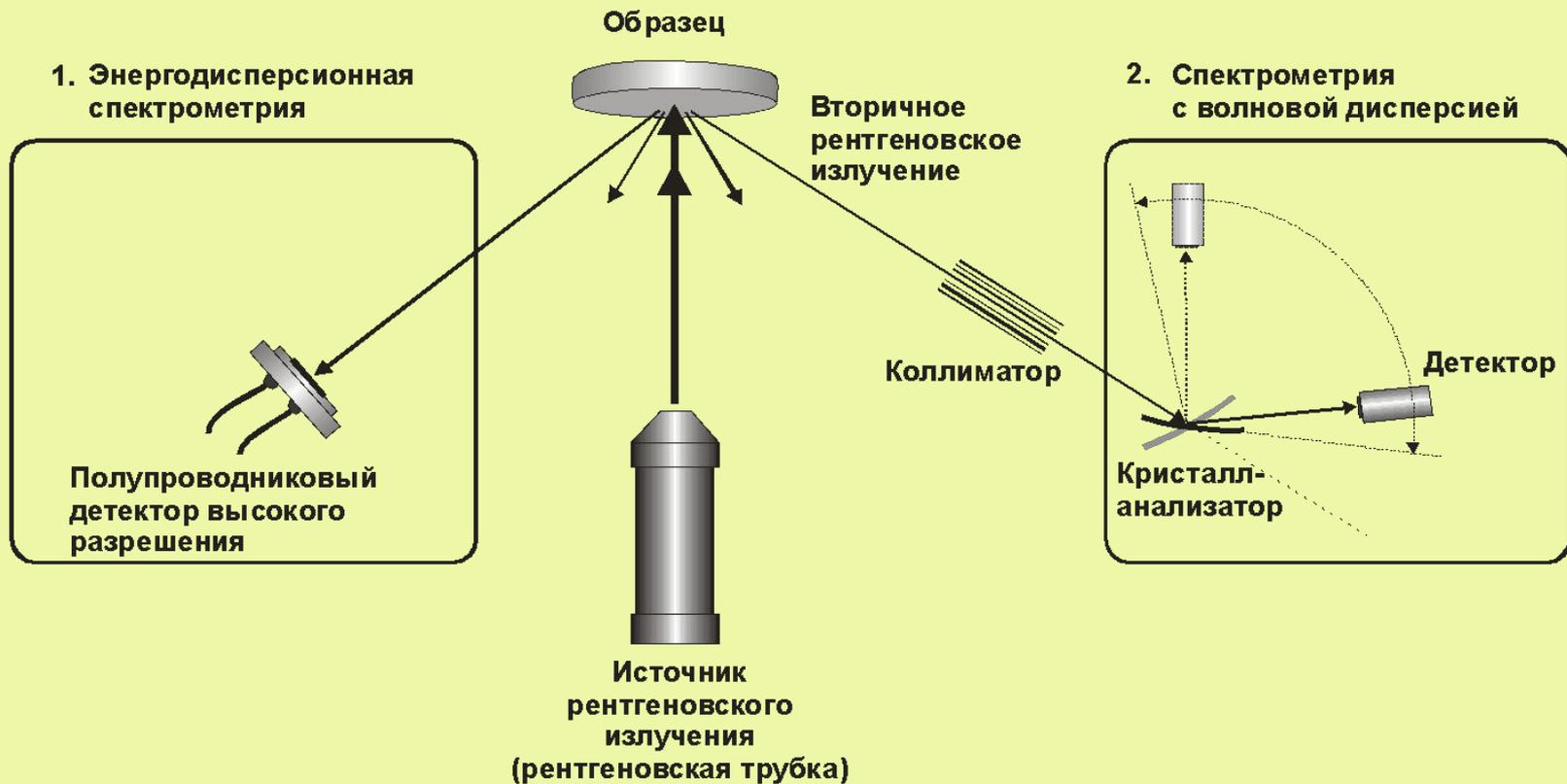


Тема № 4

Рентгеновские методы спектрального анализа **(основы методов)**

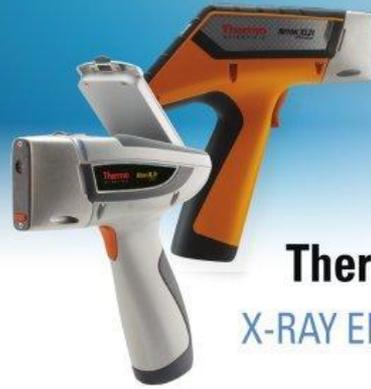
Техника рентгеноспектрального элементного анализа



H Hydrogen 1	
Li Lithium 3	Be Beryllium 4
1.04 Na Sodium 11	1.07 1.25 Mg Magnesium 12

Key to Energy Values

K_{α}^1	K_{β}^1
Ag	
L_{α}^1	L_{β}^1



Thermo Scientific

X-RAY ENERGY REFERENCE

0.18 B Boron 5	0.28 C Carbon 6	0.39 N Nitrogen 7	0.53 O Oxygen 8	0.68 F Fluorine 9	0.85 Ne Neon 10																								
1.49 Al Aluminum 13	1.55 1.74 Si Silicon 14	1.83 2.02 2.14 P Phosphorus 15	2.31 2.46 S Sulfur 16	2.62 2.82 Cl Chlorine 17	2.96 3.19 Ar Argon 18																								
3.31 K Potassium 19	3.59 Ca Calcium 20	3.69 Sc Scandium 21	4.01 4.09 4.46 Ti Titanium 22	4.51 4.93 4.95 5.43 V Vanadium 23	5.41 5.95 5.90 6.49 Cr Chromium 24	6.40 6.93 7.06 7.65 7.48 8.26 Mn Manganese 25	8.05 8.90 8.64 9.57 Fe Iron 26	9.25 10.26 9.89 10.98 Co Cobalt 27	9.89 10.98 Ni Nickel 28	9.89 10.98 Cu Copper 29	9.89 10.98 Zn Zinc 30	9.25 10.26 Ga Gallium 31	9.89 10.98 Ge Germanium 32	10.54 11.73 As Arsenic 33	11.22 12.50 Se Selenium 34	11.92 13.29 Br Bromine 35	12.65 14.11 Kr Krypton 36												
13.39 Rb Rubidium 37	14.96 Sr Strontium 38	14.96 16.74 Y Yttrium 39	15.77 17.67 Zr Zirconium 40	16.61 18.62 Nb Niobium 41	17.48 19.61 Mo Molybdenum 42	18.41 20.59 Tc Technetium 43	19.28 21.66 Ru Ruthenium 44	20.21 22.72 Rh Rhodium 45	21.18 23.82 Pd Palladium 46	22.16 24.94 Ag Silver 47	23.17 26.09 Cd Cadmium 48	24.21 27.27 In Indium 49	25.27 28.48 Sn Tin 50	26.36 29.72 Sb Antimony 51	27.47 30.99 Te Tellurium 52	28.61 32.29 I Iodine 53	29.80 33.64 Xe Xenon 54												
1.69 1.75 Cs Cesium 55	1.81 1.87 Ba Barium 56	1.92 2.00 Hf Hafnium 72	2.04 2.12 Ta Tantalum 73	2.17 2.26 W Tungsten 74	2.29 2.40 Re Rhenium 75	2.42 2.54 Os Osmium 76	2.56 2.68 Ir Iridium 77	2.70 2.83 Pt Platinum 78	2.84 2.99 Au Gold 79	2.98 3.15 Hg Mercury 80	3.13 3.32 Tl Thallium 81	3.29 3.49 Pb Lead 82	3.44 3.66 Bi Bismuth 83	3.61 3.84 Po Polonium 84	3.77 4.03 At Astatine 85	3.94 4.22 Rn Radon 86													
86.11 97.47 Fr Francium 87	88.47 100.1 Ra Radium 88	33.44 37.80 La Lanthanum 57	34.72 39.26 Ce Cerium 58	36.02 40.75 Pr Praseodymium 59	37.36 42.27 Nd Neodymium 60	38.65 43.95 Pm Promethium 61	40.12 45.40 Sm Samarium 62	41.53 47.03 Eu Europium 63	42.98 48.72 Gd Gadolinium 64	44.47 50.39 Tb Terbium 65	45.99 52.17 Dy Dysprosium 66	47.53 53.93 Ho Holmium 67	49.10 55.69 Er Erbium 68	50.73 57.58 Tm Thulium 69	52.36 59.35 Yb Ytterbium 70	54.06 61.28 Lu Lutetium 71													
12.03 14.77 Ac Actinium 89	12.97 16.20 Th Thorium 90	4.65 5.04 Pa Protactinium 91	4.84 5.26 U Uranium 92	5.03 5.49 Np Neptunium 93	5.23 5.72 Pu Plutonium 94	5.43 5.96 Am Americium 95	5.64 6.21 Cm Curium 96	5.85 6.46 Bk Berkelium 97	6.06 6.71 Cf Californium 98	6.28 6.98 Es Einsteinium 99	6.50 7.25 Fm Fermium 100	6.72 7.53 Md Mendelevium 101	6.95 7.81 No Nobelium 102	7.18 8.10 Lr Lawrencium 103	7.41 8.40 Ac Actinium 89	7.65 8.71 Th Thorium 90	7.85 9.07 Pa Protactinium 91	8.10 9.32 U Uranium 92	8.33 9.55 Np Neptunium 93	8.56 9.78 Pu Plutonium 94	8.79 10.01 Am Americium 95	9.02 10.24 Cm Curium 96	9.25 10.47 Bk Berkelium 97	9.48 10.70 Cf Californium 98	9.71 10.93 Es Einsteinium 99	9.94 11.16 Fm Fermium 100	10.17 11.39 Md Mendelevium 101	10.40 11.62 No Nobelium 102	10.63 11.85 Lr Lawrencium 103

57-71

89-103

Requires GOLDD technology for metal alloys

Requires GOLDD technology for mining & minerals mode

Americas

Billerica, MA U.S.A.
Phone: +1 978 670-7460
Toll Free: 800 875-1578 (USA)
Fax: +1 978 670-7430
E-mail: niton@thermofisher.com

Europe, Middle East, Africa and South Asia

Munich, Germany
Phone: +49 89 3681 380
Fax: +49 89 3681 3830
E-mail: niton.eur@thermofisher.com

Asia Pacific

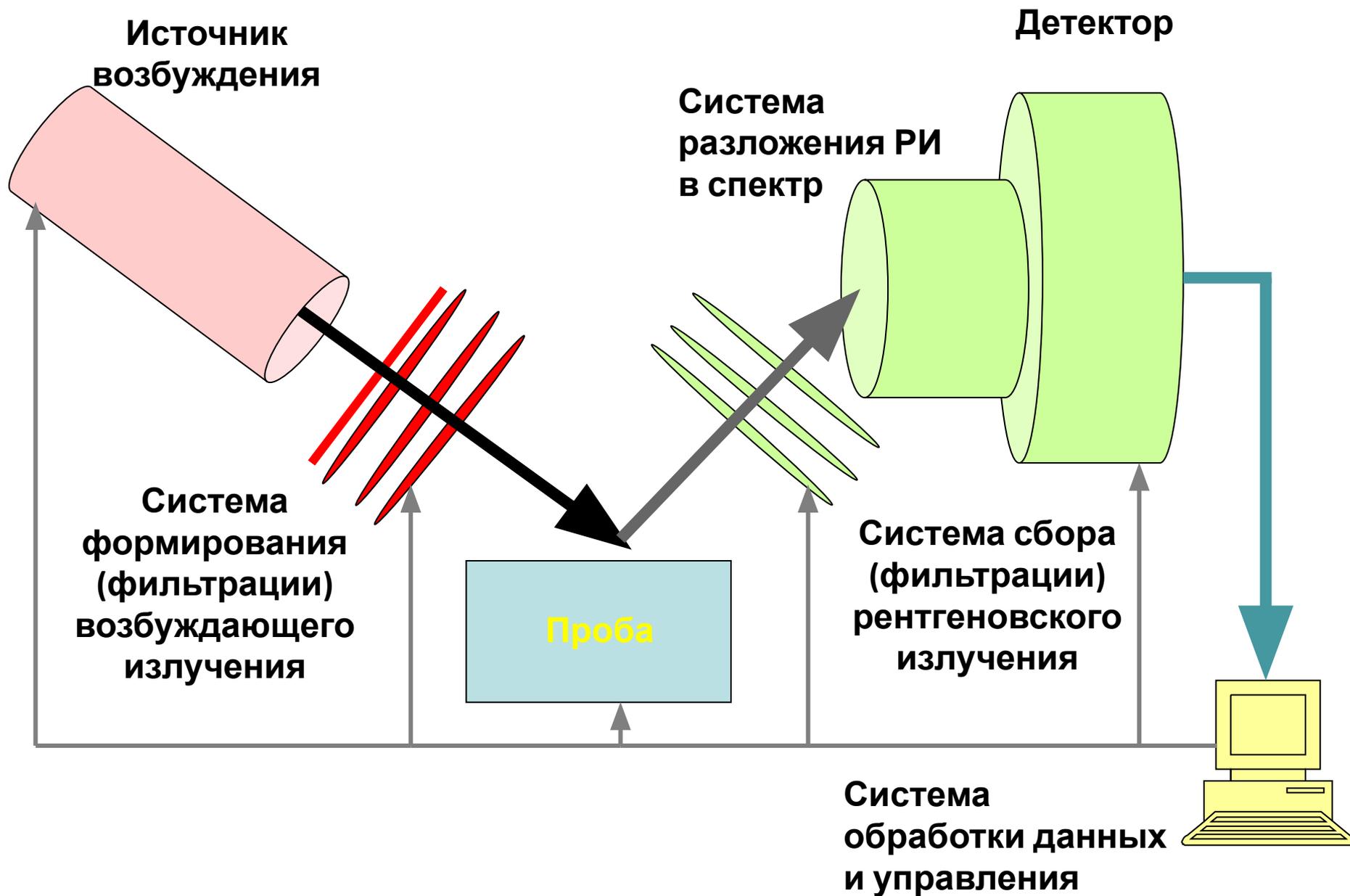
New Territories, Hong Kong
Phone: +852 2885 4613
Fax: +852 2869 6665
E-mail: niton.asia@thermofisher.com

www.thermoscientific.com/niton

Thermo
SCIENTIFIC

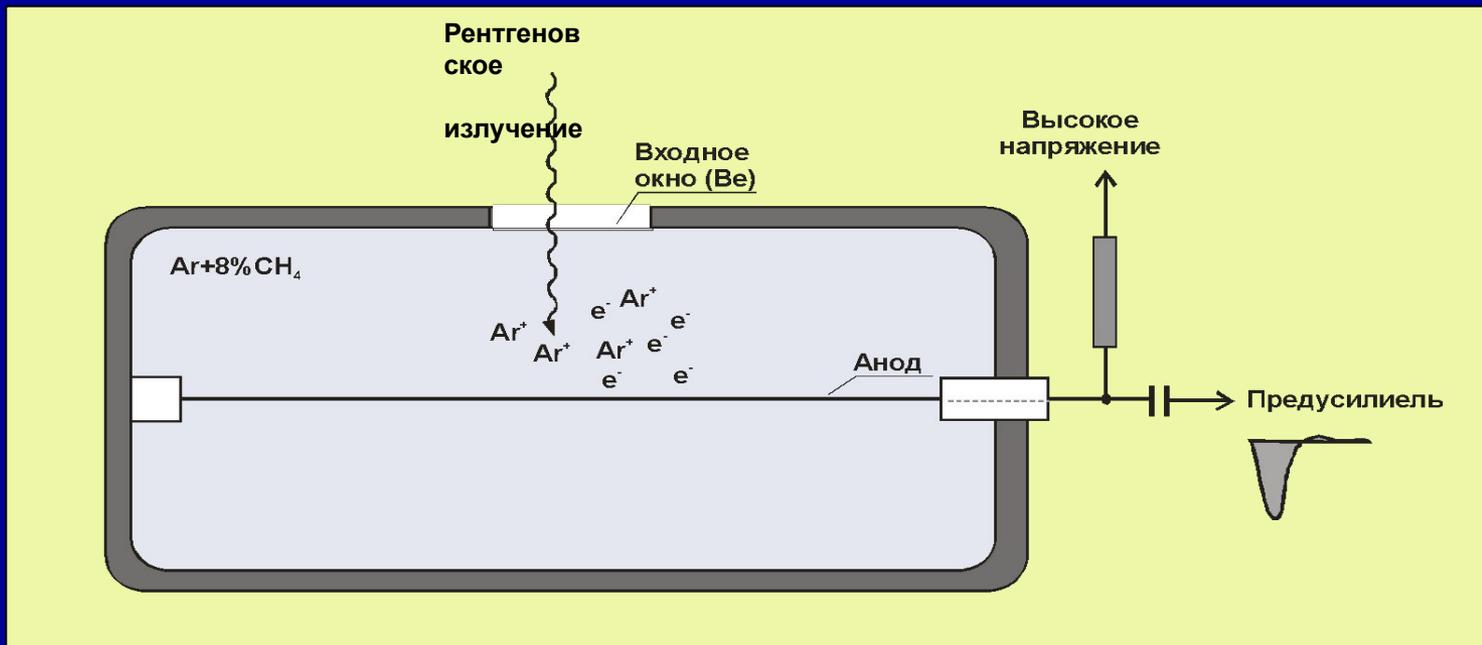
Part of Thermo Fisher Scientific

Схема прибора для РСА



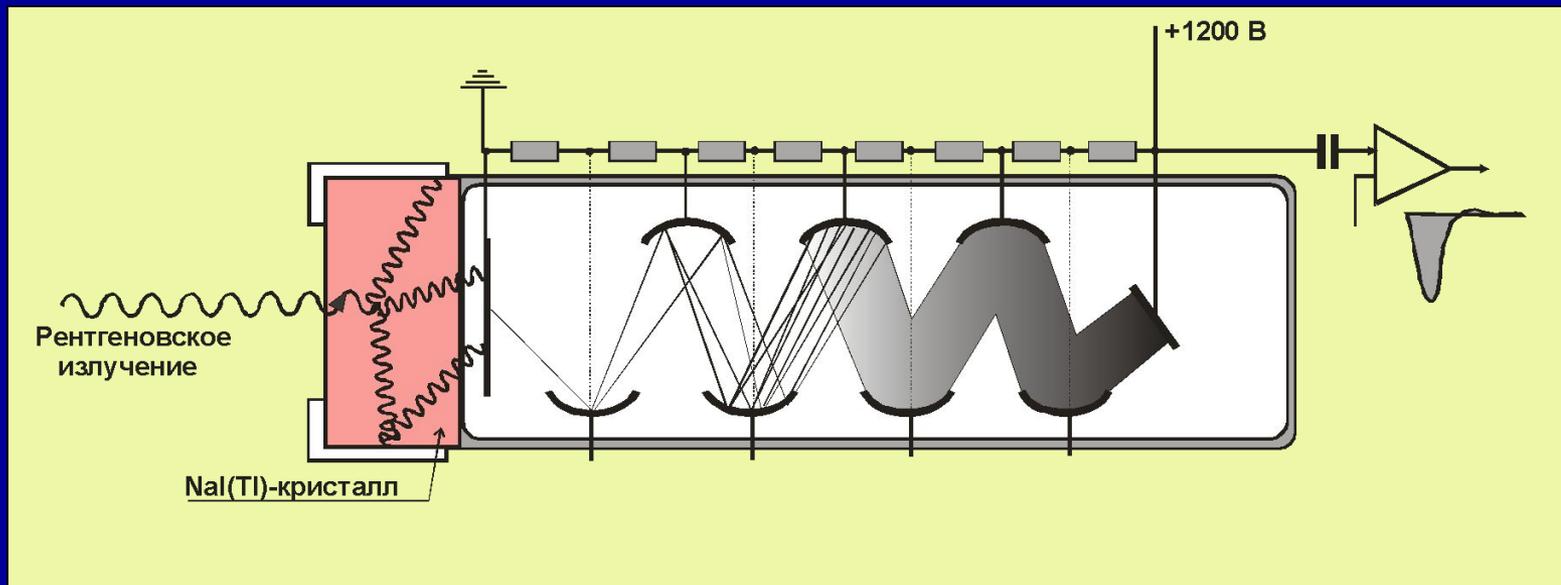
Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

1. Газонаполненный пропорциональный счетчик



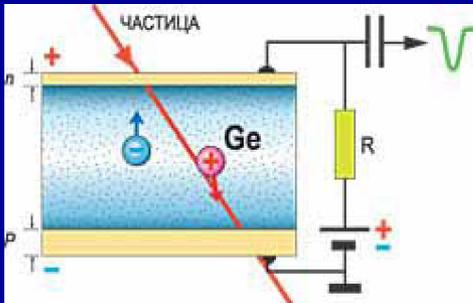
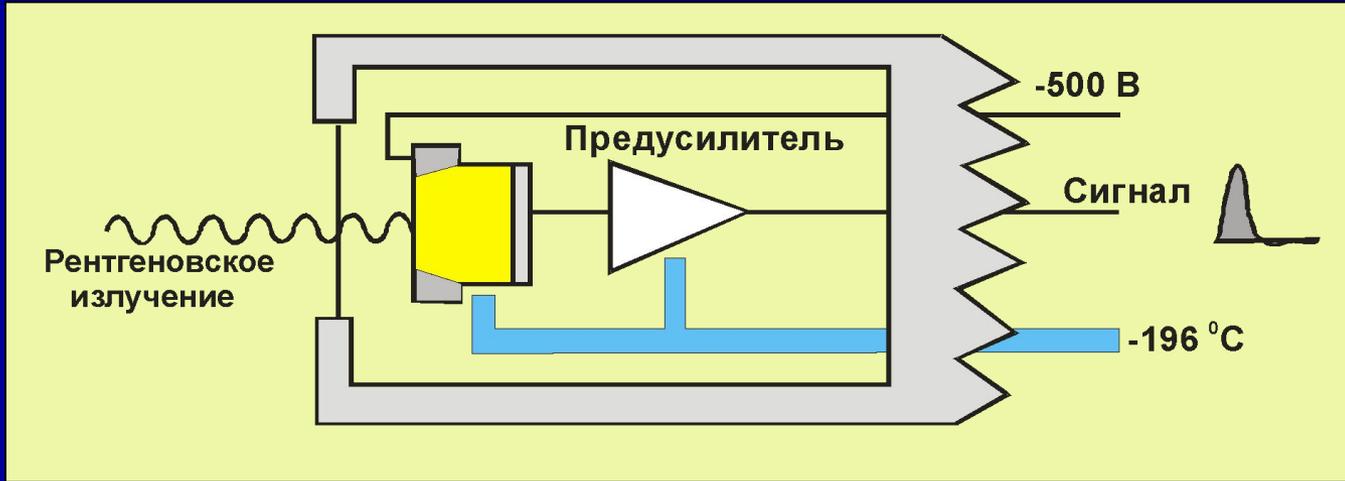
Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

2. Сцинтилляционный счетчик



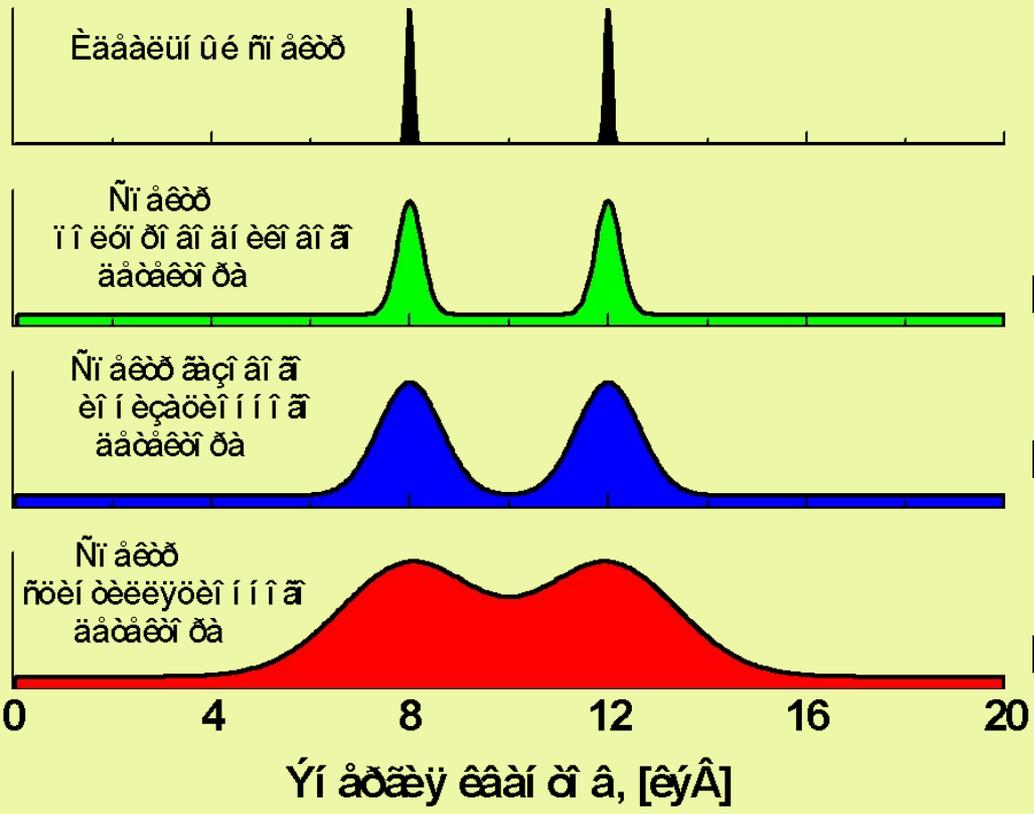
Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

3. Полупроводниковый детектор Si(Li), охлаждаемый жидким азотом.



Сравнение спектров, полученных с помощью различных типов детекторов

Èí òáí ñèáí î ñòü



Энергетическое
Разрешение:

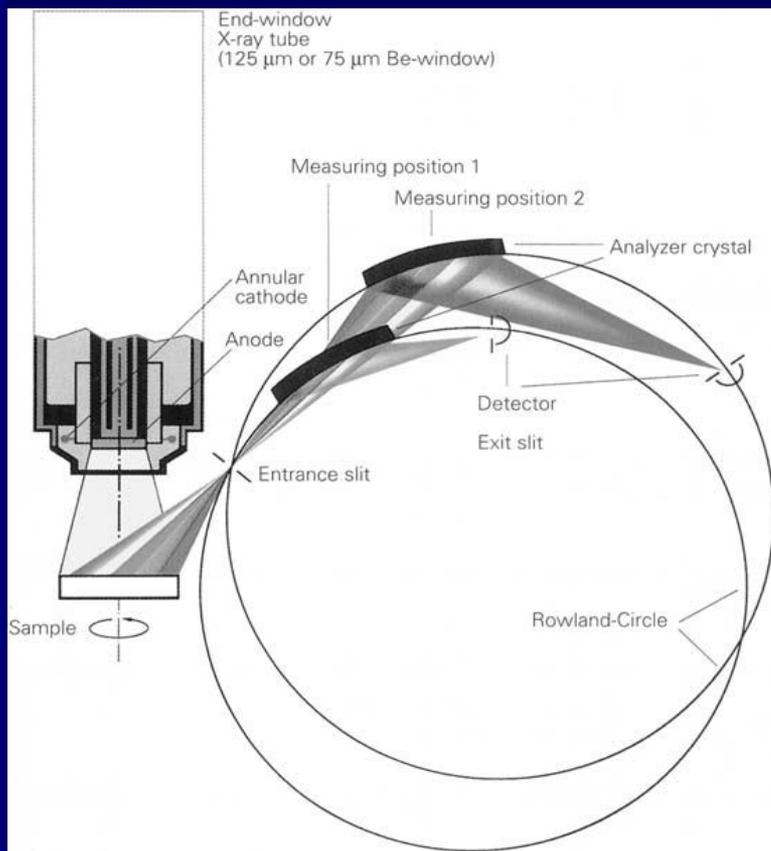
~ 120 -150 эВ

~ 1,2 -1,5 кэВ

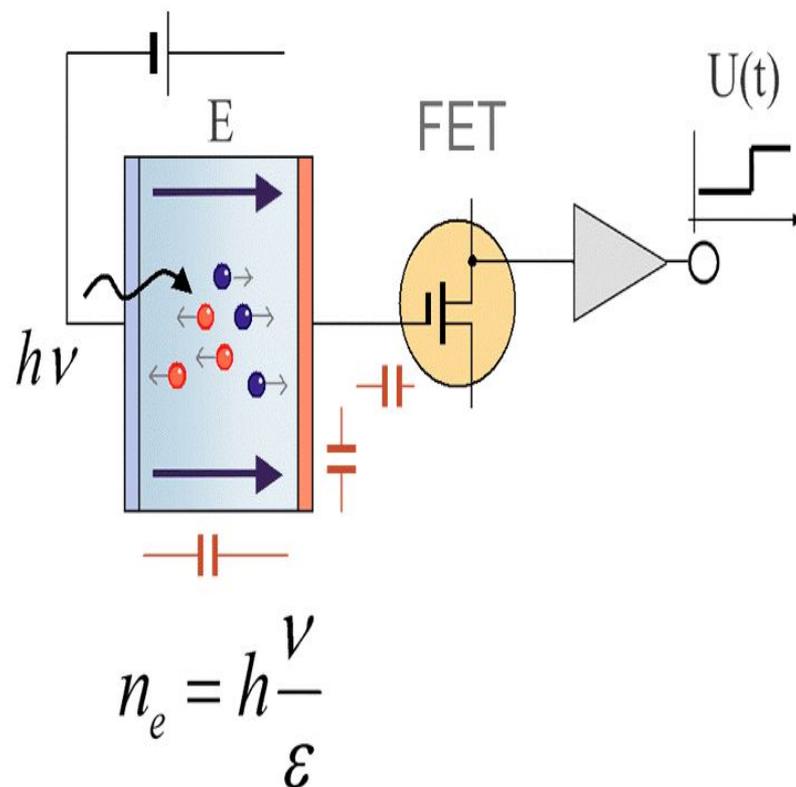
~ 3 - 4 кэВ

Способы регистрации рентгеновских спектров

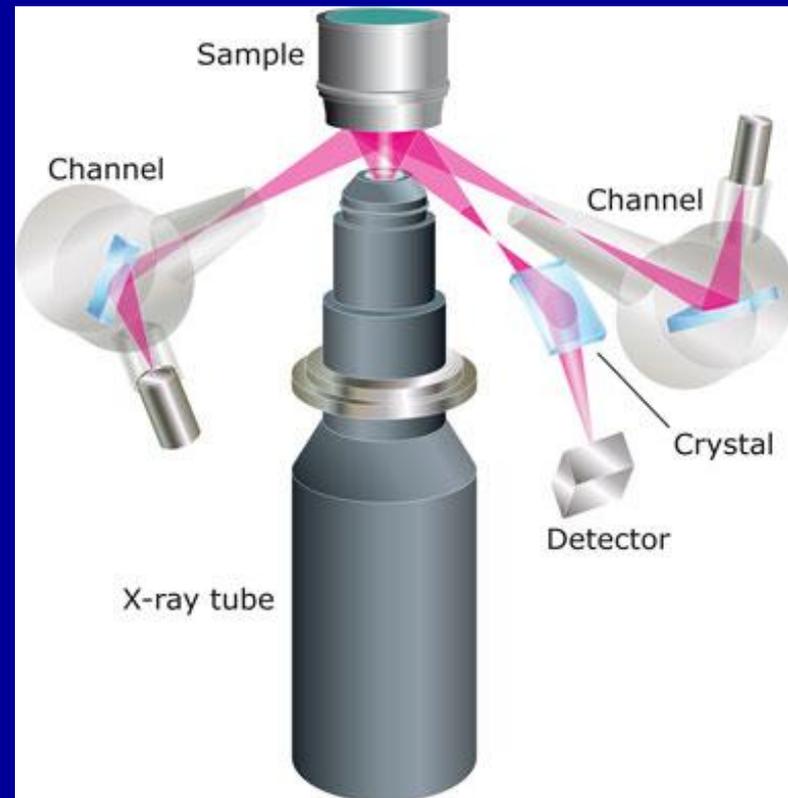
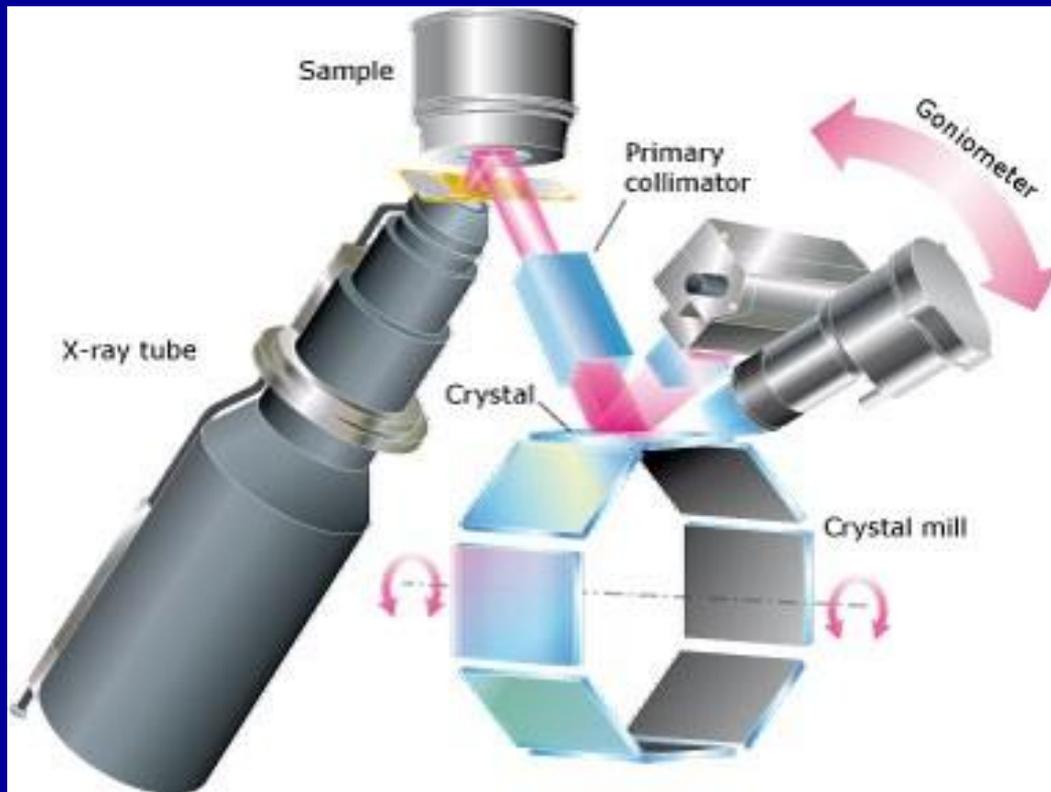
Системы с волновой дисперсией (ВДС)



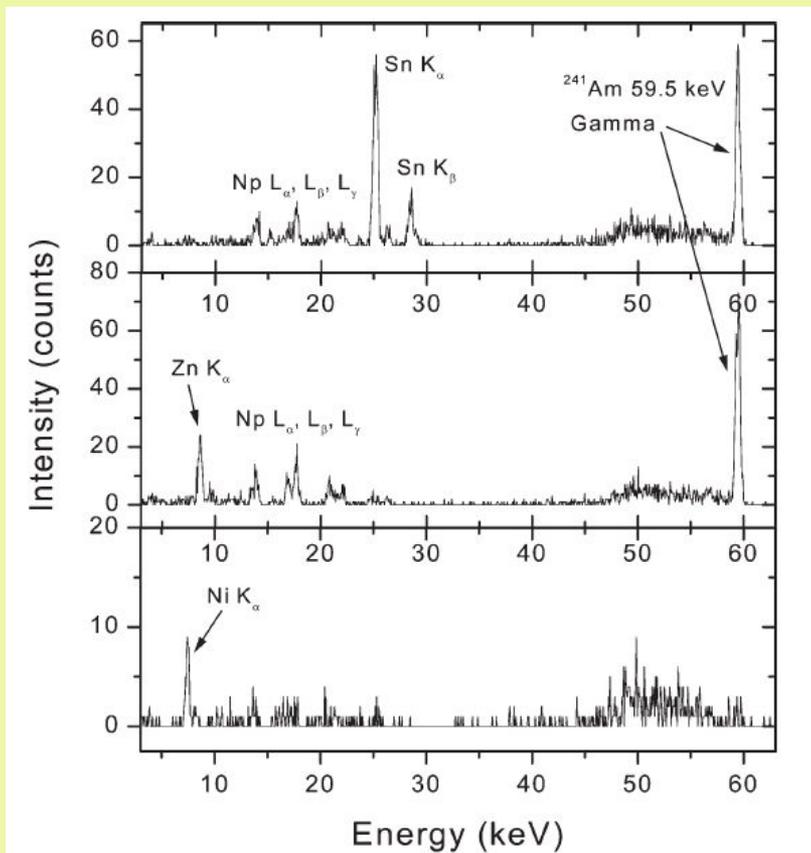
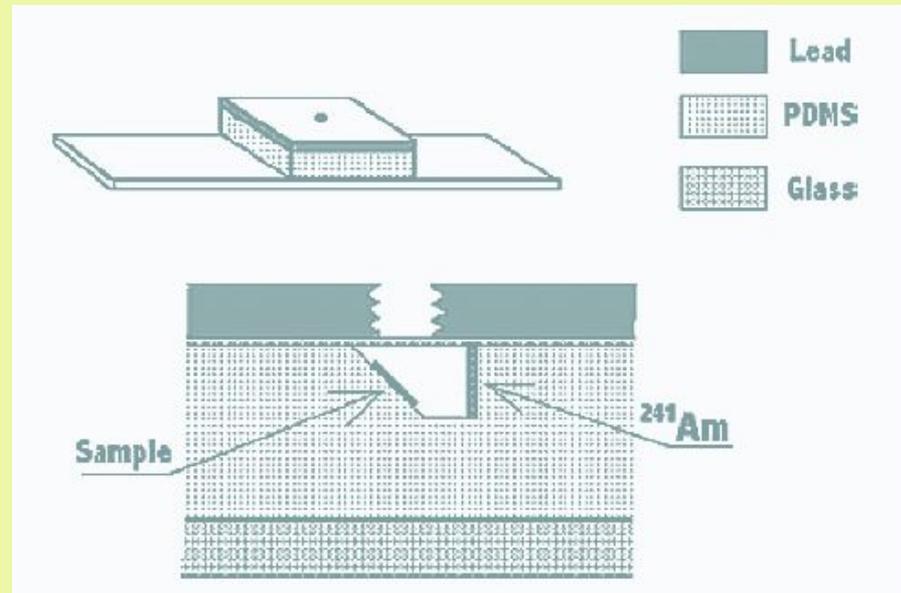
Системы с энергетической дисперсией (ЭДС)



Конструктивные особенности спектрометров с волновой дисперсией



Микрочип для рентгенофлуоресцентного анализа



Изотоп	$^{241}_{95}\text{Am}$
Период полураспада (лет)	458
(α-распад до $^{237}_{93}\text{Np}$)	
Активность (Бк)	$3,3 \cdot 10^4$
	(0,9 мКи)
Размеры (мм)	
диаметр	1,8
толщина	0,25

Применение РФА при анализе жидких проб имеет следующие преимущества:

- **по сравнению с химическими методами анализа**

- возможность определения общего содержания элемента в пробе вне зависимости от его формы нахождения;

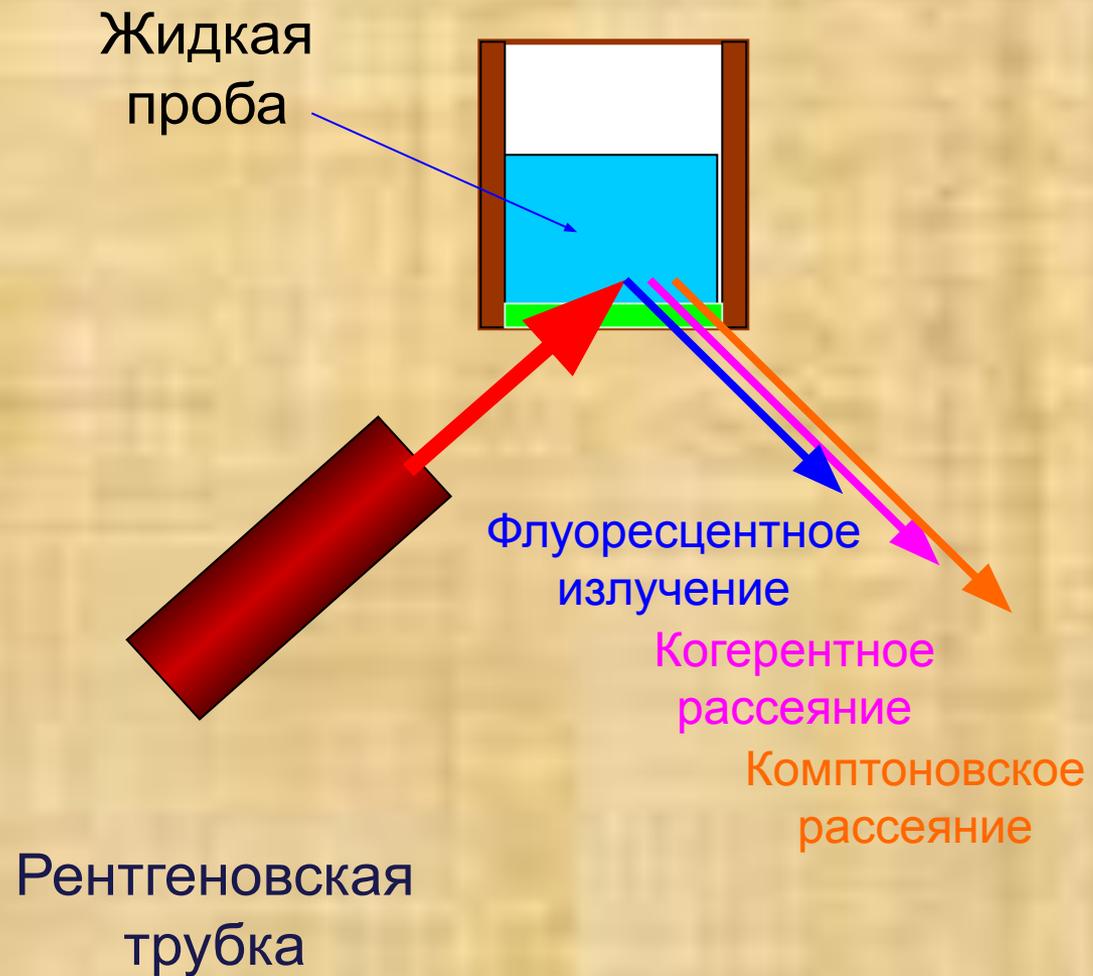
- **по сравнению с другими инструментальными методами (ИСП-АЭСА, ИСП МС, ААА)**

- малое число линий в рентгеновских спектрах, подчиняющихся строгой закономерности;
- нет необходимости отделять органическую составляющую

- **по сравнению с РФА твердых проб**

- простота приготовления образцов сравнения;
- возможность использовать для построения ГХ «элементы-аналоги» в смысле РФА;
- отсутствие эффектов микронеоднородности и влияния кристаллической структуры**

Рентгенофлуоресцентный анализ жидких проб

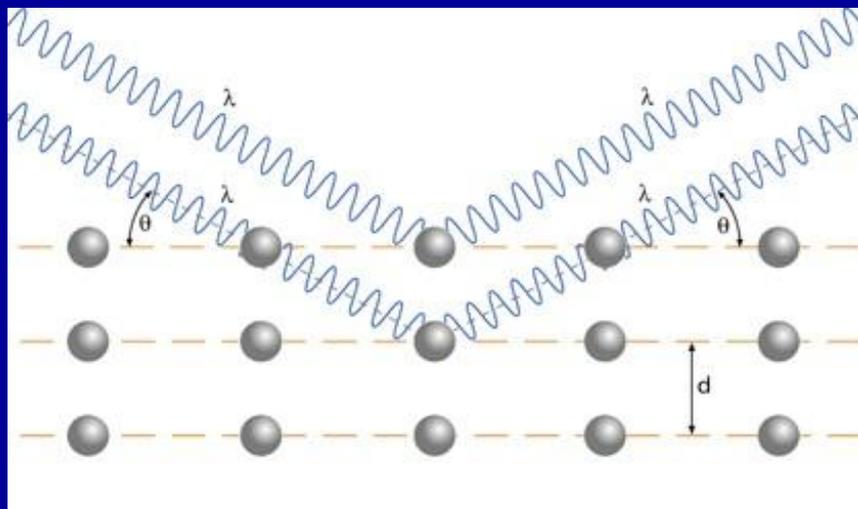


Составляющие фона в рентгенофлуоресцентном анализе (полихроматическое возбуждение)



Принцип работы кристаллического монохроматора рентгеновского излучения

$I_{\text{пад}}$

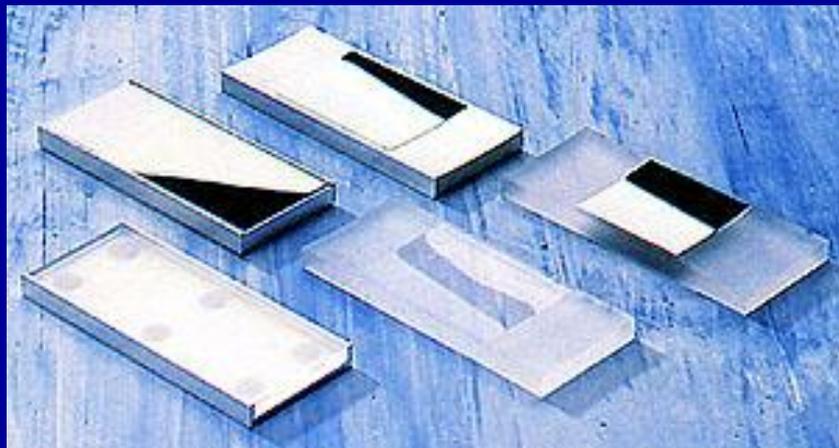


$I_{\text{отр}}$

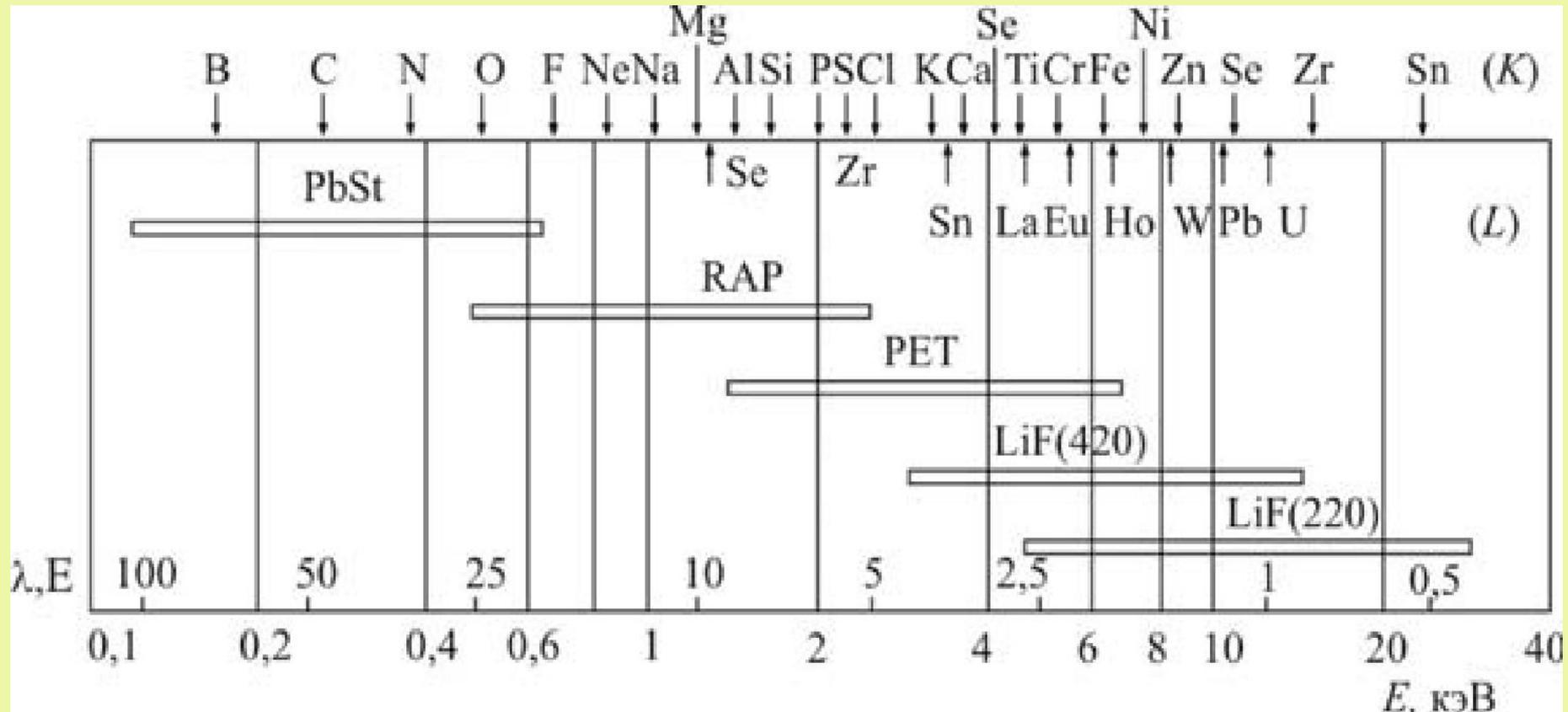
$$2d \cdot \sin \Theta = n\lambda$$

$$n=0, 1, 2, \dots$$

Монокристаллы, такие как германий (Ge111), фторид лития (LiF200/220/440) являются идеальными анализаторами для излучения многих элементов. Многослойные синтетические покрытия используются для увеличения чувствительности при анализе легких элементов (монохроматоры серии РХ, РЕ и т.д.).



Область применения наиболее употребительных кристаллов

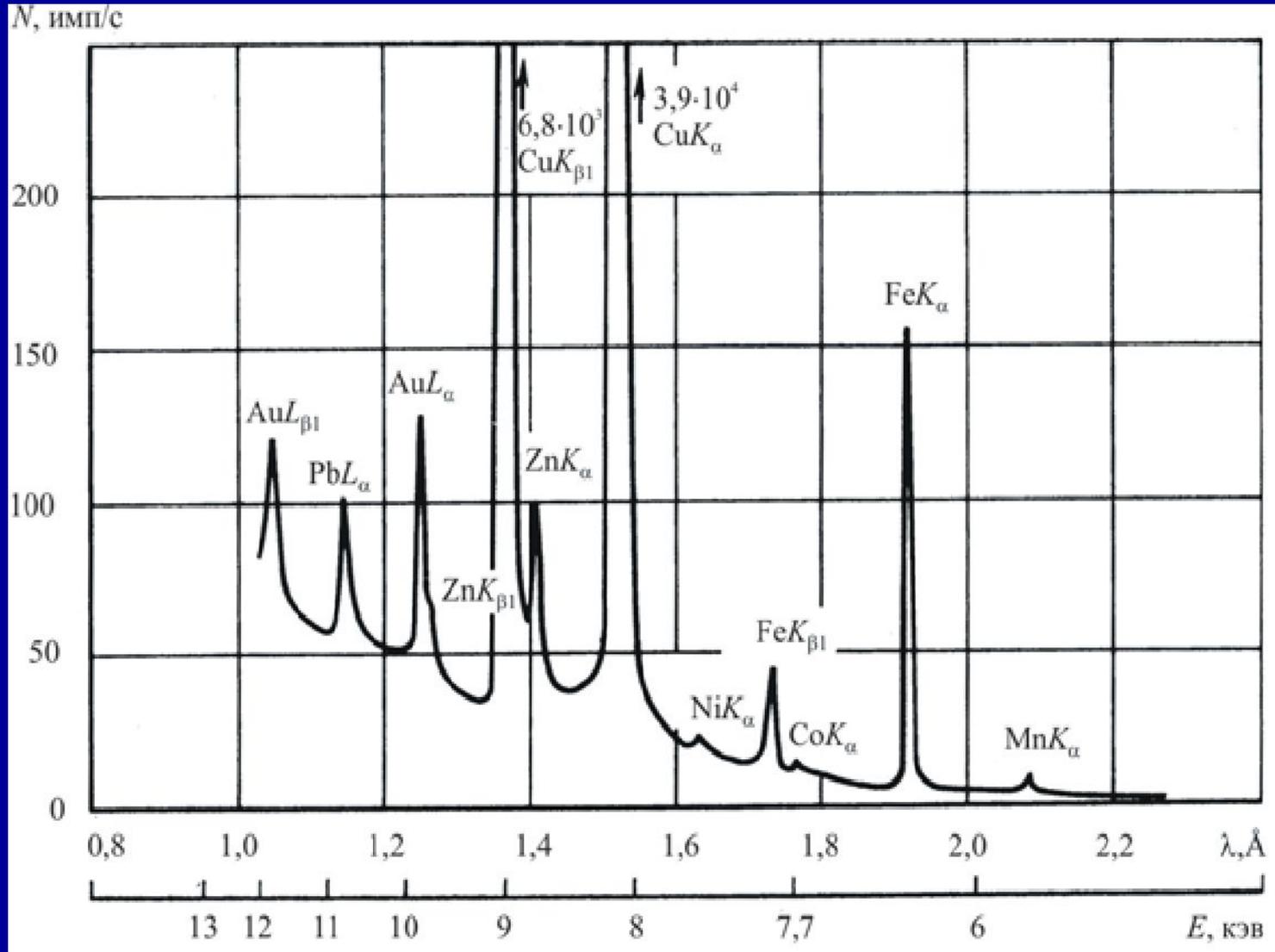


Современные возможности РФА

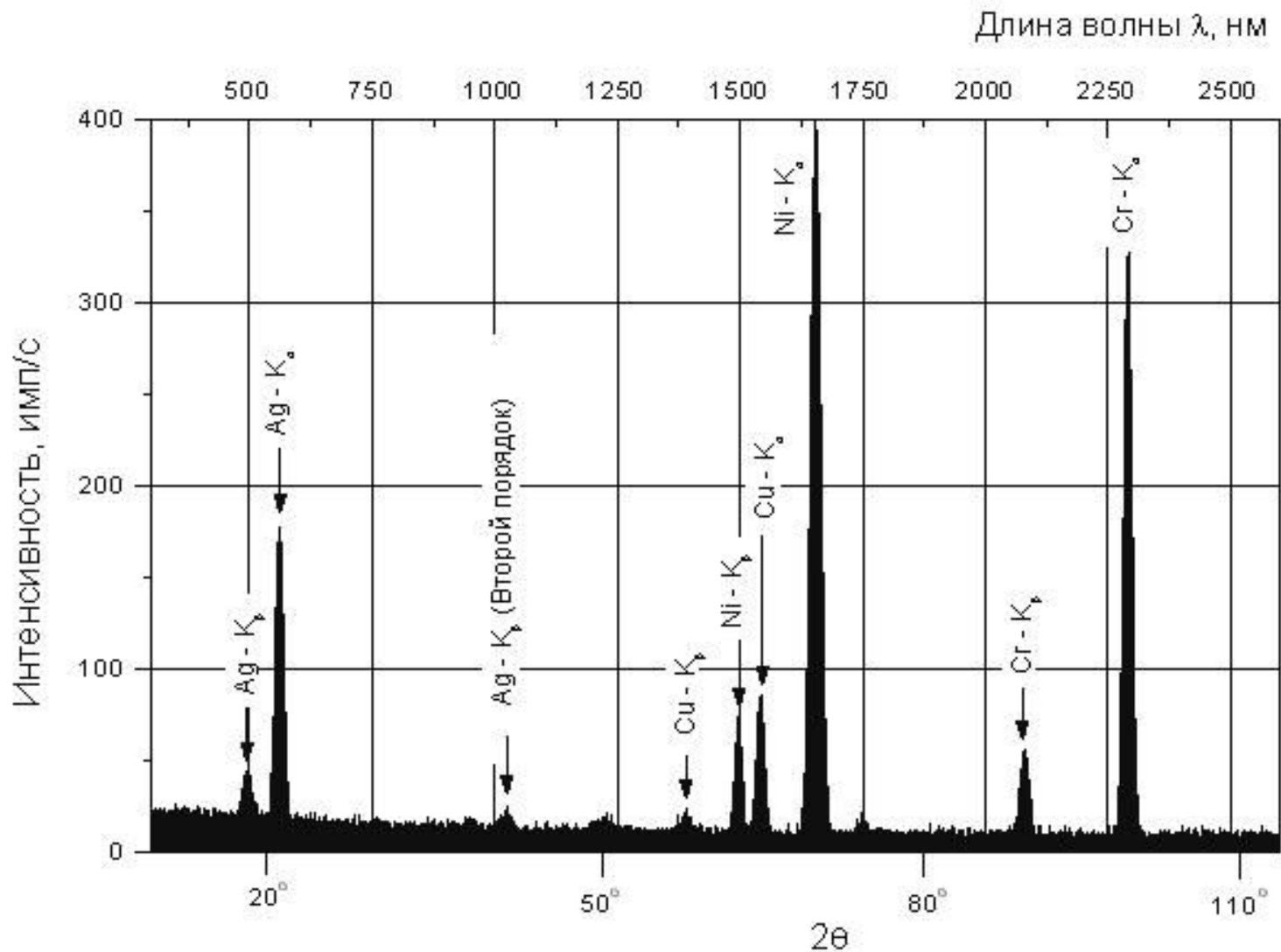
	1 ppm – 100 %
	(Li, Be) B – U (Pu...)
	0,01 – 0,1
	твердые и жидкие пробы

Спектр флуоресценции образца (старинная монета):

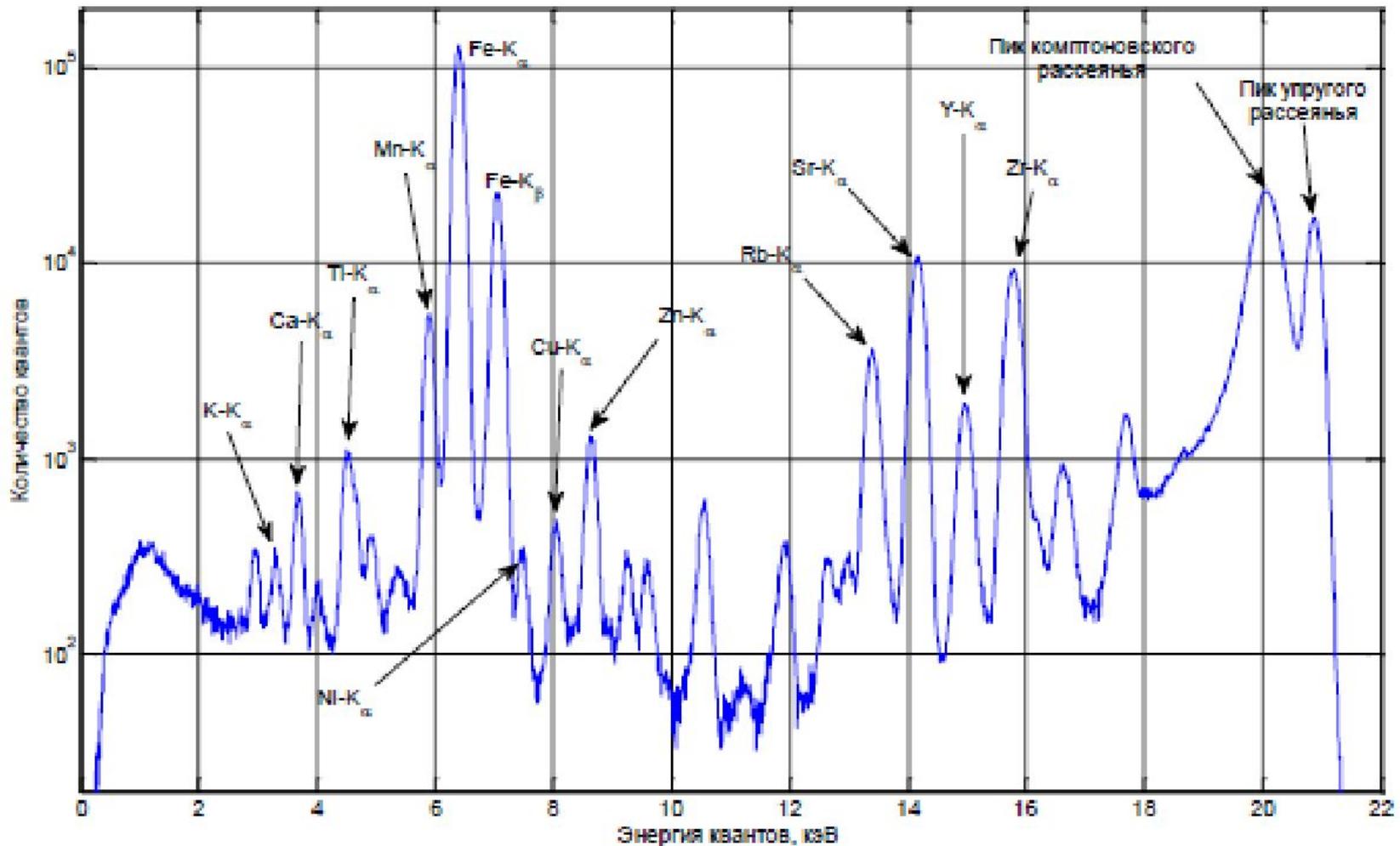
Au — 0,41 %; Pb — 0,38 %; Zn — 0,77 %; Cu — 25 %; Co — $2,6 \cdot 10^{-3}$ %; Fe — 1,6 %; Mn — 0,18 %;
Ag — 73 %



Спектр рентгеновской флуоресценции сплава серебра и меди с покрытием никеля и хрома

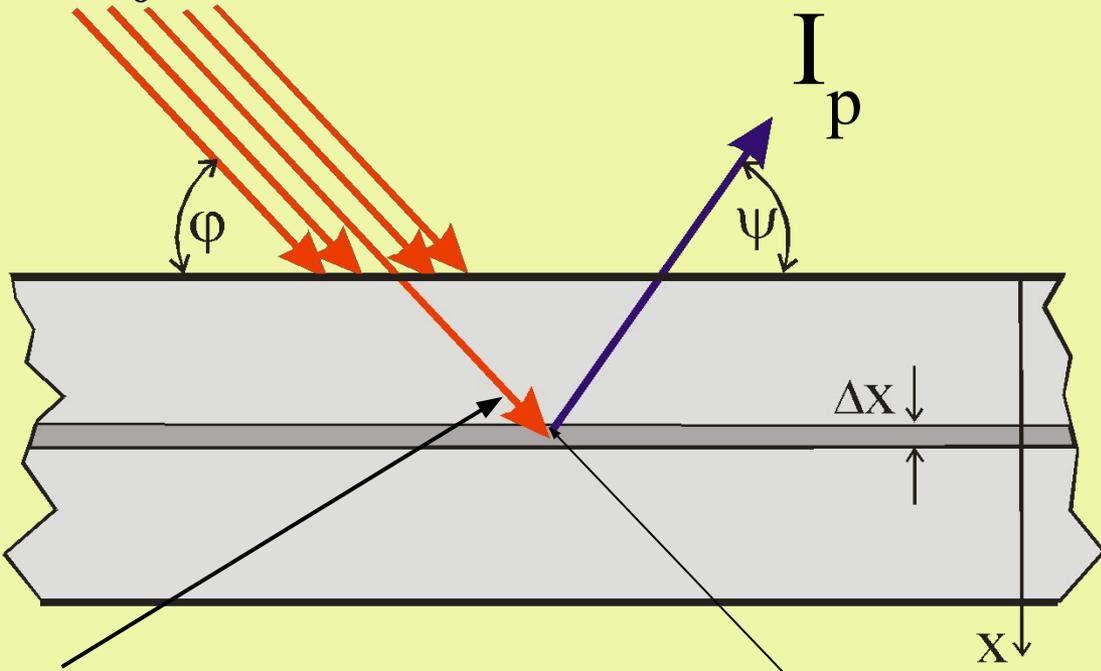


Пример рентгенофлуоресцентного спектра образца озерных донных отложений.



Модель взаимодействия излучения с анализируемым объектом

Интенсивность спектральных линий при монохроматическом возбуждении

$$dI_{\delta} = \frac{I_0^{\lambda_1}}{R^2} \cdot S \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi} \right) \right\} dx$$


The diagram illustrates the interaction of radiation with a sample. A grey rectangular sample is shown with a central horizontal layer of thickness Δx . Incident radiation, represented by four red arrows, enters from the top left at an angle φ relative to the normal. The initial intensity is labeled I_0^{λ} . A scattered radiation beam, represented by a purple arrow, exits from the top right at an angle ψ relative to the normal. The intensity of this scattered beam is labeled I_p . A vertical coordinate x is shown on the right side of the sample, and a small vertical distance Δx is indicated within the central layer. Two arrows point from the equations below to the incident and scattered beams respectively.

$$I_x^{\lambda_1} = I_0^{\lambda_1} \cdot \exp \left(- \frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} \right)$$
$$\Delta I_x^{\lambda_1} = -I_0^{\lambda_1} \cdot \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \varphi} \cdot \exp \left(- \frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} \right) \cdot dx$$

Проинтегрировав выражение для входа рассеянного излучения по глубине x в пределах от 0 до x , получаем:

$$I_{\delta} = \frac{I_0^{\lambda_1}}{R^2} \cdot S \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \frac{1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi} \right) \right\}}{\frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi}}$$

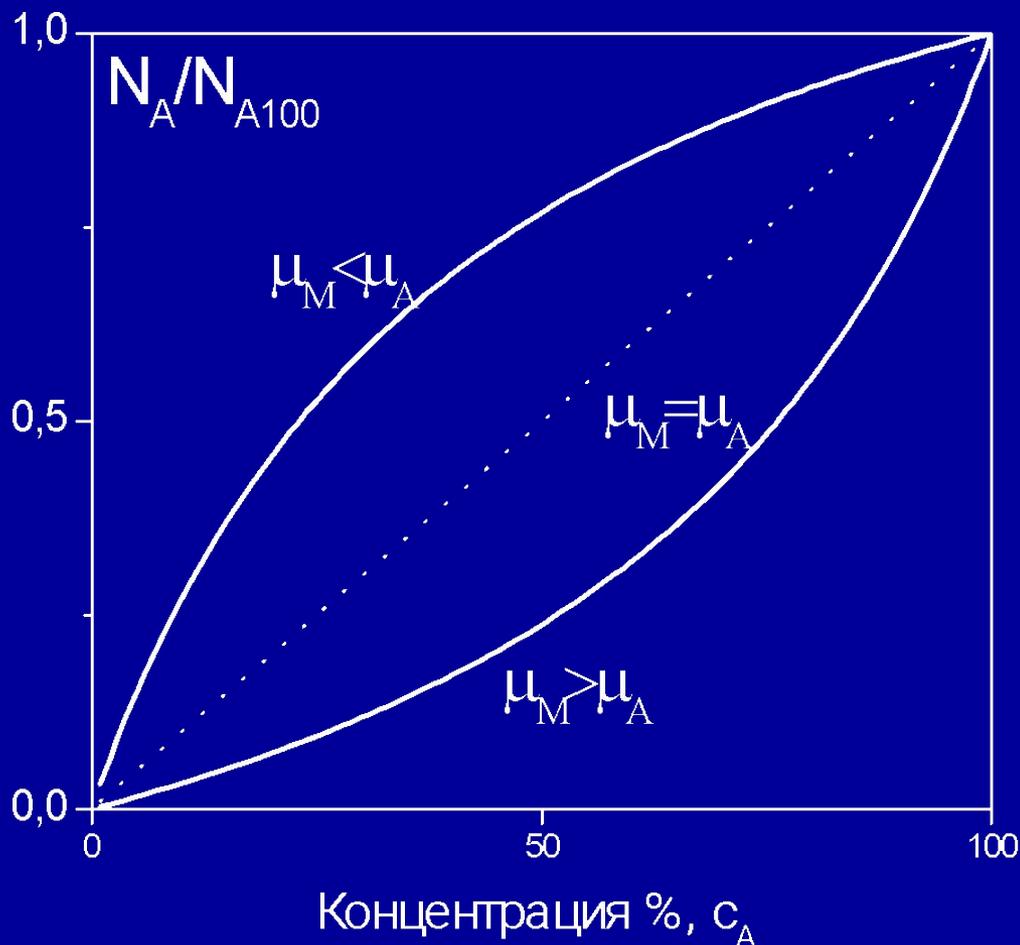
Для массивных образцов ($x \rightarrow \infty$):

$$I_p = \frac{I_0^{\lambda_1}}{R^2} \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \frac{S}{\frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi}}$$

Интенсивность спектральных линий при полихроматическом возбуждении

$$I_p = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_0^{\lambda_{\text{пр}}}}{R^2} \cdot S \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \frac{1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\mu(\lambda_{\text{пр}}) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi} \right) \right\}}{\frac{\mu(\lambda_{\text{пр}}) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi}} \cdot d\lambda_{\text{пр}}$$

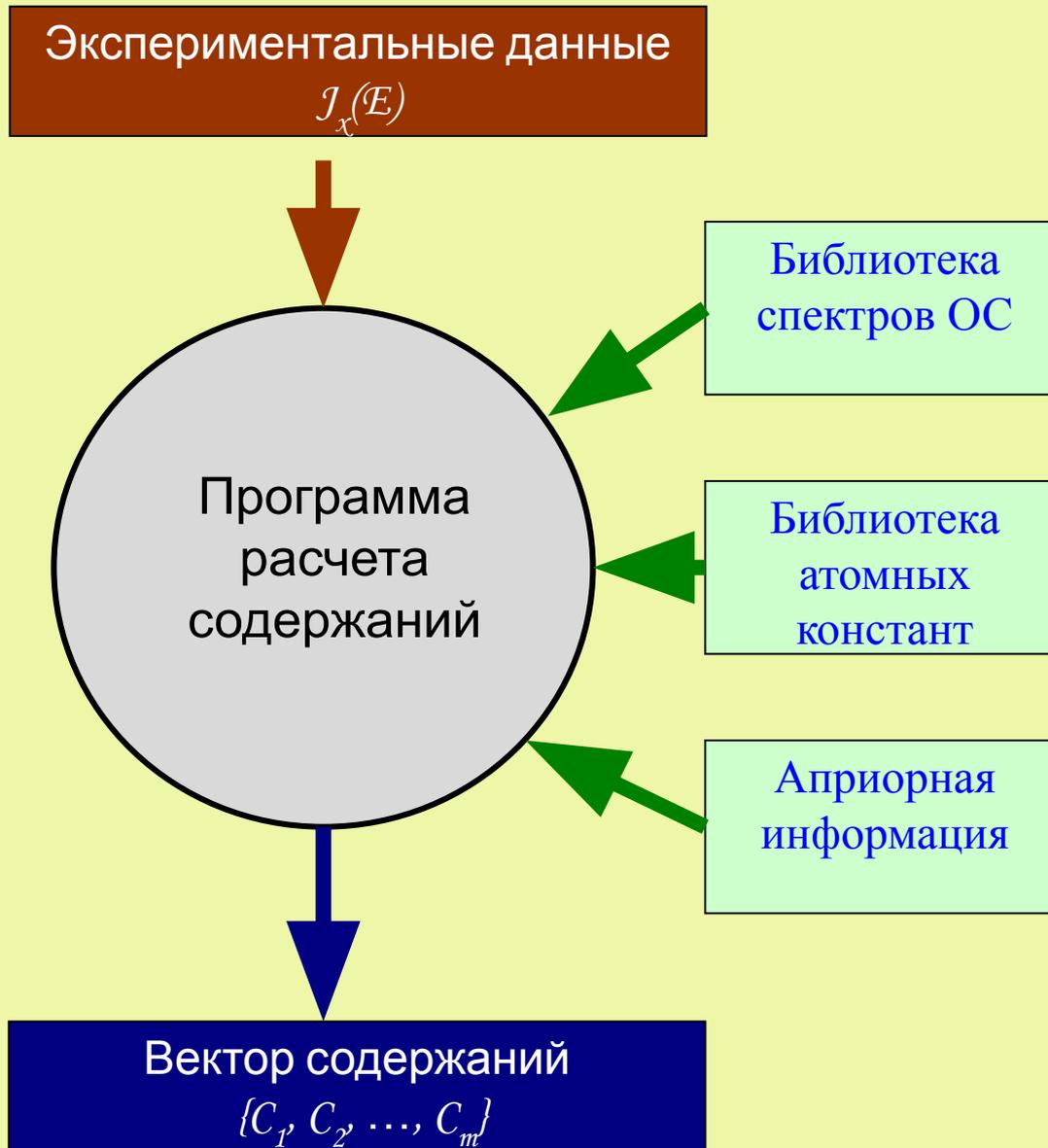
Зависимость относительной интенсивности линии определяемого элемента от его концентрации при различных соотношениях коэффициента массового ослабления



$$\frac{N_A}{N_{A100}} = \frac{\mu_A c_A}{\mu_A c_A + \mu_M c_M}$$

где N_A - интенсивность линии в пробе, N_{A100} - интенсивность линии для чистого вещества А, $\mu_{A,M}$ - массовые коэффициенты ослабления для элементов А и М (матрица), $c_{A,M}$ - концентрации элементов А и М в пробе.

Схема расчетного построения градуировочных характеристик



Способы проведения качественного и количественного анализа методом РФА

1. Способ внешнего стандарта (необходим градуировочный образец (ГО))
2. Способ добавки
3. Способ внутреннего стандарта
4. Способ фундаментальных параметров
5. Способ теоретических поправок
6. Способ стандарт-фона
7. Способ эмпирических регрессионных уравнений

Преимущества рентгеноспектральных методов анализа

1. Детерминированное положение ярких линий (закон Мозли) – основа качественного экспресс-анализа

(за 100 с определение более 80 элементов в интервале содержаний 10^{-3} % - 100 %).

2. Прямой анализ твердых проб

(отсутствие необходимости вскрытия).

3. Неразрушающий характер возбуждения аналитического сигнала *(возможность анализа уникальных и единичных проб).*

4. Возможность определения общего содержания аналита *(вне зависимости от его формы нахождения в твердых и жидких пробах).*

5. Возможность расчетного учета матричных эффектов влияний из «первых принципов»

(переход от адекватных ОС к чистым элементам).

6. Широкие аналитические возможности

(диапазон определяемых содержаний в РФА, например, до 6 порядков величины, в ЭЗМА – определение содержания до 10^{-21} г).

7. Возможность определения в одном эксперименте основных и примесных элементов.

8. Возможность проведения локального анализа (в том числе с нанометровой локальностью).

9. Сравнительная простота автоматизации и миниатюризации приборов

Последовательный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр



Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры Shimadzu EDX-720

EDX-720 ($_{11}\text{Na}$ to $_{92}\text{U}$)

Высокая чувствительность для лёгких элементов.
Спектрометр позволяет определять состав в диапазоне от углерода до урана.

EDX-800HS ($_{6}\text{C}$ to $_{92}\text{U}$)

Передовая модель с высокоточным детектором без жидкого азота.

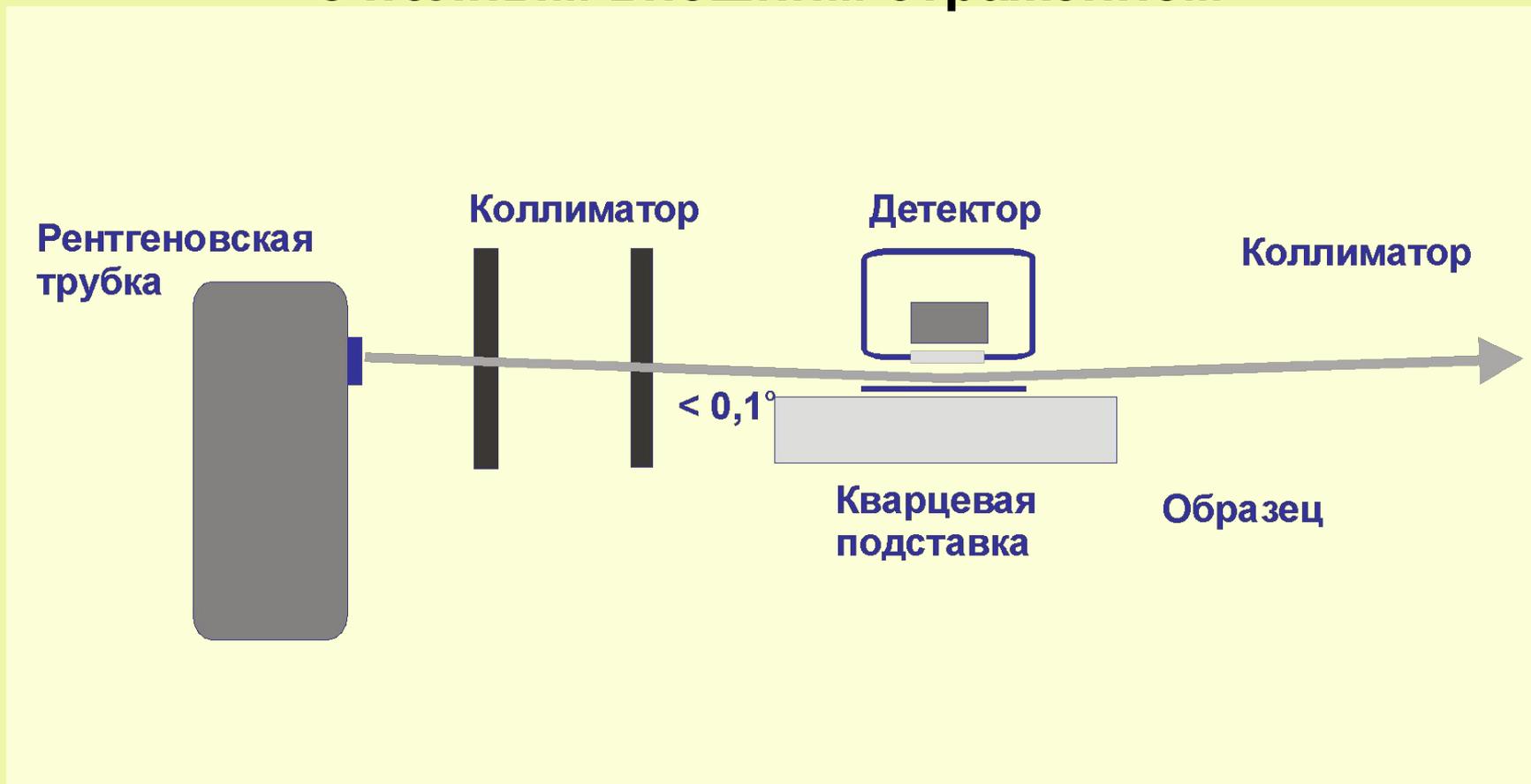
EDX-900HS ($_{11}\text{Na}$ to $_{92}\text{U}$)



**Миниатюризация.
Малогабаритный переносной прибор для РФА**

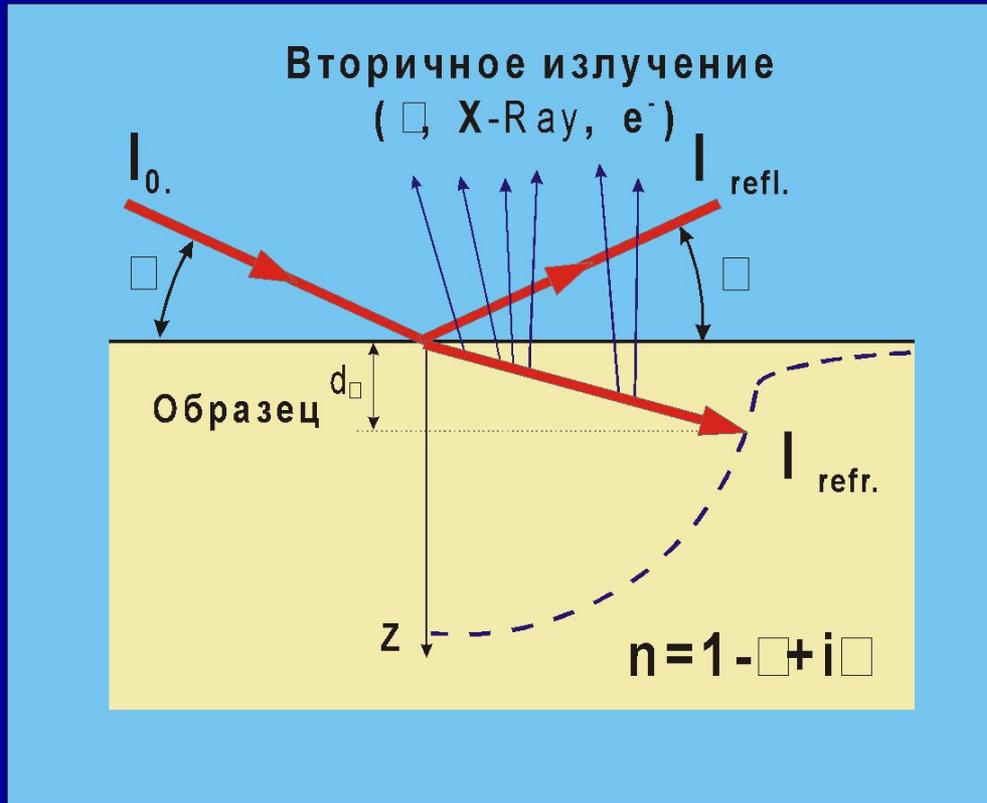


Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

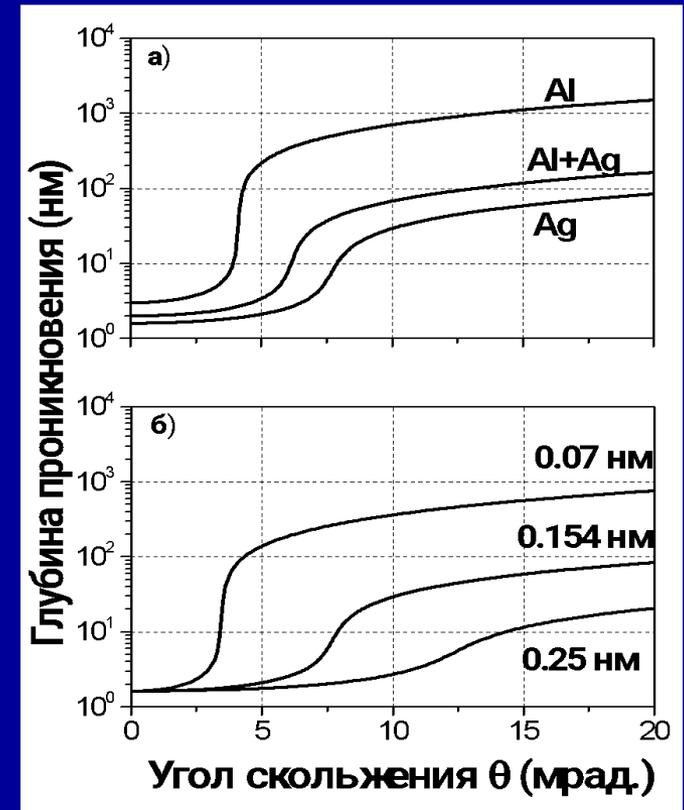


В серии монографий Analytical Chemistry and its Applications (V.40), John Wiley & Sons,
Klockenkämper R.. //Total-Reflection x-ray Fluorescence Analysis//

Геометрия скользящего падения для поверхностно-чувствительных методов



Селективность по глубине основана на резком уменьшении глубины проникновения падающего на поверхность твердого тела излучения в окрестности углов полного внешнего отражения



Зависимость глубины проникновения а) – от элементного состава среды (для $\lambda=0,154$ нм) и б) – от длины волны падающего излучения (для Ag).

NANOHUNTER -Benchtop TXRF-



Rigaku

TXRF

Sensitive on Surface

Total reflection occurs with the glancing angle irradiation.

Incident X-rays excite atoms only in the region of several nm near the surface

Incident X-rays

Total Reflection



} $\sim 5 \text{ nm}$

Material

Feature of TXRF

High Background

$$\Phi > \Phi_c$$



Glancing Angle higher than critical angle

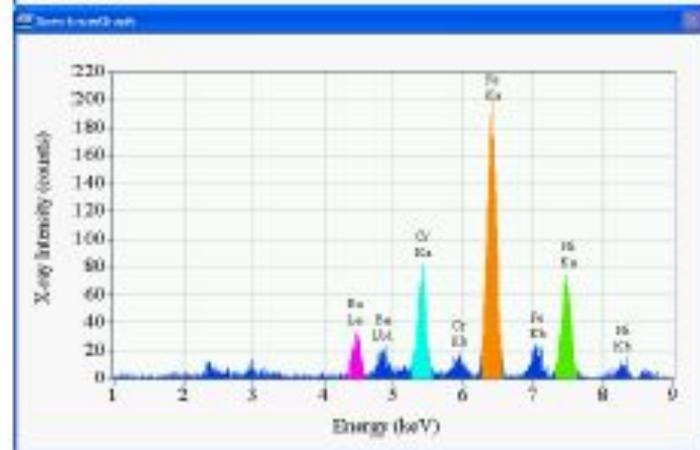
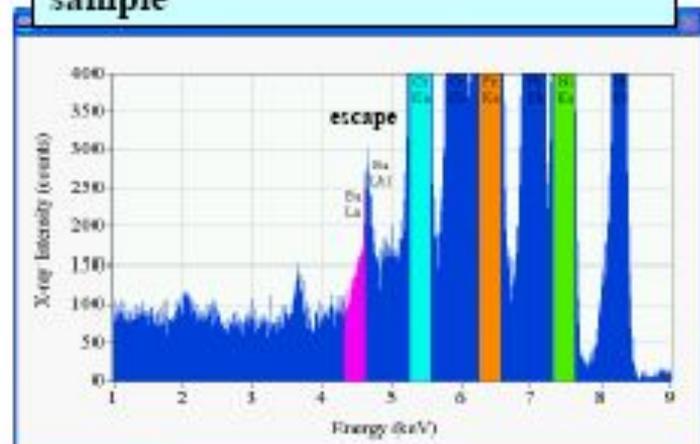
High Sensitivity
Low background
High P/B ratio

$$\Phi < \Phi_c$$



Glancing Angle lower than critical angle

Contamination on a stainless steel sample



Rigaku

Рентгенофлуоресцентный спектр дождевой воды, измеренный в геометрии полного внешнего отражения. Галлий добавлен как внутренний стандарт с концентрацией 60 ng/mL. Все значения приведены в ng/mL.

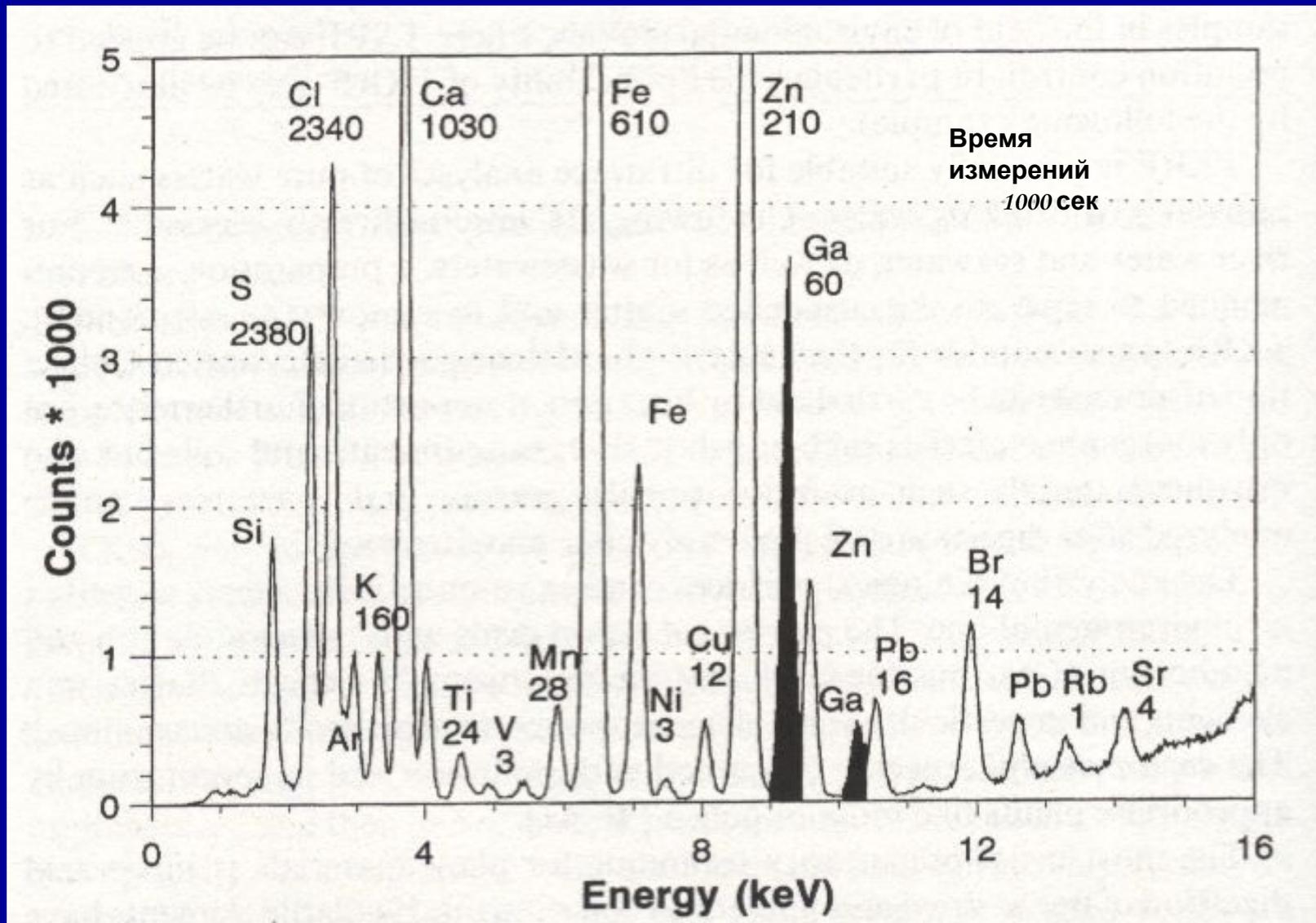


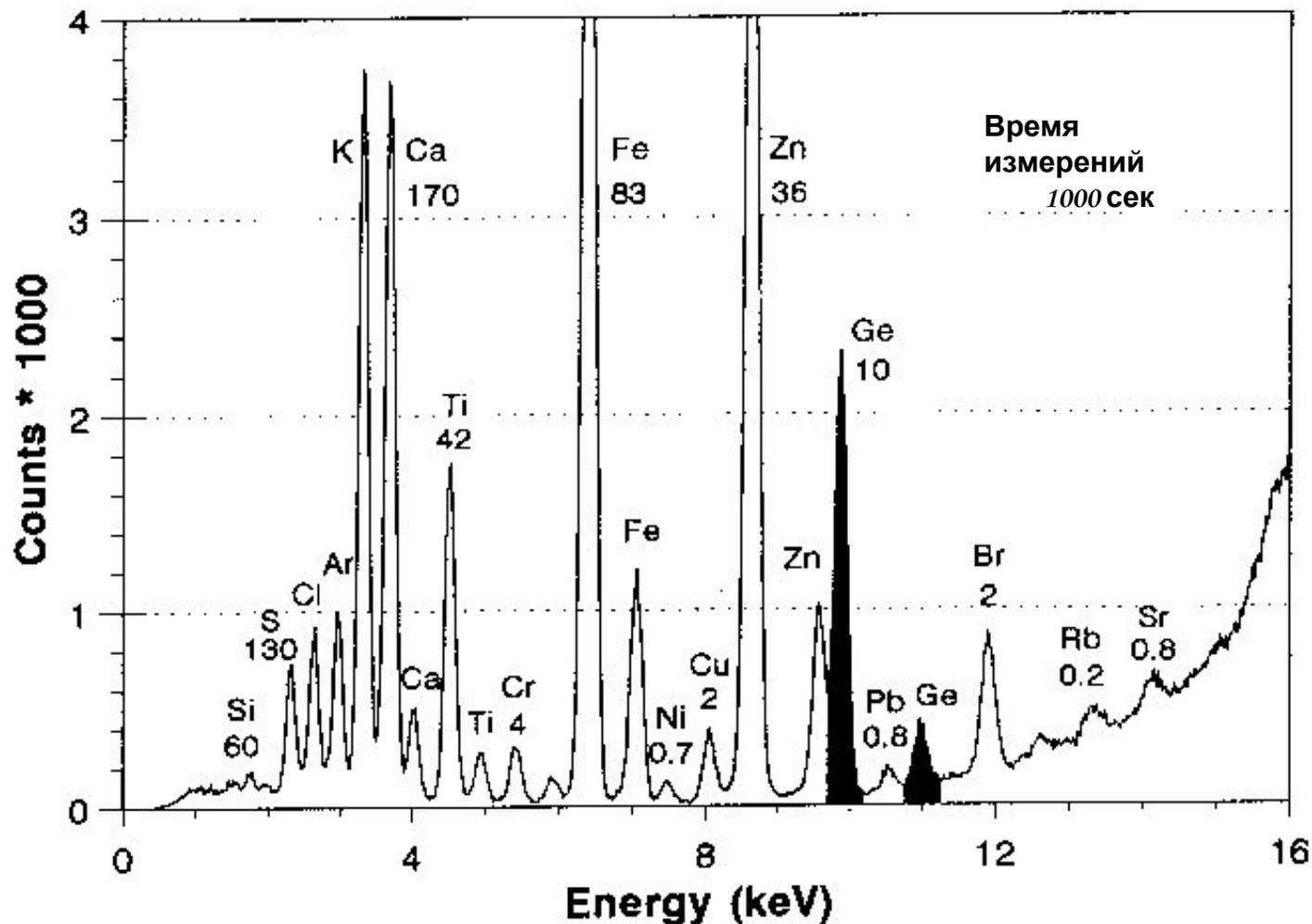
Table 5-2. TXRF Results for Various Elements Determined in NIST 1643c "Water"^a

