543.422.8(049.3)

ПРОТЯЖЕННАЯ И ОКОЛОПОРОГОВАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

EXAFS and Near Edge Structure III/Eds K. O. Hodgson, B. Hedman, J. E. Penner-Hahn.— Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984.— 533 p.— (Springer Proceedings in Physics. V. 2).

Рецензируемая книга содержит материалы III Международной конференции, посвященной обсуждению фундаментальных и прикладных задач, связанных с тонкой структурой рентгеновских спектров поглощения. Конференция проходила в Стэнфордском университете в США и собрала более 200 участников. Превращение за последние 10 лет рентгеновской абсорбционной спектроскопии в самостоятельную область научных исследований было вызвано созданием в середине 70-х годов новых методов структурного анализа, основанных на использовании так называемых EXAFS-спектров — протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (extended X-ray absorbtion fine structure). Эти методы, получившие общее название EXAFS-спектроскопии, позволяют изучать ближнее окружение атомов заданного типа в молекулах, кристаллических и аморфных твердых телах, а также на их поверхности. Уникальный характер структурной информации, которую в ряде случаев удается получить при обработке EXAFS, привел к быстрому развитию EXAFS-спектроскопии и росту интереса к околопороговой структуре спектров — XANES (X-ray absorbtion near edge structure); ее пока что не удается широко использовать из-за сложности интерпретации.

В материалах конференции представлены краткие тексты 139 докладов, сгруппированных в 9 разделах. Первый раздел посвящен фундаментальным проблемам физики рентгеновских спектров поглощения. Он включает в себя 20 докладов, в большей части которых обсуждаются задачи теоретического и экспериментального исследования околопороговой структуры — XANES. Рассмотрены различные подходы к теории XANES, в частности, показано, что в некоторых случаях разумные результаты получаются при использовании приближений, аналогичных тем, которые лежат в основе теории EXAFS. Обращает на себя внимание публикация сразу нескольких работ, описывающих результаты экспериментального исследования зависимости XANES от направления вектора поляризации ионизирующего рентгеновского излучения. Существенное внимание в первом разделе уделено также важному, но пока недостаточно изученному вопросу о влиянии многоэлектронных эффектов на EXAFS и XANES-спектры.

Второй раздел содержит 7 докладов, в которых рассматриваются возможности усовершенствования методик обработки EXAFS-спектров для получения из них структурных данных. В докладе J. M. Tranquada предлагается способ определения параметров ангармонизма в кристаллах. D. V. Baxter обсуждает методику определения важного для обработки EXAFS-спектров энергетического параметра E_0 в неупорядоченных системах, проблемам EXAFS-спектроскопии таких систем посвящено еще 2 доклада во втором разделе. В разделах 3—8 в основном описываются результаты конкретных структурных исследований, выполненных методами EXAFS-спектроскопии. В разделе 3 представлено 13 работ, в которых изучается структура ближнего окружения тяжелых атомов в сложных молекулах биологического происхождения. В этот же раздел включены 2 доклада, рассматривающих возможности и специфику применения EXAFS-спектроскопии при исследовании неста-

ционарных процессов, и доклад A. Bianconi, где — попытка дать пригодные для сложных систем рекомендации по определению особых точек в XANES-спектрах (порог ионизации, порог непрерывного спектра и т. д.).

Раздел 4, содержащий 16 докладов, посвящен каталитически активным системам и малым металлическим кластерам. В ряде работ, включенных в этот раздел, методами EXAFS-спектроскопии изучается ближнее окружение активных центров, возникающих при адсорбции атомов переходных элементов на поверхности диэлектриков. Другие работы исследуют изменения межатомных расстояний в малых металлических кластерах по сравнению с объемными системами, а также структуру биметаллических кластеров. В интересном докладе G. H. Yia, G. Meitzner, F. W. Lytle et al., который подводит итоги большому циклу работ, показано, что в биметаллических малых кластерах всегда происходит обогащение их поверхности одной из компонент.

В разделе 5 собраны доклады, анализирующие структуру поверхности твердых тел с использованием EXAFS-спектров. (Предназначенные для этих целей методы называют surface EXAFS или SEXAFS-спектроскопией.) Наиболее интересным в этом разделе является доклад E. A. Stern, S. H. Heald, E. Keller et al., где предложена новая удачная методика SEXAFS-спектроскопии, основанная на том, что возбуждающее излучение направляется на поверхность образца под столь малым углом, что испытывает полное внешнее отражение и возбуждает преимущественно поверхностный слой.

Раздел 6, содержащий 19 докладов, посвящен исследованию аморфных материалов и стекол. Эта область применения EXAFS-спектроскопии является в настоящее время наиболее популярной. Раздел предваряется двумя обзорными докладами G. Bunker и C. E. Bouldin, E. A. Stern и содержит описание результатов исследований ближнего порядка в ряде аморфных полупроводниковых и диэлектрических систем, а также металлических стекол. Раздел 7 объединяет 13 докладов, описывающих результаты изучения по EXAFS-спектрам минералов и твердых тел при высоких давлениях. Наиболее существенными в этом разделе представляются результаты исследований метамиктных фаз и фазовых переходов при высоком давлении.

Перечисленные выше области применения EXAFS-спектроскопии привлекают сейчас наибольшее внимание, но далеко не исчерпывают ее возможности. В разделе 8 материалов конференции представлены 23 доклада, в которых решается широкий набор других структурных задач. Рассматриваются: структура ближнего окружения атомов и молекул, недренных в полимеры; ионов в электролитах; примесных атомов в кристаллах; процессы упорядочения в ионных проводниках, структура интерметаллидов и т. д.

В разделе 9—18 докладов, в которых изучаются тонкие структуры, наблюдаемые в различных спектрах, родственные по своему происхождению тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения, а также техника эксперимента при съемке EXAFS и XENES. В докладах обсуждается тонкая структура, наблюдаемая в спектрах отражения рентгеновского излучения, спектрах оптической люминисценции, возбуждаемой рентгеновским излучением, изохроматах тормозного спектра. Рассматриваются новые методики съемки спектров поглощения, позволяющие следить за их изменением во времени. Обращает на себя внимание публикация двух работ, посвященных разработке лабораторных EXAFS-спектрометров.

Рецензируемая книга представляет наибольший интерес для специалистов, работающих в области рентгеновской и электронной спектроскопии, но круг читателей, для которых эта книга может оказаться полезной и ценной, гораздо шире. Он включает в себя большое число физиков и химиков, интересующихся новыми методами структурных исследований и их возможностями. Такие читатели, не вникая в детали, смогут получить достаточно хорошее представление об основных задачах, решаемых методами EXAFS-спектроскопии и перспективах ее развития.

Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман