3} + 2(\sigma_j^2 - \sigma_m^2)k^2 + \frac{2(R_j - R_m)}{\lambda}. \quad (3.13)$$

Считая последнее слагаемое малым, замечаем, что зависимость $\ln(\chi_m/\chi_j)$ от k^2 линейная; по графику этой зависимости легко найти величины $N_m R_m^3/N_j R_j^3$ и $\sigma_j^2 - \sigma_m^2$. Такой метод применяется при исследовании температурной зависимости среднеквадратичного смещения атомов из положения равновесия, а также при определении координационных чисел в нестехиометрических соединениях¹¹.

Наиболее точным методом определения структурных параметров является подгонка теоретической кривой вида (2.22) до наилучшего совпадения с функцией $\chi_j^{(F)}$, найденной из экспериментальной EXAFS методом фурье-фильтрации. Такая подгонка обычно делается нелинейным методом наименьших квадратов. Варьируемыми параметрами при этом являются величины N_j , R_j , σ_j , λ и E_0 . Функции $|f(\pi, k)|$ и $\psi_j(k)$ берутся из теоретических расчетов, из анализа модельных соединений или задаются параметрически^{116, 117}, что связано с увеличением числа искомых величин. Последнее удобно делать в случае легких атомов окружения, когда в рассматриваемом интервале k эти зависимости монотонны.

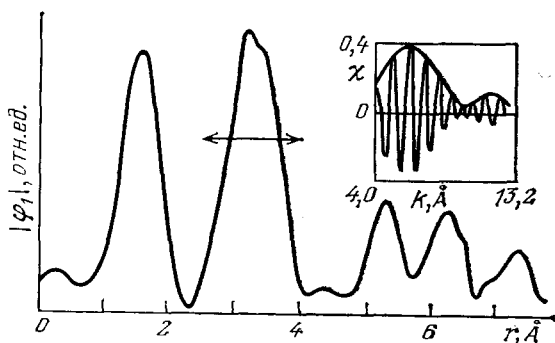


Рис. 12. Амплитуда фурье-трансформанты К-спектра Ti в SrTiO_3 ¹¹⁸.

На вставке изображен отфильтрованный вклад второго максимума. Область фильтрации указана стрелкой. Хорошо заметный минимум в огибающей обусловлен интерференцией рассеяния фотоэлектронов на атомах второй (Sr) и третьей (Ti) координационных сфер, имеющих близкие радиусы и не разделившихся при фурье-анализе

С помощью подгонки удается находить R_j с точностью $0,01 \text{ \AA}$ для первой координационной сферы. Координационное число, среднеквадратичное смещение и длина свободного пробега фотоэлектрона сильно скоррелированы между собой, и их одновременный поиск затруднителен, поэтому для точного определения этих параметров необходимо дополнительно использовать результаты других экспериментов.

Метод подгонки позволяет найти межатомные расстояния и в том случае, когда они настолько близки между собой, что соответствующие максимумы в $|\varphi_n(r)|$ сливаются друг с другом. Наличие таких атомов может быть замечено по форме огибающей отфильтрованной осциллирующей функции $\chi_j^{(F)}(k)$, полученной при обратном фурье-преобразовании одного из максимумов функций $|\varphi_n(r)|$. Легко видеть, что если атомы расположены на расстояниях R_1 и R_2 от поглощающего центра, эта огибающая будет дополнительно модулироваться функцией $\cos[k(R_2 - R_1)]$ и иметь, таким образом, минимумы при значениях k , удовлетворяющих условиям

$$k(R_2 - R_1) = \frac{\pi}{2} + n\pi \quad (n = 0, 1, 2 \dots). \quad (3.14)$$

Пример спектра, в котором проявляется эффект модуляции огибающей $\chi_j^{(F)}(k)$, приведен на рис. 12.

3.5. Получение парной радиальной функции распределения атомов

В целом ряде случаев использования EXAFS, таких как анализ структуры аморфных полупроводников, металлических стекол, расплавов, растворов, изучение структурных фазовых переходов, где нельзя считать, что ПРФРА имеет вид гауссова распределения, ставится задача нахождения ее формы. Уравнение (2.20), в котором дается выражение для нормализованной EXAFS атома сорта α , в случае произвольной формы ПРФРА может быть символически записано в виде

$$\chi_\alpha(k) = \sum_\beta \hat{A}_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}, \quad (3.15)$$

где $\hat{A}_{\alpha\beta}$ — соответствующий интегральный оператор, вид которого легко получить из (2.20).

Если образец состоит из атомов лишь одного сорта α , то выражение (3.15) является интегральным уравнением Фредгольма I рода относительно функции $g_{\alpha\alpha}(r) \equiv g(r)$. Уравнения такого типа относятся к числу задач, некорректных по Тихонову¹¹⁹ и должны решаться с использованием той или иной процедуры регуляризации. Одна из распространенных схем регуляризации основана на поиске минимума функционала

$$\left\{ \|\chi - \hat{A}g\|^2 + \gamma \int_a^b |g|^2 dr + \delta \int_a^b \left| \frac{d}{dr} g \right|^2 dr \right\} \quad (3.16)$$

с дополнительным требованием неотрицательности искомой функции $g(r)$. Величины γ и δ — параметры регуляризации.

Методика обработки EXAFS с использованием такой схемы регуляризации развита в работах¹²⁰⁻¹²³. На рис. 13 приведены результаты ее применения к обработке спектров кристаллической меди.

При исследовании сложных веществ, в состав которых входят атомы нескольких типов, в связи с чем необходимо определять несколько ПРФРА $g_{\alpha\beta}$, использование только рентгеноспектрального эксперимента, как ясно из (3.15), не позволяет получить нужного количества уравнений. В этом случае необходимо привлекать дополнительные данные, в частности, по диффузному рассеянию рентгеновских лучей¹²⁴.

Более традиционным методом решения задач о нахождении формы ПРФРА является использование уравнения (2.20) для выбора одной из нескольких конкурирующих структурных моделей.

В работе ¹²⁵ предлагается варьировать параметры, входящие в ПРФРА определенной модели, для достижения минимума функции невязки:

$$D = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{[\operatorname{Re} \varphi(r_i) - \operatorname{Re} \varphi_{\text{mod}}(r_i)]^2}{[\operatorname{Re} \varphi(r_i)]^2 + [\operatorname{Re} d\varphi(r_i)/dr_i]^2} + \frac{[\operatorname{Im} \varphi(r_i) - \operatorname{Im} \varphi_{\text{mod}}(r_i)]^2}{[\operatorname{Im} \varphi(r_i)]^2 + [\operatorname{Im} d\varphi(r_i)/dr_i]^2} \right\}, \quad (3.17)$$

где φ_{mod} — фурье-трансформанта модельной EXAFS, а точки r_i берутся в той области изменения переменной r , где имеет максимум интересующая нас ПРФРА, а вместе с ней и $|\varphi_n(r)|$.

Подгонка модельных функций в r -пространстве по сравнению с подгонкой в пространстве волновых векторов, несмотря на некоторые погрешности, вносимые фурье-преобразованием, обладает и определенными преимуществами. Дело в том, что, ограничиваясь определенным интервалом в r -пространстве, можно, во-первых, исключить из рассмотрения области, где необходимо учитывать вклады от эффектов многократного рассеяния, а во-вторых, при исследовании многокомпонентных соединений выбирать те области, в которых доминирует вклад определенной координационной сферы, ПРФРА которой отыскивается.

В данном разделе уместно также провести сравнительную характеристику описываемого метода и традиционных методов диффузного рассеяния рентгеновского излучения при определении ПРФРА.

Для многокомпонентных систем EXAFS для атома сорта α зависит только от ПРФРА $g_{\alpha\beta}$ атомов сорта β относительно атомов сорта α в то время, как результаты по диффузному рассеянию зависят от всех парных атомных функций распределения. Кроме того, формы максимумов фурье-трансформант EXAFS, обусловленных различными типами соседних атомов, отличаются сильнее, нежели в традиционных методах. Эти два отличия делают структурный анализ многокомпонентных систем с помощью EXAFS в ряде случаев проще и эффективнее.

Еще одно существенное отличие рассматриваемых методов связано с тем, что при обработке данных экспериментов по диффузному рассеянию наиболее надежно определяются длинноволновые фурье-компоненты ПРФРА со значениями $g \sim 0 - 18 \text{ \AA}^{-1}$ ¹²⁶, в то время как EXAFS дает информацию преимущественно о коротковолновой структуре ПРФРА для величин $q = \pm 2k \sim 6 - 40 \text{ \AA}^{-1}$. Это указывает на целесообразность совместного использования EXAFS и традиционных рентгеновских методов для исследования ПРФРА.

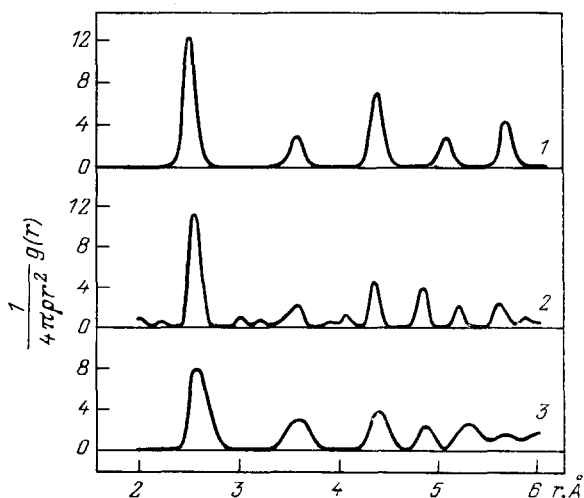


Рис. 13. ПРФРА кристаллической меди, полученная методом регуляризации ¹²³.

1 — модельная функция при 77 К; 2, 3 — результаты, полученные из экспериментальных спектров при температурах 77 и 300 К соответственно. ρ — средняя атомная концентрация меди

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

Большое число работ, выполненных к настоящему времени с использованием EXAFS-спектроскопии в самых различных областях физики, химии, биологии, делает невозможным сколько-нибудь подробное их рассмотрение в рамках настоящего обзора. Мы ограничимся обсуждением нескольких примеров сопоставления теоретических и экспериментальных спектров и проиллюстрируем возможные пути применения EXAFS-спектроскопии при решении конкретных структурных задач. Для более детального ознакомления с приложениями EXAFS-спектроскопии мы отсылаем читателей к специализированному обзору^{62, 64, 127, 128}.

4.1. Сопоставление теории и эксперимента

Детальное сравнение экспериментальных и рассчитанных нормализованных EXAFS подтвердило гипотезу о «химической трансферабельности» фаз атомного рассеяния и показало, что фазы, найденные при обработке EXAFS одного соединения, позволяют с хорошей точностью описать дальнюю

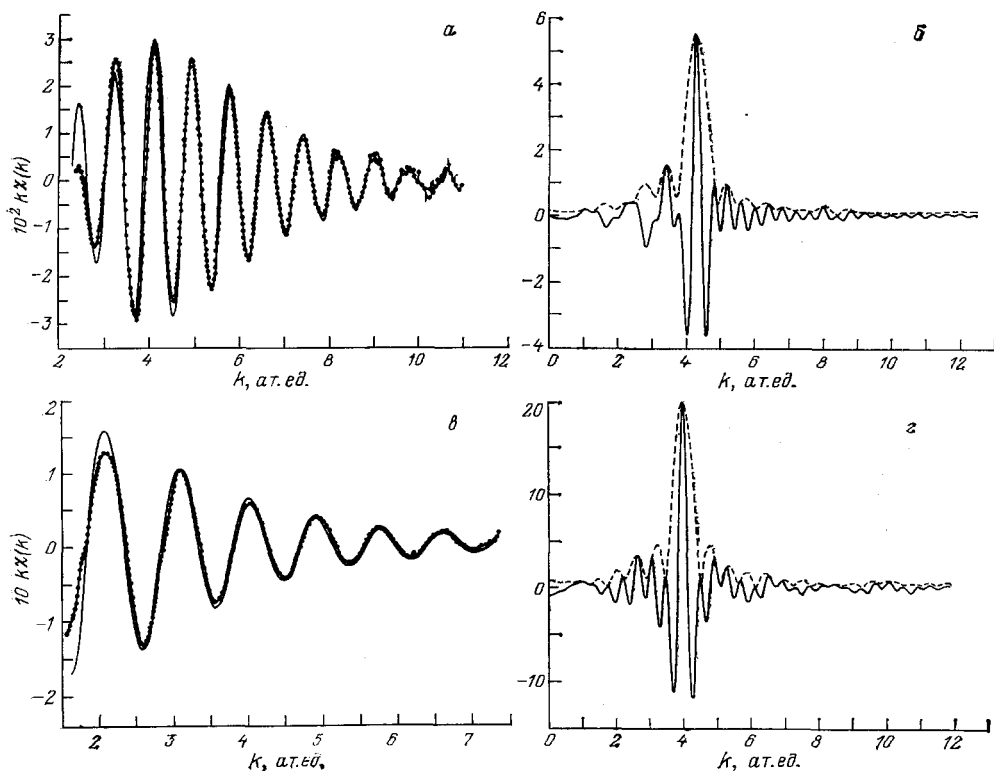


Рис. 14. Сопоставление экспериментальных и теоретических EXAFS молекул Br_2 (а) и GeCl_4 (в) и фурье-трансформанты экспериментальных EXAFS Br_2 (б) и GeCl_4 (г)⁸⁷. а, в — Тонкая сплошная линия — теория, точки, соединенные линией, — эксперимент. б, г — Сплошная линия — мнимая часть ФТ EXAFS, штриховая — модуль ФТ. Параметр E_0 выбран из условия совмещения максимумов мнимой части и модуля ФТ

тонкую структуру РСР в других соединениях, содержащих те же пары атомов. Полное сопоставление теории и эксперимента требует использования теоретических амплитуд и фаз атомного рассеяния. Поскольку в настоящее время наиболее широко применяются амплитуды и фазы, рассчитанные Тео и Ли, мы опишем сопоставление теоретических и экспериментальных EXAFS,

выполненное в основополагающей работе Ли и Бени⁸⁷, в которой был развит алгоритм расчета, использованный в дальнейшем Тео и Ли.

На рис. 14, а, в представлены результаты сопоставления с экспериментом нормализованных EXAFS К-спектра Вг в молекуле Вг₂ и К-спектра Ge в молекуле GeCl₄. Расчет проводился по формуле (2.22). Значения R и σ были взяты из опытных данных по электронной дифракции. Величина E₀

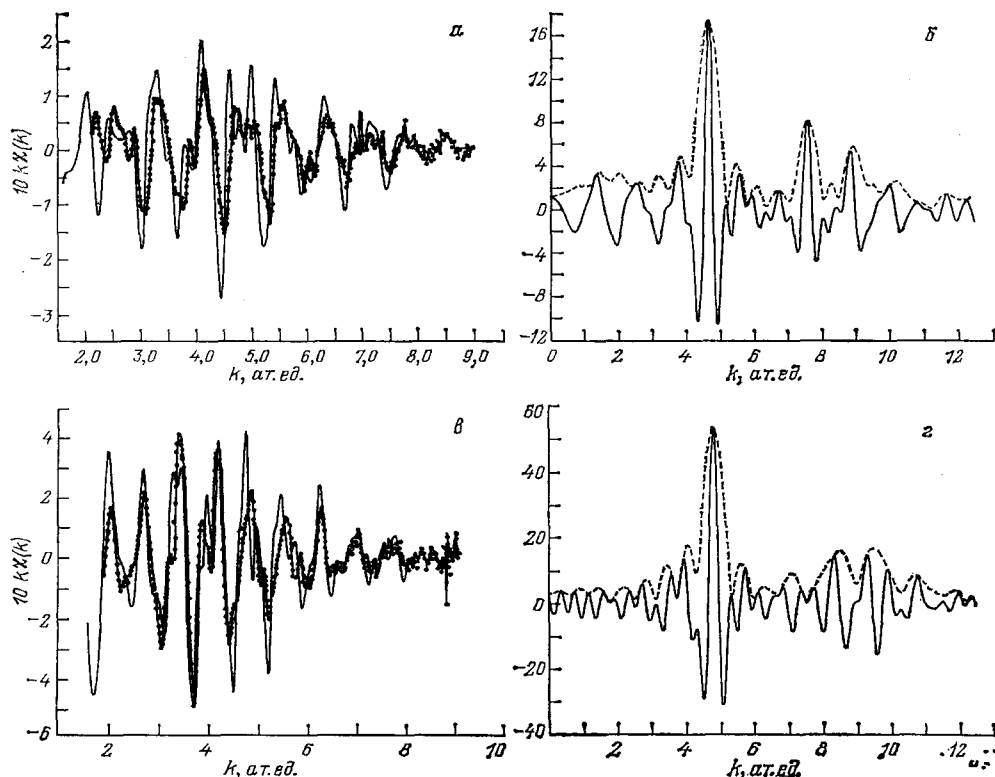


Рис. 15. Сопоставление экспериментальных и теоретических EXAFS кристаллов Ge (а) и Cu (б) и фурье-трансформанты экспериментальных EXAFS Ge (в) и Cu (г)⁸⁷.

а, в — Тонкая сплошная линия — теория, точки, соединенные линией, — эксперимент. б, г — Сплошная линия — мнимая часть EXAFS, штриховая — модуль ФТ. Параметр E₀ выбран из условия совмещения максимумов мнимой части и модуля ФТ для первой координационной сферы

находилась из условия совмещения максимумов модуля и мнимой части фурье-трансформанты (ФТ) EXAFS (3.6), которое и было впервые сформулировано в работе⁸⁷. Значение w_0 подбиралось из условия наилучшего совпадения теории и эксперимента. Видно, что согласие теоретических и экспериментальных кривых при значениях k , превышающих 5–6 Å⁻¹, является вполне хорошим. Некоторое расхождение результатов в области малых k может быть связано как с усилением роли эффектов многократного рассеяния, так и с худшей применимостью в этой области энергий предлагаемого в⁸⁷ алгоритма вычисления фаз и амплитуд атомного рассеяния. На рис. 14, б, г приведены ФТ экспериментальных спектров, вычисленные по формуле (3.6). Положения их максимумов (4,308 и 3,990 а. е.) с высокой точностью совпадают с известными межатомными расстояниями (4,316 ± 0,01 и 3,994 ± 0,006 а. е.).

Результаты аналогичных сопоставлений, проведенных в⁸⁷ для кристаллических Ge и Cu, представлены на рис. 15. Видно, что согласие теоретических и экспериментальных спектров (см. рис. 15, а, в) в кристаллах несколько хуже, чем в простых молекулах. Это, по крайней мере частично, обуслов-

лено учетом в работе ⁸⁷ лишь процессов однократного рассеяния фотоэлектронов атомами окружения, а также выбором единого значения E_0 для всех координационных сфер. (К сожалению, в работе не указано, сколько сфер учитывалось при расчете.) Тем не менее, как видно из табл. I, положения

Таблица I

Сопоставление координат максимумов фурье-трансформант кристаллических Ge и Cu с истинными межатомными расстояниями R ⁸⁷

j	Ge		Cu	
	r , а.е.	R , а.е.	r , а.е.	R , а.е.
1	4,632	4,631	4,794	4,820
2	7,556	7,563	7,077 *	6,817
3	8,869	8,868	8,477	8,349
4	10,087 *	10,695	9,452 *	9,641
5	11,601	11,655	10,648	10,779

j — номер координационной сферы. Звездочками * отмечены малоинтенсивные максимумы, положения которых сильно возмущены присутствием соседних пиков.

максимумов модулей ФТ, вычисленных по формуле (3.6), и известных межатомных расстояний для исследованных кристаллов очень близки.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что фазовые функции, входящие в выражение (2.22), рассчитываются в настоящее время вполне надежно. Напротив, амплитудные функции нормализованных EXAFS, которые определяются целым рядом независимых сомножителей: $|f(\pi, k)|$, w_0 , $e^{-2R/\lambda}$, $e^{-2\sigma^2 k^2}$, пока что не могут быть определены теоретически со столь же высокой степенью точности ^{129,130}.

4.2. Приложения EXAFS к исследованиям атомной структуры

4.2.1. Бездефектные кристаллы (суперионные проводники, соединения с переменной валентностью)

Хотя традиционные методы структурного анализа имеют, как правило, несомненные преимущества при исследовании бездефектных кристаллов перед методами EXAFS-спектроскопии, последние в ряде случаев дают ценную дополнительную информацию об исследуемых объектах. Это обусловлено прежде всего тем, что при обработке EXAFS сравнительно просто можно получать сведения о двухчастичной функции распределения $g_{\alpha\beta}(r)$ атомов заданного типа (α и β). Напротив, интенсивности брегговских максимумов определяются параметрами одночастичной функции распределения и не зависят тем самым от того, насколько сильно скоррелировано движение соседних атомов.

Анализ результатов, полученных при обработке EXAFS-спектров, дал, в частности, нетривиальную дополнительную информацию при изучении природы суперионной проводимости в ряде кристаллов, в том числе в галогенидах меди и AgI ^{125,131,132}. Явление суперионной проводимости, как известно, заключается в резком, иногда скачкообразном, росте с температурой электропроводности твердых тел с ионным типом связи до величин, типичных для жидких электролитов ¹³¹. С помощью дифракционных методов было установлено, что появление суперионной проводимости в исследуемых соединениях происходит в результате фазового перехода I рода, причем ионы галогенов остаются связанными в узлах решетки, а высокая

электропроводность обусловлена резким ростом подвижности катионов. Кроме того, величина скачка энтропии в точке перехода, равная приблизительно половине величины, характерной для плавления исследуемых кристаллов, также позволяет говорить о «плавлении» катионной решетки. С целью выяснить природу высокой подвижности катионов в работах Бойса,

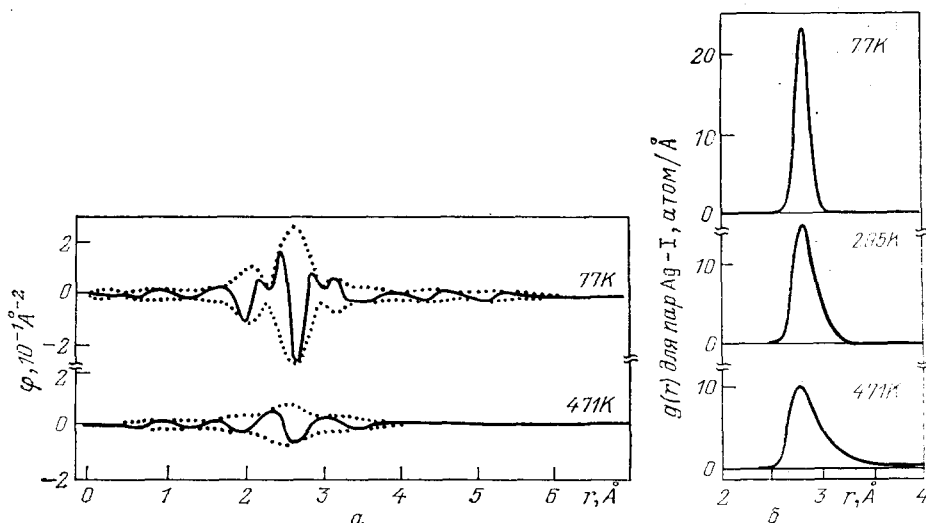


Рис. 16. EXAFS К-края Ag в суперионном проводнике AgI (а) 131 и ПРФА, соответствующие ближайшим соседям ионов Ag^{132} (б), при различных температурах.

Температура 471 К соответствует суперионной α -фазе AgI, температуры 77 К и 295 К — несуперионной β -фазе. а — Пунктирная линия — модуль ФТ, сплошная линия — действительная часть ФТ

Хейеса и др. ^{125,131,132} были исследованы EXAFS AgI, CuI, CuBr и CuCl. Ниже мы приведем результаты, полученные для AgI, в котором ионы Ag образуют ГПУ-решетку в нормальной фазе и ОЦК — в суперионной.

Фурье-образы нормализованных EXAFS К-края Ag в нормальной и суперионной фазах показаны на рис. 16, а. На приведенных кривых хорошо видны максимумы в области $r \approx 2,6 \text{ \AA}$, которые соответствуют ближайшим соседям серебра — ионам йода, причем амплитуда максимума в суперионной фазе оказывается существенно меньше. Сложная форма максимумов, отчетливо проявляющаяся в нормальной фазе, обусловлена немонотонным поведением функции $|f(\pi, k)|$ — амплитуды рассеяния назад фотоэлектронов ионами йода. В нормальной фазе исследуемая ПРФА в области ближайших соседей при $T = 77 \text{ K}$ хорошо описывается узким гауссовым распределением (см. рис. 16, б). Это дало возможность найти из эксперимента амплитудную и фазовую функции для пары атомов поглотитель—рассеиватель (Ag — I). Далее, в рамках различных предположений о характере движения атомов в суперионной фазе ПРФА атомов йода, окружающих ионы Ag, были записаны в виде функций от нескольких параметров. Последние находились путем сравнения теоретических EXAFS с экспериментальными из требования минимума невязки (3.17). Абсолютный минимум невязки, 2%, был достигнут в модели исключенного объема. В этой модели принимается, что катионы располагаются в тетрапорах анионной ОЦК-решетки, не приближаясь к анионам на расстояние, меньшее, чем величина r_{ex} , являющаяся основным параметром модели, а в остальном объеме тетрапоры распределены с постоянной плотностью. Модель содержит два подгоночных параметра. Величины минимальных невязок, найденные для других моделей, больше и колеблются в пределах 3,1—11,9%. Графики ПРФА, полученные в рамках модели исключенного объема, при различных температурах, приве-

дены на рис. 16, б. С ростом температуры возрастает асимметрия максимума функции распределения, и у него возникает «хвост», тянущийся на большие расстояния.

При большой величине r_{exc} разрешенный объем для катиона целиком расположен внутри тетрапоры. В ¹²⁵ введена также величина r_{face} — минимальная для данного межатомного расстояния величина r_{exc} , при которой разрешенные объемы соседних тетрапор касаются друг друга. Сопоставление графиков экспериментально полученных температурных зависимостей величин r_{exc} и r_{face} показывает, что при увеличении температуры величина r_{exc} становится меньше, чем r_{face} . Это ведет к резкому возрастанию вероятности перескока катиона из одной тетрапоры в другую, что и определяет высокую подвижность катионов в суперионной фазе.

Отметим, что наблюдаемые ширины максимумов в ПРФРА меньше, чем значения, полученные при расчете спектров, использующие факторы Дебая — Валлера, найденные из опытов по рентгеновской и нейтронной дифракции. Это подтверждает высказанные в разделе 2.4 соображения о влиянии на величины σ корреляций в движении соседних атомов.

Исследованию температурных зависимостей величин σ и сопоставлению их с теоретическими значениями посвящен большой цикл работ. Они выполнены на основе обработки EXAFS в кристаллах с известной структурой: Cu, Zn, Co, Ge, галогенидов переходных металлов и др. ^{96, 98, 130, 133}. Полученные результаты свидетельствуют о сильной зависимости степени корреляции движения атомов от расстояния между ними и температуры. Как и следовало ожидать, наиболее скоррелированным оказывается движение ближайших соседей.

Существенные результаты были получены при исследовании методами EXAFS-спектроскопии тех соединений редкоземельных (РЗ) элементов, где имеет место явление промежуточной валентности (ПВ) ¹³⁴. В этих соединениях у ионов РЗ элементов, занимающих структурно эквивалентные позиции, наблюдаются различные числа квазиатомных 4f-электронов,

что легко видеть по расщеплению L_3 -края поглощения РЗ иона. Дело в том, что этот край соответствует радиационному переходу электрона с основного 2p- на достаточно локализованной свободный 5d-уровень РЗ иона, а энергия такого перехода сильно (на ~ 10 эВ) меняется при изменении на 1 числа заполнения 4f-уровня. Для иллюстрации сказанного на рис. 17 показан L_3 -край поглощения Sm в SmB_6 , взятый из работы ¹³⁵. Максимумы А и А' соответствуют трех- и двухвалентным состояниям ионов Sm. По относительной величине пиков судят о вероятностях тех или иных валентных состояний РЗ ионов.

Хорошо известно, что величины ионных радиусов РЗ ионов в различных валентных состояниях значительно отличаются друг от друга. Это приводит к соответствующему изменению среднего значения постоянной кристаллической решетки при изменении средней валентности.

Обнаружение явления ПВ заставляет предполагать существование процессов электронного обмена между хорошо локализованными 4f-уровнями РЗ ионов и делокализованными состояниями полосы проводимости. Важ-

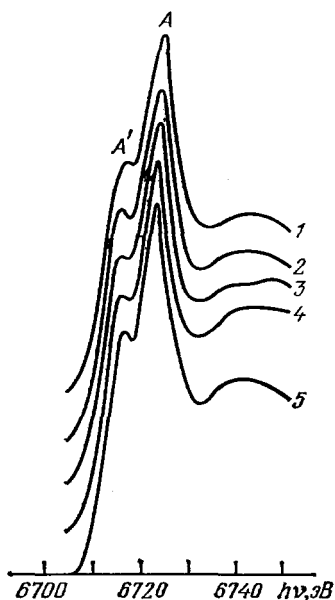


Рис. 17. Тонкая структура L_3 -спектра поглощения самария в гексабориде самария при различных температурах. ¹³⁵

$T(^{\circ}\text{C}) = 400$ (1), 200 (2), 100 (3), 20 (4) и 120 (5). А — главный максимум, соответствующий трехвалентному самарию, дополнительный максимум А' обусловлен присутствием в SmB_6 двухвалентного Sm

ным вопросом для физики соединений с ПВ является вопрос о том, успевает ли измениться расстояние от РЗ иона до ближайших соседей вслед за изменением числа заполнения его 4f-уровня или же в соединении имеется всего одно межатомное расстояние, соответствующее среднему радиусу РЗ иона. Дифракционные методы не позволяют различить две указанные возможности, в то время как EXAFS-спектроскопия дает достаточно прямой ответ на поставленный вопрос. Если межатомные расстояния успевают измениться, то в ПРФА должны наблюдаться либо два максимума, соответствующие различным значениям межатомных расстояний, либо один пик, но значительно уширенный. Выполненные работы ^{136,137} показали, что во всех исследованных случаях в ПРФА существует лишь один максимум, положение которого соответствует среднему расстоянию от РЗ иона до ближайших соседей, а ширина не превышает ширину максимума для аналогичной пары поглотитель—рассеиватель в соединении с фиксированной валентностью. Иными словами, данные EXAFS-спектроскопии позволяют заключить, что электронный обмен между 4f-состояниями и полосой проводимости в соединениях с ПВ происходит столь быстро, что параметры атомной системы формируются под влиянием среднего заряда РЗ иона, а не его мгновенного значения.

Следует отметить, что общим недостатком цитированных работ является отсутствие в них анализа влияния на структуру спектра изменения сдвига фаз рассеяния фотоэлектрона РЗ ионом при изменении его валентности.

4.2.2. Биоорганические молекулы

Весьма эффективно EXAFS-спектроскопия используется при исследовании ближнего окружения тяжелых атомов (обычно металлов), входящих в состав сложных органических молекул. Актуальность таких исследований обусловлена тем обстоятельством, что именно атомы металлов вместе с ближайшим окружением (активные центры) часто играют важную роль в биохимических процессах (например, группы гемов в гемоглобине). Получение нужной информации об отдельных атомах в чрезвычайно больших и сложных молекулах традиционными методами является непростой задачей. EXAFS-спектроскопия может как уточнить сведения, полученные при обработке дифракционных данных, так и оказаться основным источником структурной информации. Немаловажным с методической точки зрения является то обстоятельство, что для съемки EXAFS не нужны кристаллические образцы.

Наглядным примером уточнения структурных данных является исследование окружения атома железа в белке-рубредоксине ^{138,139}. Первые рентгеноструктурные работы привели к заключению, что атом железа в активном центре белка тетраэдрически координирован четырьмя атомами серы с тремя связями, имеющими длину 2,30 Å, и четвертой сильно укороченной, с длиной 2,05 Å. Тщательный анализ EXAFS К-края Fe, проведенный методом подгонки межатомных расстояний, но с фиксированными величинами σ , вычисленными по данным о жесткости связи Fe—S, показал, что разница между длинами связей Fe—S не превышает 0,1 Å. Проведенные впоследствии более точные рентгеноструктурные исследования подтвердили этот результат.

С помощью EXAFS-спектроскопии проведено исследование активных центров молекулы гемоглобина ^{16,140}. Такие центры состоят из атомов железа, расположенных приблизительно в плоскости порфиринового кольца, включающего 4 атома азота; пятый атом азота расположен на оси, перпендикулярной плоскости кольца. С противоположной стороны к атому железа может присоединиться молекула O₂.

Известно, что энергия связи молекулы кислорода в активном центре может отличаться на 3 ккал/моль в зависимости от того, присоединена или

нет молекула кислорода к другому центру той же молекулы. В связи с этим возникает два вопроса: не связано ли изменение энергии связи O_2 с изменением геометрии активного центра, и каким образом информация о наличии присоединенной молекулы передается от одного центра к другому.

Сравнение EXAFS железа в центрах с высокой и низкой энергиями связи кислорода показало, что длины связей $Fe-N$, а следовательно, и структура активных центров остается неизменной с точностью $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

Кроме этого была проверена гипотеза о смещении атома железа при присоединении кислорода на $0,7 \text{ \AA}$. Столь большая величина смещения могла бы обеспечить передачу информации о поглощении кислорода от одного активного центра другому. Однако такая гипотеза также оказалась несовместимой с результатами, полученными из EXAFS ¹⁴¹.

4.2.3. Спиновые стекла

Одной из наиболее перспективных областей применения EXAFS-спектроскопии является исследование геометрии ближнего окружения примесных атомов в конденсированных средах (примеси в объеме и на поверхности твердых тел, растворы и т. п.). Здесь в полной мере проявляется преимущество избирательного характера, присущего спектральным методам, — возможность исследовать ближнее окружение атомов только нужного типа. Эта возможность, в частности, была успешно использована при исследовании спиновых стекол.

Спиновые стекла образуются в твердых растворах парамагнитных ионов переходных или редкоземельных металлов в немагнитных матрицах. Поведение магнитной восприимчивости таких систем при низких температурах указывает на существование в них магнитного фазового перехода, который не сопряжен, однако, с появлением сколь-нибудь простого упорядочения в спиновой системе. Принятая в настоящее время точка зрения состоит в том, что выше температуры фазового перехода направление магнитного момента каждого иона непрерывно меняется со временем. При низких температурах эти флуктуации прекращаются, и магнитные моменты на примесных ионах становятся фиксированными, но ориентированными в пространстве случайным образом. Такое строение спиновой системы примесных ионов было названо спиновым стеклом, хотя со структурной точки зрения объекты, в которых образуются спиновые стекла, могут представлять собой как твердые растворы малых концентраций в кристаллических матрицах (как, например, $Au_{1-x}Mn_x$, $La_{1-x}Ga_xOs_2$ при $x \ll 1$), так и концентрированные аморфные системы (например, $MnSi$).

Магнитные свойства спиновых стекол сильно зависят от технологии приготовления образцов: отжига, холодной обработки и т. п. Для объяснения этого явления и создания последовательной микроскопической теории спиновых стекол важно ответить на вопрос о том, распределены ли парамагнитные ионы в матрице случайным образом или они группируются в кластеры, характер которых может меняться при обработке.

С целью ответить на этот вопрос в работе ¹⁴² методами EXAFS-спектроскопии было проведено исследование сплава $Au_{0,95}Mn_{0,05}$, в котором особенность в температурном ходе магнитной восприимчивости значительно усиливается в результате отжига. EXAFS-спектры К-края Mn были сняты в тонких пленках $Au_{0,95}Mn_{0,05}$, напыленных на подложку из Al при температурах 77 К и 900 К, что моделировало соответственно неотожженный и отожженный образцы. Для сопоставления были сняты EXAFS К-края Mn в системах с известной структурой: Au_2Mn и Mn. Анализ полученных результатов показал, что ближайшее окружение ионов Mn не претерпевает заметных изменений в результате отжига. Было выяснено, что среднее количество атомов Mn среди ближайших соседей этого же атома не превышает величины 0,6, которая находится из предположения о случайном распределении ато-

мов в матрице. Таким образом, образование кластеров из атомов Mn в исследованном сплаве не наблюдается. Исходя из полученных результатов и анализа магнитных свойств сплавов Au_3Mn и $AuMn$ в ¹⁴² была предложена модель процессов, происходящих при отжиге, и дано объяснение усилению особенности в магнитной восприимчивости при отжиге. Авторы ¹⁴² считают, что между атомами Mn существует эффективное отталкивание и в процессе отжига происходит их упорядочение, в результате чего атомы Mn уходят из второй координационной сферы подобных себе атомов, а необходимое изменение магнитных свойств связано с осциллирующим характером взаимодействия между спинами примесных атомов Mn.

4.2.4. Твердые растворы

Работы по спиновым стеклам — важный, но далеко не единственный пример успешного применения методов EXAFS-спектроскопии при исследовании твердых растворов. В настоящее время имеется большое число публикаций, посвященных изучению этими методами структуры ближнего окружения примесных атомов в металлах и ее изменения в ходе распада твердых растворов. Так, например, были исследованы растворы Cu ^{93,143-145}, Zn ^{144,146} и Mg ^{144,147} в Al, Fe в Cu ¹⁴⁸ и Cu в Ti ¹⁴⁹.

Наиболее подробно изучен раствор Cu в Al, при распаде которого наблюдается значительное число промежуточных фаз. Неупорядоченная α -фаза изучалась в работе ¹⁴³ для растворов, содержащих 2 и 2,5 атомных % меди, а также в работе ⁹³ для раствора, содержащего 0,5 атомных % меди.

Целью работы ¹⁴⁴ было исследование точности выполнения закона Вегарда, предсказывающего в рамках методов континуальной теории упругости изменение расстояний от примесного атома до ближайших соседей. Как всегда в случае прецизионных измерений, сначала анализировались спектры модельных соединений. В частности, в упорядоченном сплаве Al_2Cu с помощью подбора соответствующего значения E_0 удалось добиться совпадения с кристаллографическими данными с точностью до 0,01 Å для двух ближайших координационных сфер атома меди. Используя полученные при этом фазы и фазы, взятые из других эталонных измерений, авторы ¹⁴⁴ нашли величины ΔR — изменения межатомных расстояний Cu — Al по сравнению с расстоянием Al — Al в матрице. Аналогичные данные были получены для растворов Zn — Al и Mg — Al (см. табл. II, где приведены также

Таблица II

Изменение межатомных расстояний
в разбавленных твердых растворах ¹⁴⁴

		ΔR , Å	$\Delta R'$, Å
Cu—Al	2 ат. %	—0,125	—0,043
Zn—Al	0,83 ат. %	—0,200	—0,007
Mg—Al	3 ат. %	+0,075	+0,038
Mg—Al	7 ат. %	+0,085	+0,042
ΔR — результаты EXAFS-спектроскопии, $\Delta R'$ — результаты, полученные по закону Вегарда.			

соответствующие величины $\Delta R'$, следующие из закона Вегарда). Видно, что величины $\Delta R'$ отличаются от экспериментальных значений иногда в три раза, что говорит о неприменимости теории упругости при описании искажений решетки в окрестности примесных атомов. Отметим, что в настоящее

время нет другой методики, кроме EXAFS-спектроскопии, позволяющей даже в принципе провести подобные исследования.

Изучение твердого раствора Cu в Al наглядно иллюстрирует также и трудности, нередко возникающие при обработке EXAFS. Так, в работе⁹³ при исследовании 0,5%-ного раствора Cu в Al было получено значение $\Delta R = 0,07 \pm 0,03 \text{ \AA}$, что почти в два раза меньше значения, приведенного авторами работ^{143,144}. Отличие результатов может быть как связано с использованием разных методик приготовления образцов, так и обусловлено тем, что в работе¹⁴³ при обработке спектров учитывалось возможное увеличение концентрации атомов меди в ближайшем окружении этих атомов. Такой эффект, действительно обнаруженный в^{143,145}, приводит к изменению фазовых функций, а вслед за этим и определяемых межатомных расстояний.

Интересный результат получен в¹⁴³ при исследовании зон Гинье — Престона, возникающих при отжиге в течение 50 часов при температуре 90°C 2,5%-ного раствора Cu в Al. Полученные при обработке EXAFS данные в целом подтвердили сложившиеся представления о структуре таких зон, но указали на то, что скорее всего в зонах Гинье — Престона, помимо примесных атомов меди, в равной мере присутствуют и атомы алюминия.

4.2.5. Исследование структуры поверхностных слоев

Возможности EXAFS-спектроскопии при исследовании поверхностей хорошо иллюстрируются на примере изучения брома, адсорбированного на графите^{150,151}. При выполнении эксперимента в качестве подложки использовалась пленка «графойл» — конгломерат

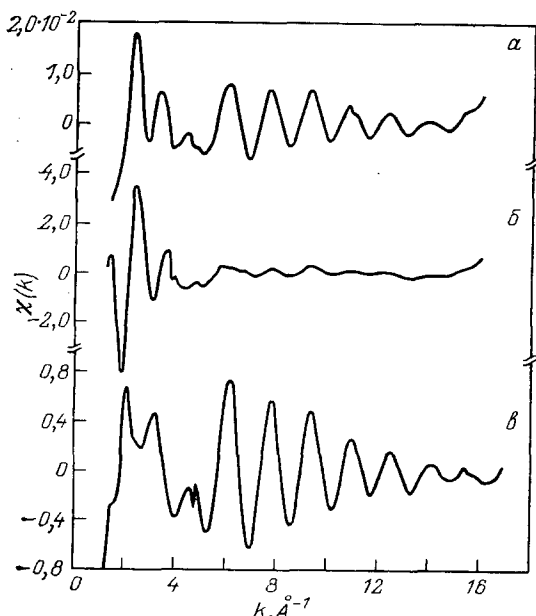


Рис. 18. EXAFS К-спектра Br_2 молекул Br_2 , адсорбированных на поверхности графита¹⁵¹.

а — Вектор поляризации СИ параллелен поверхности графита, б — перпендикулярен. в — EXAFS газовой фазы Br_2 . Структура спектров рис. а и б при $k \leq 6 \text{ \AA}^{-1}$ обусловлена рассеянием фотоэлектронов на атомах углерода, при $k \geq 6 \text{ \AA}^{-1}$ — на соседних атомах Br

мере пять фаз: «решеточный газ», «жидкость», две «кристаллические» поверхностные фазы и многослойная или объемная твердотельная фаза.

Благодаря тому, что амплитуда рассеяния быстрых электронов назад $|f(\pi, k)|$ для атомов углерода быстро спадает с ростом k , а для атомов брома она имеет максимум при $k \sim 6\text{--}7 \text{ \AA}^{-1}$ и тянется до 15 \AA^{-1} , в нормализован-

нании эксперимента в качестве подложки использовалась пленка «графойл» — конгломерат маленьких графитовых кристаллов с большой удельной площадью поверхности $\sim 22 \text{ м}^2/\text{г}$. Приблизительно 50% кристаллитов в графойле ориентированы хаотически, а остальная часть параллельна макроскопической поверхности образца со среднеквадратичным отклонением $\sim 15^\circ$. Большая удельная поверхность образца и малое сечение ионизации атомов углерода в окрестности К-края поглощения брома позволили снимать К-спектры поглощения брома, используя традиционную технику «на прохождение» даже в случае, когда адсорбированный слой брома составлял доли монослоя. Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) показывает, что при различных температурах и поверхностных концентрациях брома реализуется по меньшей

ной EXAFS К-края брома можно указать две области, в одной из которых осцилляции EXAFS обусловлены отражением фотоэлектронов от близлежащих атомов углерода, а в другой — от атомов брома (рис. 18). Проводя фурье-преобразование в интервалах $1,5\text{--}6\text{ \AA}^{-1}$ и $6\text{--}15\text{ \AA}^{-1}$, авторы¹⁵¹ получили информацию о характере связи Вг—С или Вг—Вг соответственно. Наличие преимущественной ориентации графитовых кристаллитов в подложке позволило использовать поляризованный характер СИ и снять спектры для двух случаев: когда вектор поляризации направлен параллельно и перпендикулярно поверхности образца (рис. 18).

Используя технику фурье-преобразования, авторам¹⁵⁰ удалось показать, что при комнатной температуре и концентрации брома 0,2 монослоя (что по данным ДМЭ соответствует фазе «решеточного газа») на углероде адсорбируются молекулы Вг₂. Один из атомов молекулы сильно взаимодействует с подложкой и расположен над центром шестиугольника, образованного атомами углерода так, что расстояние Вг—С составляет $2,37 \pm 0,01\text{ \AA}$, а углы между связями Вг—С и нормалью к поверхности составляют $42 \pm 3^\circ$. Геометрические соотношения показывают, что при этом расстояние С—С в адсорбирующей ячейке порядка $1,58 \pm 0,12\text{ \AA}$, в то время как в объеме графита оно равно $1,42\text{ \AA}$. Следовательно, длины связей С—С в окрестности адсорбированной молекулы Вг₂ возрастают. Ориентация адсорбированной молекулы в пространстве оказывается хаотичной, с длиной связи Вг—Вг, приблизительно равной длине связи в газе ($2,28\text{ \AA}$).

При плотностях брома 0,6 и 0,9 монослоя при комнатной температуре (что соответствует «жидкой» фазе по данным ДМЭ) результаты совершенно иные. Молекулы Вг₂ в этом случае лежат в плоскости, параллельной поверхности образца, на расстоянии $2,53\text{ \AA}$ от нее. Атомы Вг расположены приблизительно над центрами шестиугольных графитовых ячеек с длиной связи Вг—Вг, равной $2,31\text{ \AA}$. Увеличение длины связи Вг—Вг по сравнению со случаем свободной молекулы связано с тем, что расстояние между центрами шестиугольных ячеек, над которыми расположены адсорбированные атомы Вг, составляет $2,46\text{ \AA}$.

Таким образом, изменение концентрации, а следовательно и взаимодействия адмолекула — адмолекула привели, как показывают полученные данные, к сильной перестройке геометрии адмолекул.

Эlegantным примером использования SEXAFS-методов является недавно выполненное исследование местоположения кислорода, адсорбированного на поверхности (110) Си¹⁵². Данные ДМЭ свидетельствуют о наличии (2×1) -сверхструктуры в исследуемой области температур и экспозиций в кислородной атмосфере, но не дают ответа, обусловлена ли эта сверхструктура только слоем атомов кислорода или, кроме того, происходит реконструкция поверхностного слоя атомов меди. Невыясненным являлось и местоположение атомов кислорода. В описываемом эксперименте EXAFS в К-спектрах кислорода измерялись методом квантового выхода с дискриминацией по энергии. Спектры снимались с использованием СИ при различных ориентациях вектора поляризации ϵ , причем впервые в ходе опыта изменялся не только угол θ между вектором ϵ и нормалью к поверхности, но и угол ϕ между ϵ и направлением $[100]$, параллельным поверхности. Измерения, выполненные для трех направлений вектора ϵ , показали, что длина связи, соответствующая $\phi = 90^\circ$, значительно больше, чем в случае $\phi = 0^\circ$. Это свидетельствует о низкой симметрии окружения атомов кислорода. Точная обработка полученных данных велась с использованием отфильтрованного вклада ближайшей координационной сферы и фаз, найденных из экспериментальных спектров модельного соединения — Си₂О. Длины связей, найденные для разных углов θ , ϕ , позволили предположить, что атом кислорода расположен на $0,35\text{ \AA}$ от первого слоя атомов Си над серединой «длин-

ного мостика» (рис. 19). Ввиду этого при $\varphi = 0^\circ$ в EXAFS дает вклад рассеяние фотоэлектронов двумя ближайшими атомами первого слоя Cu, а при $\varphi = 90^\circ$ — атомами второго слоя.

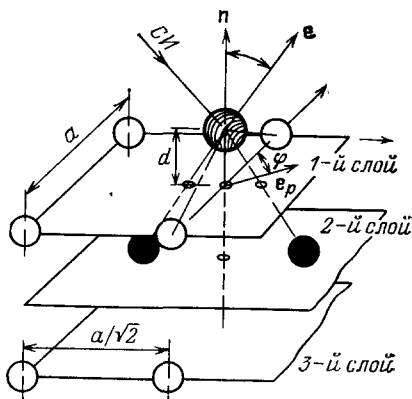


Рис. 19. Атомная структура поверхности (110) меди с адсорбированным атомом кислорода ¹⁵³.

e — вектор поляризации СИ, e_p — проекция e на поверхность (110), n — нормаль к поверхности. Светлые кружки — атомы Cu первого и третьего слоев, темные — атомы Cu второго слоя, заштрихованный кружок — атом кислорода

зародышей NiSi_2 атомы Ni размещаются в октапорах между первым и вторым слоями кремния, а в дальнейшем идет частичное замещение атомов Si на атомы Ni в поверхностном слое.

4.2.6. Аморфные системы

Уже в ранних работах, посвященных EXAFS-спектроскопии, было отмечено, что новые структурные методы исследований могут дать важную дополнительную информацию при исследовании аморфных твердых тел. В настоящее время число работ, посвященных только применению EXAFS-спектроскопии к изучению металлических стекол достигает нескольких сотен.

Впервые возможности новых методов при исследовании аморфных твердых тел были проиллюстрированы на примере сопоставления EXAFS К-края Ge в кристаллическом и аморфном GeO_2 . В работе ¹⁵⁶ обнаружено, что первая координационная сфера, включающая в себя атомы кислорода, не претерпевает в аморфном образце сколько-нибудь заметных искажений, в то время как второй и последующие максимумы в фурье-трансформанте EXAFS, отвечающие более далеким координационным сферам, в аморфном GeO_2 практически исчезают. Этот пример демонстрирует возможности EXAFS-спектроскопии при качественном исследовании аморфных систем. В частности, используя традиционные методы обработки EXAFS, легко ответить на важный для технологии вопрос о том, являются ли приготовленные образцы аморфными или ультрамелкодисперсными ^{157,158}.

В то же время традиционные методы обработки EXAFS, основанные на фурье-преобразовании спектров, оказываются практически бессильными в случае, если используемая ПРФРА не содержит хорошо выраженных максимумов. Это указывает на необходимость создания более совершенных методов обработки EXAFS, поскольку одной из главных задач количественного исследования аморфных систем является получение ПРФРА в достаточно широком интервале изменения межатомных расстояний, где исследуемая функция ведет себя зачастую достаточно плавно. В ряде работ обращалось

внимание на целесообразность совместного использования данных EXAFS-спектроскопии и диффузного рассеяния, которые, как отмечалось выше (см. раздел 3.5), удачно дополняют друг друга.

Принципиально новые методы обработки EXAFS, позволяющие, с одной стороны, более надежно определять ПРФРА, а с другой — проводить совместную обработку EXAFS и данных по диффузному рассеянию рентгеновских лучей, были развиты Ю. А. Бабановым и др. (см. раздел 3.5). Для их реализации необходимо, чтобы число обрабатываемых спектров было не меньше, чем число определяемых ПРФРА $g_{\alpha\beta}(r)$. Так, в бинарных системах, где требуется найти три ПРФРА — g_{11} , g_{22} и g_{12} , необходимо одновременно обрабатывать EXAFS в РСП обоих атомов и структурный фактор диффузного рассеяния. При исследовании металлического стекла $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ оказалось возможным сформулировать более простую — так называемую квазибинарную задачу^{159,160}. Вследствие малой величины атомного рассеивающего фактора атомов В и их сравнительно небольшой концентрации вклад в структурный фактор диффузного рассеяния от слагаемого, обусловленного ПРФРА $g_{\text{В-В}}$, пренебрежимо мал. EXAFS К-спектра Fe также зависит лишь от ПРФРА $g_{\text{Fe-Fe}}$ и $g_{\text{Fe-В}}$. Последние, таким образом, могут быть определены путем совместной обработки только EXAFS К-края Fe и структурного фактора

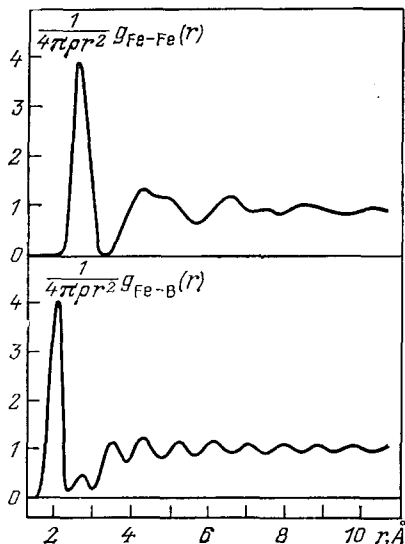


Рис. 20. ПРФРА в металлическом стекле $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ¹⁶⁰

диффузного рассеяния. Результаты выполненных исследований приведены на рис. 20. Их анализ показывает, что функция $g_{\text{Fe-Fe}}$ надежно определяется во всей указанной области межатомных расстояний. Первая координационная сфера, радиальная функция распределения которой имеет форму асимметричного пика (коэффициент асимметрии 1,6), свойственную топологически неупорядоченным системам, полностью отделена от остальных координационных сфер, что характерно обычно лишь для кристаллических объектов. Этот несколько неожиданный результат было бы трудно получить более традиционным путем подгонки параметров модельной ПРФРА. У функции $g_{\text{Fe-В}}$ надежно определяется только форма первого пика, так как в области больших r уровни шума и полезного сигнала оказываются одного порядка. Пик функции $g_{\text{Fe-В}}$ имеет практически симметричную форму с шириной на половине высоты, равной 0,4 Å, и соответствует межатомному расстоянию Fe — В, равному 2,07 Å. Полученные в^{159,160} результаты подтверждают современные теоретические модели структуры аморфных сплавов исследуемого типа.

4.2.7. Интеркалированные соединения

Методы EXAFS-спектроскопии нередко позволяют получить важную информацию о структуре интеркалированных соединений, которые образуются при введении примесных атомов, молекул или комплексов в межслоевое пространство кристаллов со слоистой структурой (графит, дихалькогениды переходных металлов MX_2 , где М-переходный металл, Х-сера или селен и др.). Такие соединения зачастую обладают ценными в прикладном отношении физико-химическими свойствами: высокой электропроводностью, каталитической активностью и т. д., что вызывает непрерывно растущий интерес к ним¹⁶¹.