Element	Certified Value ($\mu\text{g/L}$)	TXRF Result ($\mu\text{g/L}$; $n = 3$)	Deviation (%)	Significant Distinction
K	2300	2280 ± 80	-0.9	No
Ca	36800 ± 1400	35300 ± 500	-4.1	No
V	31.4 ± 2.8	28.5 ± 2.1	-9.2	No
Cr	19.0 ± 0.6	17.2 ± 0.2	-9.5	Yes
Mn	35.1 ± 2.2	32.6 ± 1.3	-7.1	No
Fe	106.9 ± 3.0	102.4 ± 4.5	-4.2	No
Co	23.5 ± 0.8	22.3 ± 1.1	-5.1	No
Ni	60.6 ± 7.3	60.0 ± 0.4	-1.0	No
Cu	22.3 ± 2.8	22.1 ± 0.6	-0.9	No
Zn	73.9 ± 0.9	74.4 ± 0.6	+0.7	No
As	82.1 ± 1.2	79.7 ± 1.4	-2.9	No
Se	12.7 ± 0.7	12.0 ± 0.2	-5.5	No
Rb	11.4 ± 0.2	11.5 ± 0.4	+0.9	No
Sr	263.6 ± 2.6	248.7 ± 3.9	-5.7	Yes
Y	Internal standard	100.0	—	—
Mo	104.9 ± 1.9	95.7 ± 3.7	-8.8	Yes
Ag	20.21 ± 0.30	1.90 ± 0.26	-14.0	No
Cd	12.2 ± 1.0	11.3 ± 0.6	-7.4	No
Te	2.7	< 5	—	—
Ba	49.6 ± 3.1	47.6 ± 2.4	-4.0	No
Tl	7.9	8.6 ± 0.5	+8.9	(No)
Pb	35.3 ± 0.9	34.2 ± 1.7	-3.1	No
Bi	12	13.5 ± 0.8	+12.5	(No)

Рентгенофлуоресцентный спектр пробы воздуха, измеренный в геометрии полного внешнего отражения.

Германий добавлен как внутренний стандарт 10 нг.

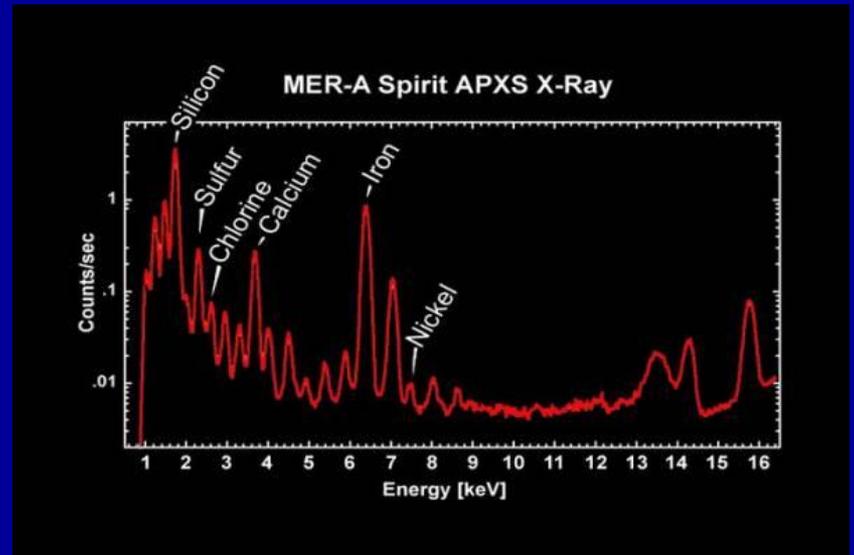
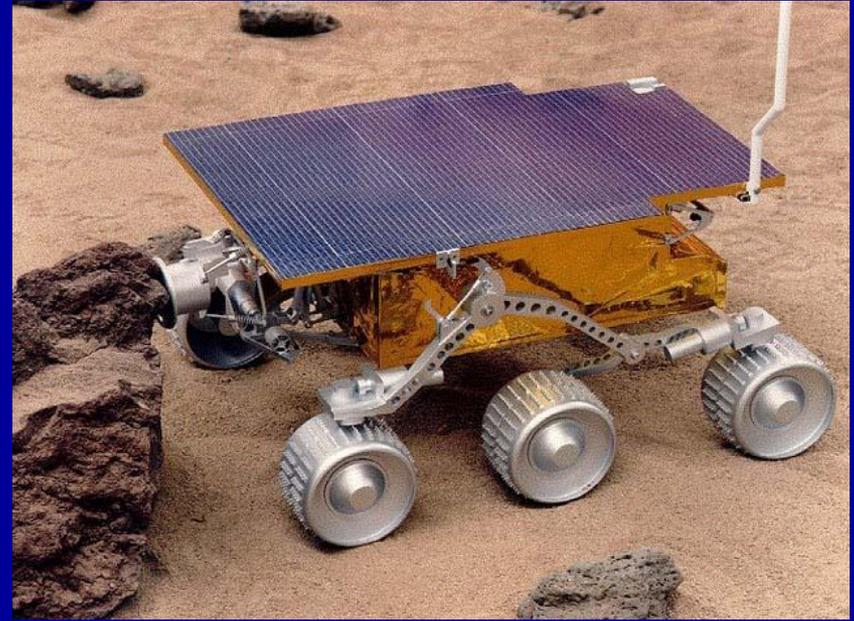
Все значения приведены в ng/m^3 .



Element	Unit	Reference Value	TXRF Result (<i>n</i> = 3)	Deviation (%)	Significant Distinction
P	mg/g	3.37 ± 0.22	3.44 ± 0.28	+ 2.1	No
S	mg/g	6.2 ± 0.4	5.99 ± 0.39	- 3.4	No
K	mg/g	44.4 ± 2.4	43.8 ± 2.6	- 1.4	No
Ca	mg/g	28.3 ± 2.3	23.5 ± 3.0	- 17.0	No
Sc	mg/g	0.00017	= 2.00 int. standard	—	—
Ti	μg/g	56 ± 39	79 ± 2	+ 41	No
V	μg/g	1.2 ± 0.2	< 4	—	—
Cr	μg/g	4.0 ± 0.5	3.1 ± 0.4	- 23	No
Mn	μg/g	224 ± 13	231 ± 10	+ 3.1	No
Fe	μg/g	580 ± 110	600. ± 80	+ 3.4	No
Ni	μg/g	1.3 ± 0.2	3.2 ± 0.4	+ 146	Yes
Cu	μg/g	11 ± 2	12.8 ± 0.6	+ 16.4	No
Zn	μg/g	61 ± 4	70.1 ± 3.2	+ 14.9	Yes
As	μg/g	0.25 ± 0.04	< 2	—	—
Se	μg/g	0.054 ± 0.006	< 1	—	—
Rb	μg/g	17.3 ± 2.5	18.0 ± 0.9	+ 4.0	No
Sr	μg/g	42 ± 5	43.6 ± 3.3	+ 3.8	No
Zr	μg/g	—	3.1 ± 0.9	—	—
Mo	μg/g	0.53 ± 0.09	1.1 ± 0.4	+ 108	Yes
Cd	μg/g	2.5 ± 0.2	3.3 ± 0.9	+ 32	No
Sb	μg/g	0.036 ± 0.007	< 7	—	—
Ba	μg/g	57 ± 9	43 ± 11	- 25	No
Ce	μg/g	1.3 ± 0.2	< 10	—	—
Pb	μg/g	5.9 ± 0.8	8.6 ± 1.6	+ 46	Yes
U	μg/g	0.059 ± 0.006	< 2	—	—

X-ray Emission: APXS

- **APXS**: alpha particle x-ray spectrometry
- Alpha particles better for exciting light elements:
 - Na, Mg, Al, Si
- X-rays better in exciting heavier elements
 - Fe, Co, Ni
- Relative effectiveness crosses over at chromium
- APXS – a compact ED spectrometer for light-medium elements with a radioactive curium-244 source



Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС или ЭСХА, что означает электронная спектроскопия для химического анализа) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС)

Во всех этих методах измеряется кинетическая энергия $E_{кин}$ испускаемых фото и оже-электронов, знание которой позволяет определять значения энергии связи электронов.

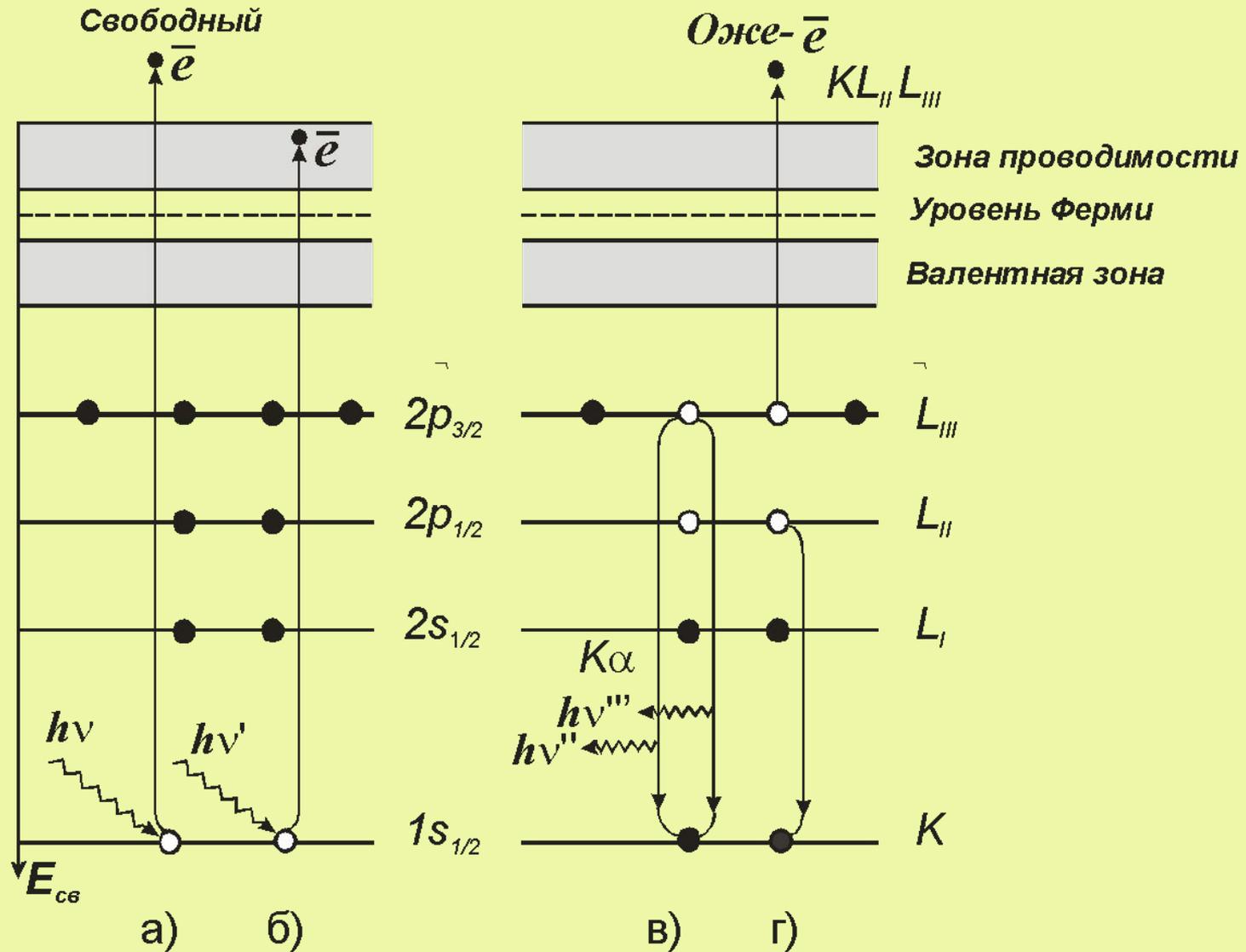
При фотоэлектронной эмиссии: $E_{кин} = h\nu - E_{nl} - \phi$

E_{nl} - энергия связи электрона на данном уровне, квантовые числа которого n и l

ϕ - работа выхода электрона

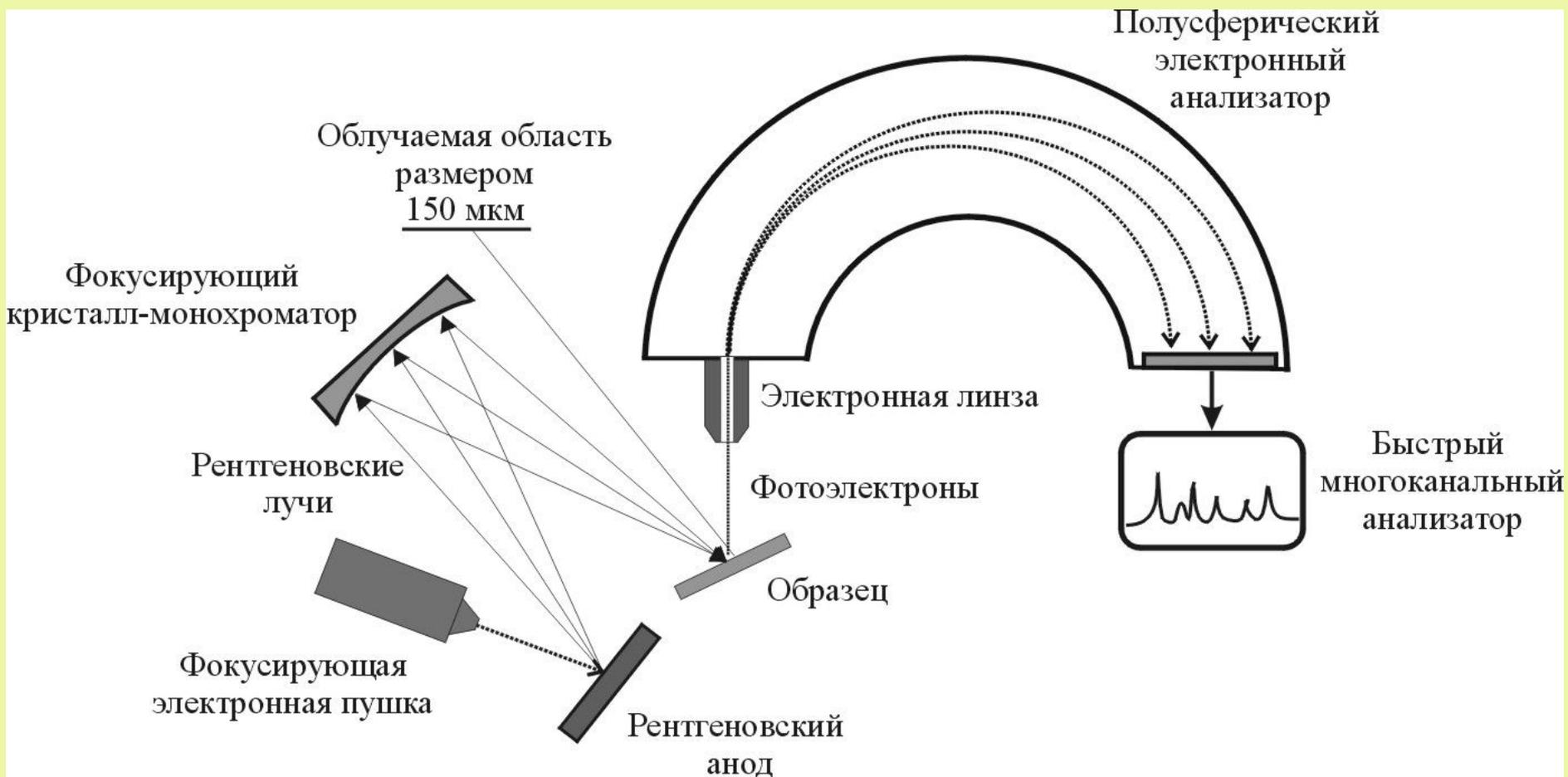
Таким образом, полный фотоэлектронный спектр атома представляет собой набор линий, соответствующих s , p , d , f , ... электронам оболочек атомного остова.

Схема возбуждения и релаксации электронов при ионизирующем облучении

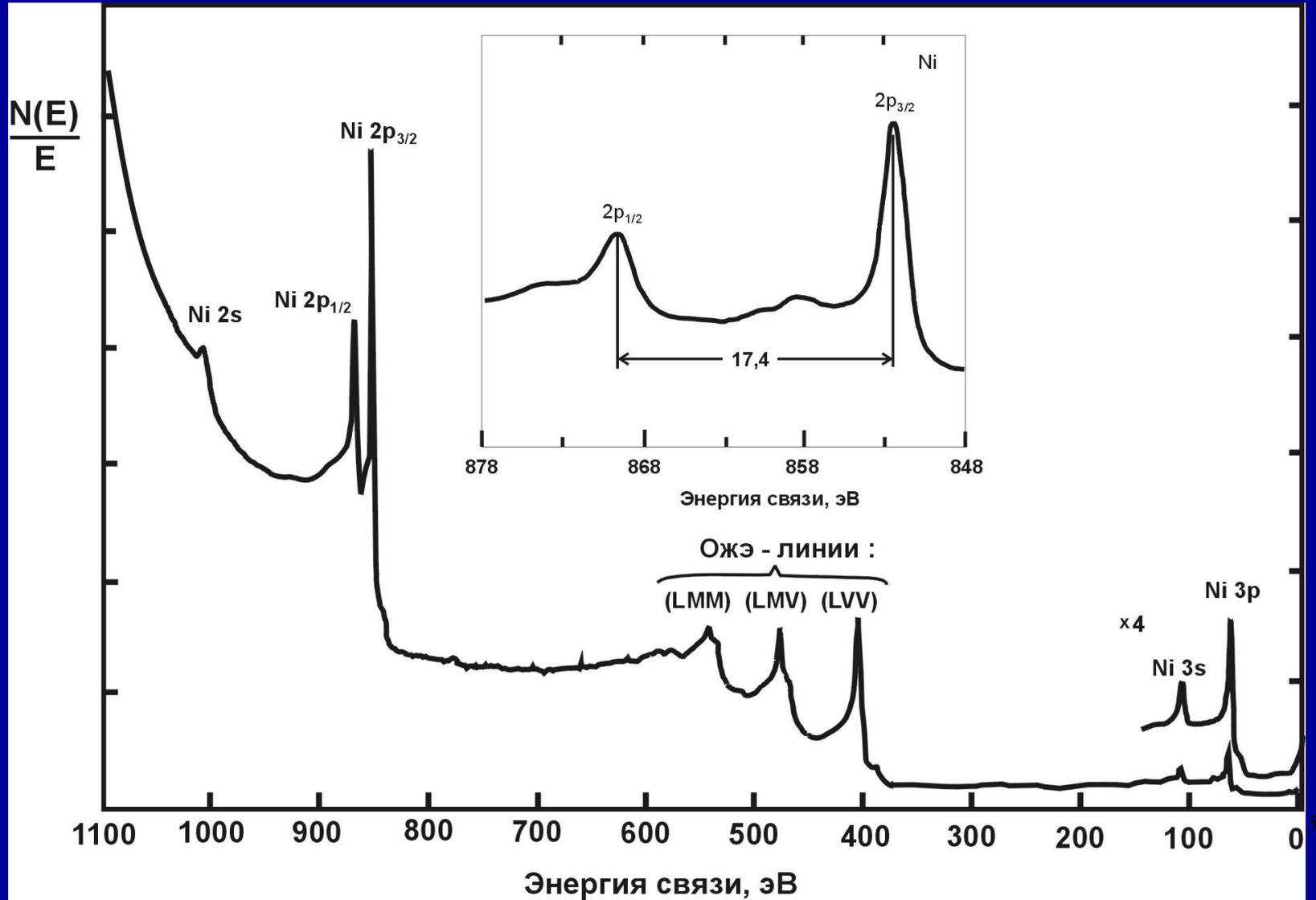


- а) – фотоэлектронная эмиссия; б) – рентгеновское поглощение;
 в) – рентгеновская флуоресценция; г) – Оже - процесс

Основные узлы рентгенофотоэлектронного спектрометра

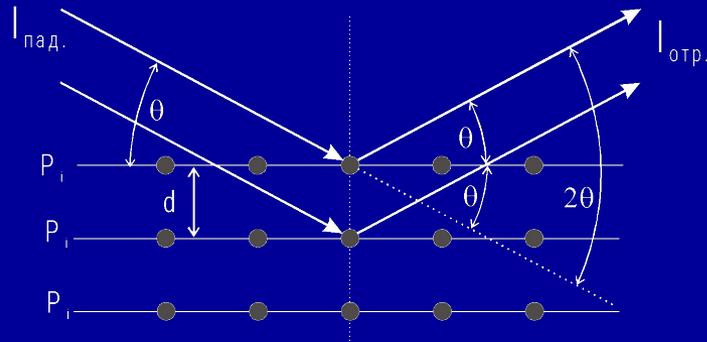


Энергетический спектр фотоэлектронов, выбитых из никеля при облучении фотонами Mg(K α) с энергией 1,25 кэВ. На энергетической шкале приведена энергия связи. Значения на вертикальной шкале представлены для удобства в виде $N(E)/E$.



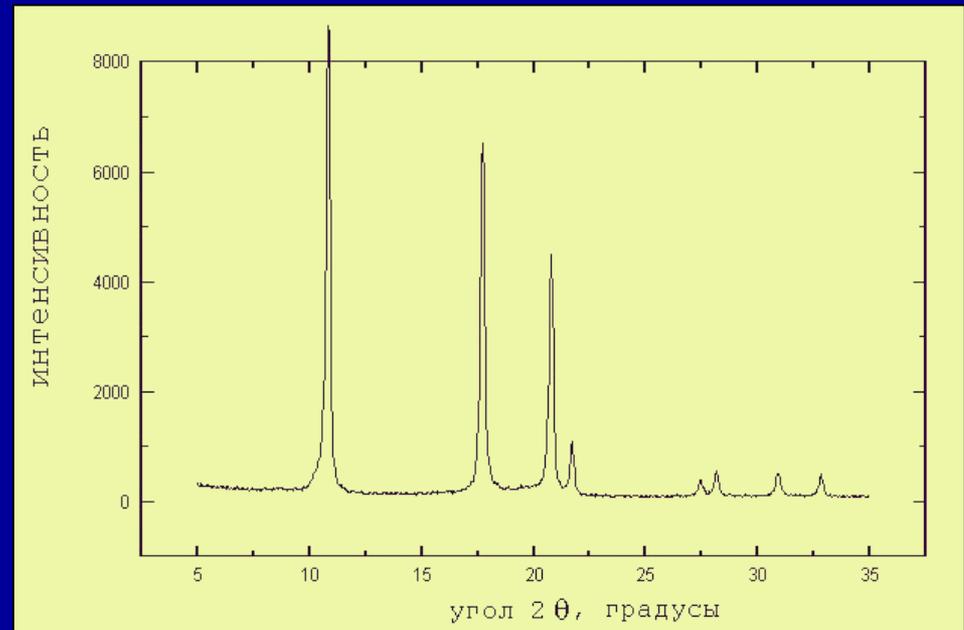
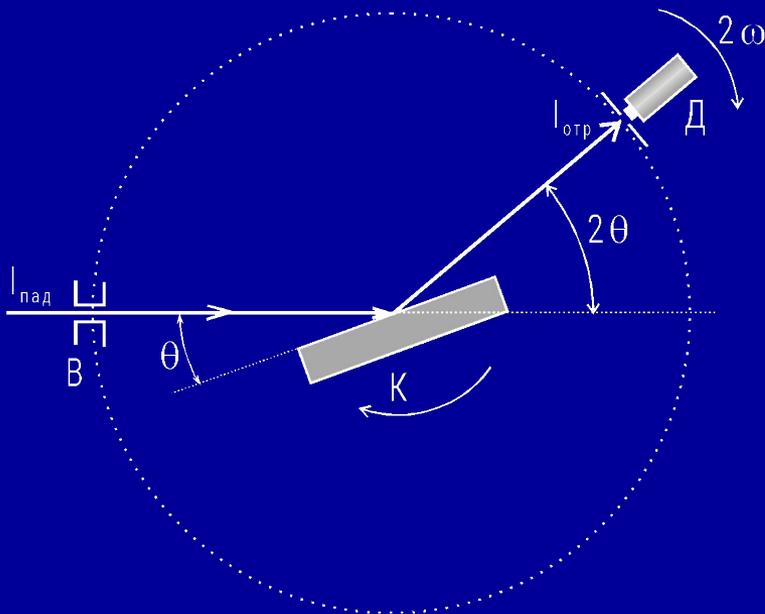
Рентгеновское излучение для структурного и фазового анализа

Отражение рентгеновского излучения от параллельных кристаллографических плоскостей, находящихся на расстоянии d друг от друга. Θ – углы падения и отражения рентгеновского излучения, $I_{\text{пад.}}$ и $I_{\text{отр.}}$ – интенсивности падающего и отраженного излучений

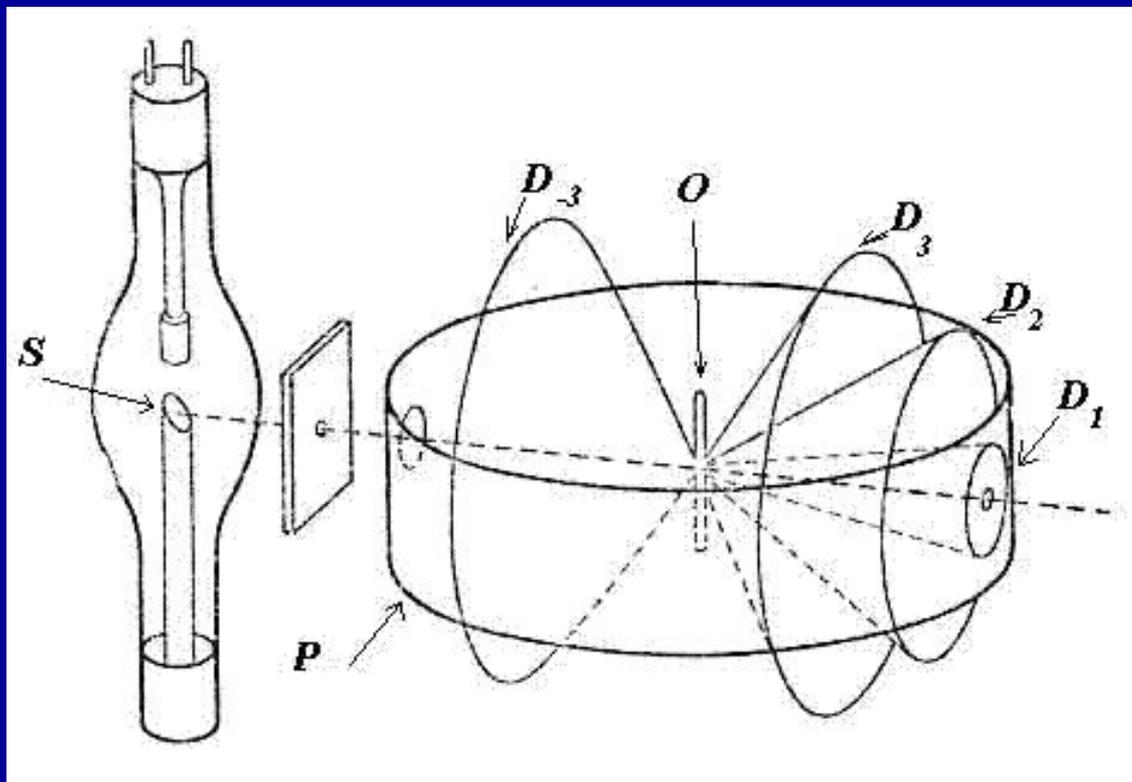


$$2d \cdot \sin \Theta = n\lambda$$
$$n=0,1,2,\dots$$

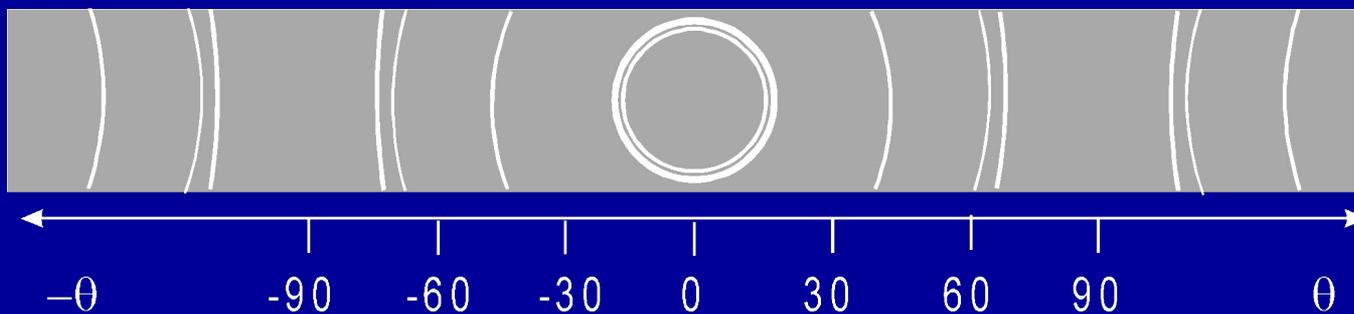
Рентгенооптическая схема дифрактометрического спектрометра с фокусировкой рентгеновских лучей по методу Брэгга-Брентано и пример получаемой дифрактограммы



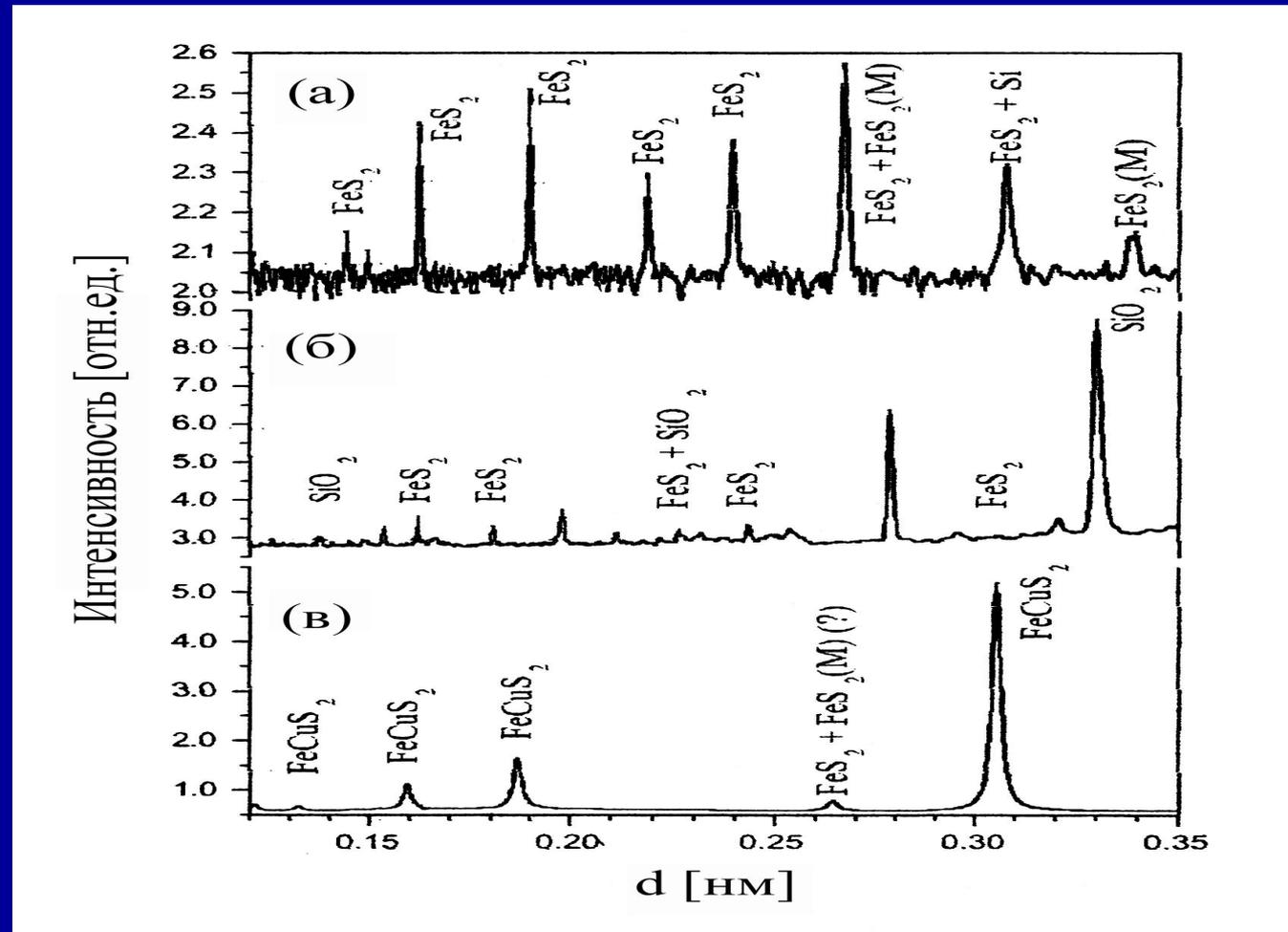
Принципиальная схема регистрации порошковых дифрактограмм.



