

**А. И. Лебедев, И. А. Случинская**

**Применение  
XAFS-спектроскопии  
в материаловедении**

**Москва — 2000**

© А. И. Лебедев, И. А. Случинская, 2000

Обзор опубликован в сборнике «Методы исследования структуры и субструктуры материалов» (под ред. В.М. Иевлева), Воронеж, 2001, с. 180–246.

# 1. Введение

XAFS-спектроскопия как метод исследования состоит в изучении тонкой структуры (*X-ray absorption fine structure, XAFS*), появляющейся в спектрах рентгеновского поглощения (или спектрах возбуждаемых рентгеновскими квантами «вторичных продуктов» — рентгеновской и оптической флуоресценции, внешнем выходе электронов, десорбции ионов) вблизи краев поглощения составляющих вещество атомов. Расшировка этих спектров позволяет получить важную информацию об электронной структуре вещества и структуре локального окружения исследуемых атомов. Так, изучение структуры, появляющейся непосредственно перед краем поглощения, позволяет определить симметрию и величину искажения локального окружения атомов, которое возникает, например, при фазовых переходах в кристаллах. Изучение *ближней тонкой структуры* в области энергий, простирающейся от края поглощения до энергии примерно на 30 эВ выше него (области XANES<sup>1</sup>), позволяет определить валентность атомов, распределение на них электронной плотности, структуру электронных зон; эта информация имеет принципиальное значение для исследований сверхпроводимости, катализа (см. разд. 3.1) и других явлений. Изучение *протяженной тонкой структуры*, простирающейся в области энергий от 30 до ~1500 эВ выше края поглощения (области EXAFS<sup>2</sup>), позволяет с достаточно высокой точностью определять расстояния, координационные числа и тип атомов в локальном окружении атомов, на краю поглощения которых проводятся исследования. XAFS-спектроскопия имеет безусловное преимущество по сравнению с традиционными рентгеновскими методами исследования при изучении объектов сложного химического состава, особенно когда концентрация интересующих атомов в образцах мала (примеси в сплавах, катализаторы, активные центры в ферментах, анализ загрязнений окружающей среды), а также при изучении явлений на поверхности кристаллов.

В настоящее время XAFS-спектроскопия широко используется в физике, химии, материаловедении, биологии, геохимии. Этим методом изучаются структурные и электронные (сверхпроводимость) фазовые переходы в кристаллах; природа магнетизма в традиционных магнетиках и новых объектах — магнитных сверхрешетках. С помощью разновидности этого метода (SEXAFS) исследуются явления адсорбции на поверхности твердых тел, изучаются полупроводниковые гетероструктуры и сверхрешетки, исследуются границы раздела электролит–твердое тело. Метод

---

<sup>1</sup>XANES — *X-ray absorption near-edge structure*.

<sup>2</sup>EXAFS — *extended X-ray absorption fine structure*.

XAFS-спектроскопии играет большую роль в исследованиях строения новых перспективных катализаторов и технологически важных сплавов, при изучении структуры активных центров в ферментах и белках, изучении механизмов связывания радиоактивных и тяжелых металлов в задачах по охране окружающей среды. Следует особо подчеркнуть, что этот метод применим к исследованию веществ во всех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном; он дает уникальную информацию о структуре аморфных, стеклообразных и ставших в последнее время актуальными нанокристаллических материалов. В последние годы бурно развиваются исследования магнитного дихроизма в рентгеновской области спектра (*XMCD*, см. разд. 3.2), которые позволяют получить уникальную информацию о магнитной структуре и характере взаимодействия в сверхтонких магнитных слоях — сверхрешетках, уже сегодня используемых в устройствах магнитной записи сверхбольшой емкости.

Создание источников синхротронного излучения (СИ) и их использование для генерации мощного рентгеновского излучения позволило поставить исследования XAFS на качественно новый уровень. Начатые почти 30 лет назад систематические работы в этом направлении позволили широко развить метод XAFS-спектроскопии, сделав его общепризнанным методом структурных исследований. По данным крупнейшей в мире реферативной базы данных Science Citation Index, в настоящее время ежегодно появляется от 1000 до 1500 журнальных публикаций, использующих эту методику. Все современные центры синхротронного излучения имеют по несколько рабочих станций, на которых можно проводить исследования XAFS в разных областях рентгеновского спектра.

Новыми направлениями в исследованиях XAFS, которые возникли с появлением источников СИ и используют специфические поляризационные свойства этого излучения (возможность получения линейно и циркулярно поляризованного света), являются изучение анизотропии кристаллов, магнитного кругового дихроизма и адсорбции молекул на поверхности твердых тел. Высокая интенсивность СИ позволяет не только быстро накапливать спектры исследуемых образцов, но и проводить измерения *in situ* с довольно высоким временным разрешением, достигающим единиц миллисекунд (методика *quick EXAFS*). Такие возможности могут быть полезны при изучении механизмов протекания химических реакций, процессов в биологических объектах и т. п.

## 2. Основы метода XAFS-спектроскопии

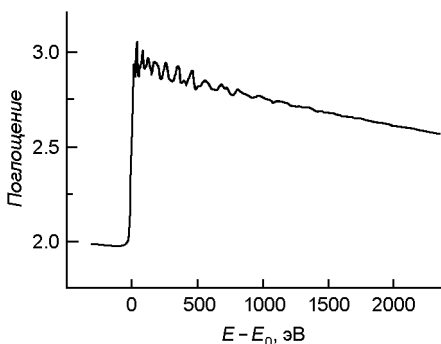
### 2.1. Основы теории

Как мы уже говорили во введении, термин *тонкая структура в спектрах рентгеновского поглощения* (XAFS) относится к осцилляциям коэффициента рентгеновского поглощения, наблюдаемым в области энергий выше края поглощения. Эти осцилляции могут простираются по энергии на 1000–1500 эВ и иметь относительную амплитуду 10% или даже больше (см. рис. 1). Область за краем поглощения, в которой наблюдается тонкая структура, принято разделять на две части: область XANES, простирающуюся до энергии на  $\sim 30$  эВ выше энергии края поглощения, и область EXAFS, лежащую при более высоких энергиях.

Само существование тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения известно уже с середины этого столетия, а его физическое объяснение было дано Кронингом в 1931-32 гг. Однако в течение долгого времени оставалось неясным, какое приближение для описания EXAFS является более подходящим: теория дальнего порядка, сформулированная в терминах блоховских волн, или теория ближнего порядка, сформулированная в терминах рассеяния на ближайших соседних атомах. В настоящее время установлено, что в области EXAFS из-за сильного рассеяния фотоэлектронов для описания тонкой структуры достаточно учитывать лишь небольшое число путей рассеяния (на ближайших соседях), а в области XANES, где рассеяние фотоэлектронов невелико, необходим учет многократного рассеяния электронных волн, то есть, по сути, описание на языке блоховских функций.

Рассмотрим более подробно процесс формирования тонкой структуры

Рис. 1. Спектр пропускания образца металлического родия вблизи  $K$ -края поглощения. Ноль на шкале энергий отвечает энергии кванта  $E_0 = 23220$  эВ.



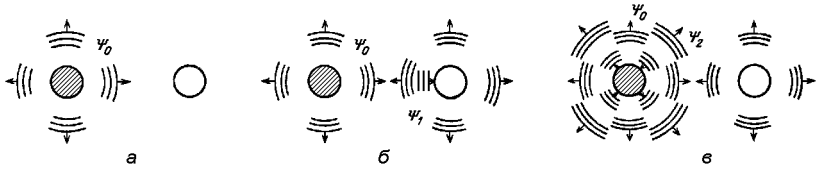


Рис. 2. Формирование расходящейся фотоэлектронной волны при поглощении рентгеновского кванта: *a* — первичная фотоэлектронная волна  $\Psi_0$ ; *b* — вторичная волна  $\Psi_1$ , порожденная рассеивающим атомом; *в* — формирование волнового поля в результате интерференции расходящейся рассеянной волны  $\Psi_2$  и первичной волны.

в спектрах рентгеновского поглощения. В настоящее время можно считать установленным, что основные особенности как протяженной, так и ближней тонкой структуры обусловлены процессами упругого рассеяния фотоэлектронной волны в потенциальном рельефе ближнего окружения поглощающего атома в молекуле или твердом теле. Традиционный подход к описанию тонкой структуры основан на расчете сечения фотоионизации  $\sigma$  с помощью «золотого правила» Ферми

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \omega}{\hbar c} |\langle \Psi_f | (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}) | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega). \quad (1)$$

Здесь  $\omega$  — энергия рентгеновского кванта,  $\hat{\mathbf{e}}$  — вектор поляризации этого кванта,  $E_f$  и  $E_i$  — энергии, а  $\Psi_f$  и  $\Psi_i$  — волновые функции электрона в конечном и начальном состоянии, соответственно. Описывая процесс фотоионизации в рамках теории возмущения как переход электрона из состояния с атомной волновой функцией  $\Psi_i$  в состояние  $\Psi_f$ , описываемое фотоэлектронной волной, атом можно рассматривать как непрерывно действующий источник расходящейся волны (рис. 2, *a*).

В многоатомной системе реальный потенциал, в котором распространяется фотоэлектронная волна, оказывается слишком сложным для теоретического описания, и поэтому его пытаются аппроксимировать простым модельным потенциалом. Поскольку энергия фотоэлектрона достаточно велика (10–1000 эВ), то потенциал можно приближенно описывать в виде сферических областей сильных атомных потенциалов (вблизи ядер атомов), которые «погружены» в среду со слабо меняющимся потенциалом, который приближенно можно считать постоянным. Это модельное приближение потенциала получило название muffin-tin (МТ) потенциала.<sup>3</sup> В МТ-приближении интегральное уравнение, описывающее со-

<sup>3</sup>В переводе с английского muffin-tin звучит примерно как «булочка с изюминками».

здаваемое фотоэлектроном волновое поле  $\Psi_f(r)$ , преобразуется в систему алгебраических уравнений, численное решение которой позволяет найти выражения, описывающие тонкую структуру. При этом сечение фотоионизации определяется отношением потока волны  $\Psi_f(r)$  через замкнутую поверхность, заключающую внутри себя поглощающий атом, к плотности потока возбуждающей электромагнитной волны, а тонкая структура в сечении фотоионизации возникает в результате интерференции расходящейся от атома первичной волны с вторичными волнами, рассеянными соседними атомами.

В МТ-приближении всюду вне атомной сферы радиуса  $r_0$  потенциал постоянен, поэтому первичную волну  $\Psi_0(r)$ , возникающую при фотоионизации атомного уровня с орбитальным моментом  $l_0$ , при  $r > r_0$  можно представить в виде линейной комбинации расходящихся волн с различными орбитальными моментами  $l$ . В дипольном приближении, в соответствии с правилами отбора, появляются только волны с  $l = l_0 \pm 1$ .

В приближении плоских волн схема расчета сечения фотоионизации достаточно проста [1]. Совместим начало координат с центром поглощающего атома и аппроксимируем расходящуюся первичную волну  $\Psi_0$  в окрестности рассеивающего атома плоской волной. Порождаемая рассеивающим атомом вторичная волна  $\Psi_1$  (см. рис. 2,б) возвращается назад к поглощающему атому и может в его окрестности также быть аппроксимирована плоской волной. Чтобы учесть влияние потенциала поглощающего атома на функцию  $\Psi_1$ , разложим аппроксимирующую ее плоскую волну по сферическим гармоникам относительно начала координат. Присутствие в начале координат сферически симметричного потенциала, как обычно в теории потенциального рассеяния, приводит к сдвигу фаз  $\delta_l(k)$  расходящейся волны  $\Psi_2$  относительно сходящейся волны  $\Psi_1$  (здесь  $l$  — номер рассматриваемой сферической гармоники). Теперь, рассчитывая полный поток волны  $\Psi_f(r) = \Psi_0(r) + \Psi_2(r)$  через поверхность МТ-сферы (см. рис. 2,в), находим сечение фотоионизации. Для рассмотренного выше акта однократного рассеяния при фотоионизации  $K$ -уровня после суммирования по всем  $j$  соседям окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{at} + \sigma_{sc} = \\ &= \sigma_{at} \left\{ 1 - \sum_j \frac{3(\hat{\epsilon}\mathbf{R}_j)^2}{kR_j^4} |f_j(k, \pi)| \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \right\} = \\ &= \sigma_{at} [1 + \chi(k)], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\mathbf{R}_j$  — радиус-вектор, направленный на атом сорта  $j$ ,  $R_j$  — его длина, а  $f_j$  — амплитуда обратного рассеяния (см. ниже). Функцию  $\chi(k)$ , характе-

ризирующую относительное изменение сечения фотоионизации, называют *нормализованной функцией EXAFS*. Полный сдвиг фазы  $\phi_j$ , появляющийся в формуле (2), складывается из суммы фазы  $\psi_j$  обратного рассеяния атомом сорта  $j$  и удвоенной величины сдвига фазы  $\delta_l$  фотоэлектрона с орбитальным моментом  $l$ :<sup>4</sup>

$$\phi_j(k) = 2\delta_l(k) + \psi_j(k). \quad (3)$$

Входящий во все формулы выше волновой вектор фотоэлектрона рассчитывается по формуле  $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$ , где  $E_0$  — энергия края поглощения в кристалле, которая равна энергетическому зазору между ионизуемым атомным уровнем и уровнем Ферми.

Достаточность рассмотренного выше *приближения однократного рассеяния* обосновывается тем, что для быстрых фотоэлектронов рассеяние, при котором сильно меняется их импульс, происходит лишь во внутренних областях рассеивающих атомов. Малый размер этих областей и определяет малость амплитуды рассеянной волны по сравнению с первичной. Если к тому же учесть, что быстрые фотоэлектроны слабо рассеиваются не только назад, но и на любой угол, превышающий  $\sim 10^\circ$ , то становится понятным почему при расчете поля вторичных волн обычно достаточно учитывать только однократное рассеяние. Исключения составляют случаи, когда рассеивающие атомы расположены так, что на пути к ним уже находятся другие, более близкие атомы.<sup>5</sup> Поскольку амплитуда рассеяния вперед даже для быстрых электронов не является малой, эти близко расположенные атомы как бы «фокусируют» расходящуюся и рассеянную волны, что делает вклад от далеких атомов в тонкую структуру аномально большим.

Рассмотрим теперь изменения в формуле (2), возникающие при учете многоэлектронных эффектов, которые мы до сих пор не учитывали.

