

ОБЗОРЫ

ДИАГНОСТИКА 3D ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СПЕКТРОСКОПИИ XANESА.Н. Кравцова¹, Л.В. Гуда¹, О.Е. Положенцев¹, И.А. Панкин^{1,2}, А.В. Солдатов¹¹Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: akravtsova@sfedu.ru

²Университет Турина, Турин, Италия

Статья поступила 2 апреля 2018 г.

Приведен обзор современных работ в области применения спектроскопии рентгеновского поглощения в околопороговой области (XANES) для определения параметров трехмерной локальной атомной структуры в наноструктурированных материалах. Особое внимание уделяется новому методу, основу которого составляет теоретический анализ спектров XANES с использованием приближения многомерной интерполяции. Уникальность метода заключается в том, что он позволяет не только с высокой точностью (вплоть до 0.01 Å) определять межатомные расстояния в материалах без дальнего порядка в расположении атомов, но и оценивать угловое распределение атомов (т.е. определять углы химической связи) в любых конденсированных материалах. В качестве примеров используются несколько типов наноструктурированных материалов, включая координационные соединения, полупроводниковые квантовые точки, наноразмерные структуры в квазикристаллах и минералах вземного происхождения.

DOI: 10.26902/JSC20180725

Ключевые слова: 3D локальная атомная структура, спектроскопия XANES, теория функционала плотности, синхротронное излучение, наноструктурированные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Прецизионное определение параметров локальной атомной структуры материалов важно как с точки зрения фундаментальной науки для понимания природы физико-химических свойств, так и для прикладных исследований как базис для создания новых материалов с заданными свойствами, например, катализаторов химических реакций, новых активных наночастиц биомедицинского назначения, материалов для аккумуляторов нового поколения и топливных элементов. Для материалов, имеющих дальний порядок в расположении атомов, параметры атомной структуры с высочайшей точностью можно определять, например, методом рентгеновской дифракции [1]. Однако для наноструктурированных материалов с уменьшением размера области, в которой сохраняется порядок в расположении атомов (области когерентного рассеяния), ввиду уширения дифракционных максимумов точный рентгеноструктурный анализ оказывается затруднительным [2]. С другой стороны современные тенденции в материаловедении ставят перед учеными задачи исследования взаимосвязи структуры и свойств наноразмерных объектов, вплоть до объектов, содержащих единичные активные атомы, таких, например, как одноатомные нанокатализаторы [3]. Современные просвечивающие электронные микроскопы позволяют увидеть отдельные атомы наноматериала без дальнего порядка, но не

позволяют с требуемой точностью определить межатомные расстояния, особенно в случае, если требуется изучать изменения структуры наночастицы в ходе реакции, фазовых переходов и других процессов [4].

Одним из уникальных методов для таких исследований является рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS — X-ray Absorption Spectroscopy) — признанная высокоэффективная методика для исследования атомной и электронной структуры вещества, в том числе без дальнего порядка в расположении атомов, которая имеет высокую чувствительность к малым изменениям локального окружения атома, поглощающего рентгеновские кванты [5—10].

Для количественного описания процессов рентгеновского поглощения используется понятие коэффициента рентгеновского поглощения μ , определяющего уменьшение интенсивности рентгеновского пучка с глубиной образца [9—11]:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x},$$

где I_0 — интенсивность падающего на образец рентгеновского излучения; x — толщина образца; I_x — интенсивность прошедшего через образец излучения.

В процессе взаимодействия рентгеновского излучения с веществом при энергии кванта, равной минимальной энергии, необходимой для удаления электрона из определенной электронной оболочки (энергия ионизации уровня), коэффициент поглощения испытывает резкий скачок (наблюдается край поглощения). Энергия поглощенного излучения на краях поглощения соответствует энергиям связи электронов на K , L , M и т.д. оболочках поглощающего атома. Края поглощения обозначаются в порядке возрастания энергии — K , L_1 , L_2 , L_3 , M_1 и т.д., что соответствует возбуждению электрона с $1s$, $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3s$ и т.д. орбиталей (состояний).

Интерес представляет анализ тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS — X-ray Absorption Fine Structure), к которой относят осциллирующий характер коэффициента поглощения рентгеновского излучения при энергиях выше края поглощения. XAFS является результатом интерференции выходящей из поглощающего атома фотоэлектронной волны с волнами, рассеянными на атомах, окружающих поглощающий. Различие поведения фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния является причиной того, что XAFS условно разделяется на две области, именуемые ближней или околопороговой тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (XANES — X-ray Absorption Near-Edge Structure) и протяженной или дальней тонкой структурой спектра рентгеновского поглощения (EXAFS — Extended X-ray Absorption Fine Structure) [5—11]. В области EXAFS, охватывающей область энергий приблизительно от 30—50 до 1000 эВ относительно края поглощения, преобладающими являются процессы однократного рассеяния фотоэлектрона, выходящего из поглощающего атома, на атомах окружения. Поэтому анализ области EXAFS содержит детальную информацию о радиальном распределении атомов в ближайшем окружении поглощающего элемента, но не может дать информацию об углах связей. В области XANES, ограниченной энергетическим интервалом до 30—50 эВ выше края поглощения, преобладающими являются процессы многократного рассеяния фотоэлектронной волны на атомах окружения, поэтому анализ области XANES позволяет получать уникальную информацию о полной геометрии исследуемых материалов (не только о длинах, но и об углах связей).

Однако до настоящего времени возможность выделения количественной структурной информации из спектров XANES практически не использовалась, что связано, в первую очередь, с недостаточным развитием теоретических подходов и соответствующего программного обеспечения для количественного определения параметров локальной атомной структуры из анализа рентгеновских спектров поглощения в околопороговой области [6]. Ранее [12] при участии одного из авторов настоящей работы был предложен метод выделения количественной информации о геометрии, варьируя структурные параметры и минимизируя расхождение между теоретической кривой и экспериментальным спектром. Подход, развитый на основе этого метода группой итальянских исследователей, был применен для определения локальной структуры активного металлического центра в белках типа миоглобина [13], окружения ионов меди и цинка в активном металлическом центре белков типа супероксиддисмутазы [14]. Этот под-

ход базируется на непосредственном сопоставлении экспериментального спектра и результатов расчетов спектра XANES методами полного многократного рассеяния для всевозможных различных наборов структурных параметров. Подход был реализован в пакете программ MXAN [15]. Существенным недостатком такого подхода является то, что во время процедуры поиска минимума расчеты полного многократного рассеяния проводятся для всех требуемых наборов структурных параметров (а таких наборов оказывается не менее 1000). Расчет каждого из спектров достаточно трудоемок и требует больших вычислительных ресурсов (от одного до нескольких дней для расчета одного спектра и, соответственно, несколько тысяч часов работы современного компьютера для всего цикла оптимизации геометрии), поэтому выполнение процедуры оптимизации структуры с использованием пакета MXAN для реальных систем, содержащих более 10 атомов, является очень трудоемкой вычислительной задачей.

В настоящей работе рассмотрен новый альтернативный подход к решению этой задачи. В его основе лежит идея о том, что можно рассчитать спектр для набора структурных параметров достаточно близкого к параметрам исходной геометрии, разложив спектр в ряд как функцию этих параметров [16]. Тогда оптимизация структурных параметров путем минимизации расхождения между экспериментальным и теоретическим спектрами проходит достаточно быстро. Данный подход позволяет значительно уменьшить число требуемых расчетов с помощью теории полного многократного рассеяния или другого *ab initio* метода (например, расчетов в "полном" потенциале, что особенно важно для наноструктурных материалов, веществ с неплотной упаковкой атомов, поверхностных слоев и материалов с высокой долей ковалентной химической связи). Таким образом, удастся существенно сократить трудоемкость вычислений [17]. Разработанный пакет программ FitIt3.0 [18], благодаря интуитивно понятному графическому интерфейсу, позволяет использовать его широкому кругу пользователей. Текущее состояние анализа спектров XANES позволяет выделять информацию о структуре вокруг поглощающего типа атомов с точностью вплоть до 1 пм для длин связей и нескольких градусов для углов связей. Пакет FitIt также позволяет осуществлять компонентный анализ (PCA — Principle Component Analysis) и определять концентрации различных фаз, присутствующих в исследуемом материале.

Помимо локальной атомной структуры, спектроскопия XANES дает информацию об электронном строении изучаемых соединений, позволяя проводить анализ незаполненных парциальных плотностей электронных состояний вблизи дна зоны проводимости и оценку зарядового состояния атомов по положению края рентгеновского поглощения.

Далее будут рассмотрены примеры применения спектроскопии XANES для выделения информации о структуре различных типов наноструктурированных материалов, включая координационные соединения, полупроводниковые квантовые точки, квазикристаллы и минералы внеземного происхождения.

ХАΝΕS СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МАТЕРИАЛОВ

Координационные соединения

Методы XANES и EXAFS спектроскопии могут быть успешно применены для исследования молекул и координационных соединений. Так, спектроскопию XANES применяли для изучения атомной структуры и электронного строения комплексных соединений на основе железа [19, 20], кобальта [21, 22], никеля [21, 23, 24], меди [21, 25], а также более тяжелых элементов, таких, например, как рутений [26, 27], осмий [28], платина [29, 30], золото [31, 32]. Исследовались как моноядерные [19, 20, 22, 25, 28—32], так и многоядерные [23, 26, 27] соединения.

Структура координационных соединений часто исследуется на основе компьютерного моделирования — путем оптимизации структурных моделей, построенных с учетом стандартных длин связей и углов, на основе теории функционала плотности (DFT — Density Functional Theory) [33, 34]. Оптимизация атомной геометрии и расчет электронных свойств молекул, координационных соединений и наносистем возможна, например, на основе теории DFT, реали-

зованной в программном пакете ADF [35], а также в рамках подхода DFT в приближении псевдопотенциалов в программных кодах VASP [36, 37], Quantum Espresso [38, 39]. Спектроскопия XANES в этом случае может применяться для верификации структуры координационного соединения, полученного на основе моделирования. Путем сопоставления экспериментального спектра рентгеновского поглощения комплексообразующего металла с соответствующим теоретическим спектром, вычисленным для структурной модели, полученной в результате геометрической оптимизации в рамках DFT, можно судить о корректности структурных параметров. Верификация структурных моделей на основе спектроскопии XANES осуществлялась для комплексов кобальта [40], никеля [41].

В случае, если рассматриваются несколько альтернативных структурных моделей координационного соединения, путем сопоставления экспериментального спектра XANES с теоретическими спектрами, можно делать вывод о вероятности реализации той или иной структурной конфигурации исследуемого координационного соединения. При этом могут использоваться как качественные, так и количественные (в частности, среднеквадратичные отклонения теоретических спектров от экспериментального) критерии сопоставления. Подобный анализ описан в работе [42], где спектроскопию XANES в сочетании с компьютерным моделированием использовали для определения атомной структуры комплексов меди(II) на основе 1'-фталазинилгидразон диацетилмонооксима, полученных реакциями с нитратом и хлоридом Cu(II) — $C_{24}H_{24}N_{10}Cu_2O_2$ и $C_{24}H_{24}Cu_2N_{10}Cl_2O_2$. 1'-Фталазинилгидразон диацетилмонооксим может образовывать комплексные соединения, различающиеся природой металлхелатного цикла и донорных атомов, также возможно образование биядерных комплексов с различным способом димеризации моноядерных фрагментов. Состав исследуемых комплексов по данным физико-химического исследования соответствовал $[Cu(HL)]_2 \cdot 2NO_3^-$ и $[Cu(HL)Cl_2]_2$, где L — монодепротонированная форма лиганда. Вероятные структурные модели комплексов были получены путем геометрического моделирования с использованием стандартных длин связей и углов связей и в последующем оптимизированы на основе DFT с помощью кода ADF. Структурные модели одного из изучаемых в работе [42] комплексов — $C_{24}H_{24}N_{10}Cu_2O_2$ — представлены на рис. 1а; на рис. 1б приведены теоретические спектры XANES на *K*-крае меди, вычисленные для структурных моделей, в сопоставлении с экспериментальным спектром. Можно видеть, что основные особенности экспериментального спектра, обозначенные как *A*, *B* и *C*, воспроизводятся в теоретических спектрах всех рассматриваемых структурных моделей. Однако при анализе спектров XANES важными являются энергетические положения максимумов спектра (точнее, энергетические расстояния между особенностями спектра). Рис. 1б демонстрирует, что спектры для моделей 1 и 3 не согласуются с экспериментом по энергетическому положению особенности, обозначенной как *C*, в то время как спектр, вычисленный для структурной модели 2, хорошо согласуется с экспериментом по энергетическому положению максимума *C*. Следовательно, можно заключить, что структурная модель 2 является наиболее вероятной моделью структуры комплекса $C_{24}H_{24}N_{10}Cu_2O_2$. В некоторых случаях, когда теоретические спектры структурных моделей достаточно близки, сделать выбор наиболее оптимальной структурной модели помогает сравнительный анализ первых производных экспериментального и теоретических спектров. Анализ первых производных помог установить наиболее вероятную модель структуры комплекса $C_{24}H_{24}Cu_2N_{10}Cl_2O_2$ [42].

Возможности современных синхротронных центров третьего поколения [8] позволяют применять рентгеновскую спектроскопию поглощения для исследования изменений структуры соединений в ходе различных процессов, в том числе в ходе протекания химических реакций, в процессе фотовозбуждения [43—52]. Метод применим, в том числе, и для исследования образцов в растворах. Регистрация спектров XANES в синхротронных центрах возможна с разрешением по времени вплоть до ~100 пс.

В последнее время одними из широко изучающихся химических реакций являются процессы фотоиндуцированного переноса заряда, имеющие отношение к молекулярным устройствам, фотокатализу, а также накоплению и преобразованию солнечной энергии [43—52]. Для

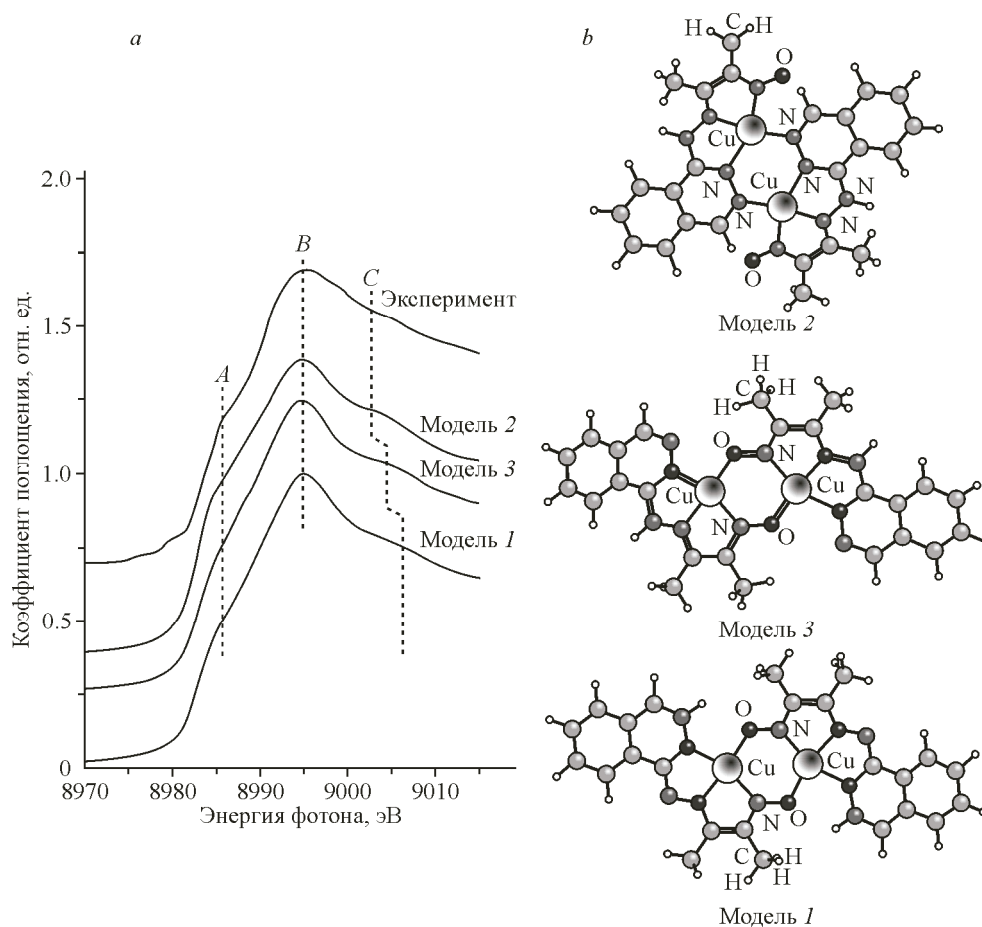


Рис. 1. Изомерные геометрические модели комплекса $C_{24}H_{24}N_{10}Cu_2O_2$ (а), сопоставление экспериментального CuK-XANES спектра комплекса $C_{24}H_{24}N_{10}Cu_2O_2$ с теоретическими спектрами, вычисленными для структурных моделей (б) [42]

понимания природы таких процессов представляет интерес исследование структуры молекул и комплексных соединений в промежуточных "короткоживущих" фотовозбужденных состояниях. Исследование структур соединений на промежуточных стадиях таких реакций возможно на основе лазерно-инициированной спектроскопии рентгеновского поглощения с временным разрешением (LITR-XAS — Laser-Initiated Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy). Другие названия данного метода — рентгеновская спектроскопия поглощения переходных процессов (ХТА — X-ray Transient Absorption), спектроскопия рентгеновского поглощения "накачки-зондирования" (Pump-and-Probe X-ray Absorption Spectroscopy) [44]. Методика состоит в возбуждении комплексного соединения лазерным импульсом в видимом и ультрафиолетовом диапазоне длин волн и последующем исследовании изменений в структуре, вызванных фотовозбуждением, на основе спектроскопии XANES. В работе [51] наглядно продемонстрировано как спектроскопия LITR-XANES совместно с теоретическим моделированием может быть применена для выделения информации о 3D структуре (длины связей и углы связей) возбужденного состояния в процессе переноса заряда от металла к лиганду в комплексе $[Cu(dmp)_2]^+$ ($dmp = 2,9$ -диметил-1,10-фенантролин) в ацетонитриле. Кинетика возбужденного состояния $Cu(dmp)_2^+$ характеризуется триэкспоненциальной функцией с постоянными времени 500—700 фс, 10—20 пс и 1.6—1.7 нс. В работе [51] исследована структура финального "долгоживущего" возбужденного состояния. Путем сопоставления экспериментального спектра XANES на K-крае меди с теоретическими спектрами для нескольких обсуждаемых в литературе структурных моделей возбужденного состояния $[Cu(dmp)_2]^+$ отобрана наиболее вероятная структурная модель,

параметры которой (расстояния Cu—N_{dmp}, Cu—N_{CH₃CN}, угол между связью Cu—N_{CH₃CN} и осью C₂ dmp лигандов, осевое вращение dmp групп) в дальнейшем уточнены на основе метода многомерной интерполяции спектров XANES, реализованного в программе FitIt.

Исследование структурных изменений в ходе более быстрых процессов с временным разрешением вплоть до ~100 фс возможно осуществить с помощью фемтосекундной спектроскопии рентгеновского поглощения на лазерах на свободных электронах (XFEL — X-ray Free Electron Laser), в частности, на Европейском XFEL [53].

Комплексные соединения более тяжелых элементов, например, осмия, потенциально перспективны как противораковые препараты и красители для солнечных ячеек [28]. Однако вследствие высоких значений ширины остовных уровней тяжелых элементов спектры XANES, зарегистрированные традиционно используемыми методами, такими, например, как полный флуоресцентный выход (TEY — Total Electron Yield), оказываются уширенными, почти лишенными спектральных особенностей и, как следствие, не информативными с точки зрения выделения из них структурной информации о координационных соединениях. В работе [28] на примере комплекса Os(bpy)₂(CO)Cl⁺ (bpy — бис(2,2'-бипиридин) продемонстрировано, что в случае краев тяжелых элементов применение спектроскопии рентгеновского поглощения высокого разрешения — HERFD XANES (High Energy Resolution Fluorescence Detection X-ray Absorption Near Edge Structure) [54, 55] позволяет преодолеть ограничения, связанные с большими значениями ширины остовных уровней, дает более детализированную тонкую структуру спектра поглощения и делает возможным извлечение информации о длинах и углах связей молекул и координационных соединений, содержащих тяжелые атомы.

Суть метода получения HERFD XANES спектров заключается в следующем: исследуемый образец облучается пучком рентгеновского излучения, энергия которого варьируется в интервале детектирования спектра рентгеновского поглощения. Процесс поглощения рентгеновских фотонов сопровождается процессом рекомбинации вакансии, возникающей на одном из остовных уровней, который, в свою очередь, сопровождается испусканием рентгеновской флуоресценции. Основное отличие спектроскопии HERFD XANES от измерений спектров XANES в режиме выхода флуоресценции заключается в использовании системы кристаллов-анализаторов. Как правило, используется несколько кристаллов-анализаторов, которые, будучи расположены и отъюстированы определенным образом, позволяют сфокусировать флуоресцентные рентгеновские фотоны, энергии которых принадлежат определенному энергетическому интервалу, на окошке детектора. Таким образом, в отличие от метода регистрации полного выхода флуоресценции (TFY — Total Fluorescence Yield) система кристаллов-анализаторов позволяет детектировать лишь выделенную полосу флуоресценции, что делает возможным высокое энергетическое разрешение. Регистрация спектров HERFD XANES возможна в синхротронных центрах, например, на ондуляторной линии ID26 Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, г. Гренобль, Франция).

В целом, как было продемонстрировано, в настоящее время спектроскопия XANES, в частности, ее разновидность с высоким энергетическим разрешением в режиме детектирования выхода флуоресценции HERFD XANES, в сочетании с компьютерным моделированием на основе теории функционала плотности и передовым теоретическим анализом спектров является высокоэффективным методом выделения информации о трехмерной атомной структуре координационных соединений с точностью до нескольких градусов для углов связей и в некоторых случаях с пикометровой точностью для длин связей.

Полупроводниковые квантовые точки

Многообещающими объектами современных нанотехнологий являются квантовые точки (КТ) [56]. Вследствие своих уникальных оптических и электронных свойств КТ в последние годы играют все более важную роль в высокотехнологичных секторах экономики, находя применение в качестве материалов для солнечных батарей, сверхбыстрых переключателей, элементов логических цепей и биомедицинской диагностики, а также множестве других областей [56]. Свойства КТ существенно зависят от их размера, и важным этапом на пути понимания

этих свойств является установление фундаментальных закономерностей взаимосвязи локальной атомной и электронной структуры КТ. Как известно, анализ атомной структуры методом спектроскопии XANES не требует дальнего порядка в расположении атомов в исследуемом материале и, таким образом, является важным методом анализа атомного и электронного строения различных типов наноразмерных материалов, в том числе и КТ.

В работе [57] описываются результаты исследования квантового эффекта коллоидных КТ PbS [58, 59] методом спектроскопии рентгеновского поглощения в области мягкого рентгена. Измерения XANES спектров на *K*-крае серы проводили с целью оценки модификации полосы проводимости в сравнении с макроскопическим образцом PbS. Полученный сигнал в большей степени обусловлен переходами с атомноподобных $1s$ -орбиталей серы на свободные $3p\sigma^*$ -гибридизованные состояния антисвязывающих орбиталей [57]. Смещение края полосы поглощения света в высокочастотную область в КТ относительно макроскопического образца обусловлено меньшим вкладом от *p*-состояний S, антисвязывающих орбиталей с симметрией t_{1u} . Острый пик, локализованный в области ~ 2480 эВ в спектрах XANES коллоидных КТ PbS, предположительно может быть связан с поглощением серы в форме тиосульфата [60], в то время как соответствующий пик, наблюдаемый для макроскопического образца, может быть ассоциирован с образованием сульфатов/сульфидов на поверхности макроскопического PbS [57].

В работе [61] приводятся результаты анализа чувствительности спектроскопии XANES к изменению локальной симметрии малых КТ (~ 4 нм) на основе Ge и результаты подгонки сигнала EXAFS на *K*-крае германия для только что синтезированных образцов и образцов КТ, полученных в результате отжига. В обоих случаях не наблюдается каких-либо особенностей, соответствующих связям Ge—O, что исключает окисление поверхности частиц как во время синтеза, так и в процессе отжига. Низкие значения координационного числа первой координационной сферы (~ 3.5) для обоих образцов обусловлены малым размером КТ и, как результат, существенным вкладом поверхностных атомов [61]. Для образца, полученного сразу после синтеза, отсутствует пик, соответствующий второй координационной сфере Ge—Ge, что указывает на отсутствие дальнего порядка. EXAFS анализ указывает на уменьшение межатомных расстояний Ge—Ge (~ 2.43 Å) и структурное разупорядочение по сравнению с кристаллическим германием для синтезированного образца без отжига, в то время как межатомные расстояния первой и второй координационных сфер ~ 2.45 и ~ 4.01 Å для образца после отжига близки к значениям для кристаллического германия [61]. Однако при подгонке второй сферы значения фактора Дебая—Валлера оказываются в 2 раза большими, чем для модели кристаллического германия. Результаты моделирования спектров XANES, в некотором противоречии с анализом EXAFS, показывают, что удовлетворительное согласие с экспериментальной кривой в области XANES для только что синтезированного образца может быть получено только при учете второй координационной сферы (при размере кластера от 4.2 Å). На основании проведенного анализа XANES/EXAFS спектров на *K*-крае германия предложены возможные сценарии формирования КТ Ge различной структурной топологии в результате отжига образцов [61]: (i) смесь полностью кристаллических КТ германия и частично аморфных частиц, полученных сразу после синтеза; (ii) случайное распределение кристаллических и аморфных областей в пределах единой КТ; (iii) формирование кристаллического ядра и аморфного поверхностного слоя. Учитывая результаты анализа EXAFS, авторы приходят к заключению о формировании частиц КТ со структурой ядро—оболочка [61]. Таким образом, методами спектроскопии рентгеновского поглощения было показано, что КТ германия демонстрируют высокую степень разупорядочения, но при этом сохраняют симметрию, подобную кристаллическому образцу. Отжиг синтезированных образцов приводит к кристаллизации КТ с сохранением аморфного поверхностного субнанометрового слоя [61].

Ряд работ, посвященных исследованию КТ рентгеновскими методами, описывают применение к структурным исследованиям КТ модификации рентгеновской спектроскопии поглощения OD-XAS (Optically Detected — X-ray Absorption Spectroscopy). Основа данного метода лежит в детектировании фотонов в видимой или околорентгеновской области электромагнитного излучения. Оптически детектируемая спектроскопия рентгеновского поглощения OD-XAS является

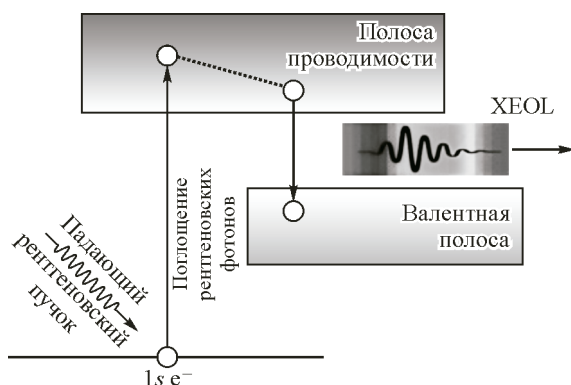


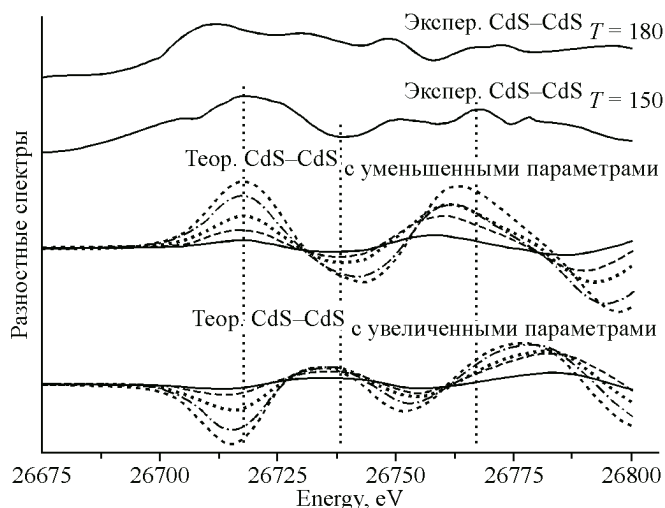
Рис. 2. Схематическое изображение процессов возникновения излучения XEOL, детектируемого в рамках методики OD-XAS [61]

и области за краем поглощения того или иного элемента (рис. 2). XEOL сигнал (оптическая люминесценция, возбужденная рентгеновским излучением) регистрируется с помощью измерения интегрального выхода фотолюминесценции в определенном интервале длин волн. Таким образом, OD-XAS является методикой, чувствительной к областям образца (частиц), где непосредственно происходят процессы, связанные с излучением света в оптическом диапазоне. Несмотря на преимущества этой методики, OD-XAS не способна обеспечить однозначного ответа о происхождении флуоресценции в пористом кремнии (*pSi*) [62]. Одна из основных причин этому — чувствительность OD-XAS к способу пробоподготовки образца для измерений, который препятствует более широкому использованию данной методики. Другая сложность заключается в оценке поверхностной чувствительности данного метода. В работах [62, 63] показано, что полезный сигнал может быть получен из областей образца толщиной несколько нанометров от поверхности.

В работе [62] исследованы две серии образцов КТ на основе германия в диапазоне размеров от 5 до 9 нм, поверхность которых покрыта кислородом или водородом. Было показано, что спектроскопия OD-XAS обладает достаточной чувствительностью, чтобы доказать различное происхождение оптически активных центров наночастиц германия с различной модификацией поверхностного слоя. Показано, что для частиц с окисленной поверхностью активными оптическими центрами являются обогащенные оксидом области образца [62]. Для частиц, поверхность которых покрыта атомами водорода, ответственными за испускание света являются разупорядоченные области наночастиц германия. На основании расчетов методами молекулярной динамики авторы работы [62] предположили, что эти разупорядоченные области КТ германия соответствуют разупорядоченным приповерхностным слоям толщиной порядка нескольких ангстрем.

Ряд работ сочетает в себе экспериментальные исследования методами рентгеновской спектроскопии поглощения с теоретическим моделированием спектров XANES, а также оптимизацию геометрии различных структурных моделей КТ. В работе [64] представлен анализ XANES спектров на *K*-крае кадмия, полученных для КТ CdSe в широком диапазоне размеров частиц. В работе [65] зарегистрированы спектры XANES на *K*-крае кадмия КТ CdS размером ~10 нм, полученных микроволновым синтезом при варьировании температуры и продолжительности синтеза. С целью анализа изменений в структуре КТ были проведены расчеты спектров XANES фазы сфалерита CdS с параметрами решетки, уменьшенными на 2, 4, 6, 8 и 10 %, а также увеличенными на 2, 4, 6, 8 и 10 %. Вследствие большой ширины *1s*-основного уровня Cd особенности XANES на *K*-крае кадмия явились достаточно уширенными, поэтому визуальные отличия в спектрах, вычисленных с разными параметрами решетки, были трудно различимы. В данном случае проанализировать изменения в структуре КТ по сравнению с макроскопическим образцом помогло исследование тенденций в разностных XANES спектрах. Было проведено сопоставление экспериментальных разностных спектров между макроскопическим CdS и КТ CdS с теоретическими разностными спектрами между макроскопическим CdS, соответствующим кристаллографическим данным, и CdS с параметром решетки, уменьшенным/увеличенным на x

Рис. 3. Разностные экспериментальные XANES спектры на *K*-крае кадмия, полученные для КТ CdS, синтезированных при различной температуре. Разностные теоретические XANES спектры, полученные путем уменьшения и увеличения параметра решетки, для кристаллического CdS [65]



($x = 2, 4, 6, 8, 10\%$) (рис. 3). Видно, что теоретические разностные спектры между CdS и CdS с уменьшенными параметрами демонстрируют ту же тенденцию, что и экспериментальные разностные спектры, полученные вычитанием спектра макроскопического CdS и синтезированных КТ на основе CdS, тогда как теоретические разностные спектры между CdS и CdS с увеличенными параметрами не повторяют форму экспериментальных разностных спектров. Также в работе [65] были проведены расчеты спектра HERFD XANES на CdK-крае сульфида кадмия, который продемонстрировал намного более детальную структуру спектра, указывая на преимущества анализа экспериментальных спектров HERFD XANES на CdK-крае для получения более точной информации о локальной структуре КТ на основе CdS.

В работе [66] представлены результаты оптимизации структуры моделей КТ на основе ZnS, допированных элементами переходных металлов на основе DFT в приближении псевдопотенциалов (программный комплекс VASP 5.3) [36, 37]. Приведено сравнение спектров XANES на *K*-краях допирующих элементов Mn, Co для структурных моделей до и после оптимизации геометрии. Показана чувствительность метода к изменениям углов и длин связей в результате инкорпорирования в решетку примесных элементов [66]. Показаны изменения электронной структуры материалов в результате допирования на примере расчета полной и частичной плотностей электронных состояний для модели частицы ZnS, допированной кобальтом. По результатам расчетов предполагается формирование примесных уровней в результате гибридизации *d*-состояний Co и *p*-состояний S [66].

Другим немаловажным аспектом исследования структуры и морфологии КТ является исследование КТ со структурой ядро—оболочка. Это сложные полупроводниковые структуры, в которых, как правило, ядро и оболочка представлены различными полупроводниковыми материалами. Среди различных полупроводниковых материалов КТ на основе селенида кадмия CdSe были наиболее интенсивно исследованы, благодаря ярко выраженному размерному эффекту и варьируемой фотолюминесценции в пределах всего видимого диапазона спектра [67—71]. Однако КТ на основе чистого CdSe оказались недостаточно стабильными и очень чувствительными к внешним условиям и среде [72, 73]. С целью преодоления данных недостатков исследовательские усилия были направлены на разработку и исследования КТ со структурой ядро—оболочка, оболочка которых, как правило, представлена более широкозонным полупроводником по сравнению с полупроводниковым материалом, образующим ядро [74—76]. КТ с топологией ядро—оболочка зарекомендовали себя как более стойкие частицы по отношению к химической деградации и фотоокислению [77—80].

Множество экспериментальных методик было использовано для определения структуры КТ с топологией ядро—оболочка [81—86]. Однако не все методики способны продемонстрировать связь структуры и свойств КТ. Поэтому вопрос понимания локальной атомной структуры этих КТ и их окружения по-прежнему является предметом активных исследовательских дискуссий.

Недавно в работе [87] были приведены результаты исследования КТ CdSe_xS_{1-x} со структурой ядро—оболочка методами спектроскопий XANES и EXAFS. Анализ профиля рентгенов-

ских дифрактограмм, полученных для образцов с различным значением стехиометрического коэффициента x , указывает на формирование сплава селенида и сульфида кадмия в исследуемых КТ [87]. Анализ спектров XANES на K -краях кадмия и селена показал, что положение основного максимума для исследуемых образцов с различным содержанием серы $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ указывает на то, что атомы кадмия в исследуемых образцах частично координированы атомами селена и серы [87]. На спектре рентгеновского поглощения K -края Se как интенсивность, так и положение основного максимума оказывается одинаковым для всех образцов и соответствуют спектру CdSe, указывая на то, что атомы селена координированы кадмием. По результатам анализа Фурье-трансформанты спектра EXAFS на K -крае кадмия было показано, что по мере увеличения количества серы в образце происходит смещение пика, соответствующего первой координационной сфере кадмия, в сторону меньших межатомных расстояний, в связи с тем, что часть атомов кадмия в первой сфере оказывается координирована атомами серы, что соответствует гипотезе о формировании твердого раствора на основе данных рентгеновской порошковой дифракции [87]. Смещение пика на Фурье-трансформантах сигнала EXAFS в сторону меньших значений связано с меньшей длиной связей Cd—S по сравнению с Cd—Se [87]. Анализ координационных чисел (N) при подгонке экспериментальных кривых EXAFS, полученных для различных значений стехиометрического коэффициента x , указывает на уменьшение $N_{\text{Cd—Se}}$ при соответствующем увеличении $N_{\text{Cd—S}}$ по мере уменьшения значения x , в то время как координационное число $N_{\text{Cd—Cd}}$ остается неизменным и составляет ~ 3.6 . Анализ координационных чисел при подгонке спектров EXAFS на K -крае селена позволяет сделать вывод о том, что ядро частиц преимущественно сформировано селенидом кадмия CdSe, так как атомы, участвующие в формировании поверхностного слоя, должны иметь меньшие координационные числа [87].

Другой пример исследования структуры КТ CdSe/ZnS с топологией ядро—оболочка описан в работе [86]. Объектом исследования являлись КТ CdSe/ZnS с усредненным размером частиц 3.4 ± 0.5 нм (длина волны флуоресценции 634 нм), 4.5 ± 0.4 нм (601 нм) и 5.5 ± 0.5 нм (544 нм). Спектры, измеренные на K -крае серы, содержат два основных максимума, локализованных на энергиях ~ 2472 и 2482 эВ для всей серии образцов. Энергетический сдвиг белой линии в спектрах XANES на K -крае серы показывает практически линейную зависимость от степени окисления поглощающего атома и варьируется в интервале 12 эВ от S^{2-} до S^{6+} [88]. С целью интерпретации экспериментальных данных в работе [86] представлены результаты моделирования спектров XANES для атомных кластеров ZnS со структурой типа сфалерита и CdS со структурой типа вюрцита. Получен вывод о том, что атомы серы в образце преимущественно координированы атомами цинка. Анализ EXAFS сигнала на K -крае кадмия показывает, что CdSe со структурой типа вюрцита формирует ядро КТ. Более того, на полученной Фурье-трансформанте EXAFS сигнала наблюдается ярко выраженный пик, соответствующий связям Cd—O в сложном оксиде ТОРО—Cd (ТОРО — триокилфосфин оксид) [89]. Спектры XANES на K -крае селена указывают на абсолютно идентичное локальное окружение атомов селена для всех образцов серии.

Вышеприведенный обзор показывает, что методы рентгеновской спектроскопии поглощения XANES/EXAFS могут служить мощным инструментом исследования локальной атомной структуры КТ и в некоторых случаях способны дать гораздо более детальную информацию о морфологии структуры КТ в сравнении с другими методами. В то время как еще более многообещающей методикой исследования КТ является оптически детектируемая спектроскопия рентгеновского поглощения OD-XAS, которая позволяет селективно получать информацию о локальной атомной структуре оптически активных областей исследуемых объектов.

Квазикристаллы

Квазикристаллы — это упорядоченные вещества, обладающие дальним порядком, но при этом не обладающие трансляционной симметрией, их структуру невозможно описать с помощью одной элементарной ячейки. Исследование структуры квазикристаллических материалов с помощью стандартных рентгеноструктурных методов, прежде всего на основе дифракцион-

ных методов, затруднено. Поэтому применение элементно-чувствительных методик XANES и EXAFS к исследованию локальной атомной структуры квазикристаллов очень актуально.

В работах [90, 91] проводится сравнительный анализ спектров EXAFS на *K*-краях Mn и Cr бинарных и тройных икосаэдрических фаз $Al_{86}Mn_{14}$, $Al_{85}Mn_7Cr_8$ и $Al_{86}Cr_{14}$ на основе икосаэдрической модели структуры α -(Al—Mn—Si) и упаковки Маккея. Определено, что окружение Mn/Cr квазикристалла $Al_{85}Mn_7Cr_8$ содержит, по крайней мере, две сферы атомов Al, одну на расстоянии 2.55 Å, вторая сфера — расстояние до Al или Mn/Cr — не вошла в рассмотрение данных работ.

В работах [92, 93] на основе анализа спектров поглощения *K*-краев Fe и Cu проводилось исследование структуры икосаэдрических сплавов $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ под действием давления от атмосферного до 8 ГПа (для края железа) и 35 ГПа (для края меди). В результате исследования не обнаружено никакого структурного фазового перехода при увеличении давления вплоть до 35 ГПа. Более того, процесс аморфизации не наблюдался, как это наблюдалось в икосаэдрических и кристаллических фазах Al—Li—Cu. Сплав Al—Cu—Fe остается икосаэдрическим, что согласуется с тем, что икосаэдрическая фаза является самой плотноупакованной структурой и поэтому не имеет тенденции к переходу в другую фазу.

В работах [94, 95] исследовали локальные структурные изменения, происходящие при механическом легировании компонент сплава $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ с различными временами измельчения и режимами отжига. Было установлено, что во время процесса измельчения только медь может входить в решетку алюминия для образования соединения Al_2Cu или твердого раствора AlCu в зависимости от времени измельчения, а железо остается исходной структурой ОЦК α -Fe. При отжиге при температуре 700°C в течение 4 ч α -Fe реагирует с соединениями Al_2Cu и твердым раствором AlCu. Основными соединениями, получившимся при отжиге $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ (10 ч) и $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ (40 ч), являются икосаэдрический квазикристалл $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ и твердый раствор Al(Cu,Fe) соответственно. Установлено, что локальные структурные разупорядочения вокруг атомов железа и меди в икосаэдрической квазикристаллической фазе примерно на 50 % больше, чем у твердого раствора Al(Cu, Fe).

В работе [96] проводилось моделирование формирования икосаэдрической структуры квазикристаллов из кристалла-прафаза системы $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$, полученных методом порошковой металлургии. На основе анализа спектров XANES была изучена возможность формирования икосаэдрического окружения вокруг атома железа, состоящего только из атомов алюминия, при этом атомы меди сохраняют свою симметрию такую, как в кристалле-прафазе. Модель структурного перехода от кристалла к квазикристаллу представляет собой диффузионное смещение атомов алюминия вокруг атомов железа с образованием икосаэдра с центральным атомом железа. Ближайшее окружение атомов меди состоит главным образом из атомов алюминия и меди, атомы железа не входят в ближайшее окружение меди. На основе рентгеновской спектроскопии поглощения проанализированы локальное атомное окружение вокруг атомов железа и меди, параметры локальной атомной структуры (длины связей, координационные числа, химическое окружение). Такие же выводы представлены в работах [97, 98]. Обнаружено, что координационная оболочка ближайших соседей атомов железа содержит атомы алюминия, тогда как атомы меди окружены преимущественно атомами алюминия и некоторыми атомами меди как ближайшими соседями, но не атомами железа. Результаты дают экспериментальную поддержку физической картины атомов железа, внедренных в среду, обогащенную алюминием, без прямых контактов с другими атомами Fe.

В работах [99, 100] исследовалась перестройка локальной среды меди и железа в тройных сплавах Al—Fe—Cu при переходе от кристаллической к квазикристаллической фазе. Установлено, что ближайшая координация меди сохраняет симметрию, характерную для кристалла, однако вращение и небольшие смещения атомов медной матрицы приводят к значительной перегруппировке атомов алюминия вокруг атомов железа. В результате икосаэдрические кластеры с пятиугольной симметрией образуются вокруг атомов железа, а нарушение трансляционной симметрии сопровождается переходом Al—Fe—Cu в квазикристаллическое состояние.

В работе [101] с использованием спектроскопии EXAFS определяли параметры локальной структуры атомов циркония и палладия в соединении $Zr_{70}Pd_{30}$ в квазикристаллических и аморфных состояниях: координационные числа, межатомные расстояния и фактор Дебая—Валлера. Был определен характер локальных превращений атомов в бинарных сплавах $Zr_{70}Pd_{30}$, $Zr_{80}Pt_{20}$ и $Zr_{70}V_{30}$ при переходе в квазикристаллическое состояние. Установлено, что центры образования икосаэдрических кластеров во всех трех сплавах являются атомами циркония. Локальная структура атомов палладия и платины почти такая же, как и в аморфной фазе.

В работе [102] с помощью парных функций распределения (PDF — pair distribution functions), полученных с помощью EXAFS-анализа и рентгеновской дифракции, исследовалось локальное атомное окружение в икосаэдрических квазикристаллах $R_8Mg_{42}Zn_{50}$ с редкоземельными элементами ($R = Y, Dy$). Установлено, что магнитные атомы R окружены главным образом цинком и, в небольшой концентрации, магнием. Определены межатомные расстояния, координационные числа, а также параметр Дебая—Валлера.

В работе [103] атомная структура икосаэдрического $Ti-Zr-Ni$ квазикристалла определяется путем использования сходства с периодическими кристаллическими фазами, данными дифракции и результатами расчетов *ab initio*.

Можно видеть, что спектроскопии XANES и EXAFS позволяют получать полезную структурную информацию для квазикристаллов, которые, не обладая полной трансляционной симметрией, затруднительно поддаются анализу методами традиционного рентгеноструктурного анализа. EXAFS-анализ является мощным инструментом исследования квазикристаллов на основе бинарных сплавов.

Метеориты

Структура метеоритов несет в себе информацию о протопланетном облаке нашей Солнечной системы [104]. Они являются источником для исследования космической звездной пыли при изучении не только межпланетного вещества [105], но и комет [106], а также вещества, принесенного в Солнечную систему из других звездных систем [107, 108]. Наиболее изученными являются углистые хондриты [109—113], большой интерес вызывают лунные и марсианские метеориты [105, 114, 115]. Также исследуются ахондриты [114, 116, 117] и обыкновенные хондриты [118, 119].

Для понимания природы метеоритов широко распространены такие исследовательские методы, как анализ изотопного состава (например, для определения возраста метеоритов [120, 121]) или Мессбауэровская спектроскопия [122—126]. Но эти методы не дают прямого представления о структуре вещества. Поэтому в последнее время все большее распространение получают исследования метеоритов с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения, например, в режиме выхода флуоресценции [127]. Так, в [106] на основе спектроскопии EXAFS исследовались частицы, принадлежавшие следу кометы Wild2/81P. Часть метеоритов была изучена с помощью методики микро-XANES [109, 114, 116, 128, 129]. В большей части работ анализируются XAFS на K -краях легких элементов, таких как углерод или азот [110, 130—132], реже на K -крае железа [104, 109, 111, 112, 115, 133]. Также проводятся исследования спектров поглощения метеоритов в области мягкого рентгена — L -краев железа [134] и других $3d$ -металлов (кремния, ванадия, хрома, марганца и меди) [135].

Анализ спектров XANES на краях поглощения C, O, N позволяет проводить анализ органической компоненты метеоритов [130]. Так, в [130] анализируют богатые углеродом частицы в ксенолитовых включениях и кристаллах галита метеоритов Zag и Monahans на основе спектроскопии XANES на K -краях C, N и O с целью изучения природы происхождения включений и кристаллов галита. Анализ спектров XANES позволил установить, что темные включения метеорита Zag и кристаллы галита метеорита Monahans содержат органическое вещество, подобное материалу комет и углистых хондритов.

Исследование обыкновенных хондритов с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения позволяет определить локальную атомную структуру $3d$ -металлов в матрице и хондрах, оценить их оксидное состояние. Так, в работе [112] на основе XANES проведена оценка окис-

лительно-восстановительного состояния железа, в том числе и в обыкновенных хондритах, подверженных гидратации и тепловому метаморфизму. В целом, авторы провели оценку содержания Fe^{3+} в 90 хондритах групп CI, CM, CR, CV и LL. В [133] на основе рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), анализа рентгеновских дифрактограмм XRD и спектроскопии XANES на *K*-крае железа с микрометровым пространственным разрешением охарактеризованы химический и минеральный составы и степень окисления железа мелкозернистой каймы и матрицы метеорита Murchison (CM2) для определения параметров гидрологических изменений в ранней Солнечной системе. Было определено отношение $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, равное 0.8—0.9, и пространственно коррелированные систематические изменения спектров XANES на *K*-крае железа внутри мелкозернистой каймы, которые не наблюдались в матрице. Это может объясняться различиями в локальной минералогии и кристаллохимии этих компонент на микрометровом уровне.

В [113] зарегистрированы спектры XANES на *K*-крае железа в матрице углистых хондритов (рассмотрены семь хондритов группы CM и один хондрит Orgueil группы CI) с целью получения количественного представления о минералогии железосодержащих фаз, окислительно-восстановительном состоянии и окружении железа. Анализ спектров показал, что в хондрите Orgueil преобладает железо в октаэдрических узлах решетки, отношение $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ выше 80 % и в его составе наблюдаются оксиды железа с дополнительными вкладками от филлосиликата. Состав CM метеоритов отличается присутствием кронстедтита и наличием значительного количества тетраэдрического Fe^{3+} .

В работе [117] проведен анализ спектров XANES на *K*-краях Cr, V и Ti ахондрита и уреилита, а в работах [136, 137] выполнен анализ спектров XANES на *K*-краях Fe, Cr, K, S, P двух кластеров межпланетных частиц пыли. В [136, 137] анализ спектра XANES на Cr *K*-крае показывает, что в кластере L2008Z2 преобладает Cr^{3+} , а спектр описывает смесь, содержащую примерно равные количества хромита и хромсодержащего диопсида. XANES спектры на Fe *K*-крае демонстрируют, что преобладающим состоянием окисления железа в обоих кластерах межпланетных частиц пыли является Fe^{2+} , спектры не соответствуют спектрам фаялита. Анализ XANES спектра на *K*-крае серы позволяет заключить, что в кластере L2009R2 поверхности сульфидов замещаются сульфатом. Не известно, проходила ли эта реакция в Солнечном протооблаке, на родительском теле или во время атмосферного торможения. Однако выявленное высокое содержание цинка в кластере указывает на то, что он претерпел минимальное изменение во время атмосферного торможения, и нагрев, скорее всего, привел бы к получению металла, а не сульфата.

Вышеприведенные работы показывают, что методика XANES широко используется для определения локальной атомной и электронной структуры *3d*-металлов в метеоритах. В частности, анализ XANES на *K*-крае железа является эффективным методом определения зарядового состояния атомов железа [112, 113, 133]. Анализ отношения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ в метеоритах столь широко распространен, так как указывает на окислительную среду в родительском теле [116].

На рис. 4 представлены спектры рентгеновского поглощения Fe *K*-края трех обыкновенных хондритов — Markovka (H4), Polujamki (H4) и Jiddat Al Harasis 055 (L4-5). Спектры зарегистрированы с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku

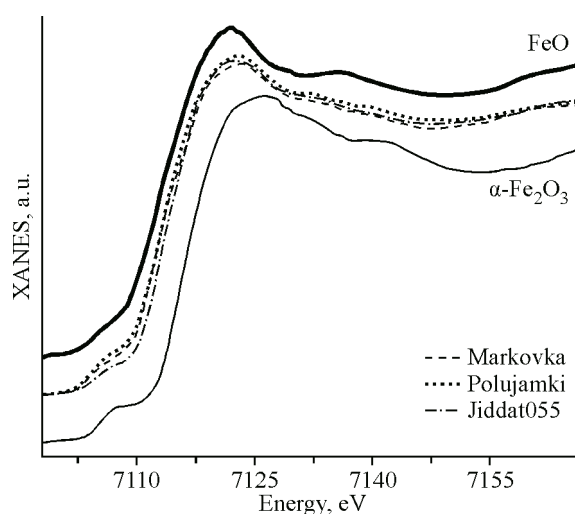


Рис. 4. Сопоставление спектров XANES на *K*-крае железа метеоритов Markovka (штриховая линия), Polujamki (пунктирная линия) и Jiddat Al Harasis 055 (штрих-пунктирная линия) со спектрами образцов сравнения FeO (сплошная черная линия) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (сплошная серая линия) с зарядовыми состояниями железа 2+ и 3+ соответственно

R-XAS в Международном исследовательском центре интеллектуальных материалов Южного федерального университета. XANES спектры на *K*-крае железа метеоритов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 измерены впервые. Сопоставление энергии краев поглощения исследуемых метеоритов и образцов сравнения — оксидов FeO и Fe₂O₃ с зарядовым состоянием железа 2+ и 3+ соответственно — позволило определить, что зарядовое состояние железа в хондритах Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055, главным образом, равно 2+ с небольшой долей 3+.

В последнее время для исследования метеоритов и геологических материалов активно применяется методика микро-XANES, заключающаяся в регистрации спектров XANES сфокусированным до микрометрового диапазона рентгеновским пучком. Данная методика может быть реализована в синхротронных центрах и позволяет анализировать относительное зарядовое состояние исследуемых элементов в различных областях образца. Например, в [138] на основе микро-XANES выполнена оценка локального зарядового состояния железа Fe³⁺/ΣFe в различных областях образцов ахондритов с целью анализа условий их образования.

В целом, спектроскопии XANES и микро-XANES для исследования метеоритов в настоящее время используются недостаточно широко, хотя и являются ценным источником информации об особенностях структуры и электронного строения, которые связаны с условиями образования метеоритов и позволяют проследить закономерности эволюции вещества на различных этапах формирования Солнечной системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что рентгеновская спектроскопия поглощения в околопороговой области (XANES) является высокоэффективным современным методом для определения параметров 3D локальной атомной структуры в наноструктурированных материалах и других материалах без дальнего порядка в расположении атомов. Для выделения структурной информации требуется проведение специального теоретического анализа спектров XANES с использованием приближения многомерной интерполяции. Уникальность рассмотренного метода заключается в том, что он позволяет не только с высокой точностью (вплоть до 0.01 Å) определять межатомные расстояния в материалах без дальнего порядка в расположении атомов, но и оценивать угловое распределение атомов (т.е. определять углы химической связи) в любых конденсированных материалах.

Результаты работы были получены в рамках выполнения государственного задания № 16.3871.2017/4.6 при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Авторы выражают благодарность М.А. Брылевой и А.А. Гуда за сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Lee. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications. UK: Taylor and Francis, **2016**.
2. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods / Eds. G. Huebschen, I. Altpeter, R. Tshuncky, J.-G. Herrmann. Amsterdam: Elsevier, **2016**.
3. D. Natelson. Nanostructures and Nanotechnology. UK, Cambridge: Cambridge University Press, **2015**.
4. J.C.H. Spence. High-Resolution Electron Microscopy. UK, Oxford: Oxford University Press, **2013**.
5. Л.Н. Мазалов. Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, **2003**.
6. J. van Bokhoven, C. Lamberti. X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy. Theory and Applications. UK: Willey, **2016**.
7. XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces / Eds. Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada. Switzerland: Springer, **2017**.
8. Г.В. Фетисов. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества. М.: Физматлит, **2007**.
9. И.Я. Никифоров. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Ростов-на-Дону: ДГТУ, **2011**.
10. C.S. Schnohr, M.C. Ridgway. X-ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors. Heidelberg, **2015**.
11. M. Newville. *Rev. Mineral. Geochem.*, **2014**, 78, 33.
12. S. Della Longa, S. Pin, R. Cortes et al. *Biophys J.*, **1998**, 75, 3154.

13. F.A. Lima, T.J. Penfold, R.M. van der Veen et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 1617.
14. Y. Wang, Sh. Jin, J. Li et al. *Radiat. Phys. Chem.*, **2017**, *137*, 88.
15. M. Benfatto, S. Della Longa. *J. Synchrotron Radiat.*, **2001**, *8*, 1087.
16. G. Smolentsev, A.V. Soldatov. *J. Synchrotron Radiat.*, **2006**, *13*, 19.
17. G. Smolentsev, A.V. Soldatov. *Comput. Mater. Sci.*, **2007**, *39*, 569.
18. Разработанный пакет FitIt 3.0 можно получить на безвозмездной основе по адресу http://nano.sfe-du.ru/fitit_r.html.
19. F. Ericson, A. Honarfar, O. Prakash et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2017**, *683*, 559.
20. Y. Liu, W. Xu, J. Zhang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 5023.
21. A. Drzewiecka-Antonik, W. Ferenc, P. Rejmak et al. *Polyhedron*, **2017**, *133*, 54.
22. D. Kochubey, V. Kaichev, A. Saraev et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, *117*, 2753.
23. N. Schuth, S. Mebs, H. Gehring et al. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2016**, *712*, 012134.
24. M.C. Feiters, G.A. Metselaar, B.B. Wentzel et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 8631.
25. M.A. Kremennaya, M.A. Soldatov, V.A. Streltsov, A.V. Soldatov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2016**, *712*, 012138.
26. I. Alperovich, G. Smolentsev, D. Moonshiram et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 15786.
27. I. Alperovich, D. Moonshiram, J.J. Concepcion, Y. Pushkar. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 18994.
28. K.A. Lomachenko, C. Garino, E. Gallo et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 16152.
29. M.D. Hall, H.L. Daly, J.Z. Zhang et al. *Metallomics*, **2012**, *4*, 568.
30. O.E. Положенцев, В.К. Кочкина, В.Л. Мазалова, А.В. Солдатов. *Журн. структур. химии*, **2016**, *57(7)*, 1558.
31. G.A. Fernandez, A.S. Picco, M.R. Ceolin et al. *Organometallics*, **2013**, *32*, 6315.
32. M.A. Soldatov, I. Ascone, A. Congiu-Castellano et al. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2009**, *190*, 012210.
33. R.G. Parr, W. Yang Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. USA, New-York: Oxford University Press, **1989**.
34. Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory / Ed. J.M. Seminario. Amsterdam: Elsevier, **1996**.
35. G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends et al. *J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 931.
36. G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6*, 15.
37. G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 11169.
38. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2009**, *21*, 395502.
39. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2017**, *29*, 465901.
40. G.B. Sukharina, A.N. Kravtsova, A.V. Soldatov et al. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2009**, *190*, 012148.
41. М.А. Евсюкова, А.Н. Кравцова, И.Н. Щербаков и др. *Журн. структур. химии*, **2010**, *51(5)*, 1114.
42. М.А. Брылева, А.Н. Кравцова, И.Н. Щербаков и др. *Журн. структур. химии*, **2012**, *53(2)*, 297.
43. А.А. Guda, S.A. Guda, M.A. Soldatov et al. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2016**, *712*, 012004.
44. G. Smolentsev, V. Sundström. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *304-305*, 117.
45. G. Smolentsev, B. Cecconi, A. Guda et al. *Chem. - Eur. J.*, **2015**, *21*, 15158.
46. S.E. Canton, X. Zhang, Y. Liu et al. *Faraday Discuss.*, **2015**, *185*, 51.
47. X. Zhang, S.E. Canton, G. Smolentsev et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8804.
48. G. Smolentsev, A. Guda, X. Zhang et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 17367.
49. G. Smolentsev, A. Guda, M. Junousch et al. *Faraday Discuss.*, **2014**, *171*, 259.
50. G. Smolentsev, S.E. Canton, J.V. Lockard et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2011**, *184*, 125.
51. G. Smolentsev, A.V. Soldatov, L.X. Chen. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 5363.
52. J.V. Lochard, S. Kabehie, J.I. Zink et al. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 14521.
53. <https://www.xfel.eu/>
54. K. Hämmäläinen, D.P. Siddons, J.B. Hastings, L.E. Berman. *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *67*, 2850.
55. O.V. Safonova, M. Tromp, J.A. van Bokhoven et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 16162.
56. M. Green. Semiconductor Quantum Dots: Organometallic and Inorganic Synthesis. RSC Nanoscience & Nanotechnology book, **2014**.
57. I.N. Demchenko, M. Chernyshova, X. He et al. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2013**, *430*, 012030.
58. X. He, I.N. Demchenko, W.C. Stolte et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 22001.
59. I.N. Demchenko, M. Chernyshova, X. He et al. *X-Ray Spectrom.*, **2013**, *42*, 197.
60. L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke et al. *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 3283.
61. Y. Zhang, O. Ersoy, A. Karatutlu et al. *J. Synchrotron Radiat.*, **2016**, *23*, 253.
62. W. Little, A. Karatutlu, D. Bolmatov et al. *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 7372.
63. G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 1454.
64. И.А. Панкин, А.Н. Кравцова, О.Е. Положенцев и др. *Журн. структур. химии*, **2016**, *57(7)*, 1508.
65. А.Н. Кравцова, И.А. Панкин, М.А. Солдатов и др. *Журн. структур. химии*, **2016**, *57(7)*, 1501.

66. А.Н. Кравцова, А.П. Будник, И.А. Панкин и др. *Журн. структур. химии*, **2017**, 58(1), 50.
67. D.C. Hannah, N.J. Dunn, S. Ithurria et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, 107, 177403.
68. E.A. Weiss, R.C. Chiechi, S.M. Geyer et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 74.
69. D. Katz, T. Wizansky, O. Millo et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89, 086801.
70. M.E. Schmidt, S.A. Blanton, M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest. *Phys. Rev. B*, **1996**, 53, 12629.
71. A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3065.
72. P. Reiss, M. Protière, L. Li. *Small*, **2009**, 5, 154.
73. M.D. Regulacio, M.-Y. Han. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 621.
74. W. Zhang, G. Chen, J. Wang. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9723.
75. J. van Embden, J. Jasieniak, P. Mulvaney. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14299.
76. J.R. Dethlefsen, A. Døssing. *Nano Lett.*, **2011**, 11, 1964.
77. J. Hensel, G. Wang, Y. Li, J.Z. Zhang. *Nano Lett.*, **2010**, 10, 478.
78. J. Wang, I. Mora-Seró, Z. Pan et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 15913.
79. A. Salant, M. Shalom, I. Hod et al. *ACS Nano*, **2010**, 4, 5962.
80. L. Liu, J. Hensel, R.C. Fitzmorris et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 155.
81. D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N.N. Ledentsov. *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 16819.
82. M.A. van Huis, A. van Veen, H. Schut et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **2004**, 218, 410.
83. H. Shin, D. Jang, Y. Jang et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, **2013**, 24, 3744.
84. B.C. Fitzmorris, J.K. Cooper, J. Edberg et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 25065.
85. A.M. Kelley, Q. Dai, Z.-J. Jiang et al. *Chem. Phys.*, **2013**, 422, 272.
86. H. Wei, J. Zhou, L. Zhang et al. *J. Nanomater*, **2015**, 2015, 764712.
87. L.-Y. Chen, C.-H. Chen, C.-H. Tseng et al. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1592.
88. G.P. Huffman, F.E. Huggins, N. Shah et al. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **2000**, 50, 1106.
89. S.N. Sharma, H. Sharma, G. Singh, S.M. Shivaprasad. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **2006**, 244, 86.
90. A. Sadoc. *J. Phys. Colloq.*, **1986**, 47, C8-1003.
91. M. Maurer. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **1986**, 16, L223.
92. A. Sadoc, J.P. Iite, A. Polian et al. *Philos. Mag. B*, **1994**, 70, 855.
93. A. Sadoc, J.P. Iite, A. Polian et al. *Phys. B*, **1995**, 208&209, 495.
94. S. Yin, Z. Xie, Q. Bian, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, 455, 314.
95. S. Yin, Q. Bian, L. Qian, A. Zhang. *Mater. Sci. Eng., A*, **2007**, 465, 95.
96. О.Е. Положенцев, М.А. Брылева, А.Н. Кравцова и др. *Изв. РАН. Сер. физическая*, **2015**, 79, 1322.
97. M.A. Evsyukova, G. Yalovega, A. Balerna et al. *Phys. B*, **2010**, 405, 2122.
98. J. Padeznik Gomilseka, I. Arconb, A. Kodreb, J. Dolinsek. *Solid State Commun.*, **2002**, 123, 527.
99. A.P. Menushenkov, Ya.V. Rakshun. *Crystallogr. Rep.*, **2007**, 52, 1006.
100. Ya.V. Rakchoun, A.P. Menushenkov, D.S. Chaitoura et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2005**, 543, 208.
101. А.П. Менушенков, О.В. Кашурникова, Р.В. Черников и др. *Изв. РАН. Сер. физическая*, **2008**, 72, 1517.
102. B. Charrier, J.L. Hazemann, D. Schmitt. *J. Alloys Compd.*, **1998**, 281, 117.
103. R.G. Hennig, K.F. Kelton, A.E. Carlsson, C.L. Henley. *Phys. Rev. B*, **2003**, 67, 134202.
104. C.M.O'D. Alexander, A.P. Boss, R.W. Carlson. *Science*, **2001**, 293, 64.
105. G.J. Flynn, S.R. Sutton, S. Wirick et al. *45th Lunar Planet. Sci.*, **2014**, (1959).
106. H.G. Changela, J.C. Bridges, S.J. Gurman. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2012**, 98, 282.
107. K. Nagashima, A.N. Krot, H. Yurimoto. *Nature*, **2004**, 428, 921.
108. G.J. Flynn, S.R. Sutton, B. Lai et al. *Meteorit. Planet. Sci.*, **2014**, 49, 1626.
109. F.-R. Orthous-Daunay, E. Quirico, L. Lemelle et al. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2010**, 300, 321.
110. Y. Kebukawa, M.E. Zolensky, A.L.D. Kilcoyne et al. *Meteorit. Planet. Sci.*, **2014**, 49, 2095.
111. M. Bose, R.A. Root, S. Pizzarello. *Meteorit. Planet. Sci.*, **2017**, 52, 546.
112. A. Garenne, P. Beck, G. Montes-Hernandez et al. *45th Lunar Planet. Sci.*, **2014**, (1941).
113. P. Beck, V. De Andrade, F.-R. Orthous-Daunay et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2012**, 99, 305.
114. W. Satake, T. Mikouchi, M. Miyamoto. *75th Annual Meeting of the Meteoritical Society*, Australia, Cairns, **2012**, (5230).
115. A. Takenouchi, T. Mikouchi. *79th Annual Meeting of the Meteoritical Society*, Germany, Berlin, **2016**, (6135).
116. W. Satake, P.C. Buchanan, T. Mikouchi, M. Miyamoto. *43rd Lunar Planet. Sci.*, **2012**, (1725).
117. S.R. Sutton, C.A. Goodrich, S. Wirick. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2017**, 204, 313.
118. S. Wirick, G.J. Flynn, S.R. Sutton, M.E. Zolensky. *45th Lunar Planet. Sci.*, **2014**, (1940).

119. S.B. Simon, S.R. Sutton, L. Grossman. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2017**, 189, 377.
120. P.W. Kubik, D. Elmore, N.J. Conard et al. *Nature*, **1986**, 319, 568.
121. S.J. McKibbin, T.R. Ireland, Y. Amelin, P. Holden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**, 157, 13.
122. M.B. Madsen, S. Morup, T.V.V. Costa et al. *Nature*, **1986**, 321, 501.
123. M.L. Cerón Loayza, J.A. Bravo Cabrejos. *Hyperfine Interact.*, **2011**, 203, 17.
124. E. Dos Santos, J. Gattacceca, P. Rochette et al. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **2015**, 242, 50.
125. A.D. Al-Rawas, A.M. Gismelseed, A.F. Al-Kathiri et al. *Hyperfine Interact.*, **2008**, 186, 105.
126. M.I. Oshtrakh, E.V. Petrova, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin. *Hyperfine Interact.*, **2008**, 186, 61.
127. K. Terada, K. Ninomiya, T. Osawa et al. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 5072.
128. A. Takenouchi, T. Mikouchi. *47th Lunar Planet. Sci.*, **2016**, (1755).
129. A.H. Peslier, D. Hnatyshin, C.D.K. Herd et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2010**, 74, 4543.
130. Y. Kebukawa, M.E. Zolensky, M. Freis et al. *47th Lunar Planet. Sci.*, **2016**, (1802).
131. S. Wirick, G.J. Flynn, C. Jacobsen, L.P. Keller. *37th Lunar Planet. Sci.*, **2006**, (1418).
132. H. Yabuta, S. Amari, J. Matsuda et al. *41st Lunar Planet. Sci.*, **2010**, (1202).
133. A.J. King, P.F. Schofield, J.F.W. Mosselmans, S.S. Russell. *77th Annual Meteoritical Society Meeting, Morocco, Casanlanca*, **2014**, (5251).
134. A. Elmaleh, F. Bourdelle, A. Scholl et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**, 158, 162.
135. P.F. Schofield, A.D. Smith, A. Scholl et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 277-278, 31.
136. G.J. Flynn, S.R. Sutton, S. Wirick et al. *43th Lunar Planet. Sci.*, **2012**, (1089).
137. G.J. Flynn, P. Northrup, S. Wirick. *46th Lunar Planet. Sci.*, **2015**, (1260).
138. W. Satake, P.C. Buchanan, T. Mikouchi, M. Miyamoto. *42nd Lunar Planet. Sci.*, **2011**, (1608).