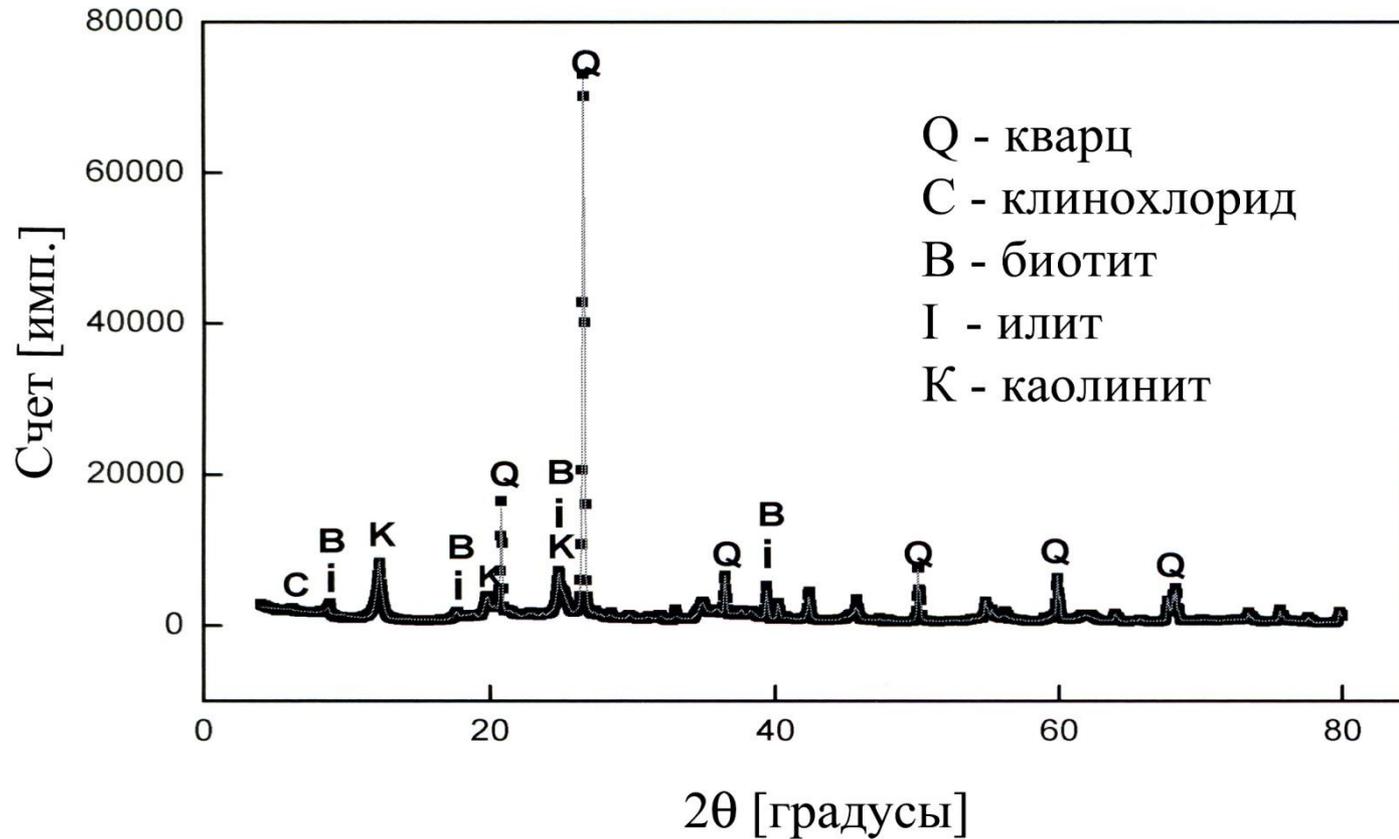
Дебаеграмма порошкообразного вещества .



Дифрактограммы образцов смесей природных минералов: пирита (FeS_2), марказита (FeS_2M), кремния, кварца (SiO_2) и халькопирита (FeCuS_2) в различных соотношениях (а), (б) и (с).



Дифрактограмма природной смеси минералов.



**Физические основы метода
Тонкой Структуры Рентгеновских Спектров Поглощения (ТСРП)
(EXAFS – extended x-ray absorption fine structure)**

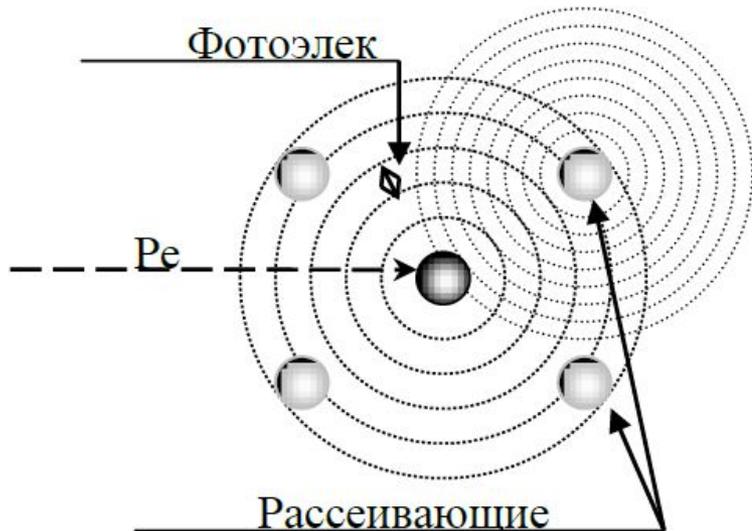
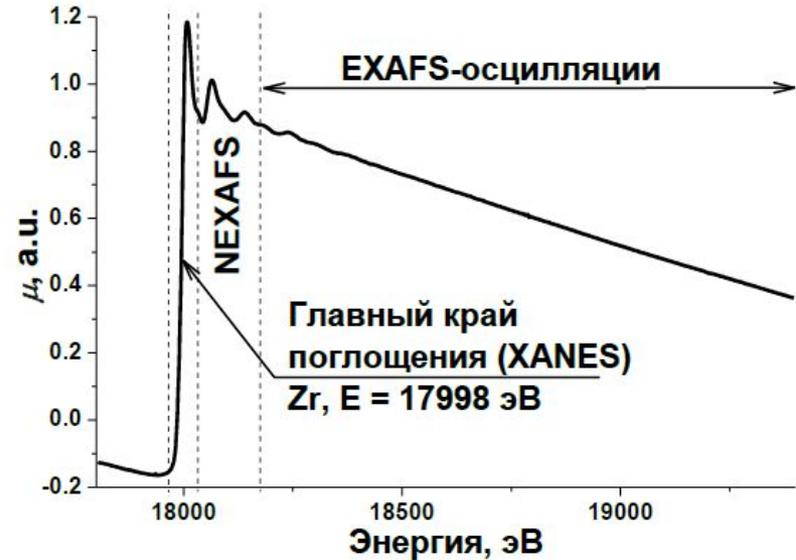


Схема рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении поглощающего рентгеновский квант атома.



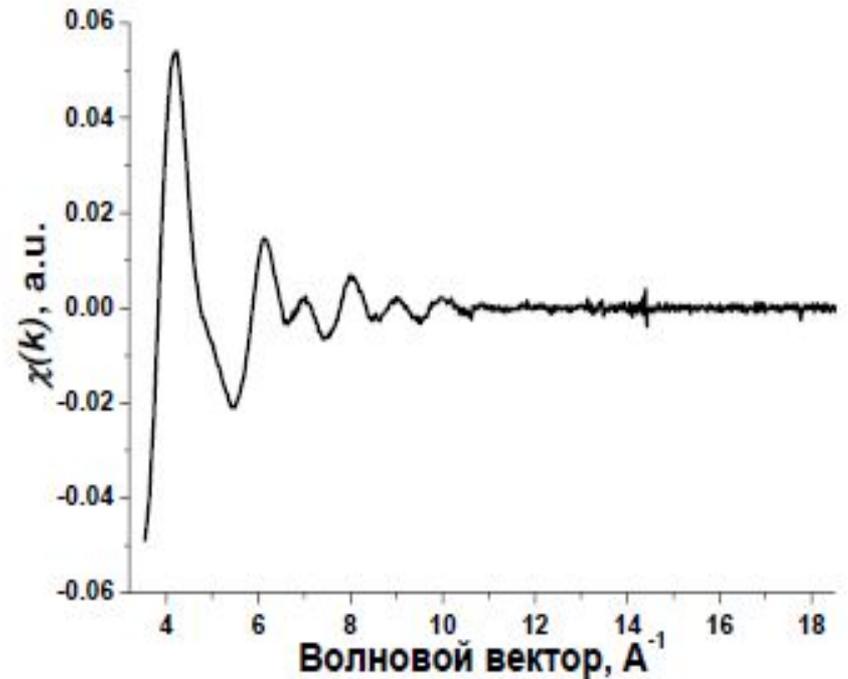
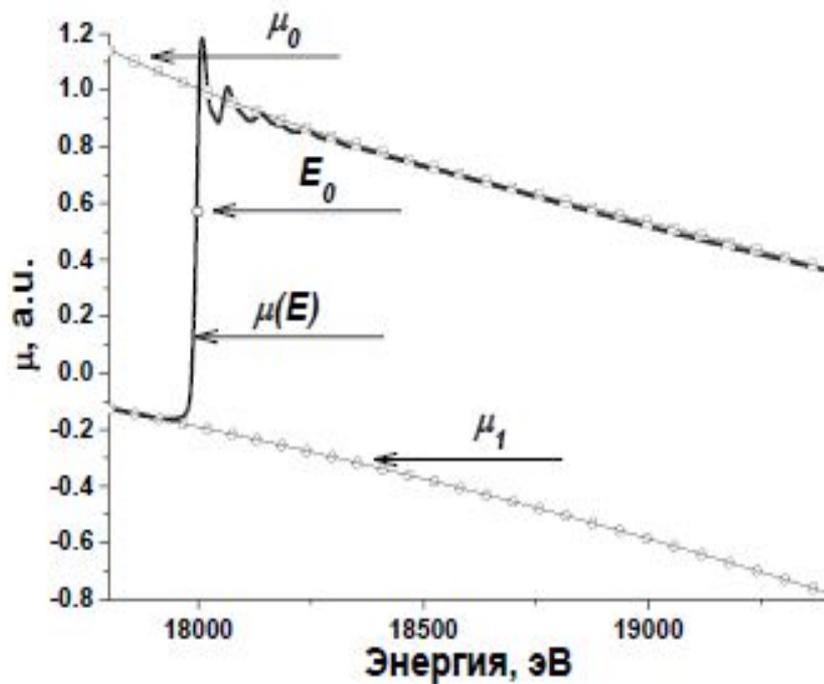
Спектр поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

Методика выделения дальней тонкой структуры спектров поглощения

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения $\chi(k)$ (в практике EXAFS-спектроскопии наиболее часто употребительным считается оперирование терминами волновых векторов, нежели волновых чисел) определяется следующим выражением:

Изотоп	$^{241}_{95}\text{Am}$
Период полураспада (лет)	458
(α-распад до $^{237}_{93}\text{Np}$)	
Активность (Бк)	$3,3 \cdot 10^4$
	(0,9 мкКи)
Размеры (мм)	
диаметр	1,8
толщина	0,25

где k – модуль волнового вектора фотоэлектрона; $\mu(k)$ – полученный экспериментально коэффициент поглощения образца; $\mu_i(k)$ – коэффициент поглощения, определяемый всеми процессами за исключением фотоионизации исследуемой электронной оболочки атома (ионизация более высоколежащих электронных уровней, ионизация других химических элементов, рассеяние); $\mu_0(k)$ – коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего. Более наглядно процедуру выделения осцилляций EXAFS можно рассмотреть на следующем рисунке



Аппроксимация предкраевой области и области за К-краем Zr (оксид циркония кубической модификации).

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

Методика определения структурных характеристик

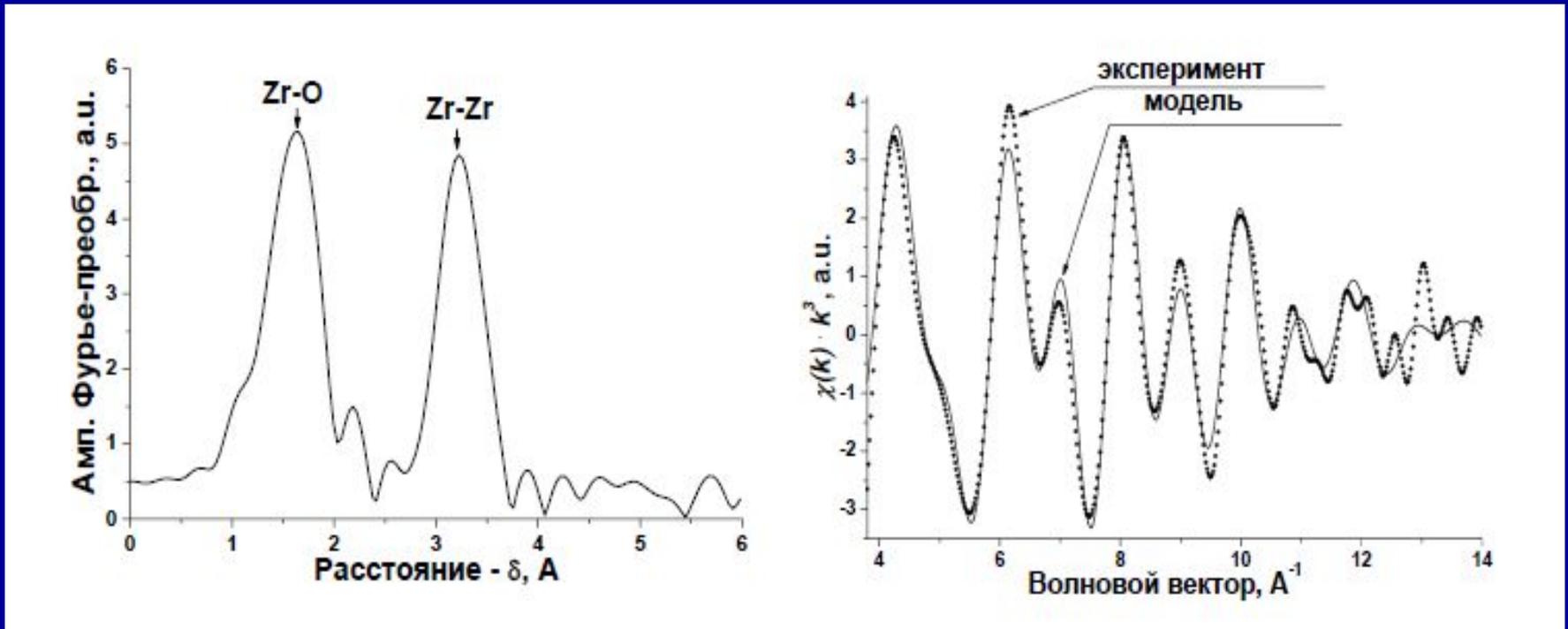
EXAFS-осцилляции в одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния описываются формулой:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i \cdot F_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 \cdot k^2) \sin(2kR_i + \varphi_i(k)),$$

где индекс i относится к координационной сфере атомов одного типа; R_i – расстояние до i -й сферы; N_i – число атомов данного типа; σ_i – фактор Дебая-Валлера (структурная разупорядоченность и тепловые колебания атомов); $F_i(k)$ – амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на 180° (фактор обратного рассеяния); $\varphi_i(k)$ – изменение фазы фотоэлектрона, происходящее при его испускании центральным атомом и его рассеянии назад.

Кривая радиального распределения атомов $\rho(R)$ позволяет более наглядно представить пространственный и количественный состав ближайшего окружения поглощающего атома. $\rho(R)$ определяется из функции $g(R)$, получаемой Фурье-преобразованием $\chi(k)$:

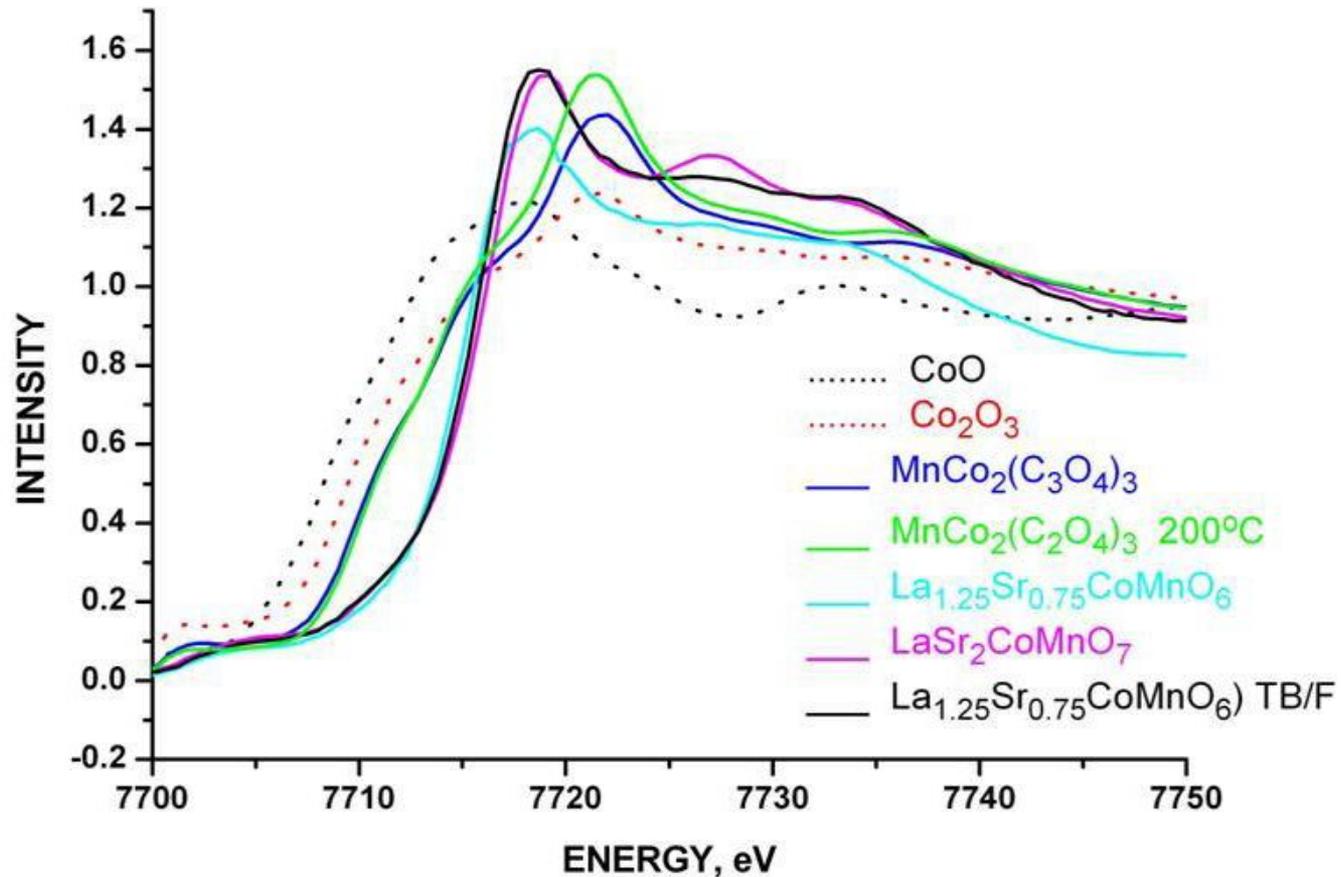
Получение структурной информации из EXAFS спектров



Функция радиального распределения (оксид циркония кубической модификации).

$\chi(k) \cdot k^3$ и $\chi_{\text{мод}}(k) \cdot k^3$ (оксид циркония кубической модификации).

СДВИГ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КОБАЛЬТИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ПО ДАННЫМ XANES



XANES спектры кобальта в различных соединениях.

