

# РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

(XAFS –  
СПЕКТРОСКОПИЯ)

XAFS – X-ray Absorption Fine Structure

**EXAFS**-External  
X-ray Absorption  
Fine Structure-  
протяженная  
тонкая структура  
рентгеновских  
спектров  
поглощения

**XANES**- X-ray  
Near Edge  
Structure  
около-пороговая  
тонкая структура  
рентгеновских  
спектров  
поглощения

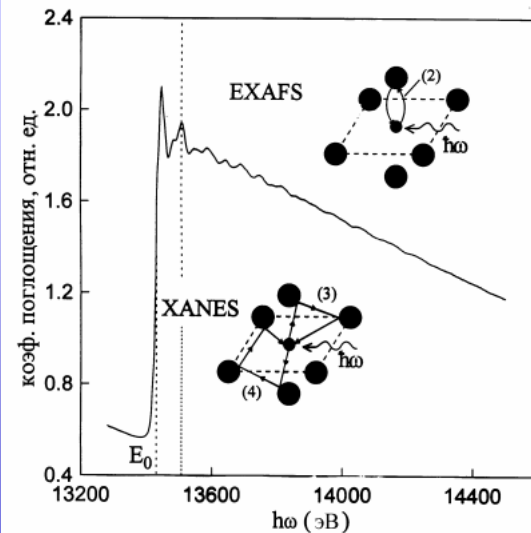


Схема возбуждения  
фотоэлектронов с  
глубоких остовных  
уровней при  
поглощении  
рентгеновских квантов

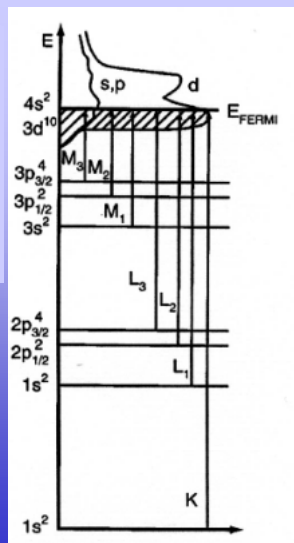
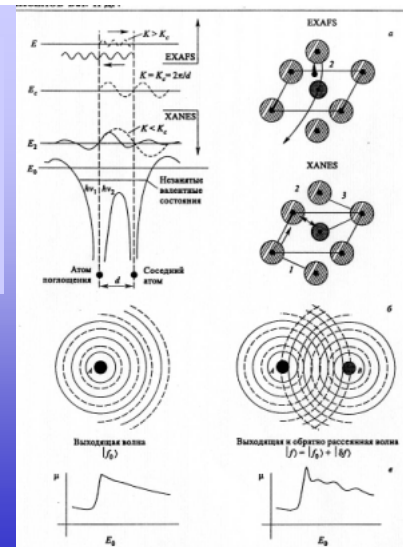


Схема  
взаимодействия  
фотоэлектрона с  
атомами  
ближайшего  
окружения



## ИСТОРИЯ

Впервые тонкая структура за краем поглощения наблюдалась более 80 лет назад:

Hertz G. //Z. Physik, v. 3, 1920, p. 19.

Fricke H. //Phys.Rev. v. 16, 1920, p. 202.

Lindh A.E. //Z. Physik, v. 6, 1920, p. 303; v. 31, 1925, p. 210.

Coster D. //Z. Physik, v. 25, 1924, p. 83.

### Теоретические объяснения:

de L. Kronig R. // Z. Physik, v. 70, 1931, p. 317. – ошибочное: дальний порядок.

de L. Kronig R. // Z. Physik, v. 70, 1932, p. 468. – ближний порядок

## Развитие исследований XAFS:

Peterson H. //Z. Physik, v. 76, 1932, p. 768; v. 80, 1933, p. 528, v. 98, 1936, p. 969.

Костарев А.И. // ЖЭТФ т.11, с. 60, т. 19, 1941, с. 413.

Sawada M. // Rep. Sci. Works Osaka Univ. v.7, 1959, p. 1.

Шмидт В.В. // Изв. АН СССР, Сер. Физ. Т. 25, 1961, с. 977; т. 27, 1963, с. 392.

Козленков А.И. // Изв. АН СССР, Сер. Физ. Т. 25, 1961, с. 957; Т.27, 1963, с. 364; Т. 38, 1964, с. 500

### Применение фурье-преобразования

Sayers D.E., Stern E.A., Lytle W.F.// Phys.Rev.Lett v.27, 1971, p. 1024.

## География XAFS исследований в России.

Новосибирск: 1-ая EXAFS-станция на синхротроне ВЭПП-3 (Д.И.Кочубей и др.).

Ростов-на-Дону: теоретическая школа EXAFS- и XANES – спектроскопии: И.Б.Боровский, Р.В.Ведринский, А.В.Солдатов и др.

Екатеринбург: Ю.А.Бабанов и др.,

Москва:

МГУ Физфак- Ю.В.Пономарев, А.И.Лебедев

МГУ Химфак, ИНЕОС- Ю.Л.Словохотов и др.

КЦСИиНТ – А.Н. Артемьев, А.А.Чернышов

МИФИ – А.П.Менушенков и др.

## Монографии и обзоры:

1. Д.И.Кочубей, Ю.А.Бабанов, К.И.Замараев и др. // EXAFS- спектроскопия. Новосибирск, Наука, 1988, 306 с.

2. И.Б.Боровский, Р.В.Ведринский, В.Л.Крайзман, В.П.Саченко //УФН, Т.149, 1986, с. 275.

3. В.Л.Аксенов, С.И.Тютюнников, А.Ю.Кузьмин, Ю.Пуранс // Физика элементарных частиц и атомного ядра, Т. 32, 2001, в. 6, с. 1299.

4. J.J. Rehr, R.C. Albers // Rev. Mod. Phys., v. 72, 2000, p. 621.

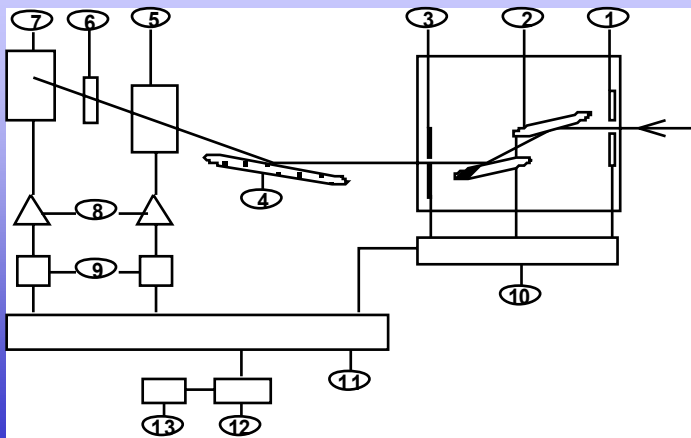
## Программные пакеты:

1. FEFF 8.12 - J.J. Rehr, A.Ankudinov et al.
2. EDA – EXAFS data analysis – А.Кузьмин.
3. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting – M.Newville
4. VIPER – Visual processing in EXAFS researches for Windows – К.В.Клементьев  
свободный доступ:  
<http://www.desy.de/~klmn/viper.html>

## Методы EXAFS- спектроскопии.

1. “На прохождение”
2. Флуоресцентный – (Fluorescence) FEXAFS
3. Поверхностный – (Surface) SEXAFS: по измерению оже-электронов, полного выхода фототока, выхода фотостимулированной десорбции ионов, полного внешнего отражения
4. Метод EXAFS-спектроскопии оптической люминесценции (X-ray Excited Optical Luminescence – XEOL)
5. Метод циркулярного магнитного дихроизма (Circular Magnetic X-ray Dichroism – CMXD)
6. Метод измерения аномалий интенсивности брэгговских пиков (Diffraction Anomalous Fine Structure – DAFS)

## Принципиальная схема EXAFS- станции

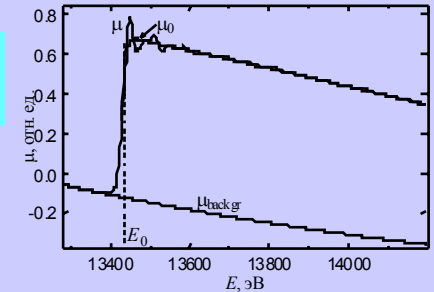


## Выделение EXAFS- функции:

$$\mu = \ln(I_t / I_0)$$

$$k = \sqrt{2m_e(E - E_0)} / \hbar$$

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_{backgr}(k)}$$



$$\chi(k) = -\sum_a \frac{3(\hbar^2 k^2)^2}{k r_a^2} |f_a(k, \pi)| \sin(2kr_a + 2\delta_1(k) + \phi_a(k, \pi))$$

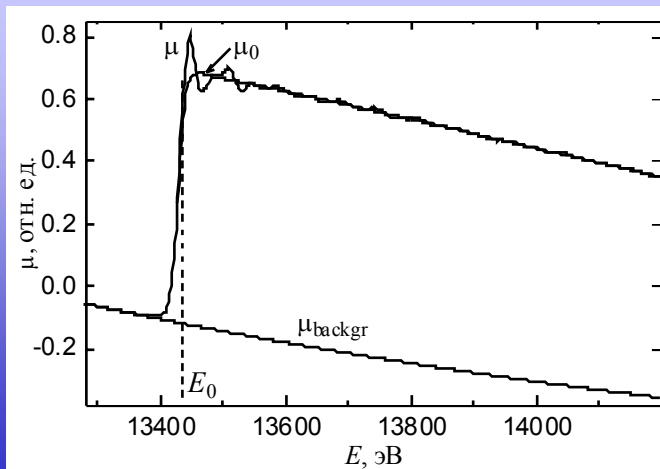
$$\chi(k) = -\sum_n \frac{1}{k} |f_n(k, \pi)| \int \frac{g_n(r)}{r^2} \sin(2kr + 2\delta_1(k) + \phi_n(k, \pi)) dr$$

## Моделирование EXAFS - функции:

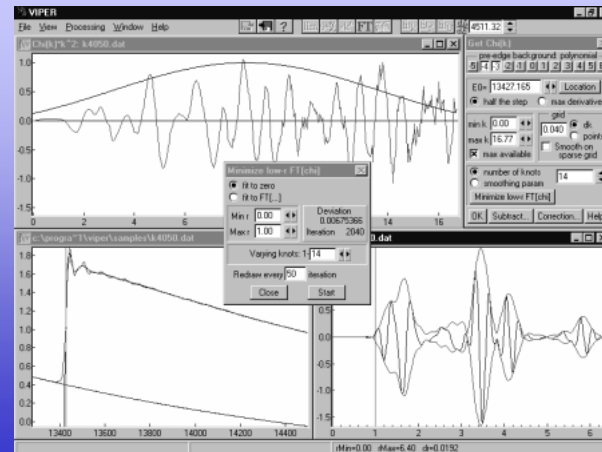
$$\chi(k) = -\sum_n \frac{N_n}{k R_n^2} |f_n(k, \pi)| \sin(2kR_n + 2\delta_1(k) + \phi_n(k, \pi)) e^{-2\sigma_n^2 k^2}$$

$$g_n(r) = N_n \frac{\sum |\Psi_n(r)|^2 e^{-E_n/kT}}{\sum e^{-E_n/kT}}$$

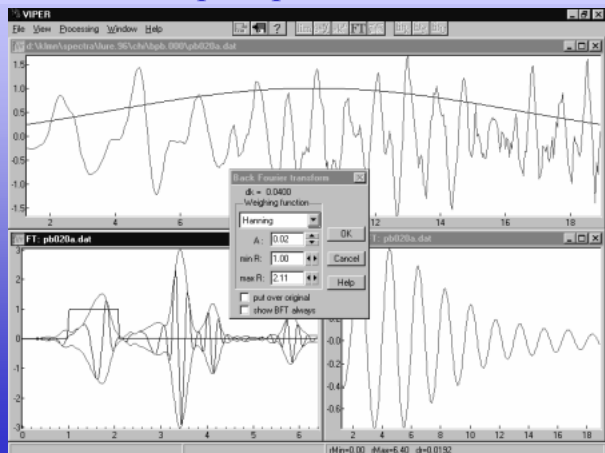
## Вычитание фона и проведение $\mu_0$



## Выделение EXAFS- функции $\chi(k)$



## Фурье – анализ: прямое и обратное преобразования



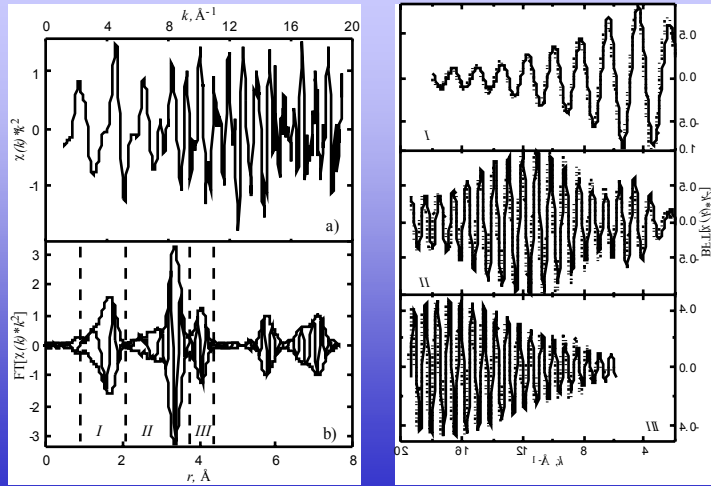
## Моделирование EXAFS- функции $\chi(k)$ в $k$ - пространстве

$$\chi(k) = \sum_R S_0^2 N_R \frac{|f(k)|}{k R^2} \times \sin(2kR + 2\delta_c + \Phi) e^{-2R/\lambda(k)} e^{-2\sigma^2 k^2}$$

