

FROM EXAFS TO XANES  
SPECTROSCOPY –  
NOVEL APPROACH  
TO THE STUDY  
OