

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф. ИОФФЕ

на правах рукописи

ШАРКОВ Михаил Дмитриевич

**АНАЛИЗ ДАЛЬНЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ
РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**

специальность:

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2009

Работа выполнена в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор,

член-корреспондент РАН

С.Г. Конников

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор

А.И. Слуцкер

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

доктор физико-математических наук, профессор

О.А. Подсвиров

СПбГПУ

Ведущая организация:

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

Защита состоится « ____ » _____ 2009 г. в ____ часов
на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 Физико-технического
института им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-
технического института им. А.Ф. Иоффе.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью,
просим высылать по вышеуказанному адресу ученому секретарю
диссертационного совета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат физико-математических наук

А.А. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Современный этап развития нанотехнологий и биотехнологий требует применения методов диагностики конденсированных сред с субатомным разрешением. Одним из наиболее точных инструментов является EXAFS-спектроскопия – спектроскопия дальней тонкой структуры поглощения рентгеновского излучения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). В отличие от метода рентгеновской дифракции, спектроскопия EXAFS анализирует не дальний, а ближний порядок атомной структуры в веществе. Данный метод позволяет определять межатомные расстояния с точностью до тысячных долей нанометра. Другое преимущество спектроскопии EXAFS состоит в том, что она чувствительна к типу атомов, окрестности которых анализируются. Наконец, этот метод применим не только к кристаллам, но и к аморфным, а также жидким и газообразным веществам.

При ионизации атома вещества рентгеновским фотоном образуется фотоэлектрон. Когда энергия фотоэлектрона меньше или порядка 1 кэВ, его состояние описывается сферической волной, формирующейся вокруг атома-поглотителя. Распространяясь в веществе, электронная волна рассеивается на атомах. Поскольку рассеянные волны интерферируют с первичной фотоэлектронной волной, вокруг атома-поглотителя возникает интерференционное поле, которое модулирует колебания линейного коэффициента рентгеновского поглощения. Период осцилляций линейного коэффициента рентгеновского поглощения связан с расстоянием от атома-поглотителя до ближайших к нему атомов. Амплитуда этих осцилляций связана с амплитудами рассеяния фотоэлектронной волны атомами – соседями атома-поглотителя и зависит от количества атомов ближайшего окружения атома-источника и их химической принадлежности. Поскольку источник фотоэлектронной волны совпадает с ее приемником в

пространстве, межатомные расстояния в веществе могут быть определены с высокой точностью (до сотых и тысячных долей нанометра).

Задача анализа осциллирующей части требует определения, во-первых, собственно осциллирующей части; во-вторых, пороговой энергии фотоионизации; в-третьих, области обработки спектра рентгеновского поглощения. В настоящее время для решения первых двух задач используется большое количество методов, обладающих определенными достоинствами и недостатками. Детальное исследование вопроса о нахождении диапазона обработки спектров рентгеновского поглощения практически отсутствует в литературе. Поэтому создание комплекса методов обработки спектров рентгеновского поглощения является **актуальным**.

Цель работы.

Целью данной работы является разработка методик обработки спектров на краях рентгеновского поглощения конденсированных сред на основе физических и математических принципов.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач.

1. Разработка способа определения осциллирующего компонента спектров рентгеновского поглощения, основанного на решении вариационной задачи.

2. Анализ существующих методик определения края фотоионизации и связанных с этим проблем.

3. Исследование влияния диапазона Фурье-преобразования осцилляций EXAFS на результаты определения атомной структуры и выявление оптимальных ограничений промежутка Фурье-анализа EXAFS.

Научная новизна и практическая ценность.

Впервые разработан метод выделения осцилляций EXAFS, основанный на решении вариационной задачи второго порядка, и проведен анализ зависимости результатов Фурье-анализа осцилляций EXAFS от окна преобразования Фурье.

Предложена процедура выделения плавной и осциллирующей составляющих EXAFS, основанная на применении вариационного принципа. В ходе процедуры создается функционал, зависящий от обрабатываемого спектра EXAFS и его осциллирующего компонента и принимающий минимальное значение при искомом виде осциллирующей составляющей. Искомая осциллирующая составляющая EXAFS определяется из решения уравнения Эйлера-Лагранжа для построенного функционала, которое имеет второй порядок. В функционал введены два параметра оптимизации, позволяющие варьировать решение уравнения Эйлера-Лагранжа.

Проведен анализ методов определения энергии края фотоионизации. Классифицированы методики определения энергии края ионизации внутренних оболочек атома в рентгеновском спектре энергий.

Проведена процедура обработки спектров рентгеновского поглощения при разных диапазонах Фурье-окна. Доказано, что анализ осциллирующей функции, снятой в интервале протяженности менее 300 эВ, не подлежит обработке.

Для изучения конденсированных сред с помощью методов спектроскопии XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure, тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) на основании работы сформулированы рекомендации по методике получения спектров XAFS и их обработке. Рекомендовано регистрировать спектр XAFS в диапазоне, верхняя граница которого имеет значение от 300 до 700 эВ выше энергии края фотоионизации. Предложено проводить выделение осцилляций спектра EXAFS с помощью методики, основанной на вариационном методе, на как можно большем диапазоне аргументов. Предлагается проводить определение энергии края фотоионизации одним из общепринятых методов, например, с помощью дифференцирования коэффициента поглощения рентгеновских фотонов по энергии фотонов. Выбор диапазона Фурье-преобразования рекомендовано проводить внутри промежутка от 40 до 700 эВ выше пороговой энергии фотоионизации.

Разработанная методика применена к исследованию биологической молекулы, изучение которой другими методами затруднено, – человеческого белка церулоплазмينا. Подтверждено предположение о существовании треугольника из атомов меди в церулоплазмине. Сформулирована гипотеза о структуре церулоплазмينا в окрестности атомов меди.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработан новый метод выделения осциллирующей части спектра рентгеновского поглощения, который основан на вариационном принципе и приводит к достоверным результатам анализа спектра рентгеновского поглощения.

2. Показано, что величины нижней и верхней границ окна Фурье-преобразования осциллирующей части спектра рентгеновского поглощения, находящиеся соответственно в интервале от 40 до 80 эВ и от 300 до 700 эВ выше энергии края фотоионизации, обеспечивают наиболее корректные результаты при анализе спектра рентгеновского поглощения.

3. На примере анализа белка церулоплазмينا показано, что метод спектроскопии EXAFS при использовании разработанной методики анализа позволяет получать новые данные о структуре биологических объектов.

Апробация работы.

По результатам работы были сделаны доклады: на 11-й Зимней школе по физике полупроводников (Зеленогорск, 2006); на конференции The 8th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (Санкт-Петербург, 2006); на VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов РСНЭ–2007 (Москва, 2007); на Харьковской Нанотехнологической Ассамблее – 2008 (Харьков, Украина, 2008); на конференции Advanced Research Workshop “NanoПитер 2008”: Fundamentals of Electronic Nanosystems (Санкт-Петербург, 2008); на Российском совещании по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники «Фотоника-2008» (Новосибирск, 2008); на Международном

семинаре по опто- и наноэлектронике «ОЭ – 35 лет» (Санкт-Петербург, 2008); на Симпозиуме «Полупроводниковые лазеры: физика и технология» (Санкт-Петербург, 2008); на конференции The 8th Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium Sponsored by the International Centre for Diffraction Data (Глазго, Великобритания, 2009); на конференции The 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments (Санкт-Петербург, 2009).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, список которых приведен в конце автореферата.

Объем работы.

Диссертация состоит из пяти глав, введения и заключения (страниц 98, рисунков 49, таблиц 2, библиография включает 50 наименований).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Введение.

Во введении обоснована актуальность темы, показаны новизна и практическая ценность работы, сформулированы цель и задачи работы, представлены защищаемые положения и даны сведения о структуре диссертации.

Глава 1. Литературный обзор.

В главе на основе литературных данных проанализированы физические основы спектроскопии поглощения рентгеновского излучения. Рассмотрено экспериментальное получение спектров рентгеновского поглощения. Проанализированы особенности обработки спектров рентгеновского поглощения.

Описаны явления, обуславливающие формирование дальней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения. Проанализированы

возможные пути взаимодействия рентгеновского фотона с атомом: фотоэффект, Комptonовское рассеяние, вторичные эффекты (эмиссия Оже-электрона, рентгеновская флюоресценция). Описан процесс распространения фотоэлектрона в веществе. Показано, что под влиянием интерференции первичной и отраженных фотоэлектронных волн модифицируется коэффициент поглощения рентгеновских фотонов атомом. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона при величинах энергии от края фотоионизации до величин примерно на 1 кэВ больше, имея волновой характер, приобретает осциллирующий вид. Введены понятия спектров XAFS, EXAFS и XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure, прикраевая структура рентгеновского спектра поглощения). Показано, что коэффициент поглощения рентгеновских фотонов состоит из плавной части, определяемой свойствами атома-поглотителя, и осциллирующего компонента, образующегося под влиянием интерференции первичной и отраженных фотоэлектронных волн, и тем самым характеризующего атомное окружение атома-поглотителя. Описаны явления (эмиссия Оже-электрона, либо рентгеновская флюоресценция), сопровождающие фотоэффект и обусловленные тем, что при фотоионизации на глубокой электронной оболочке атома образуется вакансия, которую может заполнить электрон с высшей оболочки. Отмечено, что источник фотоэлектронной волны совпадает с ее приемником в пространстве, что позволяет определять межатомные расстояния в веществе с высокой точностью (до сотых и тысячных долей нанометра).

Приведены соотношения, определяющие коэффициент поглощения рентгеновских фотонов веществом и функцию осцилляций EXAFS. Установлена связь между осциллирующей частью спектра EXAFS χ , его плавной частью μ_0 и самим спектром $\mu(h\nu)$, а также между волновым вектором фотоэлектрона и энергией поглощенного фотона $h\nu$ и энергией края фотоионизации E_0 :

$$\mu = \mu_0(h\nu)(1 + \chi(k)),$$

$$\chi(k) = \frac{m_e}{2\pi\hbar^2 k^2} \sum_j N_j \frac{t_j(2k)}{R_j^2} \exp\left(-2k^2\sigma_j^2 - \frac{2R_j}{\lambda}\right) \sin(2kR_j + \delta_j(k)),$$

где $h\nu=E$ – энергия поглощенного фотона; $k = \frac{\sqrt{2m_e(h\nu - E_0)}}{\hbar}$ – волновое число сферической волны фотоэлектрона; μ_0 – величина, пропорциональная вероятности поглощения атомом фотона при фотоэффекте без учета влияния окружающих атомов, функция χ связана с влиянием окружения атома-поглотителя на зависимость $\mu(h\nu)$. Далее, R_j – расстояние от атома-поглотителя до атомов j -й координационной сферы; N_j – количество атомов-рассеивателей фотоэлектрона в j -й координационной сфере; t_j и δ_j – соответственно амплитуда и фаза рассеяния фотоэлектрона; σ_j – среднеквадратичное отклонение атомов за счет тепловых флуктуаций (фактор Дебая – Валлера) λ – средняя длина пробега электронов в веществе.

Продемонстрировано, что частоты осцилляций EXAFS обратно пропорциональны расстояниям от атома-поглотителя до его ближайших координационных сфер, а амплитуда этих осцилляций – амплитуде рассеяния фотоэлектрона на атомах вещества.

Описана процедура анализа данных EXAFS. Приведены основные стадии обработки спектров EXAFS: выделение плавной составляющей спектра, получение осциллирующей составляющей спектра из самого спектра и его плавной части, определение энергии края фотоионизации и диапазона Фурье-анализа осцилляций, Фурье-преобразование осциллирующего компонента EXAFS.

Описаны стандартные методы экспериментального получения спектров XAFS. Показано, что источником рентгеновских фотонов для измерения спектров XAFS может служить как рентгеновская трубка, так и синхротрон. Продемонстрирована общая схема экспериментального определения XAFS: пучок рентгеновских фотонов поступает в вакуумную камеру, где проходит через систему монохроматоров и падает на образец, после чего пучок

вышедших из образца рентгеновских фотонов регистрируется анализатором (обычно ионизационной камерой). Начальная интенсивность пучка фотонов заданной энергии определяется из эксперимента. Приведено определение линейного коэффициента поглощения фотонов веществом через интенсивности падающего и прошедшего пучка и толщину образца:

$$\mu = t^{-1} \ln \left| \frac{I}{I_0} \right|.$$

Описана экспериментальная методика, при которой анализируется интенсивность выхода рентгеновских фотонов с поверхности образца. Показано, что в приповерхностном варианте эксперимента по получению XAFS определяется выход как отраженных образцом рентгеновских фотонов, так и флюоресцентных фотонов, образовавшихся в результате процессов, сопровождающих фотоэффект.

Проведена общая классификация существующих методов выделения осцилляций EXAFS. Отмечены достоинства и недостатки этих методов. Показано, что применение методик определения осцилляций EXAFS, использующих сплайновую либо полиномиальную аппроксимацию данных XAFS, а также методик выделения осцилляций EXAFS, основанных на усреднении данных в пределах интервала энергий фотонов, приводит к некорректным результатам анализа EXAFS. Классифицированы и описаны методы определения энергии края фотоионизации. Показано разделение этих методов на использующие данные XAFS и не использующие таковых данных. Перечислены существующие методы определения пороговой энергии, использующие данные XAFS, основанные как на анализе собственно спектра рентгеновского поглощения, так и на решении обратной задачи. Перечислены программные продукты, позволяющие моделировать спектр XAFS: FEFF, GNXAS. Установлено, что в настоящее время чаще всего используются способы определения E_0 , использующие при предварительном анализе XAFS обработку спектра XAFS, а затем модифицирующие E_0 как вводную величину в процессе подбора вводных

данных при решении обратной задачи. Показано, что вопрос о диапазоне окна Фурье-преобразования осцилляций EXAFS практически не исследован в литературе. Отмечено, что авторами литературных источников рекомендовано: определять верхнюю границу этого интервала как такую энергию, что выше нее осцилляции коэффициента поглощения рентгеновского излучения пропадают; определять нижнюю границу интервала как энергию, при которой волновое число фотоэлектрона примерно равно обратному расстоянию от атома-источника до его ближайших соседей.

Глава 2. Определение осциллирующей составляющей спектра рентгеновского поглощения вариационным методом.

В главе показано применение вариационного принципа для выделения осцилляций спектра рентгеновского поглощения, проведен выбор существующего метода выделения осцилляций EXAFS для сравнения результатов его применения с результатами использования методики, основанной на вариационном принципе, проанализирован общий вид осциллирующих составляющих спектра рентгеновского поглощения, проведен анализ Фурье-образов осциллирующих компонентов спектров рентгеновского поглощения, показаны основные достоинства разработанной методики выделения осцилляций рентгеновского спектра поглощения.

В данной главе разработана новая методика выделения осцилляций спектра EXAFS и проанализированы результаты ее применения к стандартным спектрам EXAFS (К-края Cu и Cr). Рассматривались спектры К-краев металлов, полученные на установке MAXIM (Сувон, Республика Корея).

Предложен способ определения осциллирующей составляющей EXAFS путем выделения плавной части EXAFS на основе вариационного принципа. Составлен функционал, который принимал бы минимальное значение для искомой плавной части EXAFS, служащей для выделения осциллирующей

части EXAFS. В основу построения функционала положены следующие принципы: плавная составляющая спектра должна быть близка к $\mu(h\nu)$, гладка (т.е. обладать минимальной первой производной), а также выдвинуто требование, чтобы интеграл от разности обрабатываемой функции и ее плавной составляющей был равен нулю. Исходя из этих оснований, функционал строится как сумма трех слагаемых:

$$\int_{E_1}^{E_2} \varphi_1 dE = \int_{E_1}^{E_2} (\mu(E) - \mu_0(E))^2 dE,$$

$$\int_{E_1}^{E_2} \varphi_2 dE = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{d\mu_0}{dE} \right)^2 dE,$$

$$\int_{E_1}^{E_2} \varphi_3 dE = \int_{E_1}^{E_2} (\mu(E) - \mu_0(E)) dE = 0.$$

Формулируется вариационная задача, дополненная граничными условиями первого рода:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{E_1}^{E_2} (\alpha \varphi_1 + (1 - \alpha) \varphi_2) dE = \min \\ \int_{E_1}^{E_2} \varphi_3 dE = 0 \\ \mu(E_1) = \mu_0(E_1) \\ \mu(E_2) = \mu_0(E_2) \end{array} \right.$$

Описан лагранжиан этой задачи

$$L = \alpha \varphi_1 + (1 - \alpha) \varphi_2 - \beta \varphi_3 \Rightarrow L = \alpha (\mu - \mu_0)^2 + (1 - \alpha) \left(\frac{d\mu_0}{dE} \right)^2 + \beta (\mu_0 - \mu),$$

который зависит от параметров α и β , связанных дополнительным условием

$$\int_{E_1}^{E_2} \varphi_3 dE = 0. \text{ Выведено уравнение Эйлера-Лагранжа для такой задачи:}$$

$$\mu_0'' - C^2 \mu_0 = C^2 (A - \mu),$$

где

$$C = \sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}},$$

$$A = \beta / 2\alpha.$$

Величина C вводится как первый и основной варьируемый параметр. Введение последнего слагаемого носит калибровочный характер и дает второй варьируемый параметр A , но не является обязательным. Полученное уравнение Эйлера-Лагранжа для введенной вариационной задачи является линейным дифференциальным уравнением второго порядка и при наличии двух граничных либо начальных условий решается аналитически. Введено два граничных условия первого рода, тех же, что и для поставленной вариационной задачи. Показано, что решение вариационной задачи линейно зависит от $\mu(h\nu)$. Описан характер изменения решения вариационной задачи в зависимости от первого варьируемого параметра. Показано, что когда в функционале преобладает слагаемое, отвечающее за гладкость решения вариационной задачи, то решение близко к прямой, а когда преобладает член, отвечающий за близость решения к $\mu(h\nu)$, то решение практически повторяет $\mu(h\nu)$. Сделано замечание, что разработанная методика не представляет сложностей для ее программной реализации, допускает варьирование результатов по двум параметрам, не требует дополнительных сложных процедур. Показано, что возможна двушаговая модификация этого метода, при которой вначале он применяется к исследуемому спектру, а затем таким же способом проводится выделение плавной составляющей из решения вариационной задачи, полученного на первой стадии.

На Рис. 1 и 2 приведены результаты Фурье-преобразования осцилляций EXAFS при применении разработанной методики к стандартным образцам спектров EXAFS – спектрам К-краев Cr и Cu соответственно. С целью сравнительного анализа приведены аналогичные результаты обработки тех же спектров при использовании одного из известных методов выделения плавной части EXAFS, – метода, основанного на усреднении аргументов и

значений спектра EXAFS в пределах окна, имеющего фиксированную ширину вдоль оси аргументов.

Показано, что результаты обработки спектров при использовании двух разных методик определения осцилляций EXAFS обладают значительным сходством. Также показано, что Фурье-преобразования осцилляций EXAFS для спектров К-краев Cr и Cu отвечают функциям распределения межатомных расстояний в объемно- и гранецентрированных кубических решетках соответственно.

Приведены результаты Фурье-преобразования осцилляций EXAFS при применении разработанной методики к спектрам К-краев Cr и Cu для различных значений основного варьируемого параметра при дополнительном условии равенства нулю интегралов разности функций $\mu(h\nu)$ и их плавных компонентов по области определения последних. Нормировка Фурье-образов осцилляций EXAFS положена такой, что величина интеграла каждого Фурье-образа на промежутке от 0 до 1 нм равна единице. Показано, что как положения главных пиков Фурье-образов осцилляций EXAFS, так и амплитуды этих пиков при каком-либо значении первого варьируемого параметра могут принимать максимальные значения. Предложен выбор первого вариационного параметра C таким образом, что положение либо амплитуда одного из главных пиков Фурье-образа осцилляций EXAFS принимает максимальное значение.

Также приведена зависимость от первого варьируемого параметра величин интеграла Фурье-образа осцилляций EXAFS от нуля до положения локального минимума, обладающего наибольшим аргументом, меньшим, чем аргумент точки максимума главного пика. Подчеркнуто, что этот интеграл характеризует вклад низких частот в осцилляции EXAFS и в случае, когда выделение осцилляций проведено правильно, интеграл должен быть достаточно мал. Отмечено, что для обоих спектров величина этого интеграла падает с ростом основного варьируемого параметра, и поэтому предпочтительно использование больших значений параметра C .

Приведены результаты анализа EXAFS, полученные при применении ранее разработанных методов выделения осцилляций EXAFS. Показано, что в сравнении с этими методами методика выделения осцилляций EXAFS, основанная на вариационном принципе, приводит к большей точности определения результатов и меньшим величинам вклада низкочастотных составляющих, обеспечивает меньший разброс результатов анализа и более чувствительна к атомной структуре анализируемого вещества.

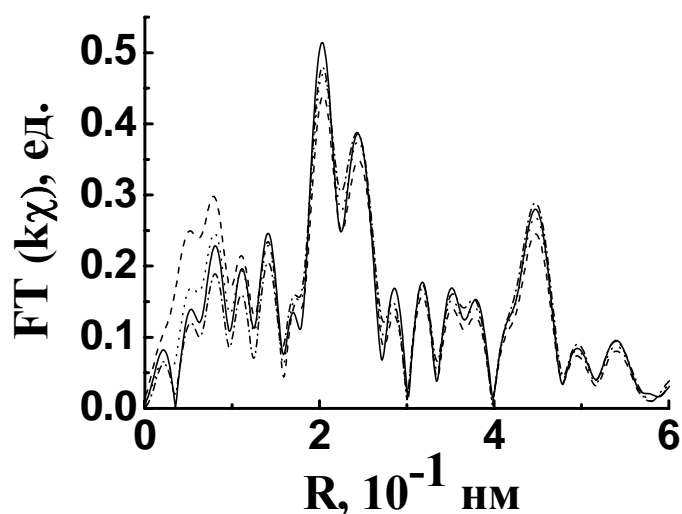


Рис. 1. Фурье-образ осцилляций EXAFS К-края Sr при различных значениях параметра C .

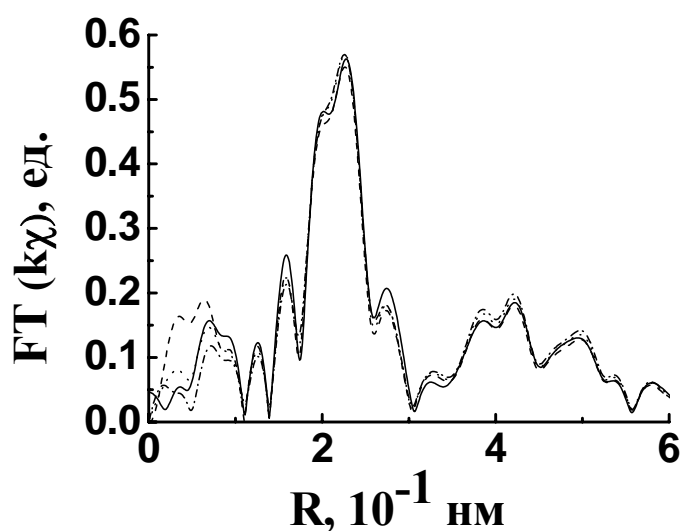


Рис. 2. Фурье-образ осцилляций EXAFS К-края Si при различных значениях параметра C .

Глава 3. Определение пороговой энергии фотоионизации.

В главе проанализированы фундаментальные проблемы определения величины края фотоионизации, построена зависимость результатов обработки XAFS от значения энергии края фотоионизации, проанализированы существующие методы определения величины энергии края фотоионизации.

В данной главе продемонстрирована важность корректного определения пороговой энергии фотоэффекта и установлено, что метода, позволяющего для любого спектра XAFS с высокой точностью определять энергию края фотоионизации, в настоящее время не существует. Показано, что задача определения энергии края фотоионизации упирается в следующие проблемы фундаментального характера. Во-первых, вследствие кулоновского и обменного взаимодействий электронов в атоме и не плоского характера электростатического потенциала в веществе разность энергии поглощенного фотона и квадрата волнового числа фотоэлектрона не является константой. Во-вторых, зависимость сечения фотоэффекта (и, как следствие, коэффициента поглощения фотона атомом) от энергии фотона не носит универсального характера в окрестности пороговой энергии. Отсюда следует, что выбор величины пороговой энергии носит субъективный характер. Построена зависимость положения пика Фурье-образа осцилляций EXAFS для спектров EXAFS К-краев Cu и Cr. Показано, что увеличение значения пороговой энергии фотоэффекта примерно на 50 эВ приводит к смещению положения пика Фурье-образа осцилляций EXAFS на 0.02 нм, что составляет около 10% от величины положения пика. (На Рис. 3 показана зависимость положения главного пика Фурье-образа осцилляций EXAFS К-края Cr.) Отсюда следует важность корректного определения пороговой энергии. Рассмотрены различные методики определения энергии края фотоионизации, используемые в настоящее время. Проведен анализ следующих методов определения величины энергии края фотоионизации: с использованием теоретических и экспериментальных табличных данных, с применением