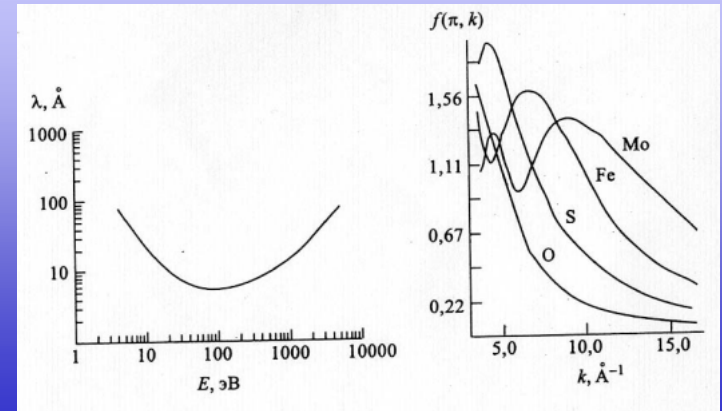
Подгоночные параметры:

$\Delta E_0, N_R, R_n, \sigma^2$

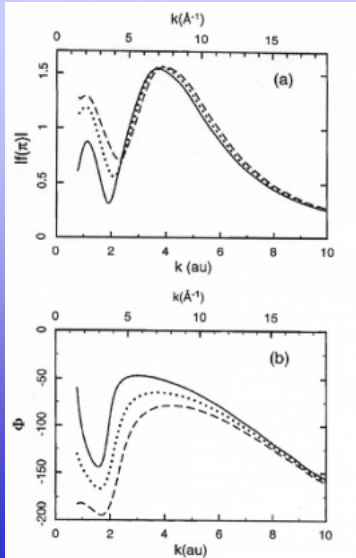
## Моделирование $L_3$ -Pb EXAFS-функции $\text{BaPbO}_3$



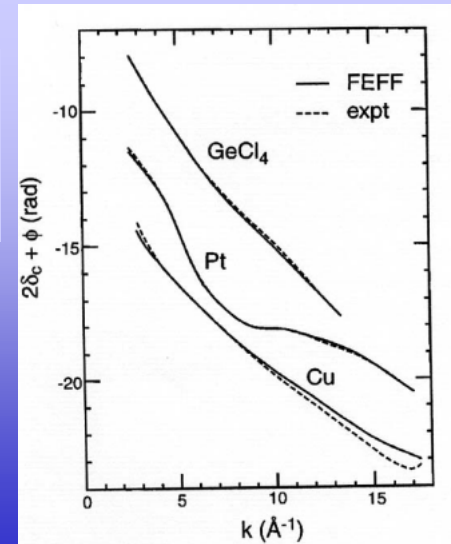
Зависимость длины свободного пробега фотоэлектрона от энергии. Зависимость амплитуд обратного рассеяния от волнового вектора



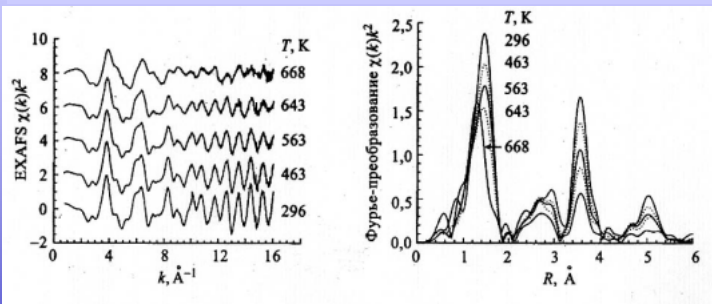
Расчетные зависимости амплитуд и фаз обратного рассеяния от волнового вектора



Сравнение расчетных фаз (FEFF) с экспериментом



## Температурная зависимость EXAFS- спектров $L_3$ -Re в $ReO_3$ (влияние фактора Дебая-Валлера)



$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + \sigma_d^2$$

$$\sigma_d^2 = \hbar/(2\omega\mu) \cdot (1 + e^{-\Theta/T})/(1 - e^{-\Theta/T})$$

$$\Theta = \hbar\omega/k_B - \text{температура Эйнштейна}$$

## Учет ангармонизма в кумулянтной модели

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2}{k R_i^2} F_i(\pi, k, R_i) \exp \left[ -2\sigma_i^2 k^2 + \frac{2}{3} C_{4i} k^4 - \frac{4}{45} C_{6i} k^6 \right] \times \exp \left[ -\frac{2R_i}{\lambda(k)} \right] \sin \left[ 2kR_i - \frac{4}{3} C_{3i} k^3 + \frac{4}{15} C_{5i} k^5 + \Psi_i(\pi, k, R_i) \right],$$

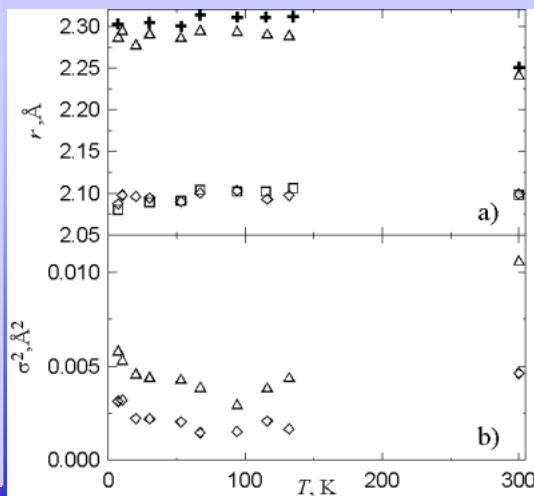
$C_{3i}$ ,  $C_{4i}$ ,  $C_{5i}$ ,  $C_{6i}$  – кумулянты распределения, позволяющие аппроксимировать вклад эффектов ангармонических колебаний и/или негауссова беспорядка.

## Низкотемпературные аномалии факторов Дебая-Валлера $BaBiO_3$

Аномальный рост ДВ факторов обеих  $Bi-O$  связей при  $T < 90K$ .

Т.о. колебания кислорода не подчиняются гармоническому закону.

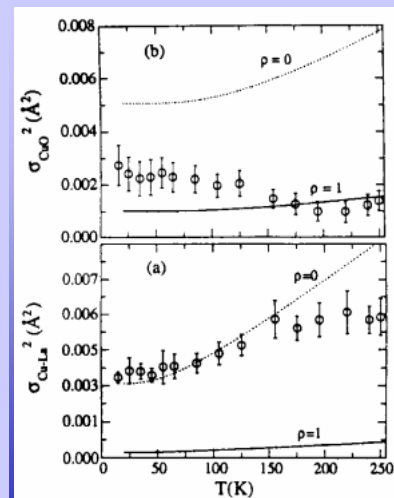
A. Menushenkov et al., Physica 277, pp. 257-263, 1997



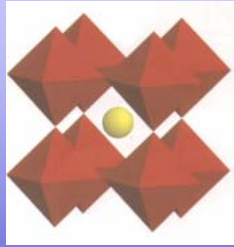
## $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$

аномалии температурной зависимости фактора Дебая-Валлера  $Cu-O$  связи в  $CuO_2$  плоскости

A. Lanzara et al. Physica C 296, 1998, pp. 7-12



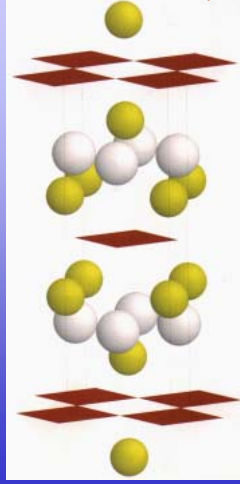
Структура  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$



Структура  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$



Структура  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$

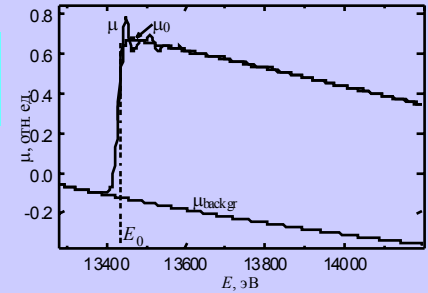


**Выделение EXAFS- функции:**

$$\mu = \ln(I_t / I_0)$$

$$k = \sqrt{2m_e(E - E_0)} / \hbar$$

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_{backgr}(k)}$$



$$\chi(k) = -\sum_a \frac{3(\frac{\partial \mu_a}{\partial k})^2}{k r_a^2} |f_a(k, \pi)| \sin(2kr_a + 2\delta_1(k) + \phi_a(k, \pi))$$

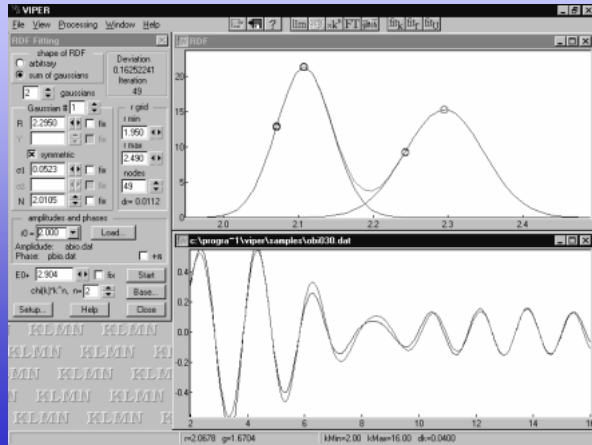
$$\chi(k) = -\sum_n \frac{1}{k} |f_n(k, \pi)| \int \frac{g_n(r)}{r^2} \sin(2kr + 2\delta_1(k) + \phi_n(k, \pi)) dr$$

$$\chi(k) = -\sum_n \frac{N_n}{k R_n^2} |f_n(k, \pi)| \sin(2kR_n + 2\delta_1(k) + \phi_n(k, \pi)) e^{-2\sigma_n^2 k^2}$$

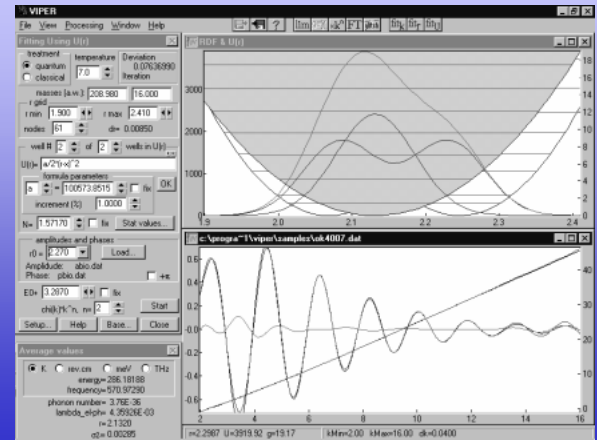
$$g_n(r) = N_n \frac{\sum |\Psi_n(r)|^2 e^{-E_n/r}}{\sum e^{-E_n/r}}$$

**Моделирование EXAFS- функции:**

Моделирование EXAFS- функции  $\chi(k)$  в  $r$ - пространстве с помощью ПФРРА



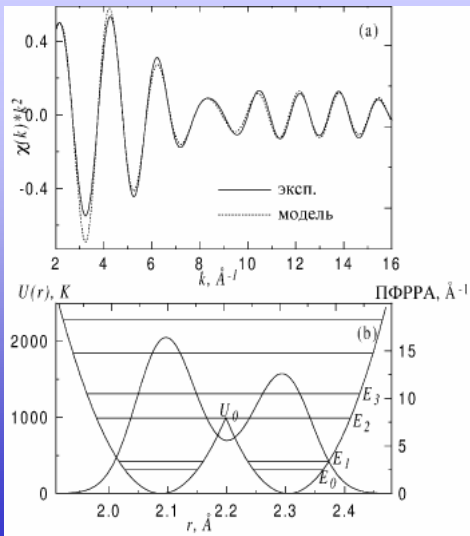
Моделирование  $\chi(k)$  в  $r$ - пространстве с помощью модельного потенциала  $U(r)$





## VaBiO<sub>3</sub>

моделирование EXAFS-функции Bi-O сферы в реальном пространстве

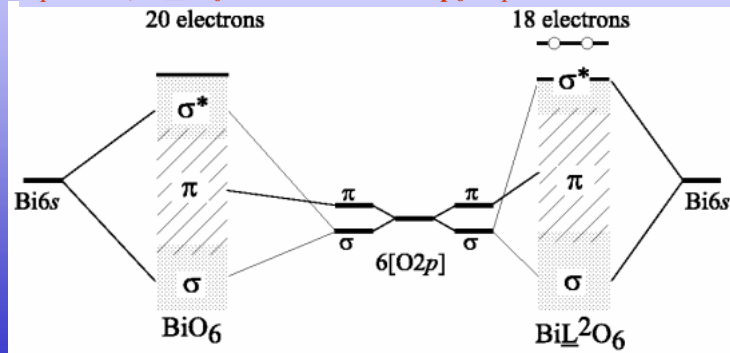


Туннелирование в 2-х ямном потенциале: динамический обмен:



## Схема формирования электронной структуры VaBiO<sub>3</sub>

Электронное заполнение двух соседних октаэдров различно:  $\text{BiO}_6$  - полностью заполненная  $\text{Bi}6s2p_{\sigma^*}$ -антисвязывающая орбиталь;  $\text{Bi}\underline{\text{L}}\text{O}_6$  - свободная  $\text{Bi}6s2p_{\sigma^*}$ - орбиталь.

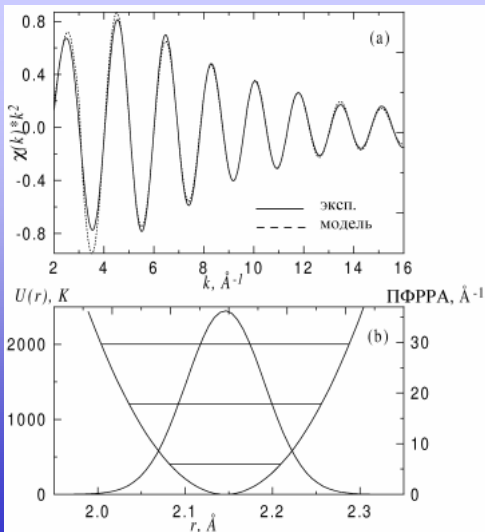


## VaPbO<sub>3</sub>:

электронное заполнение всех октаэдров одинаково:

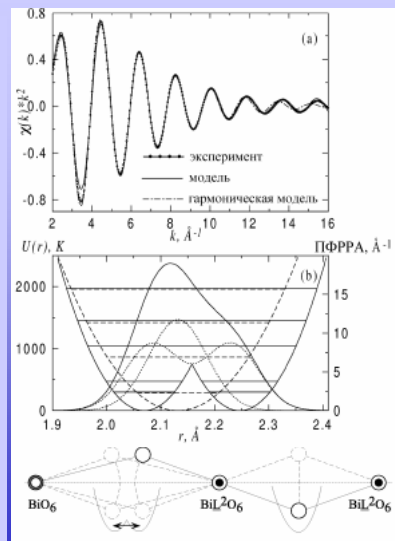


колебания в простом параболическом потенциале



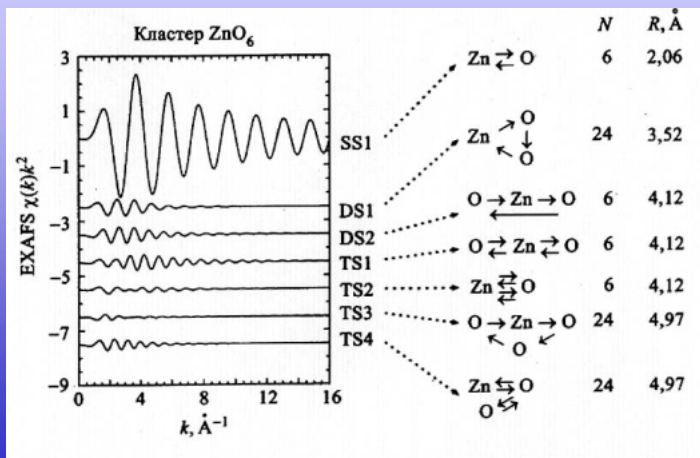
## Va<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> сверхпроводящий состав

ионы кислорода, принадлежащие различным октаэдрам  $\text{BiO}_6$  и  $\text{Bi}\underline{\text{L}}\text{O}_6$  колеблются в двухъямном потенциале (как в  $\text{VaBiO}_3$ ), а двум одинаковым  $\text{Bi}\underline{\text{L}}\text{O}_6$  и  $\text{Bi}\underline{\text{L}}\text{O}_6$  -- в гармоническом потенциале (как в  $\text{VaPbO}_3$ )





## Учет эффектов многократного рассеяния в октаэдрическом кластере ZnO<sub>6</sub>



## Критерии выбора модели

Теорема Найквиста ограничивает максимальное количество параметров модели:

$$M_{\max} = (2\Delta k \Delta R) / \pi + 2.$$

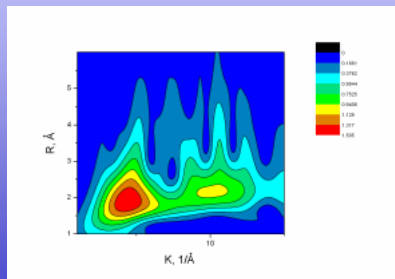
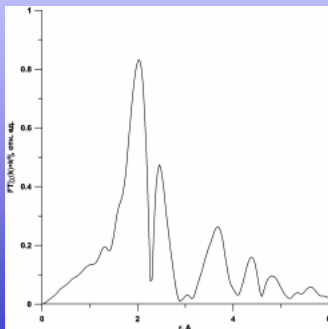
Критерий Фишера позволяет выбрать модель с минимальным количеством параметров, которая удовлетворяет экспериментальным данным. Пусть количество параметров двух моделей  $\chi_1(k)$  и  $\chi_2(k)$  равно  $M_1$  и  $M_2$  ( $M_2 > M_1$ ), тогда дисперсии  $D_1$  и  $D_2$  равны

$$D_j = [M_{\max} / (n(M_{\max} - M_j))] \sum_i [\chi(k_i) - \chi_j(k_i)]^2, \quad j = 1, 2, i = 1 \dots n,$$

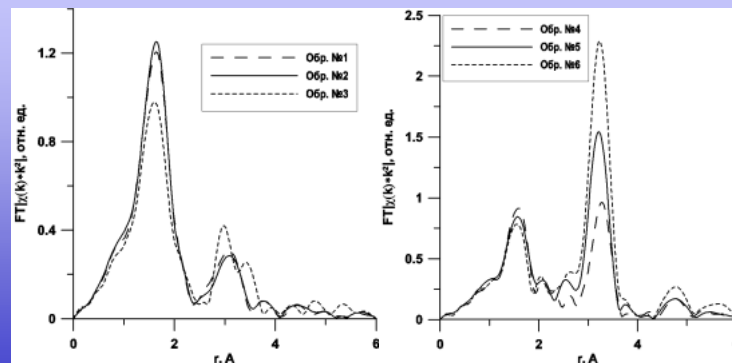
и согласно  $F_{0,95\%}$  - критерию Фишера модель  $\chi_2(k)$  принимается, когда  $D_1/D_2 > F_{0,95\%}$ . Значения  $F_{0,95\%}$  за tabулированы.

## Вейвлет анализ EXAFS-функции квазикристалла

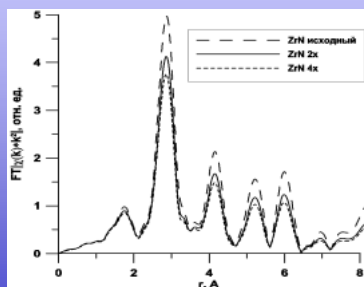
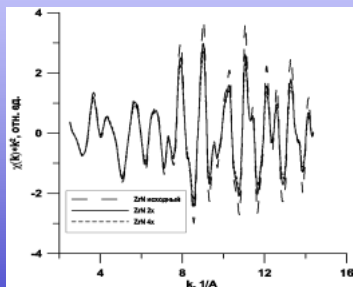
### Al-Fe-Cu



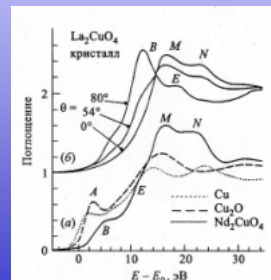
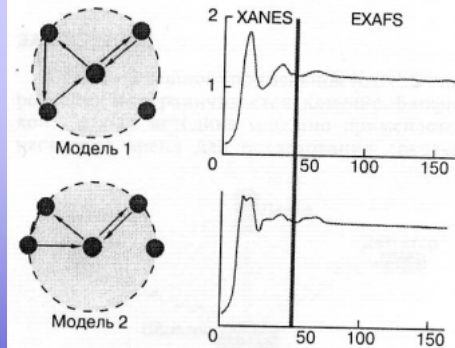
## ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ZnO<sub>2</sub>



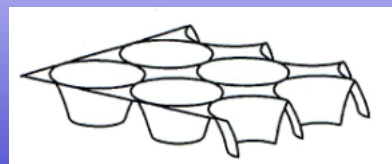
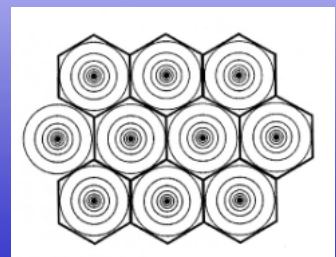
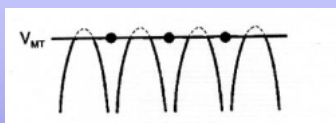
## ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Zn



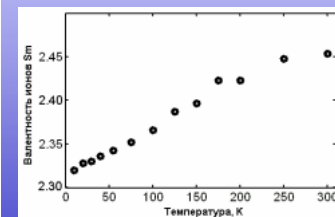
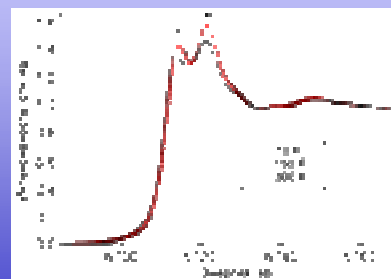
## XANES Симметрия локального окружения



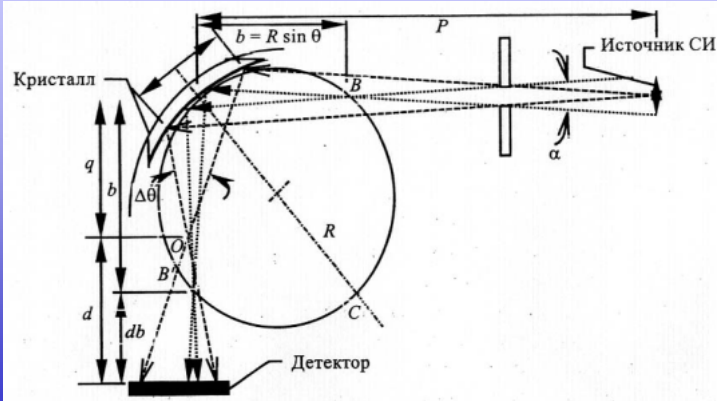
## Muffin-tin приближение



## Температурная зависимость валентности Sm в промежуточновалентном Sm<sub>0.67</sub>Y<sub>0.33</sub>S



## Оптическая схема энергодисперсионного EXAFS-спектрометра для установки в КЦСИиНТ



## Преимущества XAFS- спектроскопии

- Селективная избирательность к определенному типу элементов в сложных соединениях
- Высокая чувствительность к ближнему порядку
- Чувствительность к парциальным плотностям свободных состояний над уровнем Ферми
- Возможность определения мгновенных ( $10^{-15}$  с) валентных состояний ионов в соединениях с промежуточной валентностью
- Возможность исследования материалов в кристаллическом, квазикристаллическом и аморфном состояниях
- Возможность исследования примесных состояний
- Возможность получения информации об объемных свойствах материалов