Во-первых, поглощенный рентгеновский квант может не просто ионизовать атом (создавая фотоэлектрон и дырку в одной из электронных оболочек), но и переводить атом (молекулу) в возбужденное состояние. Эти так называемые *shake-up* и *shake-off* процессы уменьшают энергию

<sup>4</sup>Строго говоря, в формуле (2) следует также провести суммирование по всем возможным значениям орбитального момента фотоэлектрона. Однако на практике это делается редко, поскольку при ионизации  $K$ -уровня в соответствии с правилами отбора возбуждаются только фотоэлектроны с  $l = 1$ , а при поглощении на  $L$ -краях из двух возможных каналов возбуждения фотоэлектронов (в состоянии с  $l = 0$  и  $l = 2$ ) преобладает последний.

<sup>5</sup>Примером могут служить атомы в 4-ой координационной сфере меди (ГЦК-решетка), которые расположены в направлении  $\langle 110 \rangle$  на расстоянии вдвое более далеко по сравнению с атомами первой координационной сферы.



фотоэлектрона на величину энергии возбуждения и приводят к искажению тонкой структуры, которое проявляется прежде всего в уменьшении амплитуды осцилляций. Это уменьшение амплитуды обычно учитывается в формуле для EXAFS введением множителя  $S_0^2$ , типичное значение которого равно 0.8 (см. формулу (4)). Многоэлектронные возбуждения, связанные с одновременным рождением двух фотоэлектронов, часто наблюдаются в спектрах поглощения. Так, особенности, связанные с одновременным возбуждением  $2p$ - и  $4f$ -оболочек в Au, Hg, Pb и Bi, появляются в спектрах при энергиях на 110–200 эВ выше края поглощения и затрудняют выделение атомного поглощения при обработке спектров EXAFS (см. разд. 2.4).

Во-вторых, следствием многоэлектронных эффектов является затухание одноэлектронных и однодырочных состояний, образующихся в результате фотоионизации. При выводе формулы (2) состояния фотоэлектрона и остоной дырки (вакансии в электронной оболочке возбужденного атома) считались стационарными, а на самом деле они имеют конечное время жизни и возникающую из-за принципа неопределенности конечную энергетическую ширину ( $\Gamma_e = \hbar/\tau_e$  для фотоэлектрона и  $\Gamma_h = \hbar/\tau_h$  для остоной дырки). Учесть влияние процессов затухания одночастичных состояний на сечение фотоионизации можно умножив выражения, стоящие под знаком суммы в (2), на  $e^{-\Gamma R_j/k}$  или  $e^{-2R_j/\lambda}$ , где  $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_h$ , а  $\lambda = 2k/\Gamma$  — эффективная длина свободного пробега, учитывающая не только длину свободного пробега фотоэлектрона, но и конечную ширину дырочного уровня.

Рассмотрим теперь влияние структурного беспорядка на спектры EXAFS. Формула (2) была получена для фиксированной конфигурации соседних атомов относительно поглощающего центра, которая задавалась набором расстояний  $R_j$  и скалярных произведений  $\hat{e}\mathbf{R}_j$ . Если пренебречь тепловыми колебаниями, то в монокристалле эти наборы одинаковы для всех эквивалентных атомов, а в поликристалле из-за различной ориентации кристаллитов углы между  $\hat{e}$  и  $\mathbf{R}_j$  оказываются различными для разных ионизируемых атомов. В аморфных веществах и жидкостях также различаются и длины векторов  $R_j$ . Такой разброс параметров называется *структурным беспорядком*. Дополнительные вариации углов и расстояний вызываются *тепловыми колебаниями атомов*. Поскольку характерное время процесса фотоионизации ( $\sim 10^{-16}$  с) много меньше периода колебаний атомов ( $\sim 10^{-13}$  с), то тепловое движение будет проявляться в спектрах EXAFS совершенно аналогично структурному беспорядку.<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Различить вклады теплового движения атомов и структурного беспорядка можно только исследуя изменения в спектрах EXAFS при изменении температуры.

Считая, что амплитуда флуктуаций межатомных расстояний невелика, а их функция распределения является гауссовой, усреднение по координатам соседних атомов и углам между  $\hat{e}$  и  $\mathbf{R}_j$  приводит к следующему выражению для функции EXAFS в изотропном образце:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_0^2}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_j/\lambda(k)} \sin[2kR_j + \phi_j(k)]. \quad (4)$$

Здесь  $N_j$  — число атомов в  $j$ -й координационной сфере,  $R_j$  — ее радиус,  $f_j$  — амплитуда обратного (на угол  $\pi$ ) рассеяния,  $\lambda$  — эффективная длина свободного пробега, а  $\sigma_j^2$  — фактор Дебая-Уоллера, характеризующий среднеквадратичную амплитуду отклонения расстояния до атомов сорта  $j$  от средней величины, вызванную структурным и тепловым беспорядком.

Как следует из формулы (4), обработка спектров EXAFS позволяет получить информацию о расстояниях, числе соседей и амплитуде тепловых колебаний (или величине статических искажений) атомов в нескольких ближайших координационных сферах. Кроме того, она позволяет определить и тип атома в ближайшем окружении поглощающего атома, поскольку различные атомы характеризуются различной зависимостью амплитуд и фаз рассеяния от  $k$  (см. рис. 3 и 4). Следует однако иметь в виду, что применимость формулы (4) к системам, характеризуемым негауссовой функцией распределения флуктуаций (сильно ангармоничные кристаллы, аморфные материалы), может приводить к серьезным ошибкам в определении параметров и координационных чисел.

Основная сложность в теории EXAFS состоит в расчете входящих в формулу (4) функций  $f_j(k)$ ,  $\psi_j(k)$ ,  $\delta_l(k)$  и  $\lambda(k)$ . Поскольку характерная энергия фотоэлектронов (10–1000 эВ) сравнима с энергией связи электронов в рассеивающих атомах, то рассеяние фотоэлектрона не является слабым и «чувствует» внутреннюю структуру этих атомов. Это приводит к сильной и сложной зависимости амплитуды (рис. 3) и сдвига фазы рассеяния (рис. 4) от  $k$ . При своем движении фотоэлектрон сильно ионизует вещество, причем при энергии фотоэлектрона выше  $\sim 30$  эВ в веществе начинают возбуждаться плазмоны и длина свободного пробега резко уменьшается до 3–5 Å. Это приводит к сложной зависимости  $\lambda(k)$ . Теоретический расчет указанных функций довольно сложен и требует последовательного квантовомеханического расчета распределения электронной плотности в атомах (с учетом релятивистских поправок для тяжелых атомов), построения модельного потенциала кристалла (обычно используется рассмотренный выше МТ-потенциал) и далее численного интегрирования уравнения Шредингера для расчета амплитуды и сдвига

Рис. 3. Теоретические зависимости амплитуды обратного рассеяния  $f_j(k, \pi)$  для углерода, меди и платины, рассчитанные с помощью FEFF Tables.

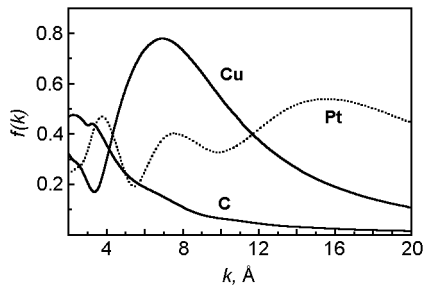
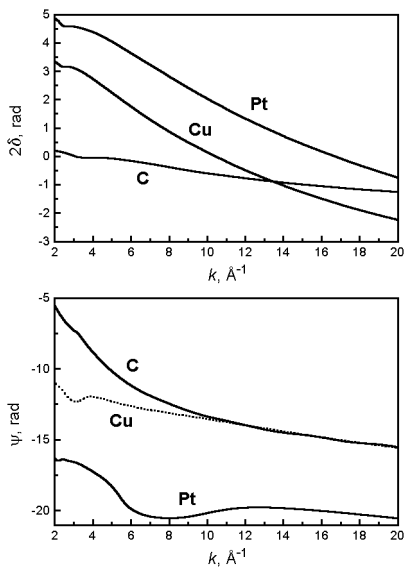


Рис. 4. Теоретические зависимости сдвигов фазы центрального атома  $\delta_i(k)$  (вверху) и фазы обратного рассеяния  $\psi_j(k)$  (внизу) для углерода, меди и платины, рассчитанные с помощью FEFF Tables. Сдвиг фазы центрального атома для C и Cu рассчитан для ионизации  $K$ -уровня, а для Pt — для ионизации  $L_{III}$ -уровня.



фазы рассеяния. Кроме того, при решении задачи о рассеянии рассмотренное выше приближение плоских волн оказывается недостаточным и необходимо учитывать кривизну фронта расходящейся волны, радиус которой сравним с характерными размерами рассеивающих фотоэлектрон атомов.

При обработке экспериментальных спектров EXAFS, когда функции  $f_j$ ,  $\psi_j$ ,  $\delta_l$  и  $\lambda$  нужны непосредственно, можно поступить двумя способами: либо извлечь их из обработки спектров EXAFS эталонных веществ с известной кристаллической структурой, либо провести описанные выше расчеты из первых принципов. На первых этапах исследований EXAFS, когда доступность и быстродействие компьютеров были ограничены, преобладал первый из этих подходов; он в какой-то мере используется и сейчас, поскольку множитель  $S_0^2$ , входящий в формулу (4), с трудом поддается расчету. В настоящее время входящие в уравнение (4) функции могут быть с достаточной надежностью рассчитаны теоретически на обыкновенном персональном компьютере. В качестве примера программ расчета из первых принципов укажем программу FEFF, разрабатываемую уже более 10 лет в США в университете штата Вашингтон (г. Сиэтл), и программу EXCURVE, разрабатываемую в Англии в лаборатории Дарсбери.

В области XANES, когда энергия фотоэлектронов сравнительно мала, а их длина свободного пробега велика, необходимо учитывать *эффекты многократного рассеяния*, то есть вклад в интерференцию волн, рассеянных последовательно двумя или бóльшим числом атомов. Это существенно усложняет расчет спектров тонкой структуры из-за быстрого возрастания числа каналов, по которым идет рассеяние. Амплитуда волн, подвергшихся многократному рассеянию, обычно мала, однако когда число путей для конкретного канала многократного рассеяния оказывается большим, интенсивность этого рассеяния может стать сравнимой с интенсивностью каналов однократного рассеяния, и эффекты многократного рассеяния приходится учитывать даже при обработке обычных спектров EXAFS. Усложнение теории при учете многократного рассеяния однако компенсируется возможностью определения взаимного пространственного положения атомов в исследуемом веществе и углов между связями (напомним, что обычный EXAFS позволяет определять только длины связей, но не углы между ними).

Выше мы несколько упростили изложение и почти не говорили о поляризационной зависимости, которая присутствует в уравнении (2). На самом деле вклад конкретного атома в спектр EXAFS зависит от угла между направлением вектора электрического поля (поляризацией) элек-

тромагнитной волны и направлением на этот атом. Формула (4), полученная усреднением по всем ориентациям вектора поляризации, соответствует условиям записи спектра в установке лабораторного EXAFS (см. разд. 2.2.1). Однако если проводить измерения на источниках синхротронного излучения и использовать такое уникальное свойство этого излучения как его поляризация (см. разд. 2.2.1), то становится возможным изучать анизотропию в кристаллах и, в частности, определять пространственное положение атомов. Эта возможность широко используется, например, для определения положения и ориентации адсорбированных молекул на поверхности монокристаллов (см. разд. 3.1.6).

## 2.2. Аппаратура для исследований

Первые исследования тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения, начатые в 30-х годах, проводились в геометрии на пропускание с помощью обычных маломощных рентгеновских трубок, кристаллического монохроматора и фотопленки в качестве регистратора спектра. К концу 60-х годов эти исследования стали проводиться с использованием электронных пересчетных схем и автоматизированной аппаратуры. С появлением в 70-х годах источников синхротронного излучения (СИ) техника исследований XAFS качественно изменилась. Для работы на источниках СИ сначала была разработана методика измерения спектров пропускания с использованием моноблочного монохроматора и ионизационных камер, которая вскоре была дополнена методикой регистрации рентгеновской флуоресценции с использованием полупроводникового детектора, а затем и массива таких детекторов. Последующая разработка системы фокусировки рентгеновского излучения с помощью зеркал, в результате которой поток падающих на образец квантов увеличился в 30–300 раз, позволила начать исследования поверхности путем регистрации спектров XAFS по выходу Оже-электронов. Использование монохроматоров из пиролитического графита и поглощающих фильтров при флуоресцентном методе регистрации спектров XAFS сделало возможным проведение измерений на сильно разбавленных (содержащих низкую концентрацию исследуемых атомов) системах. Прогресс в интерпретации спектров EXAFS одновременно способствовал и развитию методик, использующих лабораторные источники рентгеновского излучения: так, использование рентгеновских трубок с вращающимся анодом и изогнутых фокусирующих монохроматоров позволило на концентрированных образцах в геометрии на пропускание достигнуть качества спектров, близкого к получаемому на источниках СИ.

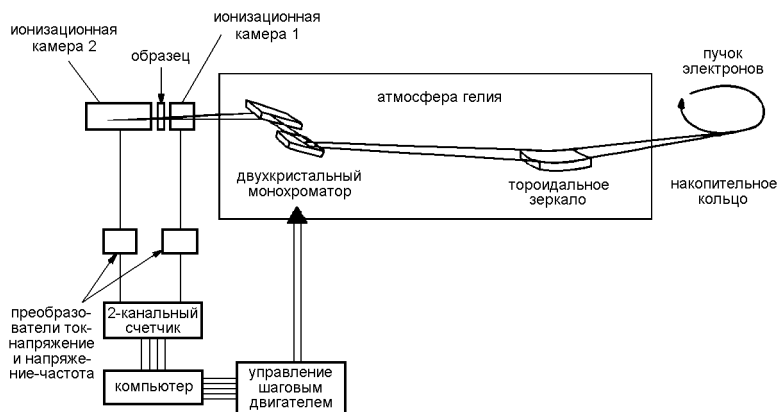


Рис. 5. Схема установки для изучения спектров XAFS с использованием синхротронного излучения.

На рис. 5 и 6 показаны блок-схемы установок, используемых для изучения рентгеновских спектров поглощения с использованием СИ и лабораторных источников рентгеновского излучения. Ниже мы подробнее рассмотрим устройство и назначение основных узлов этих установок.

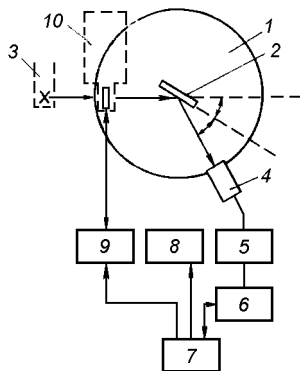
### 2.2.1. Источники рентгеновского излучения

Существует два типа источников рентгеновского излучения, используемых для исследований XAFS. Это — рентгеновские трубки и источники синхротронного излучения (СИ). В обоих типах источников природа возникновения излучения одна и та же: это хорошо известное из курса электродинамики *тормозное излучение*, испускаемое заряженной частицей при ее ускоренном движении. В рентгеновской трубке это излучение возникает при торможении падающих на анод быстрых электронов, а в синхротроне оно возникает при повороте пучка электронов (позитронов) отклоняющими магнитами, которые формируют его орбиту.

Механизм испускания СИ сходен с механизмом испускания излучения колеблющимся диполем, который получится, если спроецировать круговую орбиту электронов (позитронов) на перпендикулярную к ней плоскость. Однако в отличие от излучения диполя, спектр СИ не ограничен основной частотой обращения; поскольку мы имеем дело с *ультрарелятивистскими частицами*<sup>7</sup>, то в спектр СИ дают вклад гармоники

<sup>7</sup>Характерная энергия электронов в синхротроне составляет 1–10 ГэВ, что примерно на

Рис. 6. Блок-схема установки лабораторного EXAFS. 1 — гониометр, 2 — монохроматор, 3 — рентгеновская трубка, 4 — сцинтилляционный детектор, 5 — усилитель и дискриминатор, 6 — счетчик, 7 — контроллер и устройство связи с ЭВМ, 8 — устройство сканирования по углу, 9 — устройство смены образца, 10 — образец в криостате.



очень высокого порядка ( $10^{11}$  и выше) и реально спектр простирается от инфракрасной области до области жесткого рентгеновского излучения [2]. Перечислим основные свойства СИ, делающие его чрезвычайно полезным для спектроскопии:

- (квази)непрерывный спектр, перекрывающий диапазон от инфракрасной до рентгеновской областей спектра электромагнитного излучения;
- высокая направленность излучения в направлении движения заряженных частиц (угловая расходимость порядка 1 мрад);
- линейная поляризация излучения, испускаемого в направлении плоскости орбиты, и его круговая поляризация при испускании в направлении выше или ниже плоскости орбиты;
- временная структура излучения с длительностью вспышек порядка  $10^{-10}$  с;
- возможность точного вычисления всех характеристик излучения;
- «чистота» источника (испускание СИ происходит в сверхвысоком вакууме в отличие от газоразрядных и искровых источников).

Основными источниками СИ в настоящее время служат *накопительные кольца*, в которых, в отличие от синхротронов, создаются специальные условия для поддержания стабильного во времени и в пространстве пучка.

---

четыре порядка больше его энергии покоя  $mc^2 \approx 511$  кэВ.

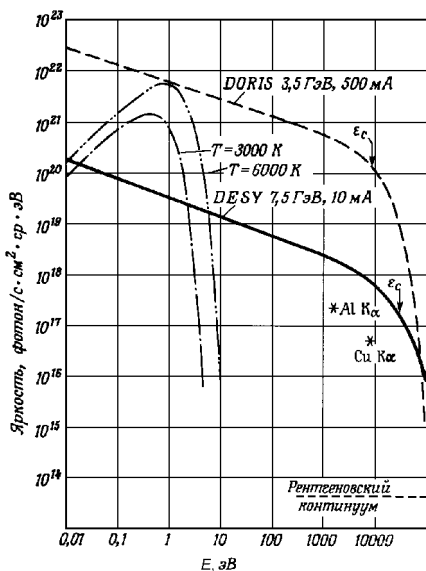


Рис. 7. Сравнительная яркость различных источников излучения [2]. Для рентгеновской области спектра это — два накопительных кольца (DESY, DORIS) и две рентгеновские трубки с вращающимся анодом (мощностью 60 кВт с анодом из Си и мощностью 5 кВт с анодом из Al). Звездочки и линия, обозначенная как рентгеновский континуум, относятся, соответственно, к характеристическому и тормозному излучению рентгеновских трубок.

Сравнение яркости излучения источника СИ с яркостью других источников проведено на рис. 7. Заметим, что хотя яркость источника СИ в рентгеновской области спектра на 4–6 порядков выше, чем для рентгеновской трубки, это не означает, что потоки квантов от этих источников различаются столь же сильно. Из-за сильной направленности пучка и большого расстояния от источника до измерительной аппаратуры в экспериментах на синхротроне излучение обычно собирается в горизонтальной плоскости из сектора всего в 1 мрад. В то же время в лабораторном источнике рентгеновского излучения, используя оптику на изогнутом кристалле, удастся собирать излучение из сектора в 100–1000 мрад, и таким образом, различие в потоках квантов оказывается заметно меньше. С другой стороны, выходная мощность рентгеновских трубок с вращающимся анодом в настоящее время близка к своему пределу из-за принципиальных ограничений, связанных с отводом тепла от мишени, в то время как существующие и строящиеся источники СИ модифицируются так, чтобы дополнительно увеличить поток в  $10^2$ – $10^4$  раз. Это достигается за счет увеличения токов в накопительных кольцах, увеличения угла сбора излучения в горизонтальной плоскости с помощью фокусирующих зеркал и установки так называемых *встраиваемых устройств* — ондуляторов и вигглеров [2].



Сравнивая различные источники рентгеновского излучения, следует добавить, что спектр СИ более гладок по сравнению со спектром излучения рентгеновской трубки, в котором присутствуют яркие линии характеристического излучения материала анода и попавших на него загрязнений (так, поверхность анода часто загрязняется вольфрамом, медленно испаряющимся с катода трубки). Эти особенности могут серьезно влиять на качество спектров XAFS, получаемых в лабораторных условиях.

## 2.2.2. Монохроматизация рентгеновского излучения

Зеркала и монокристаллы — два оптических элемента, которые используются для монохроматизации рентгеновского излучения.

Зеркала, обычно изогнутые, используются не только для фокусировки излучения, но и в качестве *отрезающих фильтров*. Работа зеркал в качестве отрезающих фильтров основана на принципе *полного внешнего отражения*. В рентгеновской области спектра показатель преломления любого вещества *меньше единицы* и в приближении свободных электронов равен

$$n = 1 - \delta, \quad \delta = \frac{\lambda^2 e^2}{2\pi m c^2} N, \quad (5)$$

где  $\lambda$  — длина волны, а  $N$  — полное число электронов в единице объема. При заданной длине волны полное внешнее отражение будет иметь место при всех углах скользящего падения,<sup>8</sup> меньших критического угла  $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ . Это значит, что при заданном угле скользящего падения  $\theta$  существует граница,

$$\hbar\omega_c = \frac{\hbar}{\theta} \left( \frac{8\pi e^2}{m} N \right)^{1/2}, \quad (6)$$

излучение с энергией кванта выше которой от зеркала практически не отражается. В то же время коэффициент отражения квантов с энергией ниже  $\hbar\omega_c$  может достигать 80–90%. Наличие высокоэнергичной границы и позволяет использовать зеркала в качестве фильтров, служащих для отрезания излучения высших гармоник на выходе кристаллических монохроматоров.

Из-за малых углов внешнего отражения ( $\theta_c \sim 10^{-3}$  рад) радиус изгиба фокусирующих зеркал должен быть довольно большим. Поэтому зеркала оказываются полезными только для коллимации СИ и мало пригодны для фокусировки излучения рентгеновских трубок.

<sup>8</sup>Напомним, что угол *скользящего* падения отсчитывается не от нормали к поверхности, а от касательной к ней.

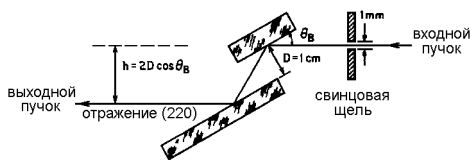


Рис. 8. Устройство двухкристального монохроматора.

Поговорим теперь о монохроматорах. Для монохроматизации излучения в рентгеновской области спектра обычно используются кристаллические монохроматоры, работа которых основана на брэгговской дифракции от монокристалла. К настоящему времени предложено много конструкций таких монохроматоров [2, 3]. Рассмотрим схему двухкристального монохроматора с параллельно расположенными кристаллами (рис. 8), широко используемую для монохроматизации СИ. В качестве диспергирующих элементов в этом монохроматоре используются монокристаллы, которые характеризуются узкой шириной кривой отражения и коэффициентом отражения, в большинстве случаев превышающим 90%.

Уравнением, определяющим основную длину волны  $\lambda$  на выходе такого монохроматора, является хорошо известное уравнение Брэгга-Вульфа

$$\lambda = 2d \sin \theta_B, \quad (7)$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние, отвечающее используемой ориентации кристалла, а  $\theta_B$  — угол, под которым первичный пучок падает на кристалл (дифракция происходит в вертикальной плоскости). Поскольку ширина кривой отражения монокристаллов обычно меньше расходимости пучка СИ в вертикальной плоскости  $\delta_r$ , то из уравнения (7) нетрудно получить, что разрешение монохроматора будет определяться расходимостью пучка СИ в вертикальной плоскости и равно

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} \approx \text{ctg } \theta_B \delta_r. \quad (8)$$

Разрешение, необходимое для проведения измерений EXAFS, обычно не очень велико и составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ . Оценки показывают, что энергетическое разрешение в 5 эВ вполне достаточно, чтобы уверенно разрешать осцилляционную структуру, возникающую от атомов на характерном расстоянии 5 Å в области волновых векторов  $k \gtrsim 2 \text{ Å}^{-1}$  (ответчающей области EXAFS). Недостаточное разрешение может привести к ошибкам при анализе далеких сфер. Для измерений в области XANES желательно иметь энергетическое разрешение, превосходящее собствен-

ную ширину ионизируемого атомного уровня, которое определяется временем жизни возникающей при этом дырки (ширина уровня возрастает от  $\sim 1$  эВ для легких элементов и достигает  $\approx 10$  эВ на  $K$ -краю Sn).

В схеме, представленной на рис. 8, отражение дифрагированного пучка от второго кристалла (это может быть отдельный кристалл или вторая часть монокристалла) используется для того, чтобы выходной пучок выходил параллельно входному. При этом входной и выходной пучки смещены друг относительно друга по вертикали на величину  $h = 2D \cos \theta_B$ , где  $D$  — расстояние между кристаллами (см. рис. 8). Поэтому для того, чтобы при развертке спектра пучок всегда проходил через центры образца и ионизационных камер, всю оптическую скамью приходится смещать по вертикали. В принципе, разработаны оптические схемы, в которых при развертке спектра пучок не смещается, однако конструкция таких монохроматоров более сложна.

Использование в монохроматоре двух независимых кристаллов по сравнению с одним монокристаллом имеет то преимущество, что наклон второго кристалла может быть слегка изменен относительно наклона первого кристалла. Такая *расстройка монохроматора* широко используется для ослабления загрязнения выходного пучка монохроматора высшими гармониками основного излучения (которые также проходят через монохроматор), поскольку кривая отражения для высших гармоник более узка, чем для основной гармоники.

Описанный двухкристальный монохроматор обычно используется только для работы с СИ. В лабораторных рентгеновских спектрометрах (см. рис. 6), в которых яркость источников намного меньше, используются однокристалльные монохроматоры с изогнутым кристаллом, так как только в этом случае удается эффективно собрать излучение, расходящееся в телесный угол до 0.1 стер. Эти монохроматоры несколько сложнее двухкристалльных, поскольку для сохранения условий фокусировки радиус изгиба кристалла необходимо изменять синхронно с изменением угла дифракции.

### 2.3. Основные способы регистрации спектров XAFS

Измерение спектров рентгеновского поглощения, то есть зависимости коэффициента поглощения образца от энергии, может быть выполнено либо непосредственно, путем измерения ослабления интенсивности проходящего через образец пучка, либо опосредованно, измеряя интенсивность «вторичных продуктов» поглощения (интенсивность рентгеновской флуоресценции, ток Оже- или вторичных электронов и др.). Для об-

разцов с высокой концентрацией исследуемых атомов наиболее удобным является измерение поглощения, а для образцов с низкой концентрацией атомов — измерение флуоресценции. Рассмотрим основные методы регистрации спектров XAFS более подробно.

### 2.3.1. Методика на пропускание

Традиционный (и наиболее прямой) метод измерения спектров XAFS — исследование спектров пропускания образцов. Наиболее просто этот метод реализуется в области энергий 5–30 кэВ, рентгеновское излучение в которой сравнительно слабо поглощается воздухом. Рассмотрим эту методику на примере установки, работающей на источнике СИ (см. рис. 5). Набор устройств, необходимый для проведения измерений пропускания, включает блок монохроматора, две ионизационные камеры и блоки регистрирующей аппаратуры и управления шаговым двигателем (для развертки спектра), связанные с ЭВМ.

Коэффициент поглощения образца определяется как логарифм отношения интенсивности падающего на образец излучения  $I_0$  к интенсивности излучения  $I_t$ , прошедшего сквозь него:  $\mu_t x = \ln(I_0/I_t)$ . Поскольку интенсивность излучения на выходе монохроматора может меняться как по спектру, так и во времени, одновременно с измерением  $I_t$  необходимо измерять и интенсивность  $I_0$ . Для этой цели в установке, показанной на рис. 5, и используется первая ионизационная камера.

Ионизационная камера представляет собой кювету с двумя тонкими окнами, заполненную газом или смесью газов, которая работает по принципу измерения тока электронов и ионов, которые создаются поглощаемыми в камере рентгеновскими квантами. Состав газовой смеси подбирается так, чтобы в рабочем диапазоне энергий в первой ионизационной камере поглощалось 10–20% падающей мощности излучения. Вторая ионизационная камера, служащая для регистрации прошедшего сквозь образец излучения, заполняется такой смесью газов, которая поглощает 80–90% попадающих в нее квантов. Коэффициент поглощения во второй камере выбирается не очень большим, чтобы ослабить регистрацию второй и более высоких гармоник излучения, которые могут присутствовать на выходе монохроматора.

Токи ионизационных камер с помощью  $I - V$  и  $V - f$ -конвертеров преобразуются в частоту, которая измеряется с помощью счетчиков. Информация со счетчиков поступает в ЭВМ, которая накапливает данные и управляет разверткой монохроматора.

Оценим теоретический предел чувствительности методики измерения

спектров XAFS в геометрии на пропускание [4].

Пусть поток фотонов, падающих на первую ионизационную камеру, равен  $I_0$ . Если пренебречь поглощением излучения в окнах камеры, то при длине камеры  $x_d$  и коэффициенте поглощения газовой смеси  $\mu_d$  поток регистрируемых ей фотонов равен  $I_d = I_0(1 - e^{-\mu_d x_d})$ , а поток фотонов, прошедших сквозь камеру и попадающих на образец, —  $I_{\text{inc}} = I_0 e^{-\mu_d x_d}$ . Для однородного образца полный коэффициент поглощения  $\mu_t$  складывается из поглощения  $\mu_A$  того атомного уровня, вблизи порога ионизации которого ведутся измерения, и поглощения  $\mu_B$  на всех остальных электронных переходах:  $\mu_t = \mu_A + \mu_B$ , где  $\mu_A = N_A \sigma_A(E)$ ,  $\mu_B = \sum_i N_i \sigma_i(E)$ ,  $N_i$  — концентрация атомов сорта  $i$ , а  $\sigma_i$  — их сечение поглощения. При толщине образца  $x$  поток фотонов, регистрируемый второй ионизационной камерой, равен  $I_t = I_{\text{inc}} e^{-\mu_t x}$  (для простоты будем считать, что вторая камера регистрирует все попадающие в нее кванты).

В установке, показанной на рис. 5, измеряется отношение  $I_d/I_t$ . Так как нас интересует тонкая структура в  $\mu_A$ , величина которой равна  $\Delta\mu_A$ , то вызванный этой структурой сигнал составляет

$$S = \frac{d(I_d/I_t)}{d\mu_A} \Delta\mu_A = \frac{I_d}{I_t} \Delta\mu_A x, \quad (9)$$

а шум определяется статистическими флуктуациями потоков  $I_d$  и  $I_t$ :

$$N = \frac{I_d}{I_t} \left( \frac{1}{I_d} + \frac{1}{I_t} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

Используя эти формулы, нетрудно показать, что максимальное отношение сигнал/шум достигается при  $\mu_d x_d \approx 0.245$  и  $\mu_t x \approx 2.55$ , а само отношение равно  $S/N \approx 0.556(\Delta\mu_A/\mu_t)\sqrt{I_0}$ . Отсюда следует, что при потоке излучения  $10^8$  фотон/с и времени накопления в каждой точке спектра, равной 1 с, минимальное регистрируемое значение  $\Delta\mu_A$  составляет  $1.8 \cdot 10^{-4} \mu_t$ . Такая точность является вполне приемлемой при высокой концентрации исследуемых атомов в образце, однако в сильно разбавленных образцах (с концентрацией исследуемых атомов  $\sim 1\%$ ) она обычно недостаточна.

Из проведенных оценок следует, что для измерения спектров XAFS принципиально важны высокие потоки рентгеновского излучения. Высокую интенсивность, необходимую для точных и детальных измерений, можно получить только с помощью источника синхротронного излучения. В установках лабораторного EXAFS, как мы уже отмечали в разд. 2.2.1, интенсивность  $I_0$  невелика (характерные потоки равны

$10^4$ – $10^5$  фотон/с), и с помощью этих установок реально можно изучать только спектры EXAFS в образцах с высокой концентрацией исследуемых атомов. При этом надо сразу же рассчитывать, что время измерения спектра будет достаточно большим.

При проведении измерений исследователи обычно сталкиваются с двумя проблемами, не учтенными выше: загрязнением излучения на выходе монохроматора высшими гармониками и проявлением неоднородности образца. Излучение высших гармоник поглощается образцом намного слабее, чем излучение основной гармоники, что приводит к завышенной интенсивности  $I_t$  и заниженным значениям координационных чисел, получаемых из эксперимента. Как мы уже говорили, чтобы уменьшить влияние высших гармоник при измерениях на СИ, двухкристальный монохроматор слегка расстраивают, а вторую ионизационную камеру заполняют так, чтобы в ней поглощалось  $\sim 80\%$  квантов основной гармоники. В установках лабораторного EXAFS для уменьшения влияния высших гармоник измерения ведут при таком напряжении на аноде рентгеновской трубки, когда вторая гармоника практически не возбуждается, а импульсы большой амплитуды, возбуждаемые в сцинтилляционном детекторе квантами высших гармоник, отрезаются с помощью амплитудного дискриминатора. Кроме того, ориентацию кристаллов в монохроматорах часто выбирают так, чтобы вторая гармоника подавлялась за счет систематических погасаний (например, Si(111)).

Неоднородность образца также приводит к неправильному измерению  $I_t$ . Так, например, в порошкообразных образцах, нанесенных на слабо поглощающий рентгеновское излучение носитель, практически всегда присутствуют маленькие отверстия, через которые излучение проходит почти не поглощаясь; в таких образцах довольно сложно контролировать и однородность распределения порошка по поверхности. Модельные расчеты показывают, что чтобы уменьшить систематическую ошибку, возникающую из-за неоднородности образца, измерения следует проводить на образцах, толщина которых удовлетворяет условию  $\mu_t x \sim 1$ , то есть заметно меньше толщины, оптимальной с точки зрения получения максимального отношения сигнал/шум.

### **2.3.2. Регистрация рентгеновской флуоресценции**

Если концентрация исследуемых атомов в образце мала, то выделение сигнала XAFS из спектров пропускания наталкивается на серьезные трудности, связанные с недостаточным высоким отношением сигнал/шум. В этом случае информацию о тонкой структуре целесообразнее извлекать

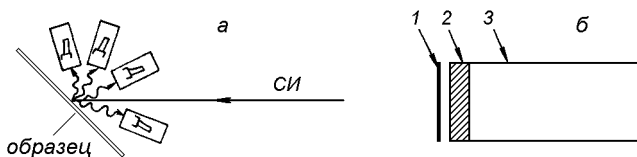


Рис. 9. *а* — Схема установки для регистрации рентгеновской флуоресценции, *б* — конструкция сцинтилляционного детектора. 1 — фильтр, 2 — сцинтиллятор, 3 — ФЭУ.

из спектров выхода рентгеновской флуоресценции, возникающей при радиационном заполнении вакансии в электронной оболочке возбужденного атома после вылета фотоэлектрона.

Схема установки для измерения спектров XAFS путем регистрации рентгеновской флуоресценции показана на рис. 9. В этой установке монохроматизированный пучок СИ, интенсивность которого (как и при измерении пропускания) регистрируется ионизационной камерой, попадает на исследуемый образец, а возбуждаемое в нем флуоресцентное излучение регистрируется одним или несколькими детекторами. Для регистрации флуоресценции в настоящее время используются сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы. Сцинтилляционные детекторы проще (см. рис. 9,б), однако они имеют невысокое энергетическое разрешение, которое не позволяет эффективно отделить сигнал флуоресценции от комптоновского (неупруго рассеянного) и рэлеевского (упруго рассеянного) излучения, идущего от того же образца. Полупроводниковые детекторы более сложны, требуют охлаждения до низких температур, но характеризуются высоким энергетическим разрешением, достаточным для выделения линии флуоресцентного излучения на фоне рассеянного излучения.

Рассмотрим толстый однородный образец и предположим, что возбуждающее и флуоресцентное излучение входят в образец и выходят из него под углом  $45^\circ$ . Интенсивность зарегистрированного детектором флуоресцентного излучения равна [4]

$$I_f = \frac{I_{\text{inc}} \eta_f (\Omega/4\pi) \mu_A(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)}, \quad (11)$$

где  $\eta_f$  — квантовый выход флуоресценции,  $\Omega$  — телесный угол сбора излучения,  $E$  — энергия возбуждающего фотона,  $E_f$  — энергия характеристического флуоресцентного излучения. Измеряемый при регистрации флуоресценции сигнал равен  $I_f/I_d$ , где  $I_d$  — поток квантов, регистрируе-

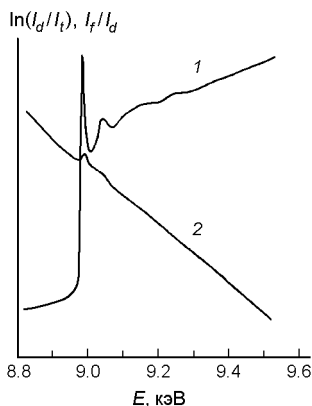


Рис. 10. Сравнение спектров XAFS водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией 0.005 моль/л, полученных путем регистрации рентгеновской флуоресценции (1) и измерением пропускания (2).

мый первой ионизационной камерой. Расчеты [4] показывают, что если пренебречь флуктуациями  $I_d$ , то отношение сигнал/шум при регистрации рентгеновской флуоресценции будет равно

$$\frac{S}{N} = \left( \frac{I_{\text{inc}} \eta_f (\Omega/4\pi) \mu_A(E)}{\mu_i(E) + \mu_t(E_f)} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{1 + I_b/I_f} \right)^{1/2} \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A}, \quad (12)$$

где  $I_b$  — интенсивность фона в детекторе флуоресценции. Основным источником этого фона является упоминавшееся выше упругое и неупругое рассеяние рентгеновского излучения образцом. Из формулы (12) следует, что присутствие фона сильно уменьшает отношение сигнал/шум. Поэтому при измерениях фон стараются как можно сильнее ослабить. Это можно сделать с помощью устанавливаемого перед детектором фильтра, который отсекает возбуждающее (упруго рассеянное) излучение, но пропускает флуоресцентное излучение (см. рис. 9,б); с помощью дополнительного кристаллического монохроматора, установленного перед детектором и настроенного на выделение линии флуоресценции; наконец, путем соответствующей настройки амплитудного дискриминатора при использовании полупроводникового детектора.

Из формулы (12) следует, что чувствительность метода регистрации спектров XAFS с помощью флуоресценции существенно зависит от типа используемого детектора (его светосилы и способности отделять исследуемую линию флуоресценции от фона), а также от соотношения сечений поглощения исследуемых атомов и атомов матрицы. Поэтому выбор между измерением пропускания или флуоресценции определяется соотношением  $\mu_A/\mu_t$  и величиной  $\eta_f(\Omega/4\pi)$ . Регистрация спектров



XAFS с помощью флуоресценции становится предпочтительнее, когда  $\eta_f(\Omega/4\pi) > \mu_A/\mu_t$ . При прочих равных условиях это соотношение легче выполняется для атомов с большими атомными номерами в матрице, состоящей из атомов с небольшими атомными номерами. Так, сравнение спектров XAFS сильно разбавленного водного раствора медного купороса, полученных путем измерения пропускания и рентгеновской флуоресценции (рис. 10) показывает, что методика регистрации флуоресценции в этом случае дает существенно лучшие результаты.

### 2.3.3. Регистрация тока электронов

Для решения задач исследования поверхности с помощью XAFS методы регистрации спектров поглощения и флуоресценции оказываются непригодными, поскольку в измеряемый сигнал дают вклад не только поверхностные атомы, но и атомы, расположенные в довольно большом объеме образца (так, при регистрации флуоресценции характерная глубина слоя, с которого возбуждается сигнал, составляет  $[\mu_t(E) + \mu_t(E_f)]^{-1}$ ). Поэтому для изучения поверхностных и приповерхностных слоев обычно исследуются спектральные зависимости потока *вторичных заряженных частиц*, образующихся при поглощении рентгеновских квантов. Это могут быть Оже-электроны с энергией порядка нескольких сотен эВ, возникающие при безызлучательном заполнении вакансии в электронной оболочке возбужденного атома; медленные электроны, образующиеся при торможении быстрых фотоэлектронов в среде; ионы, десорбируемые с поверхности образца под действием рентгеновского излучения. Из-за малых длин пробега заряженных частиц в веществе все методики, основанные на регистрации таких частиц, дают информацию об атомах *приповерхностных слоев*, вследствие чего эта группа методик получила общее название поверхностного EXAFS (*surface EXAFS — SEXAFS*).

Хотя связь между выходом вторичных заряженных частиц и сечением фотоионизации носит довольно сложный характер и точно не известна, обычно предполагается, что выход заряженных частиц пропорционален сечению фотоионизации исследуемой атомной оболочки. Для получения структурной информации из спектров XAFS этого вполне достаточно, поскольку нас интересуют не абсолютные значения этих сечений, а только их относительные изменения.

Схема установки для изучения SEXAFS показана на рис. 11. Она качественно аналогична схеме регистрации флуоресценции с той лишь разницей, что вместо детектора флуоресцентного излучения в ней используется одно из устройств для регистрации вторичных заряженных частиц.

Так, для регистрации Оже-электронов используется анализатор, выделяющий электроны с энергией, отвечающей характеристическим Оже-электронам для анализируемого атома. При измерении полного или частичного выхода электронов ток электронов измеряется с помощью вакуумного электронного умножителя; при этом для измерения частичного выхода к образцу прикладывается дополнительный положительный (тормозящий электроны) электростатический потенциал, позволяющий исключить из регистрации электроны самых низких энергий, которые имеют сравнительно большую ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) длину пробега в образце. Регистрируемые при этом электроны средних энергий имеют длину пробега в образце, равную  $5\text{--}10 \text{ \AA}$ , что несколько меньше длины пробега Оже-электронов ( $10\text{--}20 \text{ \AA}$ ). Наименьшую длину пробега (порядка толщины монослоя) имеют фотодесорбируемые ионы, вследствие чего по их выходу можно получать сведения о самых поверхностных слоях образца. Возможность экспериментально исследовать приповерхностные слои разной глубины с использованием различных методов регистрации SEXAFS открывает перспективы для проведения весьма тонких экспериментов.

В качестве монитора интенсивности первичного пучка при энергии квантов выше  $3 \text{ кэВ}$  используется подходящая ионизационная камера, а при более низкой энергии — отдельный электронный умножитель, который монтируется рядом с металлической сеткой, сделанной из материала, поглощение которого не имеет особенностей в интересующей области энергий (см. рис. 11).

С точки зрения оценки отношения сигнал/шум метод регистрации тока электронов аналогичен методу регистрации флуоресценции за исключением того, что эффективная толщина образца, дающая вклад в сигнал, равна  $[\mu_t(E) + n(E)]^{-1}$ , где  $n(E)$  — величина, обратная длине свободного

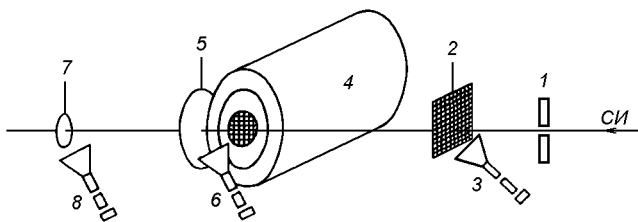
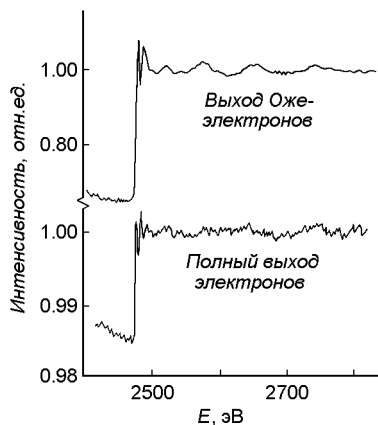


Рис. 11. Схема установки для регистрации спектров XAFS путем измерения выхода электронов. 1 — щель, 2 — металлическая сетка, 3, 6, 8 — вакуумные электронные умножители, 4 — Оже-анализатор, 5 — образец, 7 — эталонный образец.

Рис. 12. Сравнение спектров EXAFS от половины монослоя  $c(2 \times 2)S$  на поверхности Ni(100), полученных путем регистрации выхода Оже-электронов и полного тока электронов.



пробега электрона. Обозначив эффективность безызлучательной рекомбинации как  $\eta_n$  (для Оже-электронов она равна  $1 - \eta_f$ ), получаем:

$$\frac{S}{N} = \left( \frac{I_{inc} \eta_n (\Omega/4\pi) \mu_A(E)}{\mu_t(E) + n(E)} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{1 + I_b/I_n} \right)^{1/2} \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A}. \quad (13)$$

Обычно длина свободного пробега электронов много меньше глубины поглощения рентгеновских лучей (то есть  $n(E) \gg \mu_A(E), \mu_t(E)$ ) и поэтому эффективная толщина образца определяется длиной свободного пробега. Поскольку  $\mu_A(E)/n(E) \ll 1$ , то отношение сигнал/шум при регистрации электронов оказывается заметно меньше, чем при регистрации рентгеновской флуоресценции. Этот недостаток однако компенсируется достижением достаточно хорошего разрешения по глубине образца. Заметим, что для метода измерения полного тока электронов характерен довольно сильный фон, из-за которого отношение сигнал/шум в полученных этим способом спектрах оказывается ниже, чем при измерении другими методами (см. рис. 12).

### 2.3.4. Регистрация тока десорбции ионов

Как было показано в работе [5], измерение тока ионов, десорбированных с поверхности исследуемого образца под действием рентгеновского излучения, также может являться методом регистрации спектров XAFS. На рис. 13 сравниваются спектры, полученные путем измерения полного тока электронов с атомарно чистой поверхности молибдена и тока фотостимулированной десорбции ионов  $O^+$  с той же поверхности, покрытой

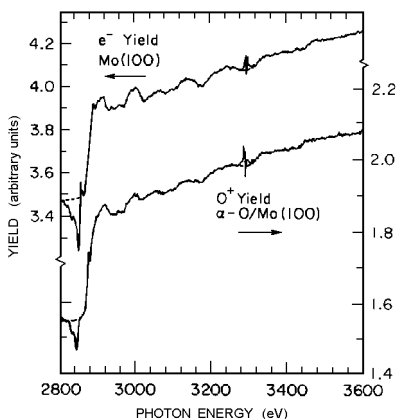


Рис. 13. Сравнение спектра EXAFS, полученного путем измерения полного тока электронов на  $L_1$ -краю молибдена от чистой поверхности Mo(100), и спектров фотостимулированной десорбции ионов  $O^+$  с той же поверхности, покрытой тонким слоем молекул  $O_2$  (экспозиция  $10^{-4}$  Торр·с) [5].

тонким слоем молекул кислорода. Видно, что оба способа измерения дают спектры приблизительно одного качества.

Причиной, приводящей к фотостимулированной десорбции молекул, принято считать захват адсорбированной частицей дырки, рождаемой при безызлучательном Оже-переходе в возбужденном атоме. При этом кроме обычного внутриатомного Оже-процесса могут проявляться и *межатомные* Оже-переходы, при которых энергия возбуждения в одном атоме передается соседнему атому. В результате захвата дырки химическая связь адсорбированного атома с подложкой ослабевает и положительно заряженный ион десорбируется с поверхности. Хотя, как и в случае измерения выхода электронов, связь между током десорбированных ионов и сечениями поглощения сложна, существование такой связи приводит к тому, что тонкая структура в спектре выхода десорбированных ионов воспроизводит структуру в спектре рентгеновского поглощения.

## 2.4. Обработка спектров EXAFS

В разд. 2.1 было показано, что тонкая структура в спектрах рентгеновского поглощения определяется структурными параметрами ближайшего окружения исследуемых атомов. Решение задачи определения из спектров EXAFS этих параметров (расстояний, координационных чисел, степени беспорядка, типа атомов в различных координационных сферах) требует специальных приемов математической обработки экспериментальных данных.

В качестве примера одного из используемых подходов рассмотрим

обработку спектра поглощения полупроводникового соединения InSb — материала, используемого для изготовления приемников инфракрасного излучения. Спектр поглощения для этого образца был записан в окрестности  $K$ -края поглощения индия (27.94 кэВ) при  $T = 80$  К во время одного из наших экспериментов на станции X23A2 источника синхротронного излучения NSLS в Брукхейвенской национальной лаборатории.

Основные этапы процесса обработки данных проиллюстрированы на рис. 14. Исходный спектр поглощения  $\mu x(E)$  образца InSb представлен на рис. 14,а. Первым этапом обработки спектров является вычитание из спектра поглощения вкладов, которые вносят поглощение рентгеновского излучения другими присутствующими в образце атомами (в нашем случае, атомами Sb) и поглощение на других оптических переходах в рассматриваемом атоме (переходы с участием  $L$ -,  $M$ - и других оболочек атомов In). В спектральной области вдали от края поглощения зависимость коэффициента поглощения меняется монотонно, и поэтому ее можно вычесть с помощью кривой, экстраполированной из области энергий ниже края поглощения.<sup>9</sup> В итоге мы получаем зависимость, показанную на рис. 14,б.

Теперь, чтобы выделить функцию  $\chi(k)$ , отвечающую тонкой структуре в спектре поглощения, нам надо нормировать полученный спектр на спектр атомного поглощения In в области его  $K$ -края. К сожалению, сделать это совсем не просто, поскольку положение уровней в атоме зависит от среды, в которой находится этот атом (так называемый химический сдвиг), а экспериментально измерить спектр поглощения In *в среде* так, чтобы при этом не было бы рассеяния фотоэлектронов соседними атомами, невозможно. Поэтому нормировка спектра выполняется приближенно, используя в качестве спектра атомного поглощения  $\mu_{at}x$  гладкую кривую, построенную из измеренного спектра путем аппроксимации его с помощью кубического сплайна. Полученный таким образом нормированный спектр  $\mu x / \mu_{at}x$  показан на рис. 14,в.

Чтобы перейти от энергии квантов к волновому вектору фотоэлектрона и в дальнейшем сравнивать найденную функцию  $\chi(k) = (\mu x / \mu_{at}x) - 1$  с функцией, рассчитанной по теоретической формуле (4), необходимо знать энергию кванта  $E_0$ , отвечающую краю поглощения. В качестве первого приближения в качестве этой энергии можно взять энергию, отвечающую точке перегиба на краю поглощения. Полученная после описанного преобразования функция  $\chi(k)$  показана на рис. 14,г.

<sup>9</sup>В целях упрощения изложения мы не будем касаться многих деталей описываемых процедур, которые можно найти в [1, 3, 4].

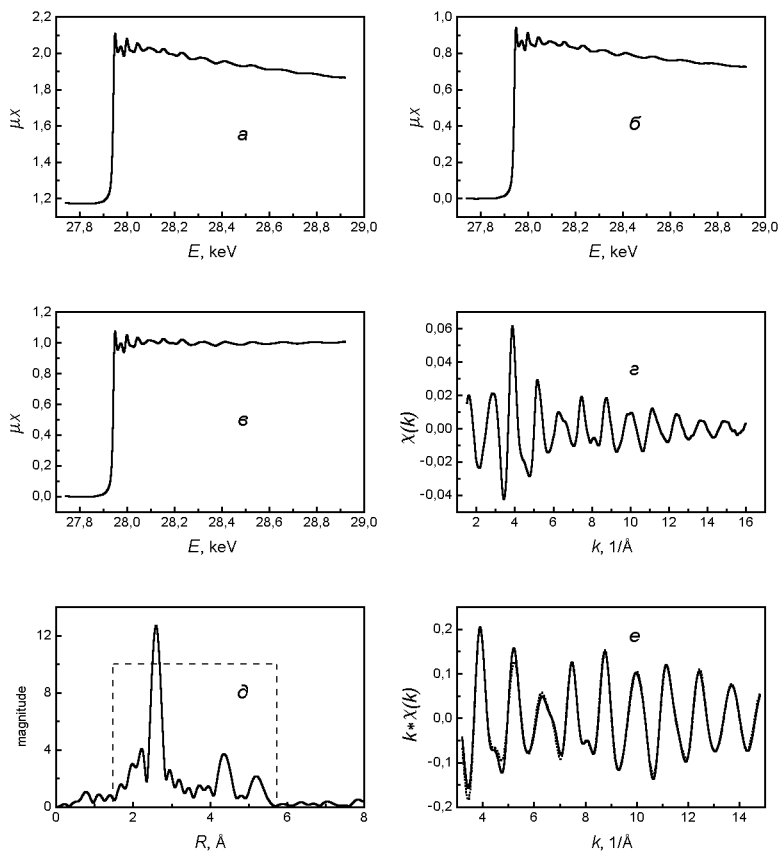


Рис. 14. *a* — Исходный спектр поглощения образца InSb; *б* — спектр после удаления фонового поглощения; *в* — спектр после нормировки; *г* — зависимость  $\chi(k)$ ; *д* — амплитуда Фурье-трансформанты спектра  $k\chi(k)$ , *e* — зависимость  $k\chi(k)$ , в которой сохранена информация о первых трех координационных сферах (сплошная линия), и ее наилучшая теоретическая аппроксимация (пунктир).

Следующим этапом обработки является выделение в спектрах информации, отвечающей интересующим нас координационным сферам. Чтобы выделить эту информацию, сначала сделаем преобразование Фурье спектра  $\chi(k)$ , чтобы перевести его в  $R$ -пространство. Поскольку функция  $\chi(k)$  быстро затухает с ростом  $k$ , перед преобразованием ее обычно умножают на некоторую весовую функцию вида  $k^m$ , параметр  $m = 1 \div 3$  в которой выбирают так, чтобы амплитуда функции  $k^m \chi(k)$  была приблизительно постоянной во всей области  $k$ , в которой снят спектр. Зависимость амплитуды Фурье-трансформанты функции  $k\chi(k)$  для образца InSb представлена на рис. 14,д. На полученной кривой хорошо видны пики, вызванные рассеянием электронов на атомах, расположенных в первых трех координационных сферах. Искаженный вид этих пиков и их систематическое смещение по оси  $R$  связано с тем, что осциллирующая функция  $\chi(k)$  (см. формулу (4)) не является чисто гармонической из-за довольно сложной зависимости амплитуды рассеяния (рис. 3) и нелинейной зависимости фазового сдвига  $\psi_j$  от  $k$  (рис. 4). Для выделения информации об этих трех сферах умножим полученную зависимость на функцию «окна», показанную штриховой линией на рис. 14,д, и полученную функцию снова преобразуем в  $k$ -пространство с помощью обратного преобразования Фурье. Полученная таким образом функция  $\chi(k)$ , в которой сохранена информация о первых трех координационных сферах, показана сплошной линией на рис. 14,е.

Последним этапом обработки данных является нахождение набора структурных параметров, при которых теоретически рассчитанный спектр наилучшим образом описывает экспериментальную кривую. В задаче с тремя координационными сферами набор искомым параметров состоит из 10 величин: значений  $R_j$ ,  $N_j S_0^2$  и  $\sigma_j^2$ , характеризующих в теоретической формуле (4) каждую из трех координационных сфер ( $j = 1-3$ ), и параметра, корректирующего начало отсчета энергии фотоэлектрона  $dE_0$ . Поскольку кристаллическая структура InSb хорошо известна, то есть известны тип и число атомов в каждой из координационных сфер, задача упрощается и в действительности нам надо найти 8 структурных параметров: три пары  $\{R_j, \sigma_j^2\}$ , параметр  $S_0^2$  и энергию коррекции  $dE_0$ .

Для аппроксимации экспериментального спектра  $k^m \chi(k)$  с помощью теоретической кривой обычно пользуются методом наименьших квадратов, реализованным с помощью одного из алгоритмов нелинейной регрессии (например, алгоритма Левенберга-Марквардта). Здесь уместно будет заметить, что все алгоритмы нелинейной регрессии имеют общий недостаток: неоднозначность решения, связанную с тем, что в нелинейных математических задачах кроме глобального минимума обычно возникает

еще множество локальных минимумов. Поэтому при обработке спектров EXAFS необходимо каким-то образом убедиться, что найден именно глобальный минимум. Для рассматриваемого примера теоретическая функция, наилучшим образом аппроксимирующая экспериментальный спектр, показана пунктирной линией на рис. 14,е. Следующая таблица иллюстрирует согласие расстояний до первых трех координационных сфер, полученных из наших спектров EXAFS для InSb и рассчитанных из данных рентгеновских измерений.

Данные	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$R_3, \text{Å}$
EXAFS	$2.802 \pm 0.006$	$4.592 \pm 0.009$	$5.361 \pm 0.013$
Рентг.	2.806	4.582	5.373

Представленный выше пример носит иллюстративный характер, поскольку и сама кристаллическая структура (то есть число и тип атомов в каждой из координационных сфер), и межатомные расстояния для InSb хорошо известны из рентгеновских данных. В реально исследуемых материалах информация такого рода обычно отсутствует, и задача обработки состоит в том, чтобы из множества возможных вариантов решений выбрать (возможно, с привлечением данных других измерений) наиболее физически обоснованное решение. Еще более сложную задачу приходится решать при исследовании таких материалов как аморфные сплавы, в которых понятие координационных сфер ввести невозможно и приходится описывать их структуру на языке парциальных парных функций распределения; подходы, используемые при обработке спектров EXAFS таких материалов можно найти в [3].

### 3. Применение XAFS-спектроскопии в различных областях материаловедения

Рассмотрим теперь несколько примеров применения XAFS-спектроскопии для решения материаловедческих задач. Мы не будем стремиться детально осветить современное состояние в каждой из рассматриваемых конкретных областей, а попытаемся показать, какого рода полезную информацию для проводимых исследований дает изучение тонкой структуры в спектрах поглощения. Различные аспекты применения XAFS-спектроскопии уже рассматривались ранее в обзорах [1, 4, 6].



### 3.1. Изучение структуры катализаторов

Одной из наиболее развитых областей приложения метода XAFS-спектроскопии к исследованию материалов является изучение катализаторов. Первые работы в этом направлении появились в 1979 году.

Современный органический синтез и его использование в химическом производстве немыслимы без применения катализаторов. До сих пор поиск новых катализаторов велся чисто эмпирически, и постановка этих исследований на научную основу могла бы привести к созданию новых высокоэффективных катализаторов. Изучение катализаторов однако сопряжено с большими трудностями. Дело в том, что в основе работы катализаторов лежит взаимодействие молекул с активными центрами на поверхности катализатора. Для того, чтобы увеличить скорость протекания поверхностных реакций, стараются по возможности увеличить удельную площадь поверхности и число активных центров, что достигается использованием высокодисперсных слоев каталитически активных веществ, нанесенных на носители с сильно развитой (пористой) поверхностью. Обычно в качестве носителей используются оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолиты. В высокодисперсном состоянии частицы катализатора настолько малы (обычно речь идет о кластерах, содержащих от 3–4 до нескольких сотен атомов), что их исследование традиционными методами оказывается невозможным. В этом случае на первый план выходит метод XAFS-спектроскопии, который, как мы видели в предыдущей части, чувствителен именно к ближайшему окружению исследуемого типа атомов и поэтому остается применимым и к объектам нанометровых размеров.

#### 3.1.1. Структура активного центра

Одним из направлений исследования катализаторов с помощью XAFS-спектроскопии является изучение состояния активного металла в гетерогенных катализаторах. Традиционно эти практически важные катализаторы получают пропиткой (импрегнированием) носителя в растворе, содержащем соль обладающего каталитическим действием металла. После этого, проводя соответствующую термообработку в окислительной или восстановительной атмосфере, катализатор переводится в состояние с наивысшей активностью. Если проследить за основными превращениями, происходящими с атомами металла, можно понять механизм каталитической активности металла и, возможно, найти пути дальнейшего повышения эффективности катализатора.

Как мы уже отмечали, катализаторы обычно состоят из очень малых частиц. Исследования EXAFS позволяют определить размер и даже фор-

му кластеров, используя измеренные координационные числа [7]. Этот метод основан на том, что атомы, расположенные на поверхности частицы, имеют меньшее число ближайших соседей по сравнению с атомами в ее объеме, и поэтому *средние* координационные числа (к. ч.), измеряемые в эксперименте, зависят от соотношения числа атомов в объеме и на поверхности частиц, то есть их размера и формы. Например, в часто встречающихся четырехатомных кластерах Pt<sub>4</sub>, которые имеют форму тетраэдра, *все атомы* находятся на поверхности частицы, и к. ч. в первой координационной сфере равно 3 (вместо 12, как это было бы для объемного образца). Предполагая, что частицы имеют форму сферы, куба или диска, авторы работы [7] рассчитали зависимость к. ч. в нескольких ближайших координационных сферах от размера частиц для металлов с ГЦК-решеткой и использовали полученные зависимости для определения формы и размеров частиц в ряде практически важных катализаторов.

Процесс формирования кластеров платины при изготовлении платинового катализатора, используемого при риформинге нефти, изучался в работе [8]. Обычно размер частиц в этих катализаторах не превышает 10 Å, а низкая концентрация платины (0.2–0.6 вес.%) делает эти катализаторы крайне сложным объектом для исследований традиционными методами. Платина наносилась на носитель из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из растворов H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>. Состояние платины контролировалось с помощью EXAFS на всех этапах приготовления катализатора. Было показано, что на стадии пропитки химическое состояние Pt не меняется и она закрепляется на поверхности носителя в виде комплексов PtCl<sub>6</sub> (PtBr<sub>6</sub>). Термообработка при 530°C на воздухе приводила к почти полному замещению галогена на кислород (ближайшее окружение состояло из 5 атомов O и ~2.5 атомов Cl для хлоридной системы и 6 O и 1 Br для бромидной системы), причем окружение кислорода очень напоминало существующее в PtO<sub>2</sub>. Прокаливание катализатора на воздухе при 700°C приводило к полному удалению галогена и кислорода из ближайшего окружения и образованию металлических частиц Pt с ГЦК-структурой и средним к. ч. 9–12. Соответствующие этим числам размеры частиц составляли 20–30 Å для бромидной системы и ~100 Å для хлоридной системы (в последнем случае размер частиц независимо оценивался из измерений дисперсности). Если же образцы, предварительно отожженные на воздухе при 530°C, затем восстанавливали в водороде при 480°C, то при этом формировались металлические кластеры с к. ч. в первой координационной сфере, равным 6. Из координационных чисел, найденных для трех ближайших координационных сфер, был сделан вывод, что при такой термообработ-

ке получаются кластеры, состоящие из 13 атомов Pt: центрального атома и 12 атомов, окружающих его по типу ГЦК-решетки, которые закреплены на носителе (в спектрах EXAFS наблюдался вклад от 0.7 атомов кислорода на расстоянии 2.07 Å).

Многочисленные исследования EXAFS установили, что межатомное расстояние в малых металлических частицах обычно оказывается короче, чем в компактном металле, причем сокращение длины связи может достигать 0.2 Å. Такое поведение малых частиц соответствует теоретическим предсказаниям. Более того, теория предсказывает, что структура кластеров очень малых размеров может отличаться от структуры объемного металла. Так, для частиц Ni и Pt, состоящих из 55 атомов, более низкую энергию должны иметь кластеры *икосаэдрической формы*, упаковка атомов в которых отличается от ГЦК-упаковки, характерной для компактных металлов. Исследования EXAFS действительно находят частицы икосаэдрической формы в платиновых катализаторах [9]; подробнее об этом мы поговорим в разд. 3.1.3, посвященном гигантским кластерам. В некоторых случаях, однако, межатомное расстояние может оказаться больше расстояния в компактном металле. Так, в работе [10] в катализаторах Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при получении кластеров Pt<sub>4</sub> восстановлением водородом Pt(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> при 400–580°C, расстояние Pt-Pt в кластере составляло 2.73–2.75 Å (в компактном металле оно равно 2.77 Å). Однако в случае более мягкого режима восстановления (200°C) межатомное расстояние оказывалось *заметно длиннее* (2.91 Å) и близко к кратчайшему расстоянию между атомами Al в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.85 Å). Авторы считают, что это связано с определяющей ролью подложки в формировании строения кластера; такое же сильное влияние подложки можно ожидать и при формировании дискообразных (плоских) частиц на поверхности носителя.

Измерение межатомных расстояний с помощью EXAFS дает информацию, полезную для понимания механизмов адсорбции. Так, в работе [9] было обнаружено, что межатомное расстояние в платиновых кластерах возрастает при хемосорбции водорода. В работе [11] более подробно изучалось изменение межатомных расстояний в частицах Pt при адсорбции ими молекул различных газов. В вакууме расстояние Pt-Pt в катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub> составляло 2.65 Å (на 0.12 Å короче, чем в массивной платине). При хемосорбции кислорода это расстояние сокращалось еще больше (до 2.57 Å), при хемосорбции водорода — увеличивалось до 2.77 Å, а при хемосорбции CO — оставалось неизменным. Авторы [11] объяснили этот эффект изменением электронной плотности на атомах Pt, которое меняется при адсорбции молекул донорного (O<sub>2</sub>) или

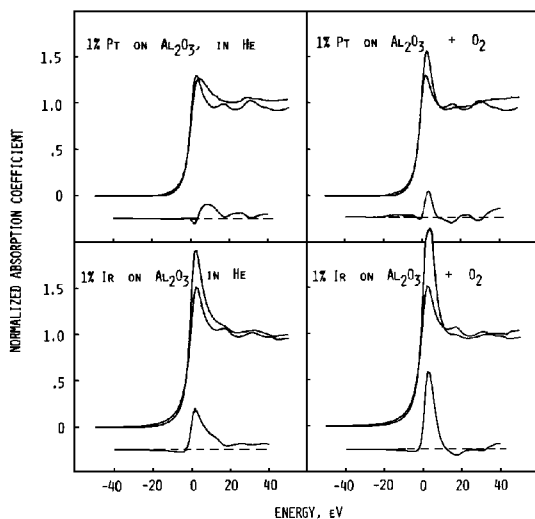


Рис. 15. Сравнение нормализованных спектров поглощения в районе  $L_{III}$ -края в платиновом и иридиевом катализаторах со спектрами, полученными для компактных Pt и Ir. На каждом рисунке внизу показана разность двух спектров [12].

акцепторного ( $H_2$ ) типа. Помимо изучения явлений хемосорбции, такие исследования могут быть полезны и для изучения изменений, происходящих в катализаторах при их хранении [3].

В последнее время для определения степени окисления и электронной плотности на атоме металла используют изучение околосредовой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (XANES). Эта информация оказывается очень важной для прогноза активности катализаторов, поскольку, например, для металлов платиновой группы уже давно установлено однозначное соответствие между степенью заполнения  $d$ -зоны переходного металла и его каталитической активностью в определенных химических реакциях.

Для определения степени заполнения  $d$ -зоны металла обычно измеряют интенсивность так называемой *белой линии*, наблюдаемой на  $L_{III}$ - и  $L_{II}$ -краях его поглощения и связанной с резонансными переходами  $2p \rightarrow nd$  (см. рис. 15). В первом приближении площадь под этой линией пропорциональна числу незанятых  $d$ -состояний в зоне. Как следует из рисунка, в платиновом и иридиевом катализаторах состояние металла явно отличается от его состояния в компактном металле и, кроме то-

го, зависит от состава окружающей газовой фазы (спектры, измеренные в гелии, были получены *in situ*, то есть прямо в реакционной камере сразу же после восстановления образцов водородом). Авторы [12] объясняют увеличение интенсивности белой линии при адсорбции кислорода уходом части электронов из *d*-зоны на образование химической связи с адсорбированными молекулами.

Кроме определения степени заполнения *d*-зоны и изменения ее заполнения при адсорбции молекул или в результате взаимодействия атомов металла с другими металлами (см. разд. 3.1.4), изучение спектров XANES позволяет также определять зарядовое состояние атомов и симметрию их локального окружения (см., например, [13]).

### 3.1.2. Влияние природы носителя

Известно, что носитель, на котором формируются металлические частицы, сильно влияет на свойства катализатора. Примером того, что исследования EXAFS могут дать для понимания причин этого влияния, может служить сравнительное исследование родиевых катализаторов, нанесенных на подложки из  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  [3]. Родий наносили на подложку в виде карбонила  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ , который затем восстанавливали до металла в водороде. В спектрах EXAFS полученных образцов кроме связей Rh-Rh (кластеры Rh) также наблюдались и связи Rh-O, обусловленные атомами кислорода носителя. При переходе от  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и далее к  $\text{La}_2\text{O}_3$  наблюдалось существенное возрастание координационного числа для связей Rh-O. Из этих чисел следовало, что если для системы Rh/ $\text{SiO}_2$  с носителем контактировало около 20% атомов родия, то для Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  это число возрастало до 60%, а для Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$  число связей Rh-O превосходило число связей Rh-Rh. Кроме того, в спектрах EXAFS образца Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$  был обнаружен большой вклад и от пар Rh-La. Поскольку по данным просвечивающей электронной микроскопии размер кластеров во всех трех образцах оставался примерно одинаковым (12–20 Å), был сделан вывод о том, что форма частиц родия в ряду  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$  все более уплощается. Эти результаты позволили объяснить причину отличия каталитических свойств образцов Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$ : в этом катализаторе атомы Rh почти не связаны друг с другом и прочно закреплены на носителе в то время как в катализаторах на других носителях атомы родия образуют кластеры, достаточно слабо связанные с носителем.

О влиянии металла «подложки» на свойства активного металла на поверхности биметаллических катализаторов мы будем говорить в

разд. 3.1.4.

### 3.1.3. Гигантские кластеры металлов

Гигантские кластеры Pd и Pt являются катализаторами, используемыми в гомогенном<sup>10</sup> катализе [14].

По своей структуре гигантские кластеры представляют собой образования, состоящие из  $n$  плотноупакованных слоев, расположенных вокруг центрального атома. Из-за такой строения числа атомов в этих кластерах оказываются «магическими» и выражаются общей формулой  $N = 1 + \sum_1^n (10n^2 + 2)$ . Гигантские кластеры могут быть получены либо на носителях путем аккуратного восстановления импрегнированных металлов (такие кластеры стабильны в вакууме, но могут менять структуру в присутствии газов), либо в растворенном виде, когда их структура стабилизирована окружающими их азотсодержащими органическими молекулами или органическими анионами. К настоящему времени получены гигантские кластеры с числом частиц 13 (однослойная упаковка,  $n = 1$ ), 55 ( $n = 2$ ), 309 ( $n = 4$ ), 561 ( $n = 5$ ), 1415 ( $n = 7$ ) [14]. Поскольку размер этих кластеров не превышает 30 Å, их исследование традиционными методами затруднено.

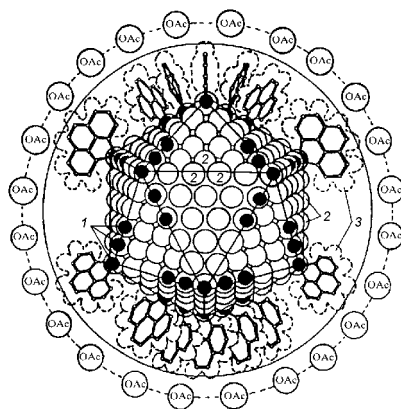
Гигантские кластеры могут иметь структуру ГЦК (как исходные компактные металлы Pd и Pt), структуру ГПУ и икосаэдрическую структуру. Изучение структуры полученного в [15] палладиевого кластера с помощью EXAFS позволило доказать, что он имеет икосаэдрическую структуру. В следующей таблице проведено сравнение межатомных расстояний, найденных с помощью EXAFS, с расстояниями, ожидаемыми для трех возможных структур.

Расстояние Pd-Pd, Å					
эксперимент	2.60±0.04	3.10±0.10	3.66±0.10	4.08±0.10	—
ГЦК	2.60	—	3.66	—	—
ГПУ	2.60	—	3.66	—	4.5
икосаэдр	2.60	3.10	3.66	4.1	—

Видно, что экспериментально найденный набор расстояний может соответствовать только икосаэдрической структуре. Поскольку размер кластера, определенный с помощью дифракции электронов и по скорости

<sup>10</sup>В отличие от гетерогенного катализа, в котором молекулы из газовой фазы реагируют на поверхности твердой фазы, при гомогенном катализе и реагирующие вещества, и катализатор находятся в одной фазе — жидком состоянии.

Рис. 16. Идеализированная структура гигантского кластера  $\text{Pd}_{561}$ . 1 — атомы Pd поверхностного слоя, связанные с бидентантно координированными лигандами фенантролина (phen), 2 — атомы Pd поверхностного слоя, не связанные с phen, 3 — лиганды phen [14].



седиментации частиц, составил  $\sim 26 \text{ \AA}$ , это позволило авторам [15] доказать, что полученный ими кластер представляет собой пятислойный ( $n = 5$ ) икосаэдр с «магическим» числом атомов, равным 561, на поверхности которого находятся 262 атома. Структура этого кластера, окруженного стабилизирующими лигандами, показана на рис. 16.

### 3.1.4. Биметаллические катализаторы

Эмпирически установлено, что каталитическая активность некоторых металлических катализаторов резко возрастает при добавлении другого металла. Подобные катализаторы, состоящие из двух металлов, получили название *биметаллических*. Исследование этих катализаторов с помощью EXAFS-спектроскопии дало важную информацию об их строении и механизме увеличения их активности.

Прежде всего исследователей интересовал вопрос о строении биметаллических катализаторов, поскольку часто в виде каталитически эффективных пар выступали пары металлов, которые практически не растворяются друг в друге (например, Ru и Cu). Исследования большого числа биметаллических катализаторов с помощью EXAFS установили, что частицы таких катализаторов обычно неоднородны, причем атомы одного сорта составляют ядро частицы, а атомы другого сорта преимущественно располагаются на поверхности первых.

Так, например, в работе [16] при исследовании биметаллического катализатора Ru-Cu с помощью EXAFS было найдено, что ближайшее окружение рутения состоит из 90–95% атомов Ru и 5–10% атомов Cu, а

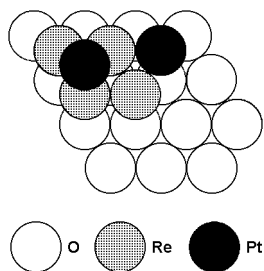
ближайшее окружение атомов меди — из 41–56% Ru и 44–59% Cu. Найденные координационные числа составили  $\sim 9$  для окружения Cu и  $\sim 11$  для окружения Ru. Эти результаты означали, что, во-первых, в малых частицах катализатора оба металла находятся в контакте друг с другом (несмотря на почти полную несмешиваемость в объеме). Во-вторых, из анализа ближайшего окружения и сопоставления спектров для катализатора Ru-Cu со спектрами EXAFS для катализаторов из чистых металлов следовало, что частицы биметаллического катализатора состоят из ядра, образованного Ru, на поверхности которого располагаются атомы Cu. Как и в других биметаллических катализаторах, в катализаторе Ru-Cu контакт с носителем осуществляется элементом VIII группы (Ru), а медь располагается на внешней поверхности этих частиц.

Как мы уже отмечали выше, изучение тонкой структуры в области XANES позволяет получить информацию об электронной конфигурации исследуемых атомов. Исследования XANES показали, что электронное состояние металлов в биметаллических катализаторах часто отличается от их состояния в катализаторах на основе каждого из используемых металлов. Так, например, в работе [17] при изучении биметаллических катализаторов Pt,Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было установлено, что атомы молибдена сегрегируются на поверхности частиц Pt независимо от последовательности, в которой эти металлы вводятся в катализатор при пропитке. Наблюдавшееся изменение интенсивности белых линий позволило предположить, что высокая активность этого катализатора связана с перераспределением электронов между атомами Mo и Pt, в результате которого молибден оказывается в более «восстановленном» состоянии. В работе [18], в которой исследовался катализатор Re,Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, было показано, что на поверхности носителя образуются кластеры Re<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>, в которых Re, находящиеся в более низкой степени окисления, образует прочные связи с носителем, а атомы Pt в сильно дисперсном состоянии располагаются на поверхности этих частиц (см. рис. 17). Таким образом, высокая каталитическая активность биметаллических катализаторов может быть объяснена возможностью более «тонкой настройки» электронной конфигурации активных атомов, при которой их взаимодействие с адсорбированными молекулами оказывается более эффективным.

Заметим, что по своему строению катализаторы могут быть сильно неоднородны, и металл в них может присутствовать не только в виде кластеров, но также и в виде одиночных атомов (ионов). Кроме того, и сами кластеры могут быть нескольких типов. Поэтому исследования EXAFS обычно дополняются другими методами исследования. Примером сложной структуры, расшифрованной с помощью EXAFS и просвечивающей



Рис. 17. Структура кластера  $\text{Re}_4\text{Pt}_2$ , построенная по данным EXAFS [18].



микроскопии высокого разрешения, может служить структура биметаллического катализатора Pt-Rh, используемого для очистки выхлопных газов автомобилей (используемая в нем Pt обеспечивает окисление CO до  $\text{CO}_2$ , а Rh — разложение NO на  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ ). Исследования EXAFS этих катализаторов [19] установили, что в них одновременно присутствуют платиновые кластеры нанометровых размеров и крупные (30–120 Å) кластеры, ядро которых состоит из атомов платины, а родий и небольшая часть атомов платины располагаются на поверхности частиц.

### 3.1.5. Исследование механизма отравления платиновых катализаторов

Вопрос о том, в течение сколь долгого времени активность катализатора сохраняется на высоком уровне, принципиально важен для практических применений. Как известно, со временем активность катализаторов уменьшается, и поэтому важно понимать, какие причины приводят к этому явлению. Рассмотрим, что могут дать исследования EXAFS для понимания явлений деградации катализаторов.

Платиновые катализаторы, используемые при производстве высококачественного топлива для автомобилей, представляют собой один из важнейших типов промышленных катализаторов. Недостатком этих катализаторов является их быстрая деградация в присутствии серы (сера, как известно, всегда присутствует в сырой нефти). Явление, связанное с уменьшением активности платиновых катализаторов при переработке загрязненного серой органического сырья, получило название отравления платиновых катализаторов серой.

Первые исследования методом EXAFS изменений структуры, вызванных отравлением платиновых катализаторов серой, были проведены на катализаторах, нанесенных на цеолит [20]. В [21] аналогичные исследования были проведены для катализатора Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В обоих случа-

ях наблюдались качественно подобные изменения. В следующей таблице представлены изменения параметров локального окружения Pt в катализаторе Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по мере увеличения степени его отравления серой.

Катализатор	Связь	К. ч.	R, Å
Свежеприготовленный	Pt-O <sub>sup</sub>	2.7±0.3	2.15±0.01
	Pt-O <sub>sup</sub>	1.0±0.6	2.57±0.02
	Pt-Pt	2.6±0.4	2.71±0.01
Нормальная степень отравления серой	Pt-Pt	7.3±0.2	2.779±0.001
	Pt-S	1.9±0.5	2.34±0.03
	Pt-S	0.5±0.4	2.53±0.02
Сильное отравление	Pt-S	2.72±0.07	2.310±0.003

В свежеприготовленном катализаторе платина находится преимущественно в виде тетраэдрических кластеров Pt<sub>4</sub>, закрепленных на поверхности носителя. Об этом свидетельствует низкое значение координационного числа и две наблюдаемые связи Pt-O с кислородом носителя. После суточной экспозиции в тетралине, содержащем 0.1% серы, размер кластеров возрастает до ~85 атомов, о чем свидетельствует увеличение координационного числа. При этом сигнал от атомов кислорода подложки исчезает (что указывает на то, что кластер растет во всех трех измерениях), но зато появляется сигнал от атомов серы, находящихся на двух различных расстояниях. Более короткое расстояние Pt-S связывается с образованием сульфидной фазы (PtS), а более длинное — с атомами серы адсорбированных молекул H<sub>2</sub>S. При очень сильном отравлении в спектрах EXAFS наблюдается только один вклад от атомов S с межатомным расстоянием и координационным числом, характерным для объемных частиц PtS. Таким образом, исследования EXAFS показывают, что понижение каталитической активности платинового катализатора при его отравлении серой вызвано адсорбцией H<sub>2</sub>S и образованием фазы PtS.

Авторы предложили следующий механизм отравления платиновых катализаторов серой, который объяснил почему этот катализатор практически не поддается регенерации. Поскольку Pt химически взаимодействует с серой сильнее, чем с кислородом, то при адсорбции молекул H<sub>2</sub>S на поверхность платиновой частицы атомы серы как бы замещают атомы кислорода носителя и кластер приобретает возможность мигрировать по поверхности носителя. При этом платина собирается в более крупные частицы (агломераты), состав которых в результате химического взаимодействия Pt с H<sub>2</sub>S постепенно изменяется от металла до PtS. Этот механизм позволил объяснить, почему использование «кислых» носителей

(цеолитов и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) увеличивает сопротивляемость катализатора по отношению к отравлению серой: из-за уменьшения электронной плотности на атомах Pt вследствие переноса заряда на носитель в этих катализаторах создаются условия, при которых адсорбция акцепторной молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  на электронно-дефицитный атом Pt становится менее вероятной.

### 3.1.6. Исследование адсорбции с помощью SEXAFS

Для понимания механизма работы катализаторов важно знать и то, как происходит сам «акт взаимодействия» — адсорбция молекул на поверхность частиц катализатора. Поэтому изучение адсорбции оказывается важным этапом исследования катализаторов. XAFS-спектроскопия позволяет получить важную информацию об адсорбции; при этом изучение EXAFS позволяет точно определить положение и ориентацию адсорбированной молекулы на поверхности, а изучение XANES — определить характер перестройки электронной конфигурации молекулы при ее взаимодействии с поверхностью катализатора.

До разработки методов регистрации поверхностного EXAFS, о которых мы говорили в разд. 2.3.3, явление адсорбции исследовалось с помощью дифракции электронов низкой энергии (*low-energy electron diffraction* — LEED). К сожалению, интерпретация данных LEED довольно сложна; она базируется на некоторых модельно-зависимых предположениях и должна в полном объеме учитывать эффекты многократного рассеяния. В отличие от LEED, интерпретация данных SEXAFS модельно-независима, намного проще и позволяет получать структурную информацию с существенно более высокой точностью.

Для исследования поверхностного EXAFS обычно используются методы, в которых регистрируются заряженные частицы, вылетающие из тонкого приповерхностного слоя толщиной 5–100 Å. Обычно регистрируются либо полный ток выхода фотоэлектронов, либо ток Оже-электронов. В некоторых случаях более удобной является регистрация рентгеновской флуоресценции. Основным препятствием для изучения SEXAFS долгое время являлась малость сигнала от поверхностных атомов,<sup>11</sup> однако с появлением источников синхротронного излучения ситуация существенно улучшилась.

Для определения положения адсорбированных атомов на поверхности используется такое свойство синхротронного излучения как его поляризация (см. разд. 2.2.1). Как мы видели в разд. 2.1, величина сигнала

---

<sup>11</sup>Так, при входном потоке  $10^{11}$  квантов/с время, необходимое для накопления спектра от поверхностного слоя молекул толщиной в 1/3 монослоя, составляет ~6 часов.

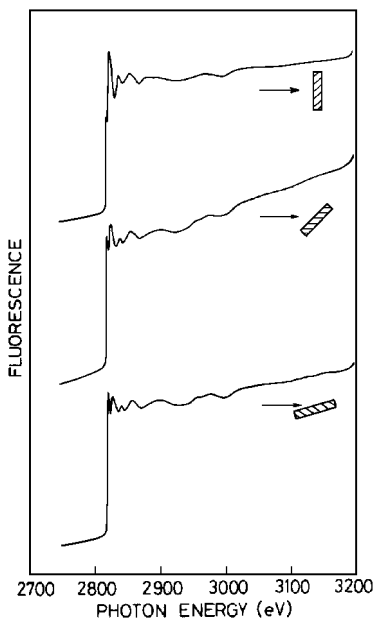


Рис. 18. Спектры SEXAFS поверхностной структуры  $c(2 \times 2)\text{Cl}/\text{Ni}(100)$ , записанные при падении синхротронного излучения под углами  $90$ ,  $45$  и  $15^\circ$  к поверхности образца [22].

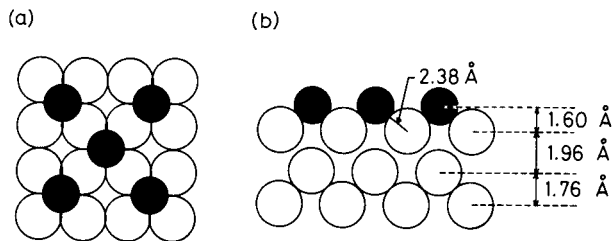


Рис. 19. Расположение адсорбированных атомов Cl в поверхностной структуре  $c(2 \times 2)\text{Cl}/\text{Ni}(100)$ , найденное с помощью SEXAFS. Темными кружками обозначены адсорбированные атомы хлора, светлыми — атомы никеля.  $a$  — вид сверху,  $b$  — вид сбоку [22].

EXAFS зависит от угла между вектором поляризации рентгеновского кванта и радиус-вектором, направленным на соседний атом. Поэтому, изучая спектры SEXAFS при разных углах возбуждения (см. рис. 18), можно сказать, занимает ли адсорбированный атом положение непосредственно над атомом на поверхности, мостиковое положение (связь с двумя атомами на поверхности) или же он входит в «лунку» на поверхности кристалла. Так, исследования показали, что при адсорбции хлора на поверхность (100) монокристалла никеля [22] атомы Cl занимают «лунки» на поверхности кристалла, причем самый верхний слой металла как бы «деформируется» и немного отходит от расположенных глубже слоев (см. рис. 19). Причиной такого искажения считается образование двойного электрического слоя в результате переноса заряда от атомов Ni к более электроотрицательным атомам Cl и вызванное этим электростатическое отталкивание верхнего слоя металла от остальных слоев.