сдвигов фаз рассеяния, с помощью дифференцирования коэффициента поглощения рентгеновских фотонов по энергии фотонов и других способов обработки спектра XAFS, посредством решения обратной задачи. Отмечено, что методы определения энергии края фотоионизации, основанные на использовании табличных данных, не учитывают аппаратных погрешностей, имеющих место при экспериментальной регистрации спектров XAFS. Также отмечено, что методики определения пороговой энергии, использующие функции сдвигов фаз рассеяния, требуют заведомого знания состояния атомов из всех ближайших координационных сфер атома-поглотителя, что не всегда возможно для образца неизвестного состава. В связи с этим замечено, что электронное состояние конкретного атома зависит не только от самого атома, но и от его окружения. Приведен ряд методов определения пороговой энергии, основанных на обработке спектров XAFS: дифференцировании коэффициента поглощения рентгеновских фотонов по энергии, определении положения максимума $\mu(h\nu)$ («белой линии»), экстраполяции в область определения XAFS составляющей коэффициента поглощения фотонов, не обусловленной фотоэффектом на данном крае поглощения, сворачивании спектра XAFS с гауссианами различной ширины. Показано, что различные способы определения пороговой энергии, основанные на обработке данных XAFS, используют принципиально разные подходы к решению задачи определения энергии края фотоионизации и сталкиваются со сложностями при физическом обосновании этих методов. Описаны стандартные алгоритмы компьютерных программ, позволяющих решить обратную задачу спектроскопии XAFS (FEFF, GNXAS), – моделирование спектра XAFS на основе предположений об атомной структуре образца. Показано, что методы определения энергии края фотоионизации, применяющие решение обратной задачи, могут потребовать многих шагов модификации гипотетической структуры образца и, таким образом, занять много времени.

Показано, что при применении метода определения энергии края, основанного на дифференцировании коэффициента поглощения по энергии

фотонов, отношения максимумов Фурье-образов осцилляций EXAFS, отвечающих первым координационным сферам, отличаются от реальных отношений радиусов первых координационных сфер в веществе на величины порядка одного процента.

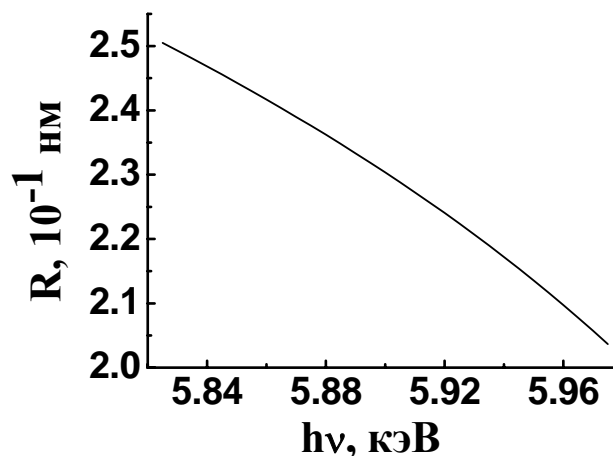


Рис. 3. Зависимость положения максимума главного пика Фурье-образа осцилляций EXAFS К-края Cr от заданной величины пороговой энергии E_0 .

Глава 4. Определение параметров окна Фурье-преобразования осциллирующих компонентов спектров рентгеновского поглощения.

В главе приведено описание алгоритма поиска области Фурье-анализа спектра рентгеновского поглощения и проведена оптимизация окна Фурье-преобразования.

Исследован ряд спектров EXAFS К-краев металлов: V, Cr, Co, Cu, Zr, Ag. Осциллирующие части выделены на основе вариационного принципа, пороговые энергии определены как положения максимумов производных коэффициента рентгеновского поглощения по энергии поглощенного фотона.

В каждом случае проведено Фурье-преобразование осцилляций EXAFS

$$\tilde{\chi}(r) = FT(\chi(k)) = \int_{k_1}^{k_2} W(k) \chi(k) e^{2ikr} dk,$$

где $W(k)$ – весовая функция, обычно принимаемая как $W=k$, k_1 и k_2 – границы диапазона Фурье-преобразования, отвечающие энергиям поглощенного