Исследование EXAFS интеркалированных атомов может дать прямые сведения о характере их взаимодействия с матрицей. В случае, если примесные атомы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, они удалены от окружения и имеют большие амплитуды тепловых колебаний, что должно приводить к значительному уменьшению амплитуды EXAFS. Подобная картина наблюдается, например, в спектре Rb, интеркалированного в NbSe_2 ¹⁶². Иная ситуация описана в работе¹⁶³, где методами EXAFS-спектроскопии была решена задача о пространственном строении и характере химической связи атомов железа в интеркалированном соединении графита (ИСГ) с железом. Атомы железа в ИСГ-Fe могут либо образовывать с углеродными слоями комплексы π -типа, либо располагаться посередине между этими слоями и связываться с ними слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, либо же по крайней мере часть атомов железа может быть объединена в металлические кластеры малого размера. В работе¹⁶³ было проведено сопоставление показанных на рис. 21 фурье-трансформант (ФТ) EXAFS K-края Fe в ИСГ-Fe, металлическом Fe и ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Доминирующий максимум в ФТ ИСГ-Fe совпадает по форме и положению с пиком в ФТ спектра ферроцена, но имеет заметно меньшую интенсивность. Это позволяет заключить, что ближайшими соседями атомов железа в ИСГ-Fe являются атомы углерода, причем длины всех связей Fe—C в ИСГ-Fe одинаковы и близки к таковой в ферроцене. Следовательно, атомы Fe, расположенные в межслоевом пространстве графита, помещаются над (под) центрами шестиугольных

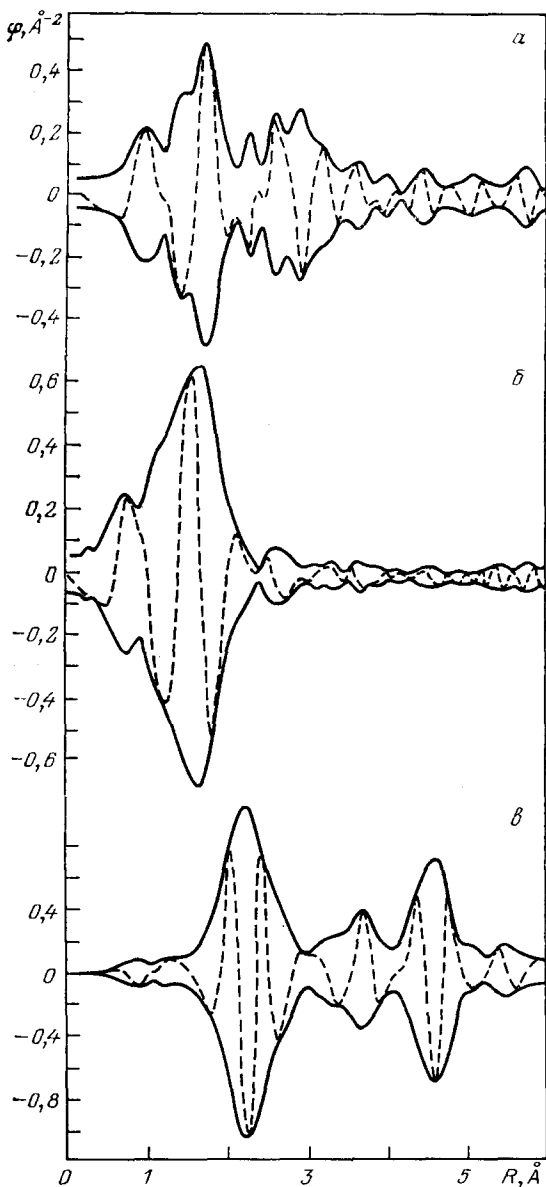


Рис. 21. Фурье-трансформанты EXAFS K-спектров Fe атомов Fe, интеркалированных в графит (а), ферроцена (б), массивного железа (в)¹⁶³. Сплошные линии — модуль ФТ; штриховые — мнимая часть ФТ

ячеек, образованных атомами углерода, причем расстояние до ближайшего слоя оказывается близким к расстоянию от атома Fe до циклопентадиенильных колец в ферроцене. Уменьшение интенсивности максимума в ФТ для ИСГ-Fe обусловлено соответствующим уменьшением координационного числа атомов Fe с 10 в ферроцене до 6 в ИСГ-Fe. Найденное положение атомов Fe подтверждается присутствием в ФТ для ИСГ-Fe максимумов, соответствующих вторым

и третьим соседям атомов Fe из ближайшей сетки графита. В ФТ для ИСГ-Fe имеется также несколько пиков, которые могут отвечать соседним атомам железа, что указывает тем самым на возможность появления групп близко расположенных атомов Fe в межслоевом пространстве графита, однако малая интенсивность наблюдаемых максимумов свидетельствует о том, что количество таких групп мало, что согласуется с результатами мёссбауэровских исследований.

4.2.8. Катализаторы

Для изготовления высокоэффективных и избирательных катализаторов безусловно необходимо знать взаимосвязь между каталитической активностью и атомным строением катализаторов. Из-за высокой дисперсности каталитических систем есть все основания ожидать, что их атомное строение сильно отличается от массивных металлов и в существенной степени определяется технологией приготовления образцов.

Одной из проблем гетерогенного катализа является исследование геометрии металлических кластеров катализатора на подложке. В работе ¹⁶⁴ изучена система Pt/ γ -Al₂O₃ при различных температурах восстановления металла в токе водорода из закрепленных на γ -Al₂O₃ аллильных комплексов. Сопоставление L₃ спектров Pt в катализаторе и в массивном образце указывает, что ближайшими соседями атомов Pt в катализаторе являются также

Таблица III

Результаты исследования платиновых катализаторов, полученных при различных температурах восстановления ¹⁶⁴

№	T, °C	q, %	R, Å	N
1	200	100	2,91	3,3
2	400	90	2,75	2,8
3	580	76	2,73	9,4
Массивная платина			2,77	12

№—номер образца, T—температура восстановления, q—доля поверхностных атомов, R—радиус первой координационной сферы, N—координационное число.

атомы Pt с длинами связи R и координационными числами N, указанными в табл. III. В таблице приведена также доля атомов платины, лежащих на поверхности q, определенная по хемосорбции кислорода и водородному титрованию.

Полученные результаты свидетельствуют, что при $t = 200^\circ\text{C}$ металл восстанавливается в виде небольших кластеров, по-видимому, тетраэдрической формы, со средней длиной связи, большей, чем в массивном образце. При повышении температуры восстановления происходит агрегатирование металлических кластеров небольших размеров с длинами связей, меньшими, чем в массивном металле.

Взаимодействие катализатора с атомами подложки удалось зафиксировать в работе ¹⁶⁵, где исследовались системы Ni/SiO₂ различной дисперсности.

Никель восстанавливался из аллильных комплексов, закрепленных на подложке из силикагеля в токе водорода при температурах 380°, 450°, 600° и 750° C. EXAFS K-края Ni в катализаторах сравнивался с модельными образцами—металлическим Ni и оксидом никеля NiO. При температуре восстановления 380° C ФТ спектра имеет максимумы, соответствующие связям Ni—O с длиной 2,00 Å и координационным числом ~3 и связям Ni—Ni с длиной 2,54 Å и координационным числом ~2. Эти расстояния не характерны

ни для массивного металла, ни для оксида и соответствуют, таким образом, небольшим кластерам Ni, связанным с атомами кислорода подложки. На основании полученных данных предложена модель поверхностного кластера Ni, в которой атомы Ni расположены на гранях кремний-кислородных тетраэдров, составляющих структуру силикагеля. При увеличении температуры восстановления начинается процесс формирования частиц металлического Ni размером около 10 \AA . Связь с кислородом носителя в EXAFS-спектрах уже не проявляется. Длины связей Ni—Ni оказываются меньше, чем в массивном металле. Координационное число также уменьшено, что объясняется как несовершенством структуры, так и малыми размерами кластера.

Уменьшение расстояния между ближайшими соседями в малых кластерах Cu и Ni по сравнению с массивными образцами исследовалось в работе ¹⁸⁶. Установлено, что межатомное расстояние в кластерах Cu начинает уменьшаться, когда диаметр кластера становится меньше $40\text{--}45 \text{ \AA}$. Сжатие частичек Ni происходит еще быстрее. Когда размеры кластеров становятся порядка 10 \AA , относительное уменьшение межатомного расстояния достигает $\sim 10\%$.

Возможность определять с помощью EXAFS не только межатомные расстояния, но и тип ближайших соседей позволила определить строение бинарного рутений-медного катализатора ¹⁵⁷. Ru и Cu практически не смешиваются друг с другом в массивных образцах, поэтому исследование такого катализатора, содержащего Ru и Cu в равных атомных пропорциях, представило особый интерес. Анализ состава ближайшего окружения атомов Ru и Cu, проведенный по EXAFS-спектрам, показал, что атомы Ru окружены в среднем 11 соседями, из которых $\sim 90\%$ — атомы Ru, а атомы Cu — 9 соседями, из которых только 50% Ru. Это позволило заключить, что атомы Ru образуют сердцевину ультрамелкодисперсных каталитически активных частиц, в то время как атомы Cu лежат на их поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За десять с небольшим лет, прошедших с момента публикации статьи Сэйерса, Стерна и Литла, EXAFS-спектроскопия проделала большой путь развития. Были получены основные формулы, неплохо описывающие наблюдаемую тонкую структуру спектров, в главных чертах понята роль эффектов многократного рассеяния фотоэлектронов и многоэлектронных процессов при формировании этой структуры, разработаны новые эффективные методы экспериментального исследования EXAFS и обработки спектроскопических данных. С применением методов EXAFS-спектроскопии решено значительное число нетривиальных структурных задач. В целом ряде случаев, в частности, при исследовании ближнего окружения примесных атомов в объеме и на поверхности твердых тел, получены уникальные данные, которые в настоящее время невозможно получить другими способами.

Несмотря на несомненные серьезные успехи EXAFS-спектроскопии, вряд ли будет ошибочным утверждение, что она находится еще на начальной стадии своего развития. Надежность получающихся результатов нередко зависит от опыта и искусства исследователя. Это обусловлено в значительной степени недостаточной теоретической обоснованностью ряда этапов обработки экспериментальных спектров. Наибольшие трудности возникают при обработке начального, длинноволнового участка EXAFS, где нередко приходится сталкиваться с неоднозначностью при определении функции $\mu_0(k)$ и в наибольшей степени сказывается неясность физического смысла параметра E_0 . Применение EXAFS-спектроскопии для проведения более тонких структурных исследований ограничивается также неточностями, внутренне присущими традиционной процедуре фурье-фильтрации. Все это указывает на важность дальнейших работ, направленных на усовершенствование как

теории, так и методов обработки EXAFS. Наиболее актуальными представляются следующие задачи.

1. Вывод формул, описывающих EXAFS, в рамках более реалистического, чем muffin-tin, приближения для кристаллического потенциала. Такой вывод должен прояснить смысл параметра E_0 и дать более совершенные алгоритмы расчета амплитуд и фаз рассеяния электронов малых энергий, для которых таблицы Тео и Ли оказываются недостаточно точными.

2. Проведение детального анализа роли многократного рассеяния и многоэлектронных эффектов при формировании длинноволнового участка EXAFS. Такой анализ должен завершиться разработкой более надежных методов определения функций $\mu_0(k)$ на этом участке спектра. Непосредственно к этой задаче примыкает задача адекватного описания ближней тонкой структуры РСР (XANES — X-ray absorption near edge structure). Теория XANES привлекает в последние годы пристальное внимание по нескольким причинам. Во-первых, есть надежда, что эта структура может дать дополнительные сведения о геометрии ближнего окружения поглощающих атомов. Во-вторых, исследования XANES позволяют уточнить представления о механизмах формирования кристаллического потенциала.

