

А.23

16
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
СО АН СССР

А.Л.Агеев, Ю.А.Бабанов, В.Блау, А.А.Вазина,
В.В.Васин, А.М.Власов, В.Р.Галахов,
Н.В.Ершов, М.А.Козлов, Г.А.Корнюхин,
А.Ф.Корыстова, Д.И.Кочубей, Н.Г.Мевх,
В.Ф.Пиндюрин, А.В.Сериков, В.М.Шелестов,
М.А.Шеромов.

EXAFS-СПЕКТРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВА-
НИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-3

ПРЕПРИНТ 83-25

Институт
Физики
ИНВ. №

НОВОСИБИРСК

EXAFS - СПЕКТРОСКОПИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НАКОПИТЕЛЯ ВЭП-3

А.Л.Агеев⁺⁺, Ю.А.Бабанов⁺, В.Блау^{xxx}, А.А.Вазина⁺⁺⁺,
В.В.Васин⁺⁺, А.М.Власов^x, В.Р.Галахов⁺, Н.В.Ершов⁺,
М.А.Козлов^{xx}, Г.А.Корнюхин^x, А.Ф.Корыстова⁺⁺⁺,
Д.И.Кочубей^{xx}, Н.Г.Мевх⁺⁺⁺, В.Ф.Пиндюрин^x, А.В.Сериков⁺,
В.М.Шелестов⁺⁺⁺, М.А.Шеромов^x

А Н Н О Т А Ц И Я

В работе кратко изложены физические основы нового метода структурного анализа - EXAFS - спектроскопии, описаны методика получения спектров на синхротронном излучении и основные способы математической обработки и интерпритации спектров.

Представлены первые результаты исследований с использованием метода EXAFS.

- x - Институт ядерной физики СО АН СССР, г.Новосибирск
- xx - Институт катализа СО АН СССР, г.Новосибирск
- xxx - Технологический университет, г.Дрезден
- + - Институт физики металлов УНЦ АН СССР, г.Свердловск
- ++ - Институт математики и механики УНЦ АН СССР, г.Свердловск
- +++ - Институт биологической физики АН СССР, г.Пушино

ВСТУПЛЕНИЕ

Применение синхротронного излучения (СИ) в рентгеновских исследованиях вызвало интенсивное развитие нового метода структурного анализа — EXAFS-спектроскопии. В последние несколько лет EXAFS превратился в мощное средство изучения ближайшего окружения в разнообразных, в основном неупорядоченных системах, структура которых часто не может быть установлена другими физическими методами. При помощи этого метода в настоящее время решается большое количество задач из различных областей физики, химии, биологии, материаловедения и т.д.

В СССР экспериментальные работы с использованием EXAFS-спектроскопии ведутся в центре по использованию синхротронного излучения накопителей электронов Института ядерной физики СО АН СССР. В 1979 году на макетном спектрометре с использованием СИ ВЭПП-3 были получены первые EXAFS-спектры по методике прохождения. Впоследствии был создан спектрометр, реализующий в законченном виде эту методику. На нем были проведены четыре сеанса работы (май 1980г., июль-август 1980г., август 1981г., июль-август 1982г.), в течение которых было получено около 2000 различных спектров. В настоящее время ведется работа по созданию других методик получения спектров, а именно, флуоресцентного и поверхностного EXAFS.

Количество групп, ведущих экспериментальные работы на синхротронном излучении, постоянно увеличивается. К первым четырем группам из Института катализа СО АН СССР, Института неорганической химии СО АН СССР, Института физики металлов УНЦ АН СССР, Центрального электронного института г.Берлина присоединились группы из Института биофизики АН СССР, Ереванского физического института, Технологического университета Дрездена, Московского государственного университета, Пражского физического института. Перечисленными группами ведутся исследования катализаторов, аморфных металлических сплавов, активных центров белков, влияния радиации на полупроводники и т.д.

Одновременно ведутся работы по созданию математического обеспечения для обработки EXAFS-спектров и интерпретации результатов, включающие в себя разработку программ, реализую-

щих как известные, так и принципиально новые методы определения структурных параметров. Примером нового подхода является, в частности, применение в Институте физики металлов методов регуляризации для прямого решения интегрального уравнения, описывающего EXAFS. Работа по видоизменению методики выделения структурной информации из EXAFS применительно к конкретным физическим системам ведется в Институте катализа, Институте биофизики в содружестве с Ростовским государственным университетом, Институте неорганической химии.

В данном обзоре отражены существующие в СССР возможности EXAFS-спектроскопии, а также представлены результаты первых исследований, выполненных с использованием синхротронного излучения в Институте ядерной физики СО АН СССР.

Понятие EXAFS - Extended X-Ray Absorption Fine Structure, или дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения, применяется к осцилляциям зависимости сечения фотопоглощения от энергии падающего излучения за краем поглощения, т.е. при превышении энергии связи электрона какой-либо внутренней оболочки атома. EXAFS начинается от энергии 30+40 эВ и простирается вплоть до 600+1000 эВ за краем (рис.1).

В первых попытках теоретического описания этого явления предполагалось, что появление тонкой структуры определяется немонотонным характером зависимости плотности конечных состояний от энергии фотозлектрона, для расчёта которой применялись блоховские волновые функции. Этот подход получил название теории дальнего порядка, так как в нём для расчёта плотности конечных состояний использовались свойства периодичности кристаллической решётки /1/.

В другом подходе, названном теорией ближнего порядка, осцилляции сечения поглощения связывались с влиянием на конечное состояние электрона, т.е. на матричный элемент перехода, ближайших соседних атомов /2,3,4/. В этой теории были разработаны отдельные вопросы, которые долгое время не связывались

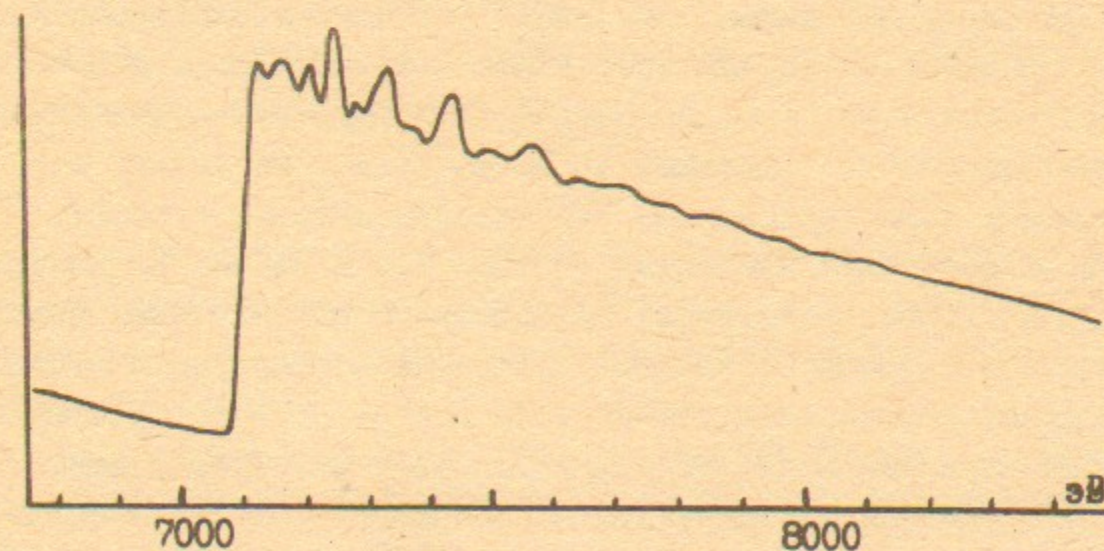


Рис.1

K-спектр поглощения кристаллического железа

воедино, расчёты были трудоёмки и не давали хорошего согласия с экспериментальными данными. Это не позволяло вплоть до 60-х годов отдать предпочтение какому-либо подходу /5/.

Только в начале 70-х годов в работах Сайерса, Стерна и Литла /6,7/, в которых использовалось представление об атомах как о точечных рассеивателях, было получено простое выражение, описывающее спектр в рамках теории ближнего порядка. Это позволило решить обратную задачу определения структурных параметров из EXAFS. После этого интерес к явлению резко возрос, и дальнейшие теоретические исследования полностью подтвердили теорию ближнего порядка.

При поглощении рентгеновского кванта с энергией, соответствующей области EXAFS (~40 эВ за краем), фотоэлектрон можно считать свободным, так как его энергия существенно превышает энергию химической связи (~10 эВ). Кинетическая энергия фотоэлектрона равна:

$$E_{\text{кин}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - E_0 \quad (I)$$

где E — энергия падающих квантов, E_0 — энергия связи внутренней оболочки. Плотность состояний свободного электрона монотонна и пропорциональна $(E_{\text{кин}})^{1/2}$.

Осцилляции сечения фотопоглощения связаны с немонотонной зависимостью от энергии фотоэлектрона матричного элемента перехода между начальным, связанным состоянием электрона в атоме, и конечным, свободным состоянием фотоэлектрона. Это конечное состояние может быть представлено в виде суперпозиции электронной волны, исходящей из ионизированного атома, и электронных волн, рассеянных окружающими атомами (рис.2).

Начальное состояние электрона в атоме ($1s$ в случае K-спектра и $2s, 2p$ в случае L-спектров) локализовано вблизи ядра, поэтому величина матричного элемента перехода определяется результатом суперпозиции электронных волн в этой области пространства. Электронные волны вблизи ядра будут интерферировать конструктивно или деструктивно в зависимости от длины волны фотоэлектрона. Соответственно этому, в зависимости матричного элемента перехода появятся чередующиеся максимумы и минимумы. Осцилляции, вызываемые одним соседним атомом, будут иметь синусоидальную форму с периодом, определяемым расстоянием между атомами. Полная тонкая структура коэффициента поглоще-

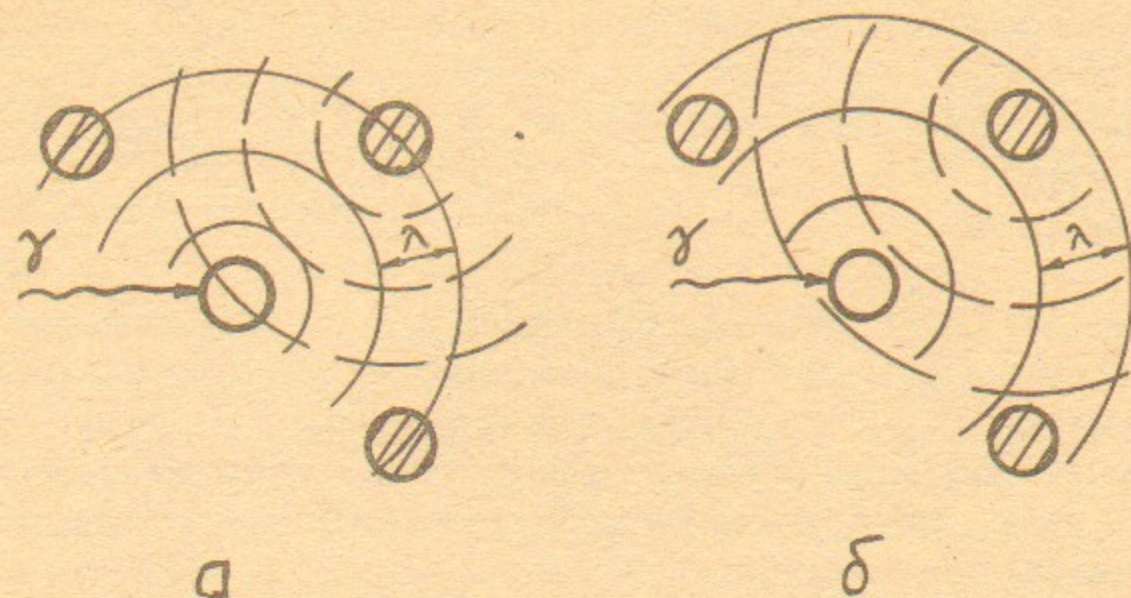


Рис.2

Распространение фотоэлектрона с длиной волны при ионизации атома. Сплошными линиями показана исходящая волна, прерывистыми — рассеянная обратно соседним атомом, а — конструктивная интерференция, б — деструктивная интерференция волн.

ния будет представлять собой сумму таких вкладов от атомов на разных расстояниях, т.е. отражать структуру окружающего атома. Эта информация может быть извлечена частотным анализом осциллирующей части рентгеновского коэффициента поглощения исследуемого объекта.

Формально тонкая структура сечения фотопоглощения определяется следующим образом /8/:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2)$$

$\mu(k)$ — сечение поглощения атома в исследуемом веществе, $\mu_0(k)$ — сечение поглощения изолированного атома, т.е. монотонно спадающая функция, k — волновое число свободного фотоэлектрона, определяемое по формуле (I).

Таким образом определённая тонкая структура для возбуждения в оболочках (K- и L₁-спектры) в ряде предположений описывается следующим выражением /6,9,10/:

$$\chi(k) = - \sum_j N_j \frac{3(\bar{e} \cdot \bar{r}_j)^2}{kR_j^2} / (f_j(k, \pi) / \sin(2kR_j + 2\delta'_1(k) + h_j(k)) \exp(-2\delta_j^2 k^2) \exp(-2R_j/\lambda(k))) \quad (3)$$

Суммирование в (3) идёт по координационным сферам и сортам атомов с радиусом j -й сферы R_j и координационным числом N_j . \vec{e} – вектор поляризации электромагнитной волны, \vec{r}_j – радиус – вектор сферы.

Выражение

$$/f_j(k, \pi)/ / kR_j^2 \sin(2kR_j + 2\delta_1'(k) + h_j(k)) \quad (4)$$

представляет собой вклад одного атома в EXAFS и описывает распространение сферической волны фотоэлектрона до соседнего атома и обратно. $2\delta_1'$ – набег фазы, возникающий при двукратном распространении волны фотоэлектрона с $l=1$ в потенциале собственного атома. Штрих указывает на то, что этот атом ионизирован и отличается от нейтрального. $/f_j(k, \pi)/$ и $h_j(k)$ – амплитуда и фаза обратного рассеяния электрона атомом.

$$F_j(k, \pi) = /f_j(k, \pi)/ e^{ih_j(k)} = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)(-1)^l \quad (5)$$

где δ_l – парциальные фазы упругого рассеяния электронов с угловым моментом l относительно рассеивающего атома, являющиеся решением радиальной части соответствующего уравнение Шредингера /II/.

Усреднение по мгновенным положениям атомов, отличающимся вследствие тепловой и структурной разупорядоченности, приводит к уменьшению амплитуды EXAFS, которое описывается членом $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$. Результат усреднения выглядит таким образом в случае гармонических колебаний атомов и структурной разупорядоченности, подчиняющейся гауссову распределению, тогда σ_j^2 – фактор Дебая–Валлера.

Учёт неупругого взаимодействия электронов с атомами осуществляется членом $\exp(-2R_j/\lambda(k))$, где $\lambda(k)$ – средняя длина свободного пробега фотоэлектрона, составляющая $6+8 \text{ \AA}$.

Это обстоятельство, а также резкое уменьшение вклада атомов в тонкую структуру с ростом расстояния ($\sim 1/R^2$), приводит к тому, что в её формировании принимают участие атомы, расположенные на расстояниях вплоть до $4+6 \text{ \AA}$, в редких случаях до $8+10 \text{ \AA}$, от поглощающего атома. Независимость от дальнего порядка структуры и позволяет использовать EXAFS как средство изучения ближайшего окружения таких неупорядоченных систем, как катализаторы, аморфные вещества, активные центры белков и др. В многокомпонентной системе возможно изучение по отдельности окружения атомов каждого сорта.

Тот же самый подход может быть применён и к расчёту EXAFS при возбуждении p -состояний ($L_{2,3}$ – спектры), но при этом результат становится более сложным, так как правила отбора разрешают два конечных состояния: $l=0$ и $l=2$. С учётом этого получается следующий результат /I2/:

$$X(k) = \sum_j N_j \frac{/f_j(k, \pi)/ e^{-2\sigma_j^2 k^2}}{kR_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} \frac{1}{M_{21}^2 + 1/2M_{01}^2} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2}(1+3\cos^2\theta_j) M_{21}^2 \sin(2kR_j + 2\delta_2'(k) + h_j(k)) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} M_{01}^2 \sin(2kR_j + 2\delta_0'(k) + h_j(k)) + \right. \\ \left. + M_{01} M_{21} (1-3\cos^2\theta_j) \sin(2kR_j + \delta_0'(k) + \delta_2'(k) + h_j(k)) \right\} \quad (6)$$

M_{21} и M_{01} – радиальные дипольные матричные элементы переходов из состояния с $l=1$ в состояние с $l=2$ и 0 . Первый член в фигурных скобках описывает pd -переходы, второй ps -переходы, третий возникает из-за возможности исходящей и рассеянной обратно волне иметь разные моменты относительно центрального атома. Параметры $/f_j(k, \pi)/$ и $h_j(k)$ остались прежними. К счастью, в эту формулу удастся внести несколько упрощений. Перекрёстный член исчезает при интегрировании по углу θ_j , т.е. в поликристаллическом образце. Кроме того, показано, что $M_{01}/M_{21} = 0,2$ и практически не зависит от энергии, т.е. вклад ps -переходов примерно в 50 раз меньше вклада pd -переходов /I3/. В пренебрежении вторым членом в фигурных скобках выражение (6) становится полностью подобным (3), за исключением смены знака и замены $\delta_1'(k)$ на $\delta_2'(k)$.

Вскоре после окончательного утверждения теории ближнего порядка были предприняты попытки выявления соответствия теории и эксперимента для ряда простых веществ. Сравнение тщательного теоретического расчёта для молекулы Bg_2 и её экспериментального спектра в газообразном состоянии показало совпадение общей формы кривой, но примерно двукратное превышение амплитуды теоретического спектра относительно экспериментального /I5/. Другое несоответствие было обнаружено в спектре кристаллической меди, где вклад 4-й сферы сильно отличается от рассчитанного в соответствии с (3). Подробный анализ допущений, принятых при выводе этой формулы, позволил в значительной мере выяснить причины несоответствия теории и эксперимента.

Основным предположением, используемым при выводе формулы (3) является учёт только однократного рассеяния фотоэлектрона. Такой подход в принципе неприменим при малых энергиях, так как из-за большой длины волны фотоэлектрона необходимо рассматривать его взаимодействие сразу со всеми окружающими атомами. При волновых числах, больших $3,5 \cdot 10^4 \text{ \AA}^{-1}$ можно считать, что электрон взаимодействует только с одним атомом, и это главным образом определяет нижнюю допустимую границу применимости теории EXAFS. При таких энергиях многократное рассеяние можно представить как последовательное распространение электронной волны от атома к атому, каждое из которых увеличивает полный набег фазы на kr и умножает амплитуду на $1/r$. Кроме того, амплитуда рассеяния имеет анизотропный характер, так что вклад этих процессов в общем случае имеет малую амплитуду и высокую частоту, и он усредняется по спектру /9/.

Единственный случай, когда эффекты многократного рассеяния следует учитывать в EXAFS, — линейное, или близкое к линейному, расположение атомов (например, атомы 4-й координационной сферы в гранцентрированной кубической решетке меди находятся на одной линии с атомами первой сферы). Поскольку амплитуда рассеяния электрона атомом под малым углом аномально велика, влияние промежуточного атома приводит к фокусированию волны фотоэлектрона в данном направлении, сильно увеличивая вклад более далёкого атома. При этом наиболее вероятным процессом становится трёхкратное рассеяние с участием промежуточного атома при прямом и обратном распространении электрона /15/.

Усреднение по мгновенным положениям атомов, которое отражено в формуле (3), справедливо не всегда. В частности, в сильно неупорядоченных системах, где необходимо переходить от приближения координационных сфер к функциям пространственного распределения, основное выражение преобразуется к интегральному виду:

$$X_i(k) = (-1)^{l-1} \sum_j \int_0^\infty \frac{f_j(k, \pi)/r}{kr^2} 3(\vec{e} \cdot \vec{r})^2 G_{ij}(r) \exp(-2r/\lambda(k)) \sin(2kr + 2\delta_j(k) + h_j(k)) dr \quad (7)$$

$G_{ij}(r)$ — парная корреляционная функция атомов сортов i и j . Получение этих функций является более сложной задачей, чем определение структурных параметров с помощью выражения (3).

Тщательный учёт влияния теплового движения атомов показы-

вает, что даже усреднение по гармоническим колебаниям приводит к появлению дополнительного члена в фазе $2\delta_j^2 (1/R_j^2 + 1/\lambda(k))k$ (обычно составляет $0,01 \text{ \AA}$). Более серьёзные изменения в формализм вносит усреднение по ангармоническим колебаниям. Так, обычный анализ, применённый к спектрам кристаллического цинка при 10°K и комнатной температуре, обнаруживает помимо уширения $0,05 \text{ \AA}$ сдвиг пика на $0,09 \text{ \AA} / 16/$.

Для получения структурной информации из дальней тонкой структуры необходимо знание амплитуды обратного рассеяния $|f(k, \pi)|$ и полного сдвига фазы $a_j(k) = h_j(k) + 2\delta_j'(k)$.

Зависимость $a_j(k)$ нелинейна и может быть приближена полиномом конечной степени от k , как это сделано для теоретически рассчитанных фаз ряда атомов ($Z < 36$) /23/:

$$a_j(k) = a_{0j} + a_{1j}k + a_{2j}k^2 + a_{3j}/k^3 \quad (8)$$

Тогда аргумент \sin в формуле (3) будет иметь следующий вид:

$$2kR_j + a_j(k) = 2k(R_j + 1/2a_{1j}) + a_{0j} + a_{2j}k^2 + a_{3j}/k^3 \quad (9)$$

Любым методом анализа тонкой структуры может быть получено только значение расстояния, отличающееся от истинного на $1/2a_{1j}$. Таким образом, знание зависимости $a_j(k)$ необходимо для определения межатомных расстояний. Также здесь важно и то, зависит ли фаза рассеяния только от сортов поглощающего и рассеивающего атома или изменяется от характера их химической связи и остального окружения. Исследование ряда простых систем показало, что изменение полной фазы для данной пары атомов от системы к системе составляет около 10% /18/. Сдвиг расстояния, определяемый фазой рассеяния, обычно составляет $0,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$, поэтому пренебрежение зависимостью от химической связи во многих случаях не приводит к существенным погрешностям в полученных значениях расстояний. Этот факт получил название химической трансферабельности фаз. Объяснение его состоит в том, что вклад в фазы в основном дают внутренние оболочки атомов, которые мало чувствительны к химической связи. Пользуясь трансферабельностью, можно в структуре со всеми известными параметрами определить экспериментально полную фазу рассеяния, и затем использовать её для определения расстояний между этими же атомами в неизвестном веществе.

Теоретические фазы рассчитаны отдельно для центрального и рассеивающего атома для большинства элементов периодической

системы /13/. Они могут быть скомбинированы для нужных пар и использованы для получения расстояний. Эти фазы довольно хорошо передают наклон кривых, несколько хуже постоянную составляющую. Теоретические расчёты фаз рассеяния, проведенные для разных электронных конфигураций и зарядовых состояний центрального атома, показывают, что вносимые изменения имеют тот же характер, что и искажения, связанные с неопределённостью выбора E_0 , и могут быть довольно хорошо скомпенсированы изменением величины E_0 в пределах нескольких эВ /13/. Точность определения расстояний такой процедурой при наличии в спектре только одной сферы составляет $\pm 0,01 \text{ \AA}$ /18/. В большинстве реальных задач эта погрешность составляет $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

Проведено также теоретическое исследование амплитуд обратного рассеяния, однако их совпадение с экспериментальными данными намного хуже, чем для фаз, и, кроме того, химическая трансферабельность для них практически не выполняется. Связано это с наличием неупругих процессов и многочастичных эффектов, таких как возбуждение внутренних и внешних оболочек при фотоионизации (shake-up и shake-off процесс), поляризация внешних электронов и др., которые сильно зависят от химической связи атома. Учёт этих процессов в теоретическом расчёте спектра Br_2 привёл к появлению дополнительного амплитудного фактора, равного 0,78. Во вновь проведенных экспериментах на газе Br_2 удалось при помощи этого фактора достичь практически полного согласия теории и эксперимента /19/. Последние исследования возможности определения координационных чисел говорят, что нельзя ожидать погрешности определения координационного числа первой сферы меньше 10% /20,21/.

Несмотря на то, что многочисленные трудности не позволяют извлекать полную информацию из EXAFS, метод в настоящее время способен ответить на многие количественные и качественные вопросы о ближайшем окружении атомов, о чём свидетельствует всё растущее его использование во многих естественно-научных дисциплинах /22/.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ EXAFS-СПЕКТРОВ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Получение EXAFS-спектров состоит в измерении рентгеновского коэффициента поглощения в интервале энергий $\sim 1,5 \text{ КэВ}$ в районе края поглощения исследуемого элемента. При этом отношение сигнал/шум в измерении коэффициента поглощения этого элемента, необходимое по требованиям математической обработки спектров, составляет 10^3 , а необходимое энергетическое разрешение — 3-4 эВ. Получение таких спектров на рентгеновских трубках из-за их низкой интенсивности излучения в непрерывном спектре требует большого времени экспозиции. Применение же синхротронного излучения, имеющего высокую интенсивность в широком спектральном диапазоне и малую угловую расходимость /24/, позволяет получить большие потоки квантов при хорошем энергетическом разрешении. На ВЭПП-3 при энергии электронов в накопителе 2 ГэВ и токе 20 мА интенсивность излучения составляет 10^{11} фот/сек при $\Delta \lambda / \lambda = 3 \cdot 10^{-4}$ в диапазоне энергий от 5 до 15 КэВ /24/ и даже больше при использовании специальных генераторов излучения. Это по крайней мере на четыре порядка превышает интенсивность самых мощных трубок, и только за счёт этого сигнал/шум при измерении коэффициента поглощения возрастает в 10^2 раз /14/, при этом спектры регистрируются за 20-30 минут, а не за 12 часов, как на современных лабораторных установках /25/.

Столь большие потоки квантов позволяют реализовать принципиально невозможные на традиционных источниках методики получения спектров, которые расширяют класс исследуемых объектов. Измерение коэффициента поглощения по интенсивности выхода флуоресценции улучшает сигнал/шум при малых концентрациях исследуемого элемента, что существенно при изучении таких разбавленных систем, как металлические катализаторы, биологические объекты и др /26/. При регистрации интенсивности выхода Оже-электронов или полного фототока достигается большая поверхностная чувстви-

тельность, что позволяет изучать геометрию расположения атомов на поверхности/27/. Кроме того, время получения спектров при обычной методике прохождения можно довести до долей секунд и применять EXAFS к изучению динамики структурных превращений/28/.

EXAFS-спектрометр, созданный в ИЯФ СО АН СССР, реализует методику получения спектров по прохождению, т.е. сравнением интенсивностей излучения до и после исследуемого образца, и состоит из следующих основных частей: монохроматора, вырезающего из широкого спектра излучение в узком энергетическом интервале ($3 \cdot 10^{-4}$); двух ионизационных камер, измеряющих интенсивность до и после образца, приставки для образца. Спектрометр автоматизирован на основе ЭВМ ODRA-1325. Схема спектрометра вместе с системой автоматизации представлена на рис.1.

Для монохроматизации излучения в спектрометре используется двухкристальная схема с нулевой дисперсией, в которой выход-

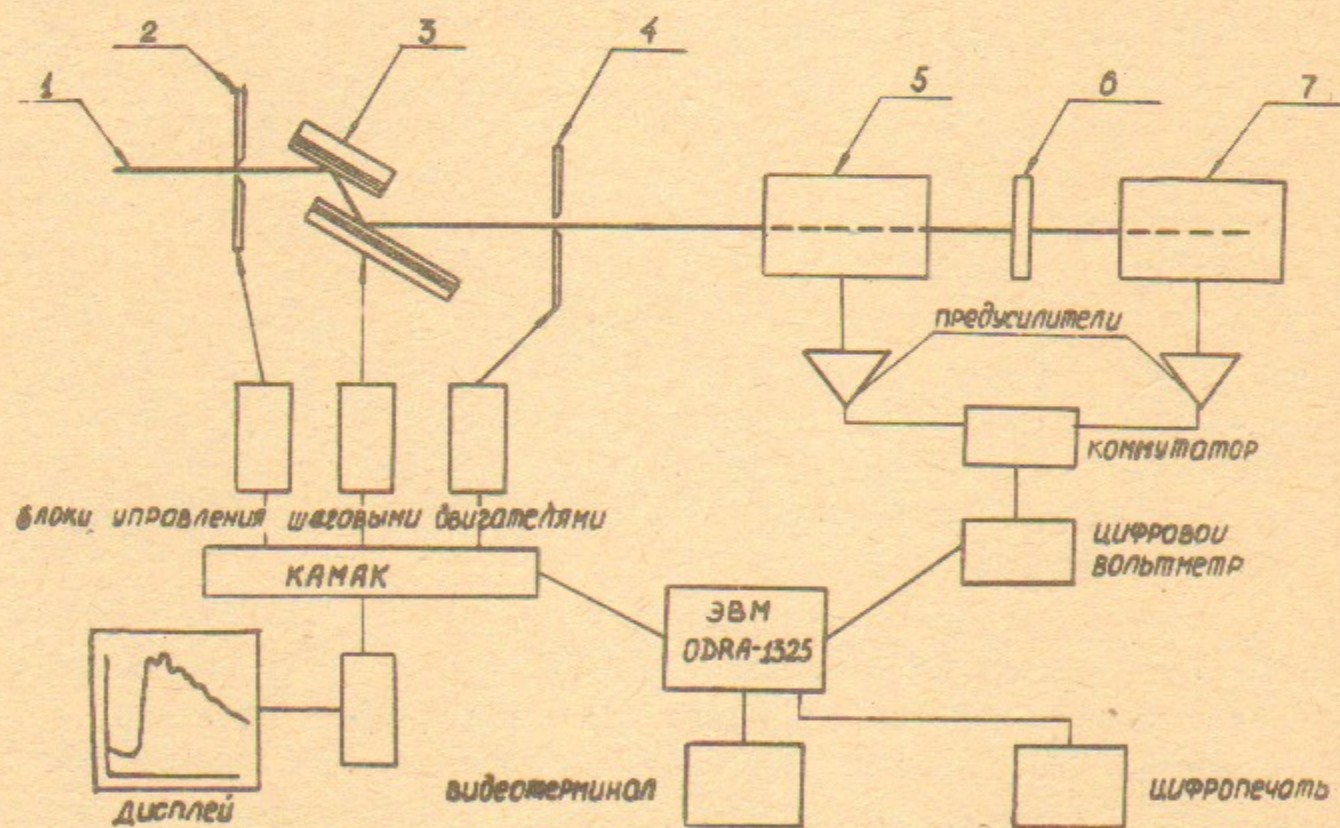


Рис.1

Схема EXAFS-спектрометра: 1 - пучок синхротронного излучения; 2 - входной коллиматор; 3 - двухкристальный монохроматор; 4 - выходной коллиматор; 5 - пролётная ионизационная камера; 6 - образец; 7 - ионизационная камера полного поглощения.

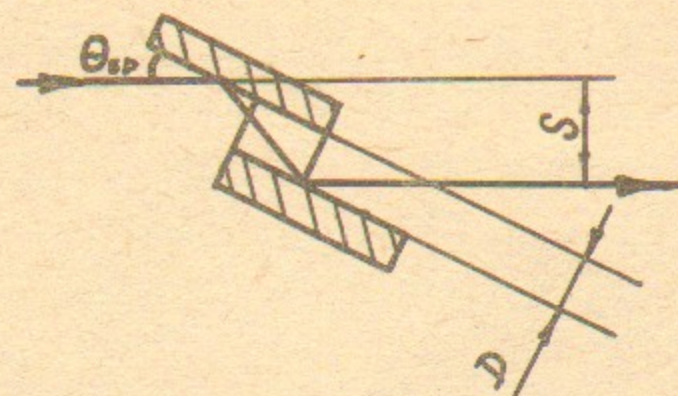


Рис.2

Двойной монокристалл

ется на расстояние (см.рис.2)

$$S = 2D \cos \theta \quad (1)$$

D для разных кристаллов составляет от 1,5 до 5 мм. Для кристалла с зазором 1,5 мм вертикальное перемещение пучка при

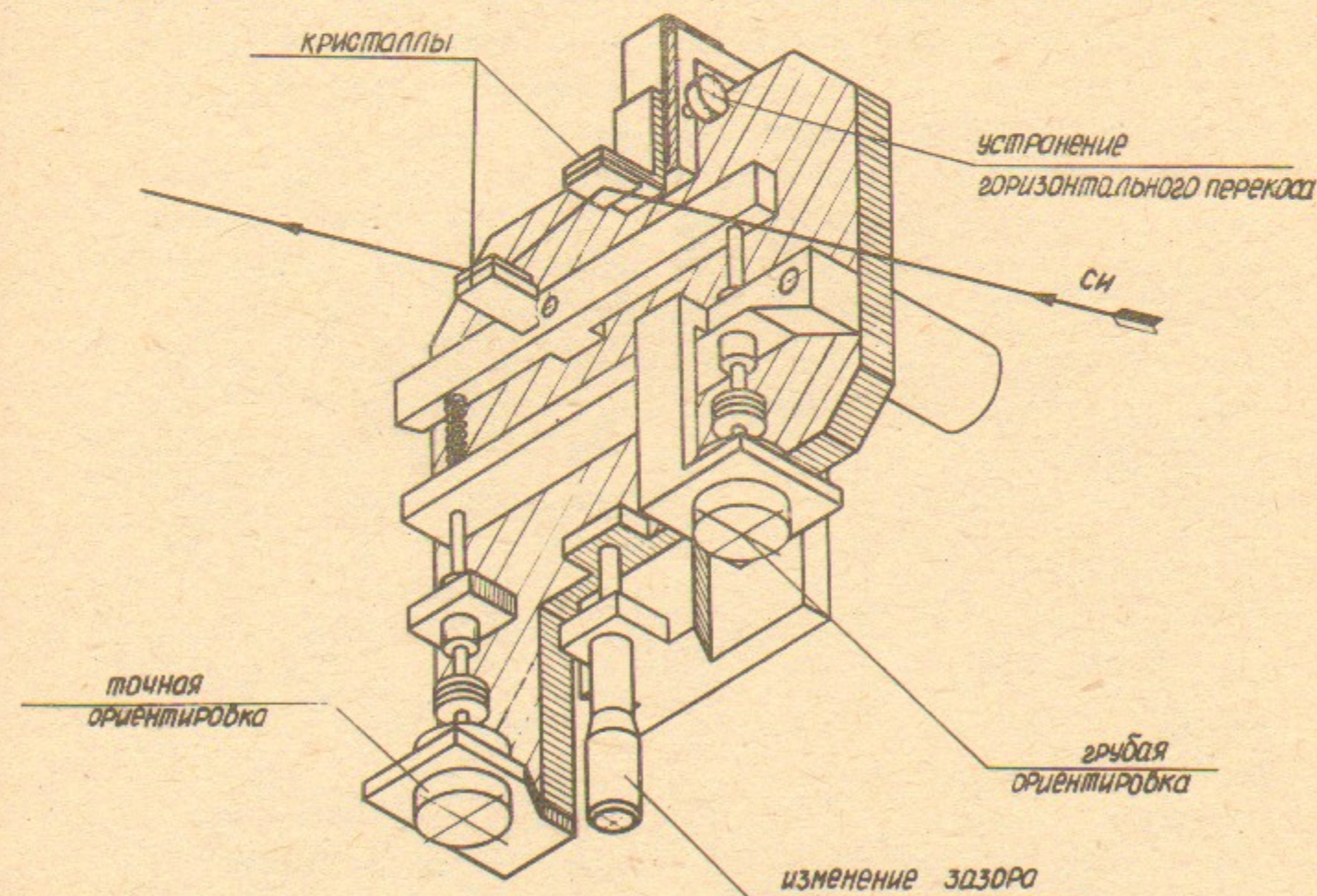


Рис.3

Двухкристальная приставка

ной пучок сохраняет неизменным своё направление, что упрощает эксперимент. Это достигается применением двойного монокристалла (Рис.2). В работе используются кристаллы Ge(III) ($d = 3,26 \text{ \AA}$) и Si(220) ($d = 1,92 \text{ \AA}$) с симметричными срезами/29/. Пучок при монохроматизации смещается на расстояние (см.рис.2)

сканировании 1,5 КэВ составляет 0,1 мм на 5 КэВ и 0,013 мм на 11 КэВ, что позволяет работать с узкими и неоднородными образцами.

Другим вариантом двухкристальной монохроматизации является использование специальной приставки, в которую помещаются два разных кристалла (рис.3). Согласование углов отражения производится двумя системами подстройки – грубой и точной, имеющими одинаковое устройство: вращение вала шагового двигателя при помощи безлюфтовой муфты передаётся на микрометрический винт, который перемещением рычага вызывает поворот оси одного из кристаллов. Система грубой ориентировки позволяет поворачивать ось кристалла в пределах $\pm 3,5^\circ$ с шагом $20''$, а система точной ориентировки – в пределах $\pm 0,5^\circ$ с шагом $1''$.

В конструкции предусмотрена возможность устранения перекоса плоскостей кристаллов, а также изменения зазора между ними от 0 до 20 мм, что позволяет без замены кристаллов охватить весь необходимый спектральный диапазон. Эта приставка крепится к той же оси, что и двойной монокристалл и после юстировки кристаллы вращаются как единое целое.

Это устройство, несмотря на трудность юстировки, имеет перед монокристаллом ряд преимуществ, хотя последний при узком зазоре также позволяет охватить широкий диапазон энергий. Во-первых, вместе с основным порядком отражения на выходе у него присутствуют все разрешённые гармоники, интенсивность которых на синхротронном излучении может составлять до 10% нужного излучения/30/. При использовании двух отдельных кристаллов небольшим угловым рассогласованием можно создать условия, при которых высшие гармоники исчезнут, а интенсивность основного порядка незначительно уменьшится.

Во-вторых, обычно на выходе монокристалла существует одновременно несколько рефлексов/31/, из которых нужный вырезается выходным коллиматором. Чем меньше зазор кристалла, тем плотнее расположены рефлексy, и в щель может попадать излучение с энергией, отличной от рабочей. Кроме того, при сканировании по углу некоторые рефлексy совершают большие перемещения и могут только на короткое время попадать в зазор выходной щели. Этот короткий всплеск не нормируется полностью камерами и проявляется на спектрах (см.ниже).

При использовании такой приставки эта трудность в принци-

пе отсутствует, так как юстировка касается только рабочей системы плоскостей, тогда как для всех остальных условия двукратного отражения не выполняются.

Двухкристальная схема монохроматизации обеспечивает лучшее разрешение, чем однокристалльная, так как при двух последовательных отражениях увеличивается крутизна спада общей кривой качения /32/. Для используемого Ge(III) кристалла ширина этой кривой на полувысоте составляет $6'' (0,03 \text{ мрад})/29/$. Естественная угловая расходимость пучка СИ при энергии электронов 2 ГэВ составляет $0,5 \text{ мрад}/24/$. Для согласования приёмного угла кристалла с угловым разбросом пучка используется входная щель. Оптимальное разрешение достигается при равенстве этих двух величин, т.е. установкой зазора щели 0,2 мм (спектрометр находится на расстоянии 7 м от точки излучения).

Тогда полное разрешение при $E=10 \text{ КэВ}$ ($\theta_{\text{Бр}} = \arcsin(12,398/2 \cdot 3,26 \cdot E) = 10,9^\circ$) составляет

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{полн}} &= ((\delta E_{\text{крист}})^2 + (\delta E_{\text{угл}})^2)^{1/2} \\ \delta E_{\text{крист}} &= \delta E_{\text{угл}} = \text{ctg} \theta_{\text{Бр}} \Delta \theta = 1,5 \cdot 10^{-4} \\ \delta E_{\text{полн}} &= 2,1 \cdot 10^{-4} \quad \Delta E = \delta E \cdot E = 2,1 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (2)$$

Это разрешение даже лучше необходимого, поэтому обычно работа ведётся при больших зазорах щели. Вертикальное перемещение щели позволяет настроиться на максимум интенсивности в пучке.

Вращение оси кристалла производится двумя независимыми системами: плавного поворота – непосредственно для получения спектра, грубого поворота – для перестройки с одного диапазона на другой (рис.4). Плавный поворот оси 0 осуществляется рычагом, скреплённым с гайкой, передвигающейся по микрометрическому винту, который вращается шаговым двигателем через муфту. Микрометрический винт вращается в радиально-упорных подшипниках, винт и гайка составляют прецизионную пару, что обеспечивает высокую точность системы сканирования.

Для плавного поворота в большом диапазоне углов (10°) гайка поворачивается на оси, перпендикулярной плоскости рычага, а микрометрический винт вместе с шаговым двигателем поворачивается относительно оси 0'. Шаг винта $S=0,5 \text{ мм}$, длина рычага $L=300 \text{ мм}$, шаговый двигатель имеет $N=240$ шагов/оборот, таким образом минимальный шаг отработки угла составляет

$$\psi = \frac{S}{L \cdot N} = 1,4'' \quad (3)$$

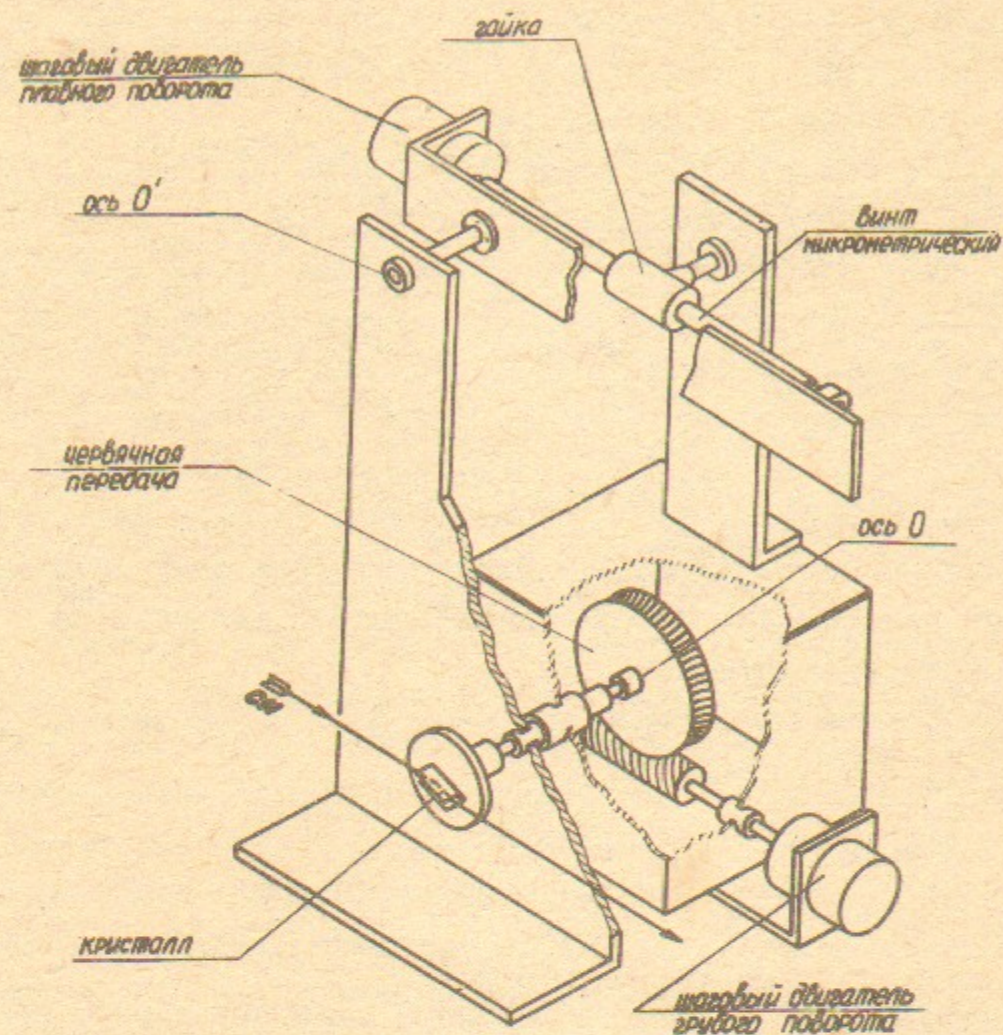


Рис. 4
Схема вращения оси кристалла

Это соответствует шагу по энергии 0,1 эВ на 5 КэВ и 0,6 эВ на 20 КэВ.

Система вращения обладает нелинейностью, так что в крайних точках отличие шага от рассчитанного по формуле (3) будет составлять 0,5 и 5%, т.е. предпочтительно работать в центральной части углового диапазона.

Механизм грубого поворота выполнен на червячной паре с разрезным подпружинным червячным колесом, что устраняет люфт, и обеспечивает поворот на 360° с шагом 18° .

Монохроматор выполнен в виде единого корпуса, который заполняется гелием для уменьшения поглощения излучения при малых энергиях. Кроме того, в этот же корпус встроена пролётная ионизационная камера, что позволяет убрать одно бериллиевое окно. Всё это даёт возможность работать вплоть до энергии

5 КэВ. Для контроля положения пучка предусмотрены люминофоры, расположенные за входной и выходной щелью. Предусмотрена возможность быстрой смены кристаллов.

Измерение коэффициента поглощения образца производится двумя ионизационными камерами, имеющими одинаковую конструкцию и отличающимися только газовым заполнением. Первая камера, необходимая для нормировки интенсивности излучения перед образцом, заполняется смесью 5% Ag+95% He и имеет эффективность в диапазоне 5+20 КэВ 35+5%. Вторая камера, измеряющая интенсивность излучения за образцом, заполнена 1 атм Ag (5+8 КэВ) или 1 атм Хе (8+20 КэВ) и поглощает 100% излучения.

Конструкция камеры представлена на рис.5 При поглощении рентгеновского излучения в газовом объёме камеры образуются положительно и отрицательно заряженные частицы, движение которых в поле между электродами создаёт ионизационный ток, который

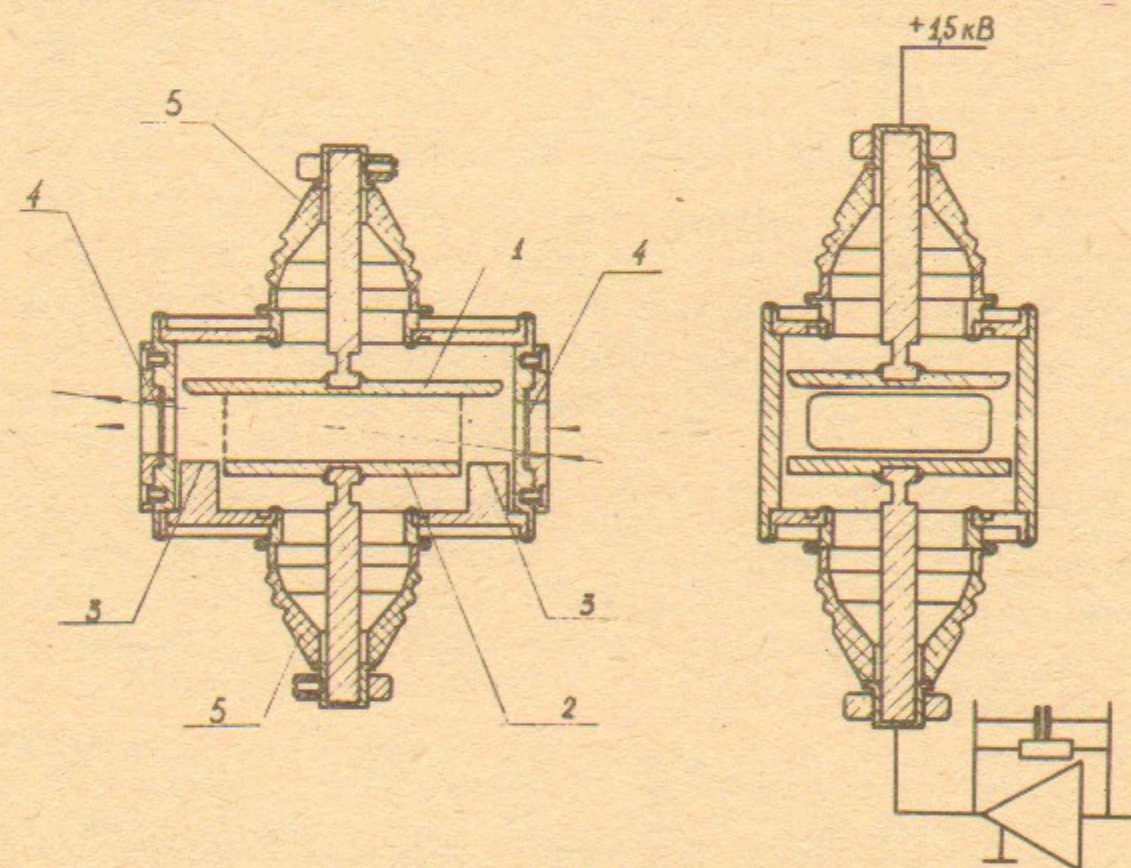


Рис. 5

Конструкция ионизационной камеры: 1 – высоковольтный электрод; 2 – собирающий электрод; 3 – охранные электроды; 4 – бериллиевые окна; 5 – керамические изоляторы. Пунктиром показана зона сбора заряда. Стрелочки показывают минимальный и максимальный путь пучка в камере, которые характеризуют её конструктивную точность.

затем измеряется специальными устройствами.

В рабочем промежутке создается поле напряженностью $0,5+I$ КВ/см. При такой величине уже можно не учитывать влияние комбинации образовавшихся зарядов, и ионизационный ток пропорционален количеству поглощенных квантов. Напряженность поля, при которой начинается ионизационное плато, возрастает при увеличении плотности ионизации, поэтому эта величина выбирается с, по крайней мере, двукратным запасом.

При больших нагрузках в камере возможны нелинейности, связанные с влиянием пространственного заряда на распределение поля и размеры области сбора ионизации. Поэтому выгодно сделать камеру длинной и использовать в ней малопоглощающее заполнение, чтобы пространственный заряд равномернее распределялся по длине электродов. С этой целью для заполнения камеры полного поглощения для работы на мягком излучении используется Ag, а не Xe.

Для создания однородного поля используются два параллельных электрода. По обе стороны от собирающего расположены так называемые "охранные" электроды, которые находятся под потенциалом корпуса /33/. Это строго определяет область сбора ионизации, так как исключает из неё зону неоднородных полей в непосредственной близости от входных окон. При изменении расположения пучка между электродами не изменяется длина его пути в зоне сбора заряда.

Конструктивная погрешность определяется только тем, что пучок проходит в области сбора ионизации разный путь при различных ориентациях камеры (см.рис.5). Максимальное относительное изменение длины этого пути, определяемое геометрическими размерами, составляет $7 \cdot 10^{-3}$.

Ионизационный ток в камере определяется следующим образом:

$$I = eN = eE / \bar{E} J_0 (1 - e^{-\mu x}) \quad (4)$$

где e - заряд электрона, E - энергия падающих квантов, \bar{E} - средняя энергия образования пары зарядов, J_0 - интенсивность падающего излучения, μ - линейный коэффициент поглощения газовой смеси, x - длина пути в зоне сбора заряда, N - число заряженных пар, рождаемых в этой зоне в единицу времени. Тогда

$$\delta I / I = \frac{\mu \delta x e^{-\mu x}}{1 - e^{-\mu x}} \quad (5)$$

Для пролётной камеры ($\mu x = 0,1$)

$$\delta I / I = \delta x / x e^{-\mu x} = 6 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

Для камеры полного поглощения ($\mu x = 3$)

$$\delta I / I = \mu x \frac{\delta x}{x} \frac{e^{-\mu x}}{1 - e^{-\mu x}} = 10^{-3} \quad (7)$$

Поскольку в процессе набора спектра пучок не совершает угловых колебаний, а только небольшие вертикальные перемещения, эта неточность ещё примерно на порядок меньше.

Статистическая погрешность камеры равна $1/(N)^{1/2}$. Квант энергии 10 КэВ при поглощении рождает в газе ($E=30$ эВ) $2 \cdot 10^2$ пар. При входной интенсивности 10^9 фот/сек и 10%-й эффективности в камере поглощается 10^8 фот/сек, т.е. рождается $3 \cdot 10^{10}$ пар. Следовательно, статистическая погрешность составляет 10^{-5} , что много меньше погрешностей конструктивного характера.

Ионизационный ток составляет в рабочем режиме $10^{-9} + 10^{-8}$ А. Этот ток измеряется при помощи прецизионного усилителя постоянного тока с входным сопротивлением 100 МОм и постоянной времени интегрирования 2 сек /34/. Выходное напряжение составляет $0,1+IВ$, а дрейф нуля усилителя - 5 мкВ, так что вносимая усилителем погрешность находится в этих условиях на уровне статистической точности.

Входное и выходное бериллиевое окно уплотнены на индии и расположены по центру корпуса камеры (см.рис.5), так что расстояние от стенки корпуса до начала окна составляет 25 мм. В дальнейшем из-за близости соседнего канала вывода СИ это расстояние было уменьшено до 2 мм. Окна из бериллия были приварены диффузионной сваркой, что позволило обеспечить высоковакуумную технологию сборки, а значит, более продолжительную работу газовой смеси. Такая конструкция несколько ухудшила однородность электрического поля в рабочем зазоре, но, как оказалось, это не оказывает существенного влияния на качество регистрируемых спектров.

Исследуемые образцы помещаются в коветы, которые устанавливаются на столик с изменяемым вертикальным положением. Коветы представляют собой металлические формы с лавсановыми окнами, между которыми помещаются образцы в виде фольг или порошков, нанесённых тонким слоем на бумагу /35/. Для исследования восстановленных металлических катализаторов используются герметичные отпаянные коветы с бериллиевыми окнами. Образцы могут охлаждаться до азотной температуры в специальном криостате.

При получении EXAFS-спектров на синхротронном излучении приходится сталкиваться с большим потоком информации, который можно принять и предварительно обработать только при полной автоматизации спектрометра. Это реализуется на основе ЭВМ ODRA-1325 и аппаратуры, созданной в Институте ядерной физики (см. рис. 1) /36/.

В спектрометре осуществляется дистанционное управление шаговыми двигателями всех узлов юстировки и сканирования монохроматора: вертикального перемещения и установки зазора входной и выходной щели, грубого и плавного поворота оси кристалла, двух систем подстройки кристаллов в приставке.

Управление входной щелью позволяет настраиваться на максимум интенсивности пучка и устанавливать энергетическое разрешение монохроматора, выходной щелью — вырезать нужный рефлекс и отслеживать его при изменении угла.

Плавный поворот оси кристалла используется непосредственно при наборе спектра, а грубый поворот позволяет автоматизировать изменение диапазона. Очень существенна возможность дистанционного управления юстировкой кристаллов в приставке. При одновременной регистрации интенсивности или спектра прошедшего излучения возможно оптимальное согласование кристаллов и выделение основного порядка отражения.

Для управления шаговыми двигателями используется блок УЩД, выполненный в стандарте КАМАК, который позволяет работать с одним двигателем. Вместо 8 отдельных двигателей используются 3 коммутатора, каждый из которых допускает подключение 4-х двигателей.

Измерение сигналов ионизационных камер производится интегрирующим цифровым вольтметром типа ЦИ516, на вход которого через коммутатор подаются напряжения с выходов предусилителей. Время одного измерения — 40 мсек. Сопряжение вольтметра с ЭВМ осуществляется либо специальным передатчиком, связанным непосредственно с ЭВМ, либо через блок вводного регистра, выполненного в стандарте КАМАК.

Поступающая информация при наборе спектра выводится на цветной графический дисплей, который управляется блоком ЦДР-1, выполненным в том же стандарте /37/. Все блоки КАМАК взаимодействуют с ЭВМ через крейт-контроллер. Диалог с ЭВМ осуществляется при помощи видеотерминала VT-340.

Полученные спектры формируются в виде файлов, содержащих массив данных и пояснительную информацию на магнитном диске. Для длительного хранения эта информация переписывается на магнитные ленты. Спектры в последствии могут быть выведены на экран дисплея, в виде графиков и таблиц на цифropечатающем устройстве DZM-180, а также на перфоленту для считывания на другой ЭВМ.

Процесс получения спектра состоит из последовательно выполняемых операций для каждой точки:

- а) отработка нужного числа шагов двигателем системы плавного сканирования;
- б) многократное измерение сигналов камер, вычисление среднего коэффициента поглощения и среднеквадратичного отклонения;
- в) отображение информации на видеотерминале и дисплее.

Полное время измерения и обработки информации на одну точку — 1,5+2 сек, так что на спектр из 500+1000 точек уходит 10+40 минут.

Коэффициент поглощения образца вычисляется по формуле

$$S = \ln(I_1/I_2) \quad (7)$$

где I_1 и I_2 — сигналы первой и второй камеры. Эти величины связаны с интенсивностями излучения до и после образца J_1 и J_2 коэффициентами пропорциональности, которые характеризуют эффективности камер и монотонно зависят от энергии излучения.

$$I_1 = f_1(E) J_1 \quad I_2 = f_2(E) J_2 \quad (8)$$

Тогда

$$S = \ln(J_1/J_2) + \ln(f_1(E)/f_2(E)) = \mu x + F(E) \quad (9)$$

Если $\mu x = 0$, то $S = F(E)$, т.е. спектр, снятый без образца в том же диапазоне представляет собой спектральную характеристику камер, и вычитанием двух спектров можно получить истинный спектр поглощения.

Однако, если пучок после монохроматора загрязнен высшими порядками отражения или "случайными" рефлексами, то это оказывает серьезное влияние на спектры. Высшие порядки проявляются в виде дополнительной монотонной составляющей, которая полностью не устраняется нормировкой спектров. Этот вклад, в принципе, можно учесть в предварительной математической обработке спектров.

"Случайные" рефлексы обычно проявляются на маленьких участках, но очень резко (рис. 6), и их появление в области

EXAFS затрудняет, а часто делает невозможным их обработку. Выбросы появляются на тех же местах и на спектральной характеристике камер, но нормировка не устраняет их на спектрах. Эти выбросы могут быть уничтожены какими-либо полуавтоматическими процедурами. Необходимо отметить, что спектры, полученные с использованием двухкристальной приставки, должны быть свободны от этих недостатков.

В описанной методике получения спектров измеряется полный коэффициент поглощения образца, и поскольку существует определённая погрешность в измерении этой величины, то имеется предел по концентрации исследуемого элемента, когда ещё можно получать качественные спектры.

Отношение сигнал/шум для спектра элемента с массовым коэффициентом поглощения μ_a в образце с массовым коэффициентом μ_n равно /22/:

$$S/N = 0,556 \mu_a / \mu_n I_0^{1/2} \quad (10)$$

I_0 - поток падающих квантов. Эта величина достигается при оптимальной толщине образца $\mu_n x = 2,55$ и заполнении первой камеры $\mu_n^1 = 0,245$.

Для обработки необходимо $S/N = 10^3$, так что при интенсивности излучения 10^{10} фот/сек получение спектров возможно вплоть до $\mu_a = 2 \cdot 10^{-2}$. Учёт реальных нестабильностей камеры, а не только статистики, повышает этот предел до $5 \cdot 10^{-2} + 10^{-1}$, что соответствует 2+3% весового содержания тяжёлого элемента в лёгкой матрице. Существенно лучшее S/N при малых концентрациях обеспечивает методика флуоресцентного EXAFS, разработка которой ведётся в настоящее время в Институте ядерной физики.

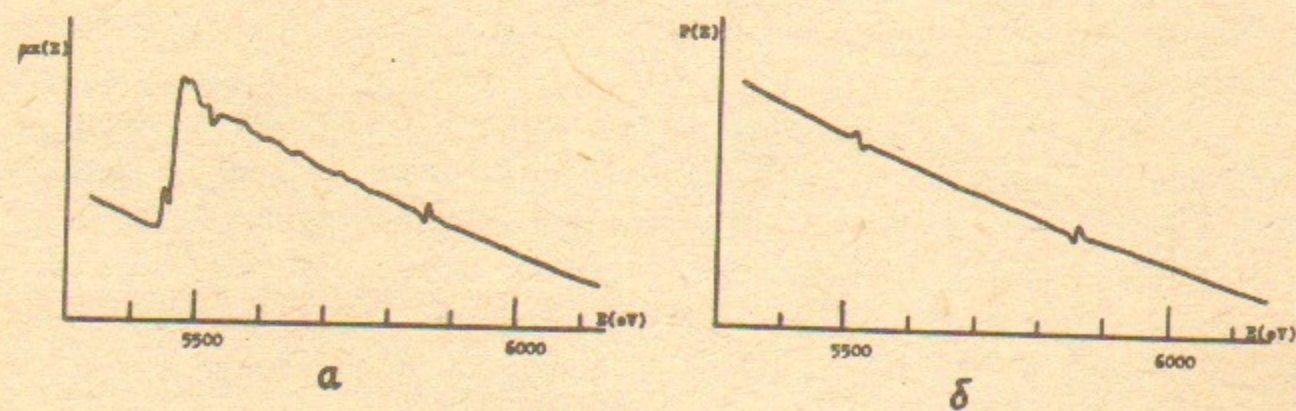


Рис.6

Типичные спектр поглощения и спектральная характеристика камер, снятые в одном и том же интервале энергий. На одних и тех же местах присутствуют выбросы от "случайных" рефлексов.

ВЫДЕЛЕНИЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ЧАСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЮ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО EXAFS-СПЕКТРА

Определение параметров ближайшего окружения из EXAFS возможно путём частотного анализа осциллирующей части рентгеновского коэффициента поглощения. Применение Фурье-преобразования позволяет получить функцию

$$\rho(R) = \frac{1}{(\pi)^{1/2}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} X(k) e^{i2kR} dk \quad (1)$$

характеризующую усреднённое радиальное распределение атомов всех сортов относительно поглощающего. В соответствии с выражением (3) (стр.8) пики этой функции соответствуют отдельным координационным сферам, и по их положению можно определить межатомные расстояния R_j /7/. Амплитуда и ширина пиков определяются координационными числами N_j и факторами Дебая-Валлера b_j^2 . Во многих случаях функция $\rho(R)$ может быть непосредственно применена для интерпретации данных.

Программа обработки спектров, реализующая эту методику, действует на БЭСМ-6, а также на ЭВМ ODRA -1325, что обеспечивает прямой доступ к экспериментальным данным. Кроме того, возможности диалога и визуализации результатов при работе на ЭВМ ODRA-1325 позволяют контролировать процесс обработки на всех его стадиях /38/.

Первой задачей численного анализа спектров является выделение осциллирующей части спектра поглощения образца. Вычисления производятся по формуле

$$X(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_I(k)} \quad (2)$$

Здесь $\mu(k)$ - экспериментальный спектр поглощения, $\mu_0(k)$ - плавная часть коэффициента поглощения за краем, соответствующая поглощению изолированного атома, $\mu_I(k)$ - фон в полном спектре поглощения, определяемый вкладами всех более длинноволновых краёв поглощения данного элемента, а также поглощением всех остальных элементов в матрице, k - волновое число

фотоэлектрона.

Спектры регистрируются с равномерным шагом по углу поворота оси монохроматора $\Delta\theta$. Привязка шкалы θ к шкале абсолютных энергий излучения E осуществляется непосредственно по спектру. Автоматически, либо курсором на дисплее, ищется точка максимума первой производной спектра поглощения на крае, и этой точке присваивается взятое из таблиц значение энергии края E_0 для данного элемента в стандартном состоянии (чистое вещество). Вычисляется значение θ_0 соответствующее этой точке, и затем для каждой точки спектра рассчитывается значение энергии излучения E по формуле

$$E = 12,398/2d \sin(\theta_0 - N\Delta\theta) \quad (3)$$

(E в КэВ, d в Å), N – количество элементарных шагов монохроматора, разделяющие текущую точку и ранее зафиксированную. Волновое число фотоэлектрона вычисляется по формуле:

$$k = (0,2625(E - E_0))^{1/2} \quad (4)$$

(k в Å^{-1} , E и E_0 в эВ).

При автоматическом определении максимума первой производной для каждой точки строится по методу наименьших квадратов полином второй степени по 5 ближайшим точкам и значение производной рассчитывается по его коэффициентам. Одновременно определяется положение начала края, которое используется в последствии как конечная точка массива данных при аппроксимации предкраевого поглощения, и наивысшая точка края, используемая как начальная точка массива данных при послекраевой аппроксимации. Необходимо отметить, что при такой привязке к энергии игнорируется зависимость положения края от химического состояния исследуемого элемента в изучаемом образце. Погрешности определения энергии края могут скомпенсированы на последующих стадиях обработки, поскольку в дальнейшем E_0 используется как свободный параметр, что необходимо для использования фаз рассеяния. (см. выше).

В качестве функции $\mu_1(k)$ используется экстраполяция на область EXAFS зависимости μk в предкраевой области. Эта часть спектра аппроксимируется полиномом от E^{-1} , коэффициенты которого подбираются по методу наименьших квадратов. Используется как общепринятая формула Викторина $\mu_1 = CE^{-3} + DE^{-4}$, так и полиномы с произвольными начальными и конечными положительными и

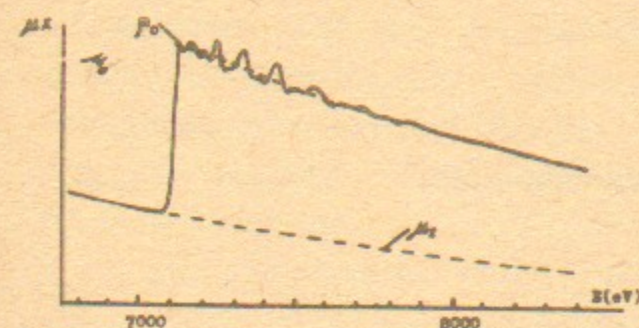


Рис. I

График экспериментального спектра вместе с рассчитанными функциями μ_0 и μ_1 .

с низкой концентрацией исследуемого элемента, когда скачок поглощения на крае мал по сравнению с фоновым поглощением.

Функция $\mu_0(k)$ определяется из экспериментального спектра путём сглаживания осцилляций за краем поглощения. Для этого используются следующие методы: построение полином произвольной степени по методу наименьших квадратов, аппроксимация кубическими сплайнами по двум или трём отрезкам спектра, частотная фильтрация при помощи итерационного фильтра вида:

$$y_i = (y_{i-1} + y_i + y_{i+1})/3$$

Результат вычислений также отображается на экране дисплея (рис. I). Программа позволяет варьировать параметры всех процедур аппроксимации. Основным критерием правильности построения плавной части коэффициента поглощения является поведение полученной затем функции $\rho(R)$ в области $R < 0,5 \pm 1 \text{ Å}$. В большинстве случаев пики в этой области не соответствуют реальным атомам, поэтому если их амплитуда сравнима с амплитудой истинных пиков, то это свидетельствует о низком качестве аппроксимации. Опыт показывает, что наилучшее приближение достигается при использовании сглаживания кубическими сплайнами. Особая тщательность необходима при наличии на крае "белой" линии, так как в этом случае при любом методе сглаживания в получаемой кривой возможно появление дополнительных низкочастотных осцилляций. При варьировании начальной точки аппроксимации удаётся получить удовлетворительный результат.

Для получения функции $\rho(R)$ используется быстрое Фурье-

отрицательными степенями E . Полученные коэффициенты полинома используются при расчёте $\mu_1(k)$ в области EXAFS при обратном переходе от значений k к значениям E . Отображение хода зависимости $\mu_1(k)$ вместе с экспериментальным спектром на экране дисплея (рис. I) позволяет судить о качестве построения $\mu_1(k)$. Возможность варьирования параметрами полинома особенно важна для образцов

преобразование, которое производится по массивам данных из равноотстоящих точек. Значения $X(k)$ вычисляются по формуле (2) в точках $k_T = k_{\min} + n\Delta k$ при помощи различных методов интерполяции. Один из возможных методов — квадратичная интерполяция по трём ближайшим точкам. Если $k_T = k_{\text{эксп}}$, то $X(k_T)$ совпадает с экспериментальным значением. Недостаток такого способа состоит в том,

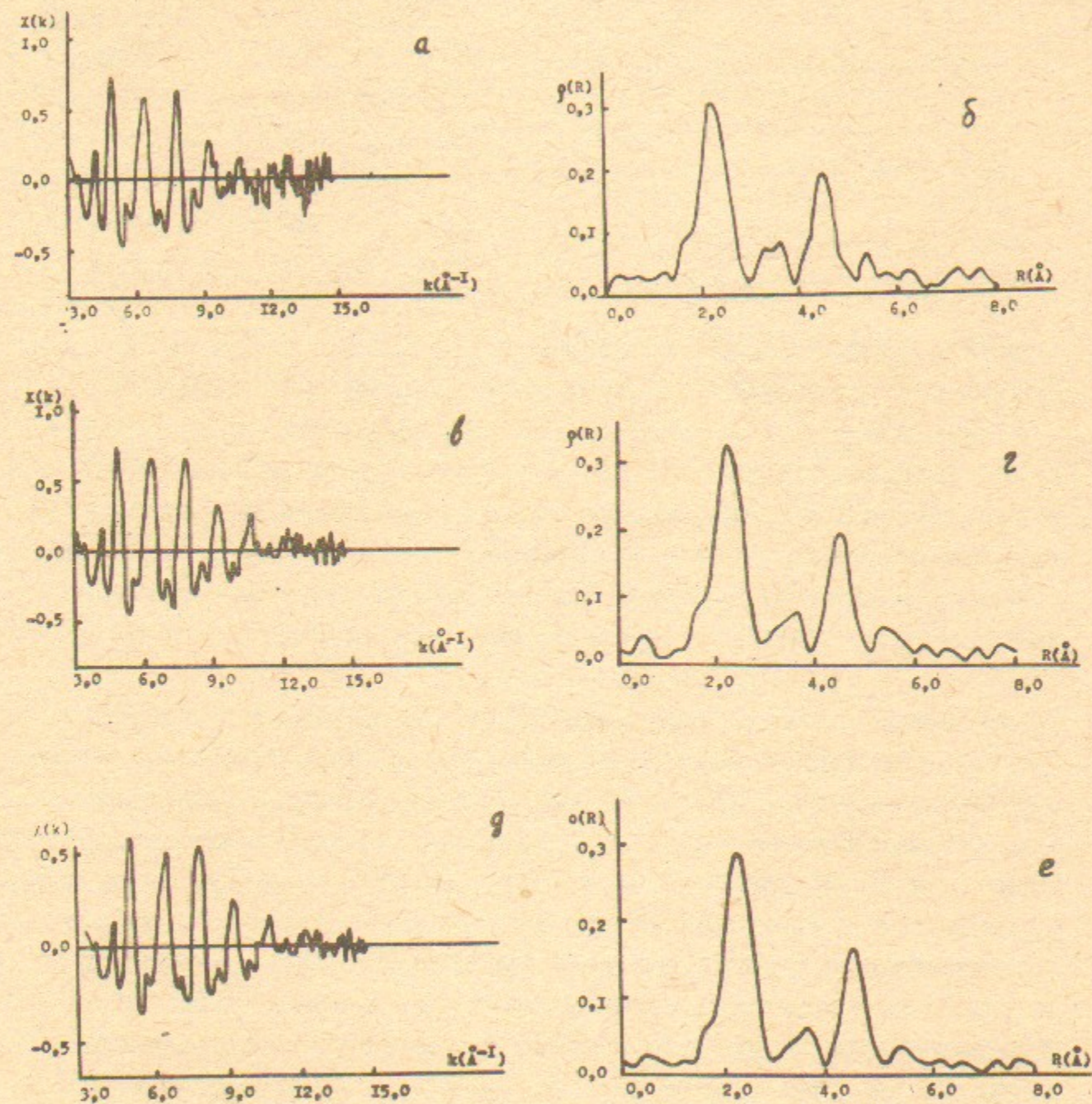


Рис.2

Функции $X(k)$ и $\rho(R)$, полученные из одного и того же спектра разными способами интерполяции: а, б — квадратичная интерполяция; в, г — интерполяция с прямоугольным окном; д, е — интерполяция с треугольным окном.

что не все экспериментальные данные участвуют в построении $X(k)$ (обычно из 500+600 экспериментальных точек $X(\varphi)$ получается при пересчёте 120+150 точек $X(k)$), кроме того, данные учитываются с разным весом. Это не оправдано с физической точки зрения, так как все измерения коэффициента поглощения проведены с одинаковой статистической точностью.

Для устранения этого недостатка используются следующие методы: 1) величина $X(k_T)$ представляет собой усреднение по значениям всех экспериментальных точек, для которых $|k_T - k_{\text{эксп}}| < \Delta k/2$ (прямоугольное окно); 2) в формировании $X(k_T)$ принимают участие все точки, для которых $|k_T - k_{\text{эксп}}| < \Delta k$, причём их значения суммируются с весами $1 - |k_T - k_{\text{эксп}}| / \Delta k$, т.е. пропорционально близости к рассчитываемой точке (треугольное окно). В последнем случае каждая экспериментальная точка даёт вклад в две ближайшие точки k_T , но в целом все точки учитываются с одинаковым весом. Функции $X(k)$, полученные разными способами интерполяции из одного и того же спектра, и соответствующие функции $\rho(R)$ приведены на рис.2.

Как видно, использование этих методов улучшает отношение сигнал/шум. Абсолютная амплитуда спектра при использовании разных методов интерполяции может незначительно изменяться.

Быстрое Фурье-преобразование проводится по массиву из 2048 точек. При величине шага $k=0,76 \text{ \AA}^{-1}$ шаг в R -пространстве составляет $0,02 \text{ \AA}$. Начало интервала интегрирования выбирается в районе $3,5+4 \text{ \AA}^{-1}$, так как при меньших значениях выражение (3) (см. выше) несправедливо. Верхняя граница определяется значениями k , для которых величина осцилляций $X(k)$ становится меньше чувствительности системы регистрации, и составляет обычно $12+15 \text{ \AA}^{-1}$.

Конечность интервала данных, подвергаемых Фурье-преобразованию, приводит к появлению ложных максимумов в функции $\rho(R)$. Домножение $X(k)$ на сглаживающую функцию окна перед преобразованием позволяет значительно уменьшить их амплитуду. В программе предусмотрена возможность использования различных видов окон: параболического, плоского окна, уширенного функцией Гаусса или косинусом, окна типа фильтра Винера.

В описанной методике обработки возможно варьирование большого количества параметров на всех стадиях численного анализа. Это позволяет добиваться максимально возможной достоверности

получения функции $\rho(R)$. Варьирование параметров помогает проверять истинность пиков, так как их положение и амплитуда значительно менее чувствительны к процедуре обработки, чем положение и амплитуда ложных пиков. Сдвиги истинных пиков при различных методах обработки позволяют судить о погрешностях определения межатомных расстояний. Для большинства реальных систем эта величина составляет $\pm 0,03 \text{ \AA}$.

Пики функции $\rho(R)$ сдвинуты относительно истинных межатомных расстояний на величину $1/2a_{1j}$ (см. выше). Сдвиги расстояний для данного поглощающего и рассеивающего атома могут быть определены по смещению пиков функции $\rho(R)$ соединения с известной структурой относительно истинных расстояний. В соответствии с принципом химической трансферальности фаз, эти значения могут быть использованы для определения неизвестных расстояний между атомами тех же сортов.

Определить сдвиг расстояния можно также при помощи теоретических расчётов фаз как линейную часть полной фазовой функции $a_j(k)$. Это удобно сделать следующим образом: рассчитать функцию $\sin(2kR + a_j(k))$ при некотором заданном значении R в тех же пределах k_{\min}, k_{\max} , что и для экспериментального спектра и провести Фурье-преобразование. Сдвиг расстояния определяется как смещение положения пика относительно значения R . Если рассеивателем является тяжёлый атом, для которого фаза, а также амплитуда обратного рассеяния, имеют осциллирующий вид, необходимо рассчитывать полный модельный спектр, т.е. учитывать члены $|f_j(k, \pi)|$ и $\exp(-26_j^2 k^2)$, что изменяет сдвиг положения пика. Подобный анализ позволяет выявлять некоторые особенности спек-

ров, связанные со сложными зависимостями от k атомных функций рассеяния. На рис.3 приведены функции $\rho(R)$ экспериментального спектра кристаллической Pt и модельного спектра, рассчитанного для первой сферы Pt в ГЦК решётке. Основной максимум имеет одинаковую сложную форму на обеих кривых.

Сопоставление функций $\rho(R)$, полученных при Фурье-преобразовании полных модельных спектров известных структур и их экспериментальных спектров, позволяет выявить возможности применения общего формализма EXAFS и отклонения от него для данного класса систем. Сравнение в R -пространстве удобнее, так как вклады отдельных сфер в этом случае хорошо выделены.

Определение параметров N_j и b_j^2 непосредственно по функциям $\rho(R)$ невозможно в силу уширения пиков, связанного с конечностью интервала интегрирования. Кроме того, как следует из недавних исследований возможности определения координационных чисел $2|I|$, погрешность в координационном числе второй и более дальних сфер может составлять до 200+300%. Поэтому в большинстве случаев можно только судить о тенденциях в изменении N_j и b_j^2 в ряду однотипных соединений, причём только для первой координационной сферы.

Необходимо отметить, что трудности интерпретации функции $\rho(R)$ могут быть связаны также с несимметричностью интервала интегрирования, т.е. с тем, что $k_{\min} \neq 0$. На рис.4 приведен модуль Фурье-преобразования для двух синусоид $\sin(2kR_1) + \sin(2kR_2)$ с $R_1 = 1 \text{ \AA}$ и $R_2 = 1,2 \text{ \AA}$, проведенного по интервалу $3+13 \text{ \AA}^{-1}$ (рис.4а) и $0+10 \text{ \AA}^{-1}$ (рис.4б). Положение двух хорошо отделённых пиков на первом рисунке составляет $0,8 \text{ \AA}$ и $1,4 \text{ \AA}$, т.е. они значительно

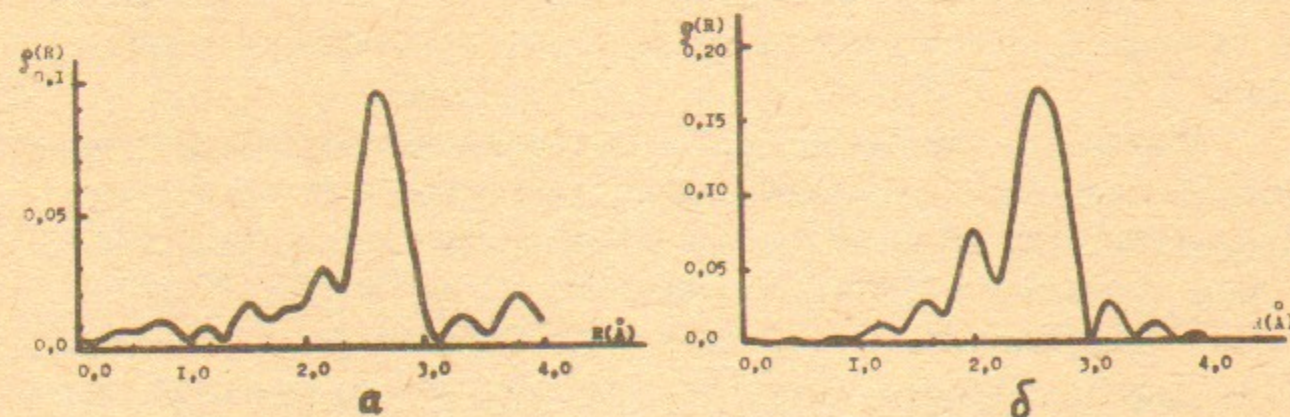


Рис.3

Функции $\rho(R)$ для экспериментального спектра чистой Pt и модельного спектра, рассчитанного по первой сфере Pt.

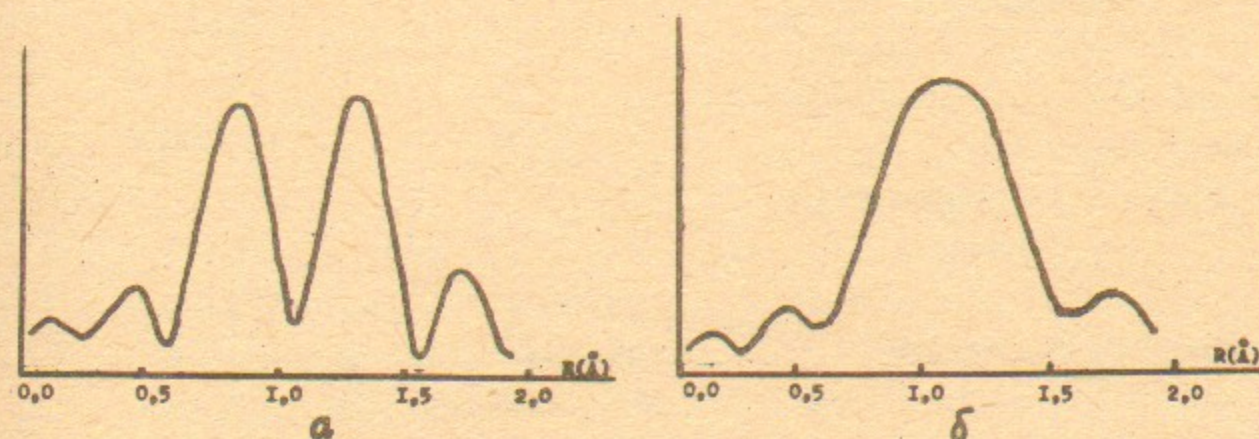


Рис.4

сдвинуты относительно заданных значений. На втором рисунке имеется один широкий пик на $1,10 \text{ \AA}$. Отмеченное свойство Фурье-преобразования может приводить к существенному несоответствию функции $\rho(R)$ и реального пространственного распределения атомов при наличии в спектре близких сфер (пики будут обязаны своим происхождением этим сферам, но их положения будут отличаться от значений $R+1/2a_1$).

Получение функции $\rho(R)$ представляет собой достаточно простую математическую процедуру, в результате получается наглядное отображение пространственного распределения атомов ближайшего окружения. Это позволяет проводить интерпретацию спектров даже в случае сложных, многокомпонентных систем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗ EXAFS МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Пики функции радиального распределения атомов, полученной Фурье-преобразованием осциллирующей части рентгеновского коэффициента поглощения, уширяются и занижаются по амплитуде вследствие конечности интервала данных. Поэтому непосредственно по этой функции невозможно получить абсолютные значения координационных чисел и факторов Дебая-Валлера, кроме того, анализ сильно затрудняется при наличии неразрешённых пиков. Эти трудности могут быть преодолены применением метода наименьших квадратов. При этом экспериментальный спектр моделируется в соответствии с выражением (3) (стр. 8). Параметры модельной функции (N_j, R_j, σ_j^2) подгоняются в ходе нелинейной минимизирующей процедуры до наилучшего совпадения модели с экспериментом. Однако применение этого метода к полученным экспериментальным функциям $\chi(k)$, содержащим вклады большого числа сфер, затруднено из-за возрастания количества параметров модельной функции.

Метод подгонки часто применяется для моделирования вкладов отдельных сфер, которые могут быть выделены из полной функции $\chi(k)$ путём Фурье-фильтрации.

На функцию радиального распределения атомов (ФРРА) накладывается окно $F(R)$, которое вырезает пик, соответствующий какой-либо координационной сфере (рис. 1). Граничные точки выбираются

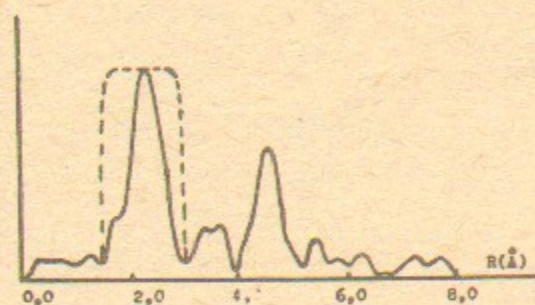


Рис. 1

ФРРА кристаллического Fe.

Выделяющее окно наложено на пик, образованный двумя сферами ($R_1=2,47 \text{ \AA}$, $R_2=2,86 \text{ \AA}$)

обычно в ближайших минимумах от основного пика. Если значения ФРРА в граничных точках малы по сравнению с амплитудой пика, то окно может быть прямоугольным, в противном случае нужно использовать смягчающие окна (параболическое, уширенное функцией гаусса и т.п.).

Выбранный участок переводится в пространство волновых чисел фотоэлектрона

обратным Фурье-преобразованием:

$$X_{\text{сферы}}(k) = \frac{1}{k^{n-1}\Phi(k)} \int_{R_2}^{R_1} F(R) e^{i2kR} dR \quad (1)$$

$\Phi(k)$ — функция окна, n — степень k , на которые домножалась осциллирующая часть рентгеновского коэффициента поглощения при прямом преобразовании. Функция $X_{\text{сферы}}(k)$ при моделировании может быть представлена как вклад одной или двух сфер. Варьируемыми параметрами являются $N_1, R_1, b_1^2, N_2, R_2, b_2^2$, а также E_0 ; общее для обеих сфер. Для одной из сфер может быть учтена асимметричность пространственного распределения атомов (рис.2)/39/, которое часто встречается в аморфных веществах. Соответствующая модельная функция имеет вид:

$$\frac{N_1 / f_1(k, \pi) / R_1^2 (1+4ak)^{1/2}}{e^{-2b_1^2 k^2} e^{-2R_1/\lambda} \sin(2k(R_1-a) + 2\delta_1(k) + h_1(k) + \arctg(2ka))} \quad (2)$$

a является варьируемым параметром. Параметры R_1 и a сильно коррелируют, поэтому их одновременное определение в минимизирующей процедуре невозможно. Для получения величины a необходимо задание значения R , полученного, например, из экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей.

Для получения однозначно определённого результата количество свободных параметров не может превышать некоторой величины, зависящей от

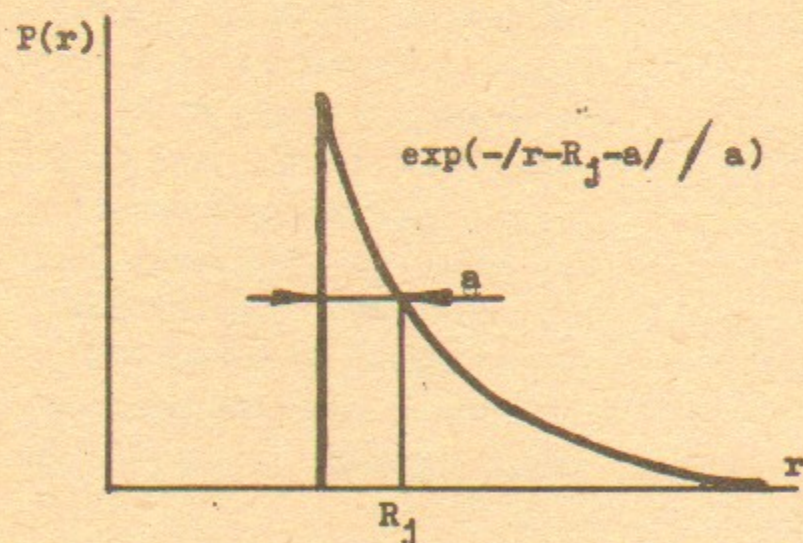


Рис.2

Асимметричное пространственное распределение атомов

числа линейно независимых точек в функции $X_{\text{сферы}}(k)/22/$
 $N_{\text{своб}} = 0,6 \Delta K \Delta R$ (3)
 где ΔK и ΔR — интервалы, по которым проводилось Фурье-преобразование.

При построении модельных функций используются теоретически рассчитанные амплитуды и фазы рас-

сеяния/13,23/ как в параметризованном виде, так и в виде таблиц. Функции рассеяния рассчитаны не для всех элементов, поэтому применяется интерполяция функций обоих типов по порядковому номеру. Возможно также задание нецелых значений Z , если сфера образована, по предположению, атомами близких сортов. Длина свободного пробега фотоэлектрона полагается равной 5 \AA и не зависящей от

Используемый алгоритм минимизации по методу наименьших квадратов относится к градиентным методам Гаусса-Ньютона. Заключается он в линейной регрессии нелинейного функционала по Ньютону и последующей минимизации в линейном виде по методу наименьших квадратов Гаусса. В алгоритме оптимизируется направление поиска, а длина шага определяется по комбинированной методике Аджириро и Гольшмитта, с модификациями Бергмана. В процедуре используется методика Байеса, т.е. задание допустимых границ изменения параметров. Это позволяет учитывать при минимизации дополнительную информацию — литературные данные, а также результаты, полученные другими методами, и информацию о доверительных интервалах ошибок. Кроме того, заданием очень узких допустимых границ можно закрепить значение параметра и уменьшить таким образом количество свободных параметров. Это также позволяет в случае сильной корреляции двух параметров устранить сингулярность задачи.

Из-за сложности рельефа модели стартовые значения параметров не должны слишком сильно отличаться от истинных. Из опыта работы с описанной процедурой минимизации следует, что допустимое отличие не должно превышать для E_0 — 10 эВ, для R — $0,2 \text{ \AA}$, для b^2 — $0,005 \text{ \AA}^2$. Работа программы сильно затрудняется при больших значениях $b^2 (> 0,005 \text{ \AA}^2)$, так как этот параметр входит в модель очень нелинейно, и при этом увеличивается время счёта.

Опыт показал, что в рельефе задачи вблизи истинного минимума могут существовать несколько ложных почти такой же глубины. Для одного из них характерно смещение значений E_0 на 20 эВ и расстояний на $0,2 \text{ \AA}$ относительно истинных. При этом происходит смена полной фазы \sin на 2π . К этому же приводит и изменение расстояний на $0,4 \text{ \AA}$.

Программа минимизации позволяет проводить одновременную подгонку по нескольким блокам данных, например, спектрам, снятых при разных температурах. При этом достигается большая точность минимизации, так как некоторые параметры будут одина-

ковы во всех блоках, и полное количество свободных параметров уменьшается.

В таблице I приведены результаты применения процедуры минимизации для определения параметров первой и второй сферы в ОЦК решётке кристаллического Fe. Ошибки определения параметров, указанные в таблице, вычисляются в самом алгоритме и связаны с точностью исходных данных. Сравнение с истинными значениями говорит о наличии систематической ошибки, которая связана с проведением двух Фурье-преобразований, а также произволом выбора граничных точек и формы окон.

	N_1	R_1	σ_1^2	N_2	R_2	σ_2^2
EXAFS	8,9 $\pm 0,42$	2,46 $\pm 0,003$	0,0029 $\pm 0,0002$	5,6 $\pm 0,5$	2,845 $\pm 0,003$	0,0025 $\pm 0,0005$
Теория	8	2,474		6	2,858	

Таблица I

РЕГУЛЯРНЫЕ МЕТОДЫ В РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

В рентгеноспектральном структурном анализе (техника EXAFS) ближний порядок расположения атомов определяется по осцилляциям коэффициента поглощения рентгеновских лучей. Такая задача принадлежит к классу обратных некорректных задач [40, 41]. Показано, что всевозможные ошибки, вносимые при получении экспериментальных данных и в процессе их первичной обработки, могут приводить к произвольно большим изменениям решений. Эта неустойчивость приводит практически к неединственности решения и к большим трудностям в интерпретации результатов.

Для односортовой задачи EXAFS уравнение сводится к уравнению Фредгольма первого рода:

$$X(k) = 4\pi\rho \frac{f(k, \pi)/k}{\int_0^{\infty} g(r) e^{-2r/\lambda(k)} \sin(2kr + a(k)) dr} \quad (1)$$

где $X(k)$ - нормированная осциллирующая часть коэффициента поглощения рентгеновских лучей, $f(k, \pi)/k$ - амплитуда обратного рассеяния на атоме фотоэлектрона с волновым числом k , $a(k)$ - суммарный фазовый сдвиг рассеяния, $\lambda(k)$ - средняя длина свободного пробега электрона, ρ - средняя плотность атомов. Функция радиального распределения атомов $g(r)$ обладает следующими свойствами:

1. $g(r) \geq 0$ при любых значениях r
2. $g(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$ (2)
3. $\frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} g(r) 4\pi r^2 dr = 1$

Регулярные методы решения уравнения (1), предложенные и реализованные в [40, 41] позволяют из бесконечного множества возможных решений отбирать решения, удовлетворяющие физическим требованиям (2).

С целью выяснения эффективности предложенных методов получения $g(r)$ по данным $X(k)$ были проделаны численные эксперименты. По известной модельной функции $g_M(r)$ (кристаллической или аморфной) вычислялась согласно (1) функция $X(k)$.

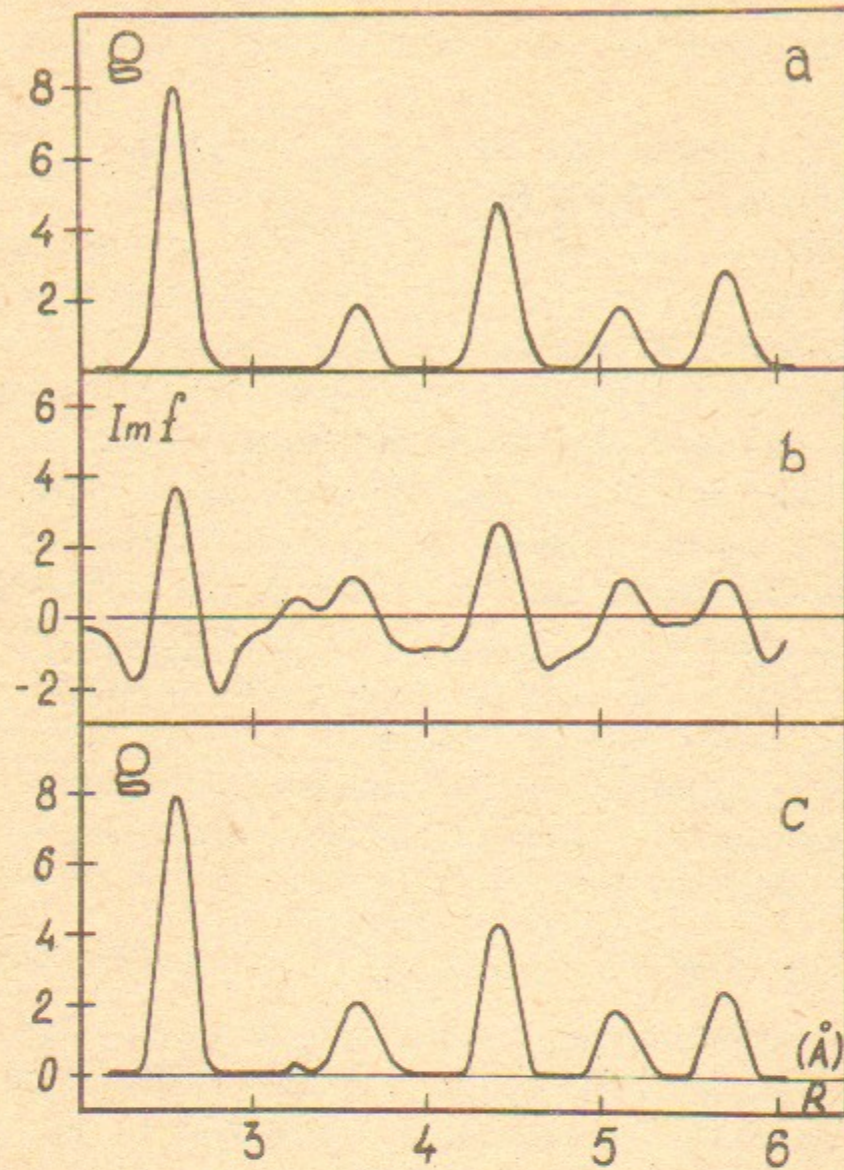


Рис.1

Функция радиального распределения атомов: а) для модели кристаллического состояния и результаты обработки модельной функции $X(k)$ б) методом Фурье-преобразования, с) регулярными методами.

Симулируя ошибки, возникающие на разных стадиях обработки EXAFS-спектров, на функцию $X(k)$, мы можем оценить влияние этих ошибок на решение $g(r)$, полученное двумя методами: регуляризации и методом Фурье. Результаты этих экспериментов позволяют нам сделать следующие выводы:

1) Ограничение интервала в k -пространстве до $3,5 + 15 \text{ \AA}^{-1}$, где задана функция $X(k)$, не является существенной ошибкой для регулярных методов в отличие от метода Фурье-преобразования.

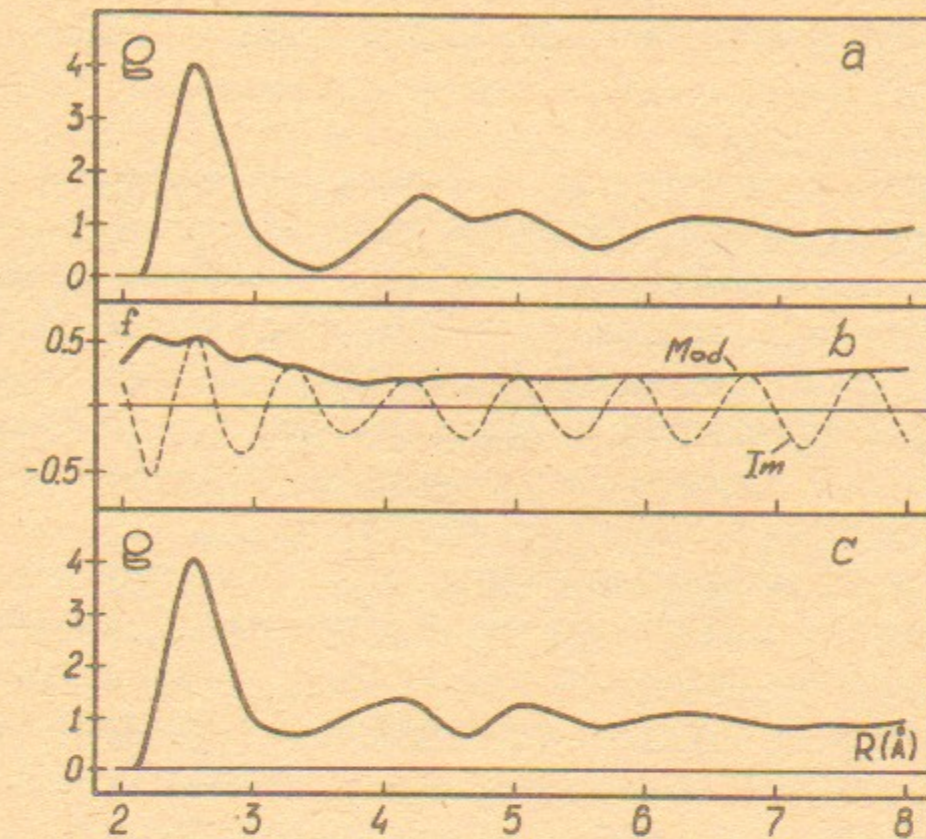


Рис.2

Функция радиального распределения атомов а) для модели аморфного состояния и результаты обработки модельной функции $X(k)$ б) методом Фурье-преобразования, с) регулярными методами.

- 2) Устойчивость регулярных методов к таким ошибкам, как статистический шум, погрешности в определении E_0 и μ_0 , не хуже, чем для метода Фурье.
- 3) В сравнении с методом Фурье-преобразования регуляризация не связана со специальным видом ядра интегрального уравнения. Это обстоятельство позволяет, в принципе, отказаться от ряда модельных ограничений, таких как пренебрежение кривизной фронта электронной волны и приближения $kR > 1$ для любых R .
- 4) Применение регулярных методов с учетом физических требований позволяет получить решение, совпадающее практически с модельной функцией g_m не только для кристалла, но и для аморфных тел.
- 5) Регулярные методы позволяют строго сформулировать задачу определения парциальной функции радиального распределения атомов для бинарной системы.

Если судить по количеству публикаций и разнообразию объектов исследования, то может сложиться впечатление, что разработка метода рентгеноспектрального структурного анализа (техника EXAFS) уже закончена. Однако это не так. Предложенный недавно в работах /40,41,42/ регулярный метод извлечения структурной информации из рентгеновских спектров поглощения имеет существенные преимущества в сравнении с широко применяемыми методами Фурье-преобразования и наименьших квадратов.

В силу этого возникла необходимость исследования ряда модельных объектов с хорошо известной структурой. К-спектры поглощения кристаллических материалов: меди, никеля и железа, сняты при азотной и комнатной температурах с использованием

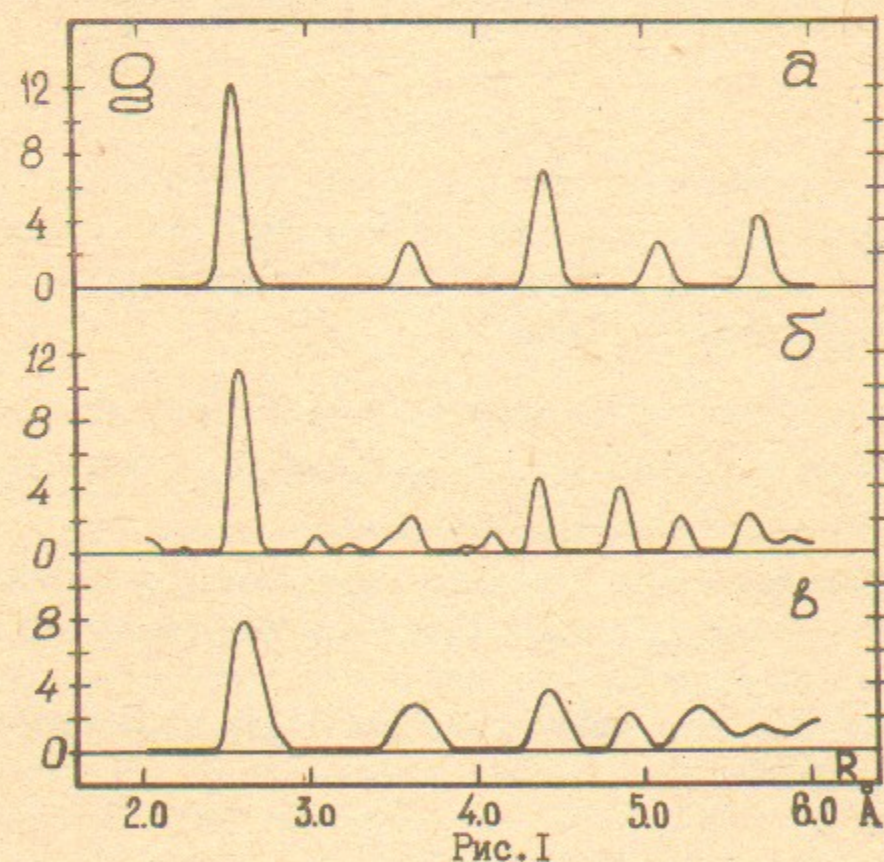


Рис. 1
Функция радиального распределения атомов кристаллической меди: а) модель при $T=77,4^\circ\text{K}$, б) и в) - результаты, полученные из экспериментальных спектров, снятых при температурах $77,4^\circ\text{K}$ и 300°K , соответственно.

синхротронного излучения на спектрометре ИЯФ СО АН СССР. Функции радиального распределения атомов (ФРРА) исследуемых материалов, извлечённые из EXAFS-спектров методом регуляризации, сравниваются с литературными данными.

Для всех приводимых здесь результатов выбирался участок спектра от $3,7 \text{ \AA}^{-1}$ до $15,2 \text{ \AA}^{-1}$. При расчёте использовались амплитуды и фазы электронного рассеяния на атоме, полученные Тео и Lee /13/. Результаты приведены на рис. 1-3. На всех рисунках для сравнения изображены модельные ФРРА, рассчитанные на основании табличных данных.

Атомы I-й координационной сферы в ГЦК решётке "закрывают" атомы 4-й сферы, а в ОЦК - атомы 5-й сферы. Поэтому вклад рассеяния фотоэлектрона на атомах "закрытых" сфер в интерференционную кривую нормированной осциллирующей части рентгеновского спектра поглощения нельзя описать с помощью теории однократного рассеяния, которая используется при получении ФРРА /9/. В ФРРА на месте "закрытой" сферы должны наблюдаться сильные искажения. Действительно, как следует из рисунков, во всех приведенных случаях такие искажения имеют место вне зависимости от атомного

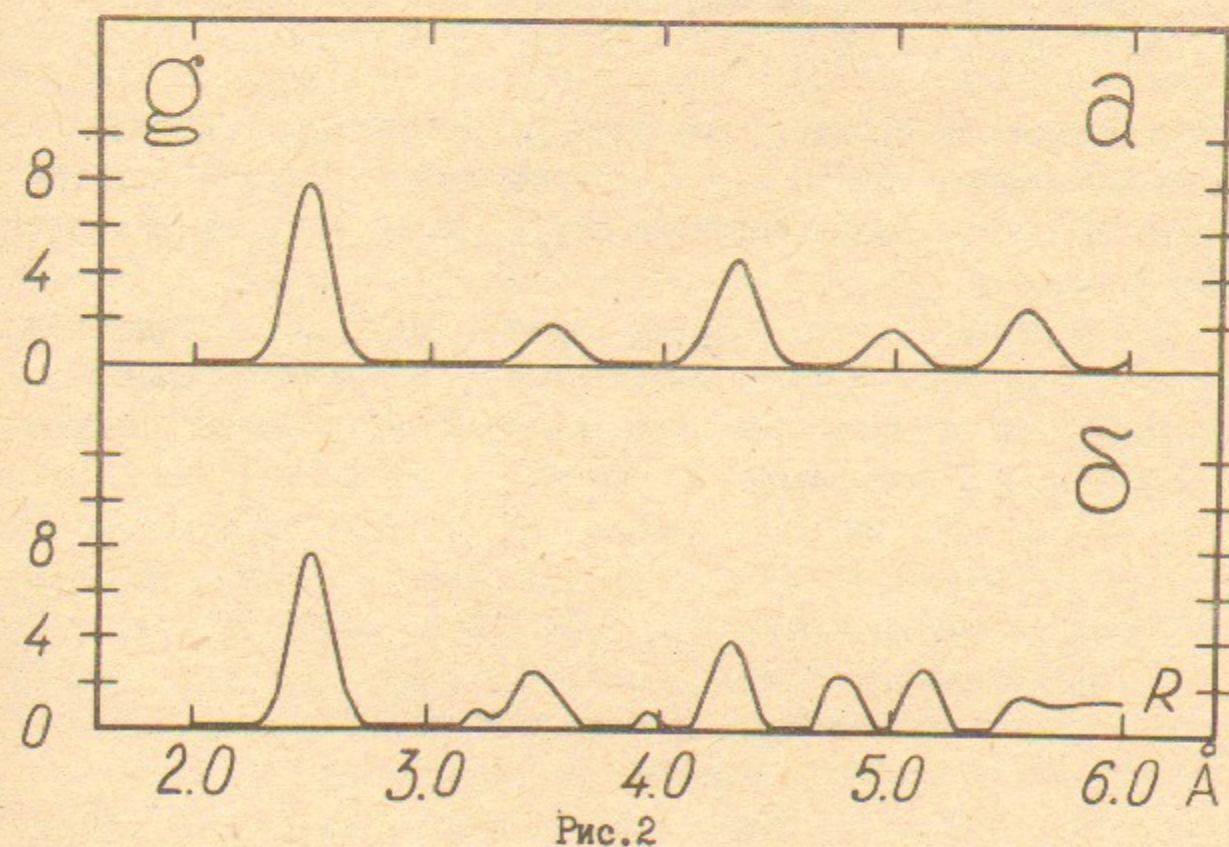


Рис. 2
ФРРА кристаллического никеля: а) модель при $T=300^\circ\text{K}$, результат, полученные из экспериментального спектра, снятого при той же температуре.

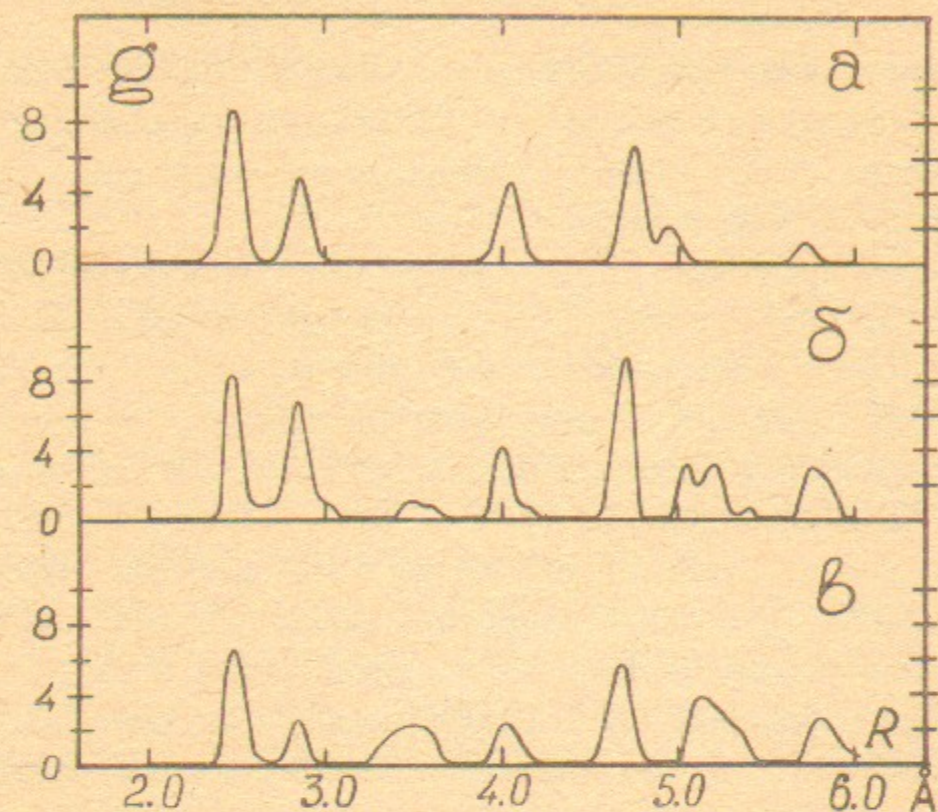


Рис. 3

Функция радиального распределения атомов кристаллического железа: а) модель при $T=77,4^{\circ}\text{K}$, б) и в) — результаты, полученные из экспериментальных спектров, снятых при температурах $77,4^{\circ}\text{K}$ и 300°K , соответственно.

номера материала образца и температуры, при которой снимался спектр поглощения образца. Это говорит о необходимости коррекции метода рентгеноспектрального структурного анализа на многократное рассеяние.

Что касается других координационных сфер, для которых нет подобного эффекта, то ФРРА, полученные из экспериментальных спектров, в целом правильно передают положение, высоту, тепловое уширение и форму пиков.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ EXAFS ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Начиная с 1980 года Институтом катализа СО АН СССР был проделан ряд работ по исследованию методом EXAFS металлических катализаторов, нанесённых на окисные подложки с разветвлённой поверхностью. Основная задача исследования большинства систем заключалась в изучении влияния способов приготовления катализаторов на их структуру и каталитическую активность. При помощи метода EXAFS изучалась структура катализаторов и, параллельно, в других лабораториях Института определялась их активность в различных реакциях.

Большая часть работ была посвящена исследованию платиновых и бинарных платиновых катализаторов, нанесённых на окисные подложки (SiO_2 и Al_2O_3). Исследовались катализаторы с концентрациями Pt 1+5 вес.%, нанесённые на SiO_2 и Al_2O_3 из органометаллических (аллильных) и аммиакатных комплексов, а также влияние температуры и газовой среды, в которой происходит разложение исходных комплексов на размер и структуру получаемых кластеров. Для Pt/ γ - Al_2O_3 , полученной из аллильных комплексов, показано /43/, что при восстановлении водородом в мягких условиях (200°C) образуются структуры, сильно отличающиеся от массивного металла, — предположительно, тетраэдры Pt, закреплённые на вакансиях структуры γ - Al_2O_3 с расстоянием Pt-Pt, близким к расстоянию Al-Al в вакансиях γ - Al_2O_3 . Разложение аллильных комплексов при более высоких температурах приводит к образованию частиц со структурой, подобной структуре массивного металла, и к увеличению координационного числа для первой сферы с ростом температуры восстановления. Для Pt/ SiO_2 , полученной таким же способом, те же режимы обработки не приводят к полной очистке поверхности от остатков углерода, и платина, по-видимому, стабилизируется на примесях, остающихся на поверхности. Также получено, что образцы Pt/ SiO_2 , долго хранившиеся на воздухе, меняют свою структуру, и наиболее полное восстановление первоначальной структуры происходит при обработке кислородом.

Изучался также ряд бинарных катализаторов (Pt-Re, Pt-Sn, Ru-Pd). Для Pt-Re системы по L_{III} -спектрам EXAFS Re обнаружены

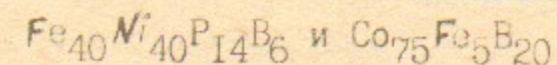
бинарные комплексы, в которых Re находится в ионной форме и стабилизирует на себе высокодисперсную Pt. При этом структура комплекса изменяется в зависимости от режима приготовления, оставаясь все время отличной от структуры металла. Зафиксированы расстояния Re-Re, Re-Pt, Re-O. Для платино-оловянных систем, полученных из различных исходных комплексов, по L_{III} -спектрам Pt исследовалась их устойчивость в ходе каталитического процесса и способность катализатора к регенерации. Показано различие в устойчивости катализаторов, полученных из различных Pt-Sn комплексов. Для Ru-Pd и Ir-Ru катализаторов изучалась возможность образования сплавов при формировании катализаторов. Было зафиксировано наличие сплава только для Ir-Ru катализатора.

Исследовались Ru катализаторы, приготовленные из карбонильных комплексов и адсорбция на них различных газов (H_2 , O_2 , CO). При хемосорбции наблюдались обратимые изменения расстояний Ru-Ru, которые должны сопровождаться изменением зарядов Ru, с сохранением исходной формы кластеров в виде тримеров. Наблюдались также и расстояния до хемосорбированных газов.

Предпринята попытка изучить окисные ванадиевые катализаторы получения серной кислоты по K-спектрам поглощения ванадия. При исследовании спектра EXAFS V_2O_5 было обнаружено, что различные атомы кислорода из ближайшего окружения ванадия дают неэквивалентный вклад в спектр EXAFS. Предполагается, что это связано с различиями в химическом состоянии кислорода.

Неприменимость используемой в настоящее время процедуры обработки спектров для сложных органометаллических комплексов была выявлена на примере комплексов $Co(AA)_2Ru_2$, $Ni(AA)_2Ru_2$ и $Cu(AA)_2Ru_2$, где в спектрах поликристаллов не проявились максимумы, отвечающие расстояниям до азота в перидине.

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ



Методом EXAFS проведено исследование аморфных металлических стёкол состава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и $Co_{75}Fe_{25}B_{20}$ по K-краям поглощения Fe, Ni, Co в этих стёклах. Спектры получены при азотной температуре.

Целью работы является проверка существующих структурных моделей окружения металла в этих системах, а также предполагаемой возможности химического взаимодействия атомов типа металл-неметалл. Обработка спектров велась методом наименьших квадратов в рамках двусферной модели с учётом асимметричности распределения атомов металл-металл. Для определения параметра асимметрии привлекались данные исследования этих систем методом диффузного рассеяния о расстоянии металл-металл. Результаты численного анализа приведены в таблице I.

Окружение Co в стекле $CoFeB$ согласуется с общими представлениями об окружении металла в аморфном состоянии: 12 ближайших соседей металлы и 1,5+2 атома лёгкого элемента (атомы металлов образуют упаковку шариков, в вакансии которой внедряются лёгкие атомы). В окружении Fe в этом стекле B мало, что свидетельствует о возможном химическом взаимодействии Co и B.

Окружение Ni в $FeNiPB$ также представляет собой обычное

Окружение	N_{M-M}	R_{M-M}	σ_M^2	α_{M-M}	$N_{нем}$	$R_{M-нем}$	$\sigma_{нем}^2$
FeCoB Co	12,1	(2,53)	0,007	0,18	1,4 (2,0)	1,88 1,89	(0,010) 0,015
	e	8,4	(2,53)	0,005	0,17	0,2	2,27 (0,010)
FeNiPB Ni (PB)	8,6	(2,52)	0,007	0,13	2,7	2,27	(0,010)
Fe(B)	9,5	2,79	0,019	-	1,5	2,23	0,011
Fe(P)	7,4	2,82	0,017	-	1,0	2,45	0,009

Табл. I

распределение атомов в аморфном состоянии. Однако число ближайших атомов лёгких элементов, полученное в предположении, что P и B входят в окружение соответственно их процентному содержанию, получилось завышенным (2,7 против обычных 1,5). Это говорит о том, что в окружении Ni преимущественно находятся атомы P, так как у него, как у более тяжёлого атома, больше амплитуда обратного рассеяния, чем у B.

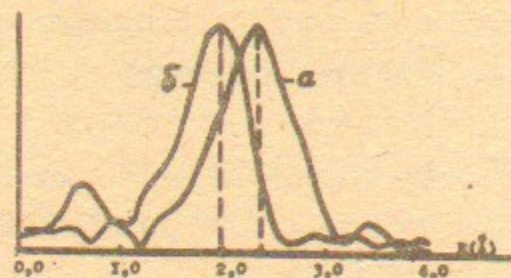


Рис. 1

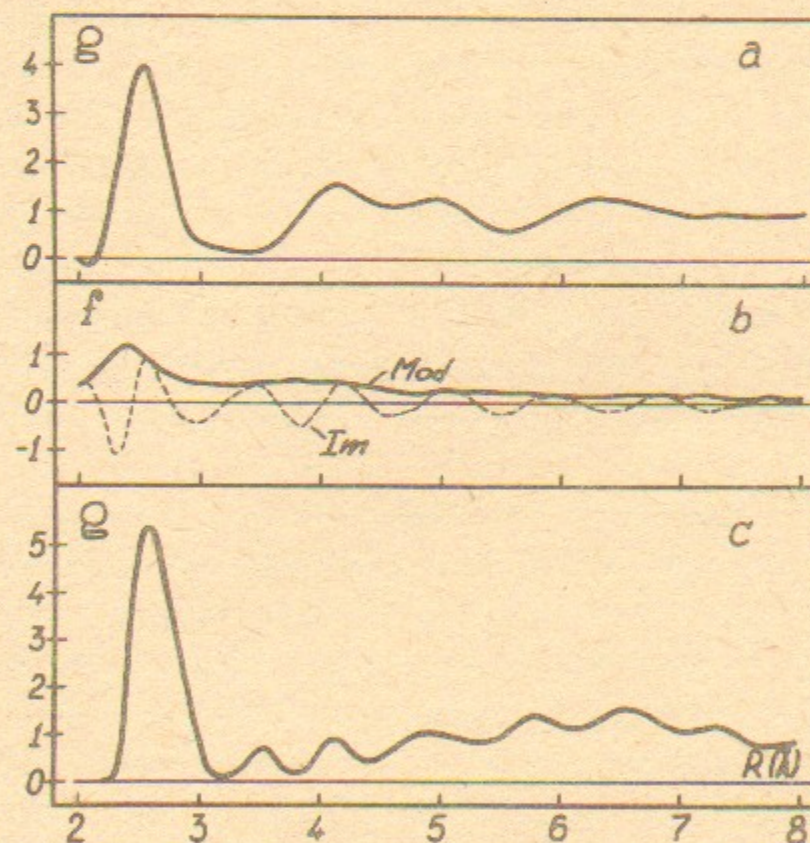
Функции радиального распределения атомов переходных металлов в стекле FeNiPB, а) окружение Fe, б) окружение Ni.

за ГЦК, имеется две близких сферы, 3-я сфера может быть образована атомами B. Предполагается, что в этой системе имеет место химическое взаимодействие Fe-B. Образующееся соединение типа Fe₂B или Fe₃B существует в кристаллическом состоянии.

Окружение Fe в этой системе отличается от обычного (рис. 1). Основной пик смещён в большие расстояния, т.е. упаковка становится менее плотной. Увеличивается ширина пика, т.е. он, видимо, образован большим количеством сфер, чем 2. В ОЦК решётке, следующей по плотности упаковки

ИЗУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Fe-B

Исследовались K-спектры поглощения Fe металлических стекол Fe₈₆B₁₄ и Fe₈₀B₂₀, полученных быстрой закалкой от разных температур расплава. Эксперименты проводились при комнатной и азотной температурах. Спектры обрабатывались регулярными методами. На рисунке в качестве примера приведены функции радиального распределения атомов (ФРРА), полученные в результате обработки EXAFS-спектров методами Фурье-преобразования и регуляризации. Эти данные сравниваются с результатами дифракционных исследований [44]. На основании всей совокупности данных сделаны следующие выводы:



Функции радиального распределения атомов в металлическом стекле Fe-B, полученная: а) из данных дифракционного эксперимента ($T=300^{\circ}\text{K}$) и в результате обработки EXAFS-спектров Fe ($T=77,4^{\circ}\text{K}$) б) методом Фурье-преобразования, в) регулярными методами.

- 1) Метод Фурье-преобразования практически не пригоден для получения структурной информации из EXAFS-спектров аморфных систем. Функция модуля Фурье-преобразования совпадает с данными работы/45/.
- 2) Регулярные методы позволяют получить достоверную информацию о первой координационной сфере ФРРА аморфных веществ.
- 3) Обнаружен эффект влияния температуры расплава на атомную структуру аморфного металлического сплава. Отмечается также различие в атомном строении в зависимости от химического состава.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ГОМОЛОГИИ Ca-СВЯЗЫВАЮЩИХ БЕЛКОВ МЕТОДОМ EXAFS

Предпринято исследование ряда белков, способных связывать Ca с высокой константой связывания: тропонина С, парвальбуминов, калмодулина, DTNB-легкой цепи миозина, акварина. Эти белки имеют разные молекулярные веса, находятся в разных тканях, выполняют самые разные функции, отличаются по количеству Ca-связывающих центров, однако в их аминокислотной последовательности обнаружена гомология.

Пространственная структура одного из представителей этого класса белков - 3-ей компоненты парвальбумина - расшифрована рентгеноструктурным анализом с высоким разрешением (1,8 Å). Оба Ca-связывающих центра в парвальбумине по модели Крейцингера находятся в карманах между двумя α -спиральными участками, в окружении 5+6 отрицательно заряженных R-групп белка (координационные лиганды CD петли: 51Asp, 53Asp, 55Ser, 57Phe, 59Glu, 62Glu; координационные лиганды EF петли: 90Asp, 92Asp, 94Asp, 96Lys, 101Glu).

Пространственная структура остальных белков неизвестна. Высказывается предположение о структурной гомологии Ca-связывающих центров этих белков, имеющих от 1 до 4 центров связывания Ca.

Для изучения локальной структуры окружения исследуемого атома оптимальным методом является EXAFS. Имеются методические сложности для проведения EXAFS Ca в белках. Однако известно, что Ca замещается на Tв с константой связывания на два порядка больше, а L-край поглощения Tв лежит в удобной экспериментальной области. Кроме того, методом рентгеноструктурного анализа показано, что Ca в парвальбумине 3 изоморфно замещается на Tв.

В работе исследованы дальняя тонкая структура L_3 -спектров поглощения Tв в $Tв_2O_3$, парвальбумине (2 и 3 компоненты), тропонине С.

Считая, что переходы в свободные состояния α -симметрии вносят в дальнюю тонкую структуру вклад пренебрежительно малый, по сравнению с переходами в состояние $\dot{\alpha}$ -симметрии, для ДТС можно использовать формулу, аналогичную формуле для К-по-

$$X(k) = \frac{m - m_0}{m_0} = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{kR_j^2} e^{-2\delta_j^2 k^2} \sin(2kR_j + 2\delta_j^* + h_j)$$

Для анализа спектров использовалась стандартная методика Фурье-преобразования.

Начало отсчёта энергии выбрано на середине подъёма первого максимума поглощения. Фурье-преобразование было проведено по интервалу от $k_{\min} = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ до $k_{\max} = 10,3 \text{ \AA}^{-1}$. При сравнении положения максимума $/\rho(R)/$ для Tb_2O_3 $/1,87 \text{ \AA}/$ и среднего расстояния TbO в этом соединении $/2,31 \text{ \AA}/$, оказалось, что положение максимума сдвигается на $0,44 \text{ \AA}$. Используя гипотезу о независимости сдвига от химического состояния атомов Tb и O получено, что среднее расстояние Tb-O во 2-компоненте парвальбумина равно $2,45 \text{ \AA}$, а в 3-компоненте $2,43 \text{ \AA}$. Слабые максимумы $/\rho(R)/$, лежащие на больших расстояниях, по-видимому, обусловлены отражением фотоэлектрона от более далеких атомов кислорода.

Положение основного максимума на кривых $/\rho(R)/$ совпало для всех исследуемых белков с точностью $0,02 \text{ \AA}$. Это подтверждает предположение о структурной гомологии Ca -связывающих центров этих белков.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Кулипанову Г.Н. за предоставленную возможность использования синхротронного излучения и постоянную поддержку в работе, а также Павленку А.М. за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

1. R.de L.Kronig, Z.Physic, 70, 317 (1931)
2. H.Petersen, Z.Physic, 98, 569 (1936)
3. А.И.Костарев, ЖЭТФ, 19, с.413 (1949)
4. А.И.Козленков, Изв.АН СССР, сер.физ., 25, №8, с.957 (1961)
5. L.V.Azaroff, Rev.Mod.Phys., 35, 1012 (1963)
6. D.E.Sayers, E.A.Stern and F.W.Lytle, Adv.X-ray Anal., 13, 248 (1970)
7. D.E.Sayers, E.A.Stern and F.W.Lytle, Phys.Rev.Lett., 27, 1204 (1971)
8. D.E.Sayers, E.A.Stern and F.W.Lytle, Phys.Rev.B11, 4836 (1975)
9. P.A.Lee and J.B.Pendry, Phys.Rev.B11, 2795 (1975)
10. C.Ashley and S.Doniach, Phys.Rev.B11, 1279 (1975)
11. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц "Квантовая механика. Нерелятивистская теория", М., Наука, 1974, с.577
12. S.M.Heald and E.A.Stern, Phys.Rev.B16, 5549 (1977)
13. B.-K.Teo and P.A.Lee, J.Am.Chem.Soc, 101, 2815 (1979)
14. B.M.Kincaid and P.Eisenberger, Phys.Rev.Lett., 34, 1361 (1975)
15. B.-K.Teo, J.Am.Chem.Soc., 103, 3990 (1981)
16. P.Eisenberger and G.S.Brown, Sol.State Commun., 29, 481, (1979)
17. P.H.Citrin, P.Eisenberger and B.M.Kincaid, Phys.Rev.Lett., 36, 1346 (1978)
18. P.A.Lee and G.Beni, Phys.Rev.B15, 2862 (1977)
19. E.A.Stern, B.Bunker and S.M.Heald, Phys.Rev.Lett., 42, 1372 (1979)
20. E.A.Stern, B.Bunker and S.M.Heald, Phys.Rev.B21, 5521 (1980)
21. P.Eisenberger and B.Lengeler, Phys.Rev.B22, 3551 (1980)
22. P.A.Lee, P.H.Citrin, P.Eisenberger and B.M.Kincaid, Rev. Mod.Phys., 53, 769 (1981)
23. B.-K.Teo, P.A.Lee, A.L.Simons, P.Eisenberger and B.M.Kincaid, J.Am.Chem.Soc, 99, 3854 (1977); P.A.Lee, B.-K.Teo and A.L.Simons, ibid., 99, 3856 (1977)
24. Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский, УФН, 122, №3, с.369 (1977)
25. J.A.Del Cueto, N.J.Shevchik, J.Phys.E7, 215 (1977)
26. J.Jaklevik, J.A.Kirby, M.P.Klein, A.S.Robertson, G.S.Brown and P.Eisenberger, Solid State Commun. 23, 679 (1977)

27. P.H.Citrin, P.Eisenberger and R.C.Hewitt, *Phys.Rev.Lett.*, 41, 309 (1978)
28. T.Matsushita, R.P.Phizackerley, *Jap.Journ.Appl.Phys.*, 20, 2223, (1981)
29. М.И.Гинзбург, В.А.Кабанник, В.И.Кузнецов, С.В.Кротов, Препринт ИЯФ 79-160, Новосибирск, ИЯФ СО АН СССР (1979)
30. M.Hart, A.R.D.Rodrigues, *J.of Appl.Cryst.*, 11, 248 (1978)
31. V.O.Kostroun, *Nucl.Instr.&Meth*, 172, 243 (1980)
32. J.H.Beamont, M.Hart, *J.Phys.E7*, 823 (1974)
33. В.Векслер, Л.Грошев, и Б.Исаев, "Ионизационные методы исследования излучений", 1949, Ленинград, с.38
34. Э.А.Купер, А.В.Леденев, *Автометрия*, №4, 124 (1978)
35. Инс, Коста, Мак-Кензи, Уорбертон, *Приборы для научных исследований*, №11, 140 (1980)
36. В.И.Нифонтов, в кн. "Автоматизация научных исследований на основе применения ЭВМ", Материалы конференции, Новосибирск, 1977, с.154.
37. Э.А.Купер, В.И.Нифонтов, Г.С.Пискунов, В.В.Репков, Препринт ИЯФ 79-38, Новосибирск, ИЯФ СО АН СССР (1979)
38. А.М.Власов, К.И.Замараев, М.А.Козлов, Д.И.Кочубей, М.А.Шеромов, в печати.
39. R.Naensel, P.Rabe, G.Tolkiehn, A.Werner, *Proc.NATO Advanced Study Inst. "Liquid and Amorphous Metals"*, ed.Lüster(Chapter 5)
40. Yu.A.Babanov, V.V.Vasin, A.L.Ageev, N.V.Ershov, *Phys.Stat.Sol.(b)*, 105, 747 (1981)
41. N.V.Ershov, A.L.Ageev V.V.Vasin, Yu.A.Babanov, *Phys.Stat.Sol.(b)*, 108, 103 (1981)
42. А.Л.Агеев, Ю.А.Бабанов, В.В.Васин, Н.В.Ершов. В сб.статей "Численные и аналитические методы решения задач механики сплошной среды", Свердловск, УНЦ АН СССР, с.3-25 (1981)
43. Кочубей Д.И., Козлов М.А., Старцев А.Н., Замараев К.И., Ермаков Ю.И., в печати
44. C.N.J.Wagner, *J.Non-Cryst.Solids*, 31, 1 (1978)
45. M.de Crescenzi, A.Balzarotti, F.Comin, L.Incoccia, S.Mobilio, N.Motta, *Solid St.Comm.*, 37, 921 (1981)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Вступление	3
2. Физические основы EXAFS-спектроскопии.	5
3. Аппаратура и методика получения EXAFS-спектров на синхротронном излучении.	13
4. Выделение осциллирующей части рентгеновского спектра поглощения и интерпретация данных по Фурье-преобразованию экспериментального EXAFS-спектра	25
5. Определение структурных параметров из EXAFS методом наименьших квадратов	33
6. Регулярные методы в рентгеноспектральном структурном анализе.	37
7. Рентгеноспектральный структурный анализ кристаллических меди, никеля и железа.	40
8. Исследования методом EXAFS гетерогенных катализаторов.	43
9. Исследование аморфных металлических сплавов $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и $Co_{75}Fe_{5}B_{20}$	45
10. Изучение рентгеновских спектров поглощения металлического стекла Fe-B	47
11. Исследование структурной гомологии Ca-связывающих белков методом EXAFS.	49
12. Литература	51

А.Л.Агеев, Ю.А.Бабанов, В.Блау, А.А.Вазина,
В.В.Васин, А.М.Власов, В.Р.Галахов, Н.В.Ершов,
М.А.Козлов, Г.А.Корнихин, А.Ф.Корыстова,
Д.И.Кочубей, Н.Г.Мевх, В.Ф.Пиндюрин, А.В.Сериков,
В.М.Шелестов, М.А.Шеромов

EXAFS - СПЕКТРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ НАКОПИТЕЛЯ ВЭП-3

Препринт
№ 83-25

Работа поступила - 31 января 1983 г.

Ответственный за выпуск - С.Г.Непов

Подписано к печати 9.2-1983 г. МН 03055

Формат бумаги 60x90 1/16 Усл.3,0 печ.л., 2,9 учетно-изд.л.

Тираж 290 экз. Бесплатно. Заказ № 25.

Ротапринт ИЯФ СО АН СССР, г.Новосибирск, 90