При изучении адсорбции сложных молекул исследование зависимости интенсивности наблюдаемых в области XANES резонансных переходов  $\sigma \rightarrow \pi$  и  $\sigma \rightarrow \sigma$  от угла возбуждения позволяет определить угол наклона молекулы относительно поверхности. Так, в работе [23] при изучении адсорбции молекул пиридина ( $C_5H_5N$ ) на поверхности (111) монокристаллов серебра было установлено, что при низкой поверхностной концентрации плоскость кольца молекулы пиридина наклонена к поверхности подложки под углом  $45 \pm 5^\circ$ , а при увеличении поверхностной концентрации до одного монослоя происходит своеобразный ориентационный фазовый переход и плоскость колец всех молекул поворачивается под углом  $70 \pm 5^\circ$  к поверхности. Эти результаты позволили сделать определенные выводы о вкладах неподеленной пары у атома азота и  $\pi$ -связывания в образовании химической связи при адсорбции пиридина.

## **3.2. Исследования магнитных материалов с помощью XMCD**

### **3.2.1. Основы теории**

В настоящее время бурно развивается новая разновидность метода XAFS — изучение кругового магнитного дихроизма в рентгеновской области спектра (*X-ray magnetic circular dichroism* — XMCD). Первые работы в этой области появились в 1987 году [24] и стали принципиально возможны лишь благодаря использованию такого свойства синхротронного излучения как практически полная циркулярная (круговая) поляризация излучения, испускаемого в направлении чуть выше или чуть ниже плоскости орбиты электронов (см. разд. 2.2.1).

Явление кругового магнитного дихроизма состоит в появлении разли-

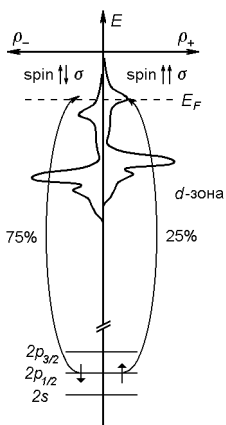
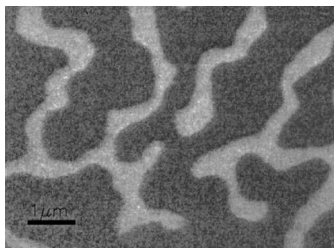


Рис. 20. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая возникновение структуры XMCD на  $L_{II}$ -краю при поглощении правополяризованного рентгеновского излучения. Переходы, показанные слева, отвечают антипараллельной ориентации спинов электрона и фотона, а переходы, показанные справа — их параллельной ориентации.

чия в поглощении право- и левополяризованного излучения при прохождении излучения через намагниченный образец. Причиной этого является то, что при фотоионизации атома циркулярно поляризованным излучением из атома вылетают фотоэлектроны с преимущественным типом *спиновой поляризации*, степень которой зависит от симметрии уровня, с которого происходит возбуждение. Так, при фотоионизации  $2p_{3/2}$ -уровня ( $L_{III}$ -край поглощения) степень поляризации фотоэлектронов равна  $+1/4$ , а при ионизации  $2p_{1/2}$ -уровня ( $L_{II}$ -край поглощения) она равна  $-1/2$ . Если на этом атоме существует магнитный момент, то плотности конечных состояний для оптических переходов с ориентацией спина фотона параллельно и антипараллельно магнитному моменту оказываются немного сдвинуты по энергии (см. рис. 20), откуда и следует, что коэффициенты поглощения для право- и левополяризованных фотонов (пропорциональные соответствующим плотностям состояний) будут различны. Кроме того, поскольку вылетающие фотоэлектроны имеют ненулевую *орбитальную поляризацию*, которая также определяется симметрией ионизируемого уровня (при фотоионизации  $L_{III}$  и  $L_{II}$ -уровней они имеют одинаковый знак и равны  $+3/4$ ), то фотоэлектрон «чувствует» и орбитальную составляющую магнитного момента атома (напомним, что магнитный момент атома одновременно имеет и спиновую, и орбитальную составляющую). Поскольку при поглощении на  $L_{III}$  и  $L_{II}$ -краях вклад орбитального момента в XMCD имеет один знак, а вклад спинового момента — разный знак, то это дает уникальную возможность, сопоставляя спектры, полученные на двух краях поглощения, получить информацию о магнитном строении

Рис. 21. Магнитная доменная структура в пленке  $Gd_{25}Fe_{75}$ , полученная с помощью ХМСД в просвечивающем рентгеновском микроскопе [25].



вещества на атомном уровне.<sup>12</sup>

С помощью ХМСД в настоящее время проводятся исследования как традиционных магнитных материалов, так и многослойных тонких магнитных пленок типа  $Fe/Cu/Fe$ , представляющих сейчас огромный практический интерес для систем магнитной записи информации. Эти многослойные структуры со слоями нанометровой толщины (2–10 атомных слоев) представляют интерес и для фундаментальных исследований. Их изучение позволяет лучше разобраться в механизмах взаимодействия, отвечающих за появление магнетизма и возникновение магнитной анизотропии, а также продвинуться в новые области исследований — изучение поверхностного магнетизма, магнитных явлений в системах пониженной размерности и др. [25].

Использование ХМСД открывает возможность исследовать доменную структуру в магнетиках. На рис. 21 показана микрофотография магнитной доменной структуры в аморфной пленке  $Gd_{25}Fe_{75}$ , полученная в просвечивающем *рентгеновском* микроскопе с пространственным разрешением  $500 \text{ \AA}$  [25]. Изображение получено при энергии рентгеновских квантов 706 эВ (белая линия на  $L_{III}$ -краю поглощения Fe); достигнутый контраст в пропускании составил 17%. Разрешение использованной установки оказалось недостаточным для изучения строения доменной стенки (согласно теоретическим оценкам, ее толщина должна быть около  $300 \text{ \AA}$ ).

Метод ХМСД имеет очень высокую чувствительность: он позволяет регистрировать магнитный момент атома величиной менее  $10^{-3} \mu_B$ . Другой важной особенностью ХМСД является его высокая *элементарная избирательность*, позволяющая изучать распределение магнитных моментов на всех составляющих магнетик атомах, при этом разделяя спи-

<sup>12</sup>Вообще говоря, ХМСД можно наблюдать и на  $K$ -краю поглощения за счет спин-орбитального расщепления *конечного* состояния. Однако величина этого эффекта обычно мала, а теория (а, следовательно, и интерпретация эксперимента) — сложна.

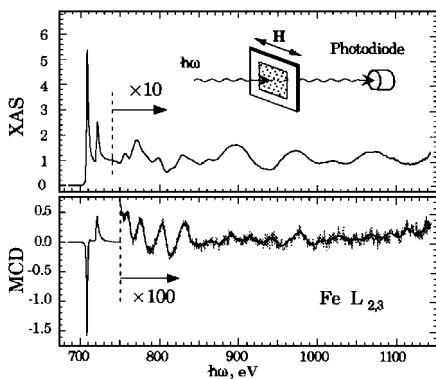


Рис. 22. Спектры обычного поглощения (вверху) и его магнитно-зависящей части (внизу) в области  $L$ -края поглощения железа [28].

новый и орбитальный вклады. Подобных возможностей для исследования магнетизма ранее просто не существовало.

В заключение следует добавить, что круговой дихроизм в рентгеновской области может наблюдаться не только в магнетиках, но и в немагнитных *гиротропных* (оптически активных) кристаллах. Эта область исследований только начинает развиваться. К настоящему времени этот так называемый *естественный дихроизм* наблюдался в кристаллах  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{TeO}_2$  и  $\text{KTiOPo}_4$  [26].

### 3.2.2. Магнитный EXAFS

Магнитным EXAFS называют осцилляционную структуру, возникающую в области энергий, отвечающей обычному EXAFS, в спектрах XMCD (см. рис. 22). Впервые магнитный EXAFS наблюдался в 1989 г. на  $L_{III}$ - и  $L_{II}$ -краях поглощения Gd в гадолиний-железном гранате  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [27].

Причиной появления магнитного вклада в EXAFS является то, что при рассеянии на соседнем атоме наряду с обычным кулоновским взаимодействием фотоэлектрона с электронами полностью заполненных оболочек атома также существует и его обменное взаимодействие с электронами частично заполненных внешних оболочек атома. Из-за этого амплитуда и фаза рассеяния оказываются зависящими от взаимной ориентации спинов фотоэлектрона и электронов на внешних оболочках атома. В теории EXAFS (см. разд. 2.1) это обстоятельство может быть учтено путем замены амплитуды и фазы обратного рассеяния на величины, зависящие от спиновой поляризации фотоэлектрона  $\langle s_z \rangle$ :  $f(k) = f_0(k) + f_c(k) \langle s_z \rangle$ ,  $\psi(k) = \psi_0(k) + \psi_c(k) \langle s_z \rangle$ . Зависимостью длины



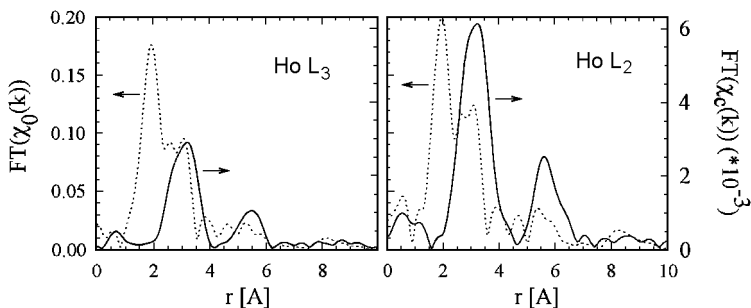


Рис. 23. Фурье-трансформанты спектров обычного (пунктир) и магнитного (сплошная линия) EXAFS, записанных на  $L_{III}$ - и  $L_{II}$ -краях гольмия в  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [25].

свободного пробега и фактора  $S_0^2$  от поляризации фотоэлектрона, как было показано, практически можно пренебречь. Из-за разной локализации остовных электронов и электронов, находящихся на внешних оболочках атома, функция  $f_c(k)$  отличается от функции  $f_0(k)$ . Так, эксперименты показали, что для  $3d$ -элементов  $f_c$  заметно отлична от нуля лишь в области  $k = 2.5 - 7.5 \text{ \AA}^{-1}$ , что подтверждает то, что основной вклад в магнитное рассеяние дает взаимодействие фотоэлектрона с электронами незаполненной  $d$ -оболочки атома. Магнитный EXAFS особенно выражен на  $L$ -краях поглощения, хотя может наблюдаться и при фотоионизации  $K$ -оболочки. Величина магнитного вклада в EXAFS составляет 2–4% от обычного EXAFS (см. рис. 22).

Интересно, что в отличие от обычного EXAFS, магнитный EXAFS чувствителен только к атомам, несущим на себе магнитный момент. Поэтому тонкая структура в соответствующих спектрах может сильно различаться. Так, например, при исследовании магнетика  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  со структурой граната наибольший вклад в спектры обычного EXAFS на  $L$ -краю Ho дают ближайшие атомы кислорода в то время как магнитный EXAFS определяется ближайшими магнитными атомами Fe и атомами Fe и Ho, находящимися в более далекой сфере (рис. 23). Таким образом, кроме всех традиционных возможностей метода EXAFS, исследования магнитного EXAFS позволяют получить информацию о магнитной структуре вещества, что может быть особенно важно для изучения сложных магнитных систем, магнитная симметрия которых не совпадает с кристаллографической симметрией.

## Список литературы

- [1] И. Б. Боровский, Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман, В. П. Саченко. — УФН, **149**, 275 (1986).
- [2] Синхротронное излучение. Свойства и применения. Под ред. К. Кунца. Пер. с англ. М., Мир, 1981.
- [3] Д. И. Кочубей. В сб.: Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. EXAFS-спектроскопия. Наука, Новосибирск, 1988, с. 264.
- [4] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid. — Rev. Mod. Phys., **53**, 769 (1981).
- [5] R. Jaeger, J. Feldhaus, J. Haase et al. — Phys. Rev. Lett., **45**, 1870 (1980).
- [6] P. Lagarde, H. Dexpert. — Adv. Phys., **33**, 567 (1984).
- [7] R. B. Greigor, F. W. Lytle. — J. Catal., **63**, 476 (1980).
- [8] P. Lagarde, T. Murata, G. Vlaic et al. — J. Catal., **84**, 333 (1983).
- [9] B. Moraweck, A. J. Renouprez. — Surf. Sci., **106**, 35 (1981).
- [10] Д. И. Кочубей, М. А. Козлов, А. Н. Старцев и др. — Хим. физика, **2**, 793 (1983).
- [11] T. Fukushima, J. R. Katzer, D. E. Sayers, J. Cook. In: New horizons in catalysis. Amsterdam, Elsevier, 1981, p. 79.
- [12] F. W. Lytle, P. S. P. Wei, R. B. Greigor et al. — J. Chem. Phys., **70**, 4849 (1979).
- [13] D. Bazin, P. Parent, C. Laffon et al. — J. Synchr. Rad., **6**, 430 (1999).
- [14] М. Н. Варгафтик, Н. Ю. Козицына, Н. В. Черкашина и др. — Кинет. и катализ, **39**, 806 (1998).
- [15] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov et al. — J. Chem., Chem. Commun., N 14, 937 (1985); М. Н. Варгафтик, В. П. Загородников, И. П. Столяров и др. — ДАН, **284**, 896 (1985).
- [16] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle. — J. Chem. Phys., **72**, 4832 (1980).

- [17] S. H. Choi, J. S. Lee. — J. Catal., **167**, 364 (1997).
- [18] A. S. Fung, M. J. Kelley, D. C. Koningsberger, B. C. Gates. — J. Amer. Chem. Soc., **119**, 5877 (1997).
- [19] D. Bazin, F. Maire, S. Schneider et al. — J. de Physique IV, **7(C2)**, 841 (1997).
- [20] M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica et al. — J. Catal., **138**, 675 (1992).
- [21] J.-R. Chang, S.-L. Chang, T.-B. Lin. — J. Catal., **169**, 338 (1997).
- [22] T. Tokoyama, Y. Takata, T. Ohta et al. — Phys. Rev. B, **42**, 7000 (1990).
- [23] M. Badet, J. Haase, K.-H. Frank et al. — Phys. Rev. Lett., **56**, 1921 (1986).
- [24] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm et al. — Phys. Rev. Lett., **58**, 737 (1987).
- [25] G. Schütz, P. Fischer, E. Goering et al. — Synchr. Rad. News, **10**, N 4, 13 (1997).
- [26] J. Goulon, C. Goulon-Ginet, A. Rogalev et al. — J. Synchr. Rad., **7**, 182 (2000).
- [27] G. Schütz, R. Frahm, P. Mautner et al. — Phys. Rev. Lett., **62**, 2620 (1989).
- [28] Y. U. Idzerda, V. Chakarian, J. W. Freeland. — Synchr. Rad. News, **10**, N 3, 6 (1997).