3. Для надежного определения из EXAFS парной радиальной функции распределения атомов (ПРФА) в кристаллах необходимо разработать более точные методы разделения вкладов в нормализованную EXAFS- $\chi(k)$ от различных координационных сфер. Существующая методика фурье-фильтрации, дающая хорошие результаты при определении средних межатомных расстояний, оказывается не вполне удачной при нахождении ПРФА ввиду того, что эта методика не учитывает перекрытия вкладов от соседних координационных сфер в фурье-трансформантах функций $\chi(k)$. Создание более совершенной методики определения ПРФА открыло бы перспективы для новых применений EXAFS, таких, как, например, исследование малых смещений атомов при структурных фазовых переходах.

Усовершенствование теории и уточнение методик обработки спектров — не единственный путь развития EXAFS-спектроскопии. До последнего времени регулярно появляются публикации, содержащие принципиально новые идеи ее применения. Отметим две недавние работы такого типа. В статье¹⁶⁷ показана возможность экспериментального исследования осцилляций, родственных EXAFS, в зависимости выхода фотоэлектронов от энергии ионизирующих рентгеновских квантов. Поскольку энергии фотоэлектронов меняются с изменением зарядового состояния исследуемых атомов, обработка наблюдаемых осцилляций может дать ценную информацию о том, какова геометрия ближнего окружения атомов, находящихся в различных валентных состояниях. Новая методика обладает также тем серьезным преимуществом, что она позволяет легко проводить структурные исследования в объектах с близко расположенными порогами ионизации разных атомов.

Важный результат получен в работе¹⁶⁸, где показана принципиальная возможность определения местоположения атомов водорода в кристаллах методами EXAFS-спектроскопии. Трудность этой задачи обусловлена тем обстоятельством, что из-за малой амплитуды рассеяния назад электронов на атомах водорода выделить вклад в EXAFS от координационных сфер, содержащих такие атомы, непосредственным образом невозможно. В то же время амплитуда рассеяния вперед электронов атомами водорода заметно больше, что приводит к усилению вклада в EXAFS от тех координационных сфер, атомы которых располагаются «в тени» атомов водорода. Хотя такое усиление является достаточно слабым, как показано в¹⁶⁸ при исследовании К-спектров Ni в гидриде никеля, его можно обнаружить экспериментально.

Нет сомнения в том, что прогресс исследований, связанных с применением EXAFS-спектроскопии, невозможен без серьезных разработок новой экспериментальной техники. Этот важный вопрос требует, однако, специального самостоятельного обсуждения, и мы не будем останавливаться на нем.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность Д. И. Кочубею, М. А. Козлову и другим сотрудникам Института ядерной физики и Института катализа СО АН СССР за любезное предоставление возможности детально ознакомиться с экспериментальным комплексом на ВЭПП-4 и комплексом программ, предназначенных для проведения структурных исследований методами EXAFS-спектроскопии.

Институт физики твердого тела АН СССР,
Черноголовка (Московская обл.)

Ростовский государственный университет
им. М. А. Сулового

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hunter S. H. SSRP Report No. 77/04. — Stanford, Cal.: Stanford University, 1977.
2. Kronig R. de L. // Zs. Phys. 1931. Bd 70. S. 317.
3. Stern E. A. // Phys. Rev. Ser. B 1974. V. 10, P. 3027.
4. Weber W. M. // Ibidem. 1975. V. 11. P. 2744.
5. Kronig R. de L. // Zs. Phys. 1932. Bd 75. S. 468.
6. Костарев А. И. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 60.
7. Костарев А. И. // ЖЭТФ. 1950. Т. 20. С. 811.
Шмидт В. В. // ЖЭТФ. 1960. Т. 32. С. 1269.
Боровский И. Б., Ронами Г. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957. Т. 21. С. 1397; 1961. Т. 25. С. 999.
Боровский И. Б., Батырев В. А., Козленков А. И. // Ibidem. 1963. Т. 27. С. 378.
Боровский И. Б. // Ibidem. С. 841.
Батырев В. А. // Ibidem. С. 381.
Ронами Г. Н., Ширкин О. Н. // Ibidem. С. 835.
Боровский И. Б., Шмидт В. В. // Ibidem. 1961. Т. 25. С. 983.
Шмидт В. В. // Ibidem. С. 977.
8. Козленков А. И. // Ibidem. С. 957; 1963. Т. 27. С. 364.
9. Azaroff L. V. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. P. 1012.
10. Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. P. 1204.
11. Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E. A. // Phys. Rev. Ser. B. 1975. V. 11. P. 4825.
Stern E. A., Sayers D. E., Lytle F. W. // Ibidem. P. 4836.
12. Ashley C. A., Doniach S. // Ibidem. P. 1279.
13. Lee P. A., Pendry J. B. // Ibidem. P. 2795.
14. Мазалов Л. Н., Гельмуханов Ф. Х., Чермашенцев В. М. // ЖСХ. 1974, Т. 15. С. 1099.
15. Ведринский Р. В., Крайзман В. Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40. С. 248.
16. Eisenberger P. M., Shulman R. G., Brown G. S., Ogawa S. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1976. V. 73. P. 491.
17. Jaklevic J., Kirby J. A., Klein M. P., Robertson A. S., Brown G. S., Eisenberger P. // Sol. State Commun. 1977. V. 23. P. 679.
18. Martens G., Rabe P., Schwentner N. S., Werner A. // J. Phys. Ser. C. 1978. V. 11. P. 3125.
19. Martens G., Rabe P., Schwentner N. S., Werner A. // Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 17. P. 1481.
20. Martens G., Rabe P., Tolkiehn G., Werner A. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1979. V. 55. P. 105.
21. Stöhr J., Denley D., Perfetti P. // Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 18. P. 4132.
22. Stöhr J., Johansson L., Lindau I., Pianetta P. // Ibidem. 1979. V. 20. P. 664.
23. Johansson L., Stöhr J. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1882.
24. Citrin P. H., Eisenberger P., Hewitt R. C. // Surf. Sci. 1979. V. 89. P. 28.
25. Citrin P. H., Eisenberger P., Hewitt R. C. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1948.
26. Landman U., Adams P. L. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1976. V. 73. P. 2550.
27. Citrin P. H., Eisenberger P., Hewitt R. C. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 309.
28. Citrin P. H., Eisenberger P., Hewitt R. C. // J. Vac. Sci. and Technol. 1978. V. 15. P. 449.

29. Jaeger R., Feldhaus J., Haase J., Stöhr J., Hussain Z., Menzel D., Norman D.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1870.
30. Stöhr J. Emission and Scattering Techniques: Studies of Inorganic Molecules, Solids and Surfaces: Proc. of NATO Adv. Study Institute.— September 14—25, 1980.
31. Park R. L.//Appl. Surf. Sci. 1982. V. 13. P. 231.
32. Einstein T. L.//Ibidem. V. 11.—12. P. 42.
33. Kincaid B. M., Meixner A. E., Platzman P. M.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1296.
34. Batson P. E., Craven A. J.//Ibidem. 1979. V. 42. P. 893.
35. Joy D. C., Maher D. M.//Science. 1979. V. 206. P. 162.
36. De Crescenzi M., Papagno L., Chiarello G., Scarmozzino R., Colovita E., Rosei R.//Sol. State Commun. 1981. V. 40. P. 613.
37. Laramore G. E.//Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 18. P. 5254.
38. Laramore G. E., Einstein T. L., Roelofs L. D., Park R. L.//Ibidem. 1980. V. 21. P. 2108.
39. Elam W. T., Cohen P. I., Roelofs L. D., Park R. L.//Appl. Surf. Sci. 1979. V. 2. P. 637.
40. Den Boer M. L., Einstein T. L., Elam W. T., Part R. L., Roelofs L. D., Laramore G. E.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 496.
41. Cohen P. I., Einstein T. L., Elam W. T., Fukuda Y., Park R. L.//Appl. Surf. Sci. 1978. V. 1. P. 538.
42. Martens G., Rabe P.//J. Phys. Ser. C. 1981. V. 14. P. 1533.
43. Fox R., Gurman S. J.//Phys. and Chem. Glasses. 1981. V. 22. P. 32.
44. Goulon J., Goulon-Ginet C., Cortes R., Dubois J. M.//J. de Phys. 1982. T. 43. P. 539.
45. Wong J., Rao K. J.//Sol. State Commun. 1983. V. 45. P. 853.
46. Goulon G., Tola P., Lemonnier M., Dexpert-Ghys J.//Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 347.
47. Hirota S., Fujikawa T.//J. Electron. Spectr. and Rel. Phenom. 1982. V. 28. P. 95.
48. Mallozzi P. J., Schwerzel R. E., Epstein H. M., Campbell B. E.//Science. 1979. V. 206. P. 353.
49. Mallozzi P. J., Schwerzel R. E., Epstein H. M.//⁵⁸.— P. 96.
50. Epstein H. M., Schwerzel R. E., Mallozzi P. J., Campbell B. E.//J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1466.
51. Кулипанов Г. Н., Скринский А. Н.//УФН. 1977. Т. 122. С. 369.
52. Синхротронное излучение//Под ред. А. А. Соколова, И. М. Тернова. М.: Наука, 1966.
53. Синхротронное излучение: Свойства и применение//Ред. К. Кунц.— М.: Мир, 1981.
54. Тернов И. М., Михайлин В. В., Халилов В. Р. Синхротронное излучение и его применение.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.
55. Агеев А. Л. и др. Препринт ИЯФ СО АН СССР № 83—25.— Новосибирск, 1983.
56. Comin F., Incoccia L., Mobilio S.//J. Phys. Ser. E. 1983. V. 16. P. 83.
57. Stern E. A., Kun-Quan-Lu//Nucl. Instrum. and Meth. 1982. V. 195. P. 415.
58. Laboratory EXAFS Facilities 1980: University of Washington Workshop//Ed. E. A. Stern.— New York, 1980.
59. Williams A.//Rev. Sci. Instrum. 1983. V. 54. P. 193.
60. Thulke W., Haensel R., Rabe P.//Ibidem. P. 227.
61. Tohji K., Udagawa Y., Kawasaki T., Masuda T.//Ibidem. P. 1482.
62. Hayes T. M., Boyce J. B.//Solid State Physics: Advances in Research and Application/Eds H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull.— N. Y.: Academic Press, 1982.— V. 7. P. 173.
63. Hastings J. B.//EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications/Eds B. K. Teo, D. C. Joy.— N. Y.: Plenum Press, 1981.— P. 171.
64. Lee P. A., Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid B. M.//Rev. Mod. Phys. 1981. V. 53. P. 769.
65. Ingalls R., Tranquada J. M., Whitmore J. E., Crosier E. D., Seary A. J.//⁶³.— P. 127.
66. Brown G. S., Eisenberger P., Schmidt P.//Sol. State Commun. 1977. V. 24. P. 201.
67. Cramer S. P., Scott R. A.//Rev. Sci. Instr. 1981. V. 52. P. 395.
68. Leapman R. D., Grunes L. A., Fejes P. L., Silcox J.//⁶³.— P. 217.
69. Csillag S., Johnson D. E., Stern E. A.//Ibidem.— P. 241.
70. De Crescenzi M., Chiarello G., Colivita E., Memeo R.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 3730.
71. Ведринский Р. В., Новакович А. А.//ФММ. 1975. Т. 39. С. 7.
72. Ведринский Р. В., Крайzman В. Л., Новакович А. А., Тетерин Ю. А. Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова ИАЭ-3368/12.— Москва, 1980.
73. Займан Дж. Вычисление блоховских функций.— М.: Мир, 1973.

74. Ведринский Р. В., Крайзман В. Л. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 1215.
75. Pettifer R. F. // Inner-Shell and X-ray Physics of Atoms and Solids/Eds D. J. Fabian, H. Kleinpoppen, L. M. Watson.— N.Y., Lnd.: Plenum Press, 1981.— P. 653.
76. Muller J. E., Schaich W. L. // Phys. Rev. Ser. B, 1983. V. 27. P. 6489.
77. Gurman S. J. // J. Phys. Ser. C. 1984. V. 17. P. 143.
78. Ведринский Р. В., Бугаев Л. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 280.
79. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория.— М.: Физматгиз, 1963.
80. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник.— М.: Химия, 1984.
81. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник.— М.: Наука, 1982.— С. 65.
82. Dalba G., Fornasini P., Burattini E. // J. Phys. Ser. C. 1983. V. 16. P. L165.
83. Vedrinskii R. V., Gegusin I. I., Datsyuk V. N., Novakovich A. A., Kraizman V. L. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1982. V. 111. P. 433.
84. Vedrinskii R. V., Bugaev L. A., Gegusin I. I. et al. // Sol. State Commun. 1982. V. 44. P. 1401.
85. Laramore G. E. // Phys. Rev. Ser. A. 1981. V. 24. P. 1904.
86. Beni G., Lee P. A., Platzman P. M. // Ibidem. Ser. B. 1976. V. 13. P. 5170.
87. Lee P. A., Beni G. // Ibidem. 1977. V. 15. P. 2862.
88. Тео В. К., Lee P. A. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2815.
89. Pettifer R. F., Cox A. D. // Proc. of the Intern. Conference on EXAFS and Near-edge Structure. Frascati, Italy, September 1982/Eds A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stiplich.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983.— P. 66.
90. Woolfson M. S., Gurman S. J., Holland B. W. // Surf. Sci. 1982. V. 117. P. 450.
91. Hara S. // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 22. P. 710.
92. Eisenberger P., Brown G. S. // Sol. State Commun. 1979. V. 29. P. 481.
93. Lengeler B., Eisenberger P. // Phys. Rev. Ser. B. 1980.— V. 21. P. 4507.
94. Eisenberger P., Lengeler B. // Ibidem. V. 22. P. 3351.
95. Кяттель Ч. Введение в физику твердого тела.— М.: Наука, 1978.
96. Beni G., Platzman P. M. // Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 14. P. 1514.
97. Sevillano E., Meuth H., Rehr J. J. // Ibidem. 1979. V. 20. P. 4908.
98. Böhrner W., Rabe P. // J. Phys. Ser. C. 1979. V. 12. P. 2465.
99. Gurman S. J., Pendry J. B. // Sol. State Commun. 1976. V. 20. P. 287.
100. Heald S. M., Stern E. A. // Phys. Rev. Ser. B. 1977. V. 16. P. 5549.
101. Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E. A. // Ibidem. V. 15. P. 2426.
102. Malzfeldt W., Niemann W., Rabe P. // Program and Abstracts of Intern. Conference on X-Ray and Atomic Inner-shell Physics.— Eugene, Oregon, August 1982.— P. 48.
103. Malzfeldt W., Niemann W., Haensel R., Rabe P. // Abstracts of International Conference on X-Ray and Inner-Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids — Leipzig, August 1984.— P. 291.
104. Holland B. W., Pendry J. B., Pettifer R. F., Bordas J. // J. Phys. Ser. C. 1978. V. 11. P. 633.
105. Чермашенцев В. М., Мазалов Л. Н., Гельмуханов Ф. X. // ЖСХ. 1979. Т. 20. С. 209.
106. Чермашенцев В. М. Автореферат канд. диссертации.— Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1980.
107. Тео В. К. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3990.
108. Тео В. К. // ⁶³— P. 13.
109. Boland J., Crane S., Baldeschwieler J. D. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3005.
110. Boland J., Crane S., Baldeschwieler J. // Ibidem. 1982. V. 77. P. 142.
111. International Tables for X-Ray Crystallography. III/Eds K. Lonsdale et. al.— Birmingham, England: Kynoch, 1962.
112. Stern E. A., Kim K. // Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 3781.
113. Вернослов С. Е., Лунии В. Ю. Препринт НИВЦ АН СССР.— Пушкино, 1982.
114. Cramer S. P., Eccles T. K., Kutzler F., Hodgson K. O., Doniach S. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 8059.
115. Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid B. M. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36 P. 1346.
116. Тео В. К., Lee P. A., Simons A. L., Eisenberger P., Kincaid B. M. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3854.
117. Lee P. A., Тео В. К., Simons A. L. // Ibidem. P. 3856.
118. Balzarotti, Comin F., Incoccia L. et al. // ⁷⁵— P. 723.
119. Тихонов А. А., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач.— М.: Наука, 1979.

120. Babanov Yu. A., Vasin V. V., Ageev A. L., Ershov N. V. // Phys. Stat. Sol. Ser. B. 1981. V. 105. P. 747.
121. Ershov N. V., Ageev A. L., Vasin V. V., Babanov Yu. A. // Ibidem. V. 108. P. 103.
122. Ageev A. L., Babanov Yu. A., Vasin V. V., Ershov N. B., Serikov A. V. // Ibidem, 1983. V. 117. P. 345.
123. Ershov N. V., Babanov Yu. A., Galakhov V. R. // Ibidem. P. 749.
124. Ershov N. V., Ageev A. L., Sericov A. V., Babanov Yu. A., Vasin V. V. // Ibidem. 1984. V. 121. P. 451.
125. Boyce J. B., Hayes T. M., Mikkelsen J. C. Jr. // Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 2876.
126. Frahm R., Haensel R., Rabe P. // ⁸⁹. — P. 107.
127. Lytle F. W., Via G. H., Sinfelt J. H. // Synchrotron Radiation Research/Eds H. Winick, S. Doniach. — N.Y.: Plenum, 1980. — P. 401.
128. Cramer S. P., Hodgson K. O. // Progr. Inorg. Chem. 1979. V. 25. P. 1.
129. Stern E. A., Bunker B., Heald S. M. // ⁶³. — P. 59.
130. Stern E. A., Bunker B., Heald S. M. // Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 21. P. 5521.
131. Бойс Дж. Б., Хейес Т. М. // Проблемы современной физики. Физика суперионных проводников/Ред. М. Б. Саламон. — Рига: Зинатне, 1982. — С. 19.
132. Boyce J. B., Hayes T. M. // ⁶³. — P. 103.
133. Greigor R. B., Lytle F. W. // Phys. Rev. Ser. B. 1979. V. 20. P. 4902.
134. Хомский Д. И. // УФН. 1979. Т. 129. С. 443.
135. Вайнштейн Э. Е., Блохин С. М., Падерно Ю. Б. // ФТТ. 1964. Т. 6. С. 2909.
136. Launois H., Rawiso M., Holland B. W., Moritz E., Pott R., Wohlleben D. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 1271.
137. Martin R. M., Boyce J. B., Allen J. W., Holtzberg F. // Ibidem. P. 1275.
138. Schulman R. G., Eisenberger P., Blumberg W. E., Stombaugh N. A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 4003.
139. Shulman R. G., Eisenberger P., Teo B. K., Kincaid B. M., Brown G. S. // J. Mol. Biol. 1978. V. 124. P. 305.
140. Eisenberger P., Shulman R. G., Kincaid B. M., Brown G. S., Ogawa S. // Nature. 1978. V. 274. P. 30.
141. Lagarde P. // Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 14. P. 741.
142. Hayes T. M., Allen J. W., Boyce J. B., Hauser J. J. // Ibidem. 1980. V. 22. P. 4503.
143. Fontaine A., Lagarde P., Naudon A., Raoux D., Spanjaard D. // Phil. Mag. Ser. B. 1979. V. 40. P. 17.
144. Flank A. M., Fontaine A., Lagarde P. et al. // EXAFS for Inorganic Systems: Proc. of the Daresbury Study Weekend/Eds C. D. Gardner, S. S. Hasnain. — Daresbury. DL/SCI/R17, 1981. P. 70.
145. Maeda H., Tanimoto T., Terauchi H., Hidam. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1980. V. 58. P. 629.
146. Mimault J., Fontaine A., Lagarde P., Raoux D., Sadoc A., Spanjaard D. // J. Phys. Ser. F. 1981. V. 11. P. 1311.
147. Raoux D., Fontaine A., Lagarde P., Sadoc A. // Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 24. P. 5547.
148. Hastings J. B., Eisenberger P., Lengeler B., Perlman M. L. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1807.
149. Markus M. // Sol. State Commun. 1981. V. 38. P. 251.
150. Stern E. A., Sayers D. E., Dash J. G., Shechter H., Bunker B. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 767.
151. Heald S. M., Stern E. A. // Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 17. P. 4069.
152. Dobler U., Baberschke K., Haase J., Puschmann A. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1437.
153. Stöhr J., Johansson L. I., Brennan S., Hecht M., Miller J. N. // Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. P. 4052.
154. Stöhr J., Bauer R. S., Mc Menamin J. C., Johansson L. I., Brennan S. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. P. 1195.
155. Comin F., Rowe J. E., Citrin P. H. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2402.
156. Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W. // Ibidem. 1975. V. 35. P. 584.
157. Brown G. S., Testardi L. R., Wernick J. H., Hallak A. B., Geball T. H. // Sol. State Commun. 1977. V. 23. P. 875.
158. Sinfelt J. H., Via G. H., Lytle F. W. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4832.
159. Babanov Yu. A., Ershov N. V., Shvetsov V. R., Serikov A. V. // Proc. of the 3rd Intern. EXAFS Conference. — Stanford, USA, July 1984. — P. 203.
160. Ершов Н. В. Автореферат канд. диссертации. — Свердловск ИФМ УНЦ АН СССР, 1984.

161. Herold A.//Intercalated Layered Materials/Ed. F. Levy.— Dodrecht; Amsterdam. D. Reidel. 1979.— P. 323.
162. Bourdillon A. J., Pettifer R. F., Marsegliа E. A.//J. Phys. Ser. C. 1979. V. 12. P. 3889.
163. Шуваев А. Т., Хельмер Б. Ю., Любезнова Т. А. и др.// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985, Т. 49. С. 1471.
164. Кочубей Д. И., Козлов М. А., Старцев А. Н., Замараев К. И., Ермаков Ю. И.//Хим. физ. 1983. № 6. С. 793.
165. Овсянникова И. А., Крайзман В. Л., Старцев А. Н., Ермаков Ю. И.//Кин. и катализ. 1984. Т. 25. С. 446.
166. Arai G., Hamilton J. F., Stöhr J., Thompson A.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 165.
167. Rothberg G. M., Choudhary K. M., den Boer M. L., Williams G. P., Hecht M. H., Lindau I.//Ibidem. 1984. V. 53. P. 1183.
168. Lengeler B.//Ibidem. P. 74.