фотона E_1 и E_2 соответственно. Фурье-анализ проводился при различных значениях нижней и верхней границ окна Фурье-преобразования. Построены зависимости положения главного пика Фурье-образа осцилляций EXAFS от положений нижней и верхней границ Фурье-окна и наборы Фурье-образов осцилляций EXAFS при различных диапазонах Фурье-преобразования. На Рис. 4 приведена зависимость положения главного максимума Фурье-образа осцилляций EXAFS К-края Ag от протяженности Фурье-окна. Показано, что в каждом случае влияние верхней границы Фурье-окна на положение главных максимумов Фурье-образа осцилляций EXAFS становится незначительным, когда протяженность интервала Фурье-анализа EXAFS достигает значений $350 \div 400$ эВ и более. На примере анализа EXAFS Cu и Cr показано, что значение верхней границы Фурье-окна не оказывает существенного влияния на результаты обработки EXAFS, когда протяженность диапазона Фурье-преобразования не превышает $600 \div 700$ эВ. Это объясняется тем, что для EXAFS Cu и Cr при энергиях фотоэлектрона выше $600 \div 700$ эВ амплитуда осцилляций EXAFS сравнима с погрешностью измерений XAFS. Показано, что зависимость положений главных максимумов Фурье-образа осцилляций EXAFS от величины нижней границы Фурье-окна становится слабой, когда нижний край Фурье-окна превосходит пороговую энергию фотоионизации на 40 эВ и более. Таким образом, выявлены разумные ограничения промежутка Фурье-анализа EXAFS на примере анализа спектров EXAFS нескольких металлических образцов.

Выдвинуты следующие критерии выбора диапазона Фурье-преобразования осцилляций EXAFS. Если полученный спектр XAFS имеет сравнительно небольшую протяженность ($300 \div 500$ эВ), рекомендуется выбирать интервал максимальной протяженности для проведения в его пределах преобразования Фурье осцилляций EXAFS. Для более протяженных спектров достаточен Фурье-анализ интервала длиной $400 \div 500$ эВ, поскольку амплитуда осцилляций EXAFS для энергий фотоэлектронов 700 эВ и выше может оказаться сравнима с

экспериментальным шумом. Нижнюю границу Фурье-преобразования рекомендовано выбирать так, чтобы она отстояла от полученного края на $40 \div 80$ эВ.

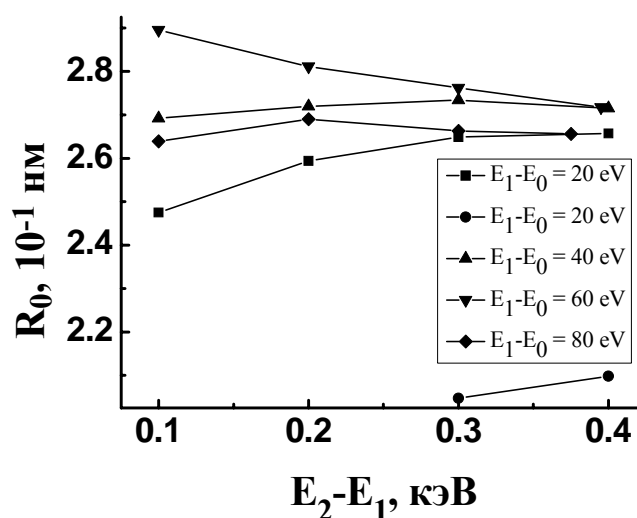


Рис. 4. Зависимость положения главного максимума Фурье-образа осцилляций EXAFS К-края Ag от протяженности Фурье-окна.

Глава 5. Анализ спектра рентгеновского поглощения человеческого белка церулоплазмينا на основе разработанной методики.

В главе выведены критерии выбора параметров анализа спектра рентгеновского поглощения, проанализирован спектр EXAFS церулоплазмينا вблизи К-края Cu и проведен сравнительный анализ спектров EXAFS церулоплазмينا, металлической меди, оксида меди-I и нитрата меди-II.

На основании Глав 1 ÷ 4 составлен список рекомендаций к задачам обработки спектров XAFS. Предложено проводить выделение плавной и осциллирующей составляющих спектра EXAFS с помощью методики, основанной на вариационном методе, на как можно большем диапазоне аргументов. Предлагается проводить определение энергии края фотоионизации одним из общепринятых методов, например, с помощью дифференцирования коэффициента поглощения рентгеновских фотонов по энергии фотонов. Выбор диапазона Фурье-преобразования рекомендовано

проводить внутри промежутка от 40 до 600 эВ выше пороговой энергии фотоионизации.

Методика обработки спектров EXAFS, разработанная на основе Глав 1 ÷ 4, применена к спектру EXAFS К-края Cu человеческого белка церулоплазмина. Выявлены пики Фурье-образа осцилляций EXAFS, расположенные на расстояниях примерно 0.2 нм и 0.4 нм. Подтверждена информация о существовании в молекуле церулоплазмина компактного треугольника из атомов Cu со сторонами, составляющими 0.35 – 0.40 нм в длину. Продемонстрировано, что применение других методов выделения осцилляций EXAFS и иных диапазонов Фурье-преобразования осцилляций не позволяет выявить эти пики. На основании анализа спектров EXAFS соединений меди (Cu_2O , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) выдвинуто предположение, что у атомов Cu в молекуле церулоплазмина существует координационная сфера, состоящая из атомов-анионов с заполненной внешней электронной оболочкой.

Заключение. Итоги работы.

1. Разработан новый метод выделения осциллирующей части спектра рентгеновского поглощения, который основан на вариационном принципе и приводит к достоверным результатам анализа спектра рентгеновского поглощения.

2. Показано, что величины нижней и верхней границ окна Фурье-преобразования осциллирующей части спектра рентгеновского поглощения, находящиеся соответственно в интервале от 40 до 80 эВ и от 300 до 700 эВ выше энергии края фотоионизации, обеспечивают наиболее корректные результаты при анализе спектра рентгеновского поглощения.

3. На примере анализа белка церулоплазмина показано, что метод спектроскопии EXAFS при использовании разработанной методики анализа позволяет получать новые данные о структуре биологических объектов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Шарков М. Д. Выделение плавной составляющей EXAFS-спектра с помощью вариационного принципа. // Международная зимняя школа по физике полупроводников – 2006: Научные сообщения молодых ученых. 24–27 февраля 2006. – СПб.–Зеленогорск, 2006. С. 19–20.
2. Sharkov M. D., Pogrebitsky K. Ju., Konnikov S. G. Method for Extracting of EXAFS Oscillation Function Based on the Variation Principle. // The 8th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors: Abstracts. June 11–14, 2006. – SPb., 2006. P. 6.05p.
3. Шарков М. Д., Погребницкий К. Ю., Конников С. Г. Применение вариационного принципа с целью определения осцилляций дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения. // ЖТФ. – 2007. – № 77. – Вып. 8. – С. 131–134.
4. Шарков М. Д., Погребницкий К. Ю., Конников С. Г. Вариационный принцип в применении к анализу дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения. // Письма в ЖТФ. – 2007. – № 33. – Вып. 14. – С. 72–79.
5. Sharkov M. D., Pogrebitsky K. Ju., Konnikov S. G. Method for Extracting of EXAFS Oscillation Function Based on the Variation Principle. // Semiconductors. – 2007. – Vol. 41. – Num. 8. – P. 882–885.
6. Погребницкий К. Ю., Конников С. Г., Шарков М. Д. Аппаратурно-методические аспекты обеспечения (S)XAFS спектроскопии для наносистем и тонких пленок. // VI Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов: Тезисы докладов. 12–17 ноября 2007. – М., 2007. С. 33.
7. Погребницкий К. Ю., Конников С. Г., Шарков М. Д. Аппаратурно-методические аспекты обеспечения (S)XAFS спектроскопии для наносистем и тонких пленок. // 11-й Международный семинар

«Российские технологии для индустрии»: «Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине». 20–23 ноября 2007. – СПб., 2007.

8. Шарков М. Д., Погребницкий К. Ю., Конников С. Г. Новый аналитический способ определения осцилляций коэффициента рентгеновского поглощения вещества. // Харьковская Нанотехнологическая Ассамблея – 2008: Тезисы докладов. 26–30 мая 2008. – Харьков, 2008.

9. Sharkov M. D., Pogrebitsky K. Ju., Konnikov S. G. A new analytical method to determine the oscillations of extended X-ray absorption fine structure. // Advanced Research Workshop “NanoПитер 2008”: Fundamentals of Electronic Nanosystems: Program Abstracts. June 28 – July 4, 2008. – SPb., 2008. P. 56.

10. Погребницкий К. Ю., Шарков М. Д. Концептуальные методы неразрушающей диагностики современной фотоэлектроники. // Совещание по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники «Фотоника-2008»: Тезисы. 19–23 августа 2008. – Новосибирск, 2008. С. 46.

11. Барченко В. Т., Погребницкий К. Ю., Шарков М. Д., Бойко М. Е., Конников С. Г. Субнанодиагностика приборов и элементов опто- и наноэлектроники. // Международный семинар по опто- и наноэлектронике «ОЭ – 35 лет»: Тезисы докладов. 27 октября 2008. – СПб., 2008. С. 29.

12. Погребницкий К. Ю., Бойко М. Е., Шарков М. Д., Конников С. Г. Изучение локальной структуры полупроводниковых лазеров с наноразмерной активной областью. // Симпозиум «Полупроводниковые лазеры: физика и технология»: Программа и тезисы докладов. 5–7 ноября 2008. – СПб., 2008. С. 59.

13. Pogrebitsky K. Ju., Boiko M. E., Sharkov M. D., Morozov A. P., Vasin M. G. Application of X-Ray Spectrometry at X-Ray Absorption Edges for Investigation of Human Albumin. // The 8th Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium Sponsored by the International Centre for Diffraction Data: Materials. May 4–7, 2009. – Glasgow, 2009.

14. Boiko M. E., Pogrebitsky K. Ju., Sharkov M. D., Morovov A. P., Vasin M. G. XPRD, EXAFS, and SAXS for Characterization of Nanoparticles for Pharmacology. // The 8th Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium Sponsored by the International Centre for Diffraction Data: Materials. May 4–7, 2009. – Glasgow, 2009.
15. Pogrebitsky K. Ju., Sharkov M. D. Innovations in X-ray Induced Electron Emission Spectrometry (XIEES) Performed Under ISTC Project #3157. // The 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments: Materials. June 29 – July 2, 2009. – SPb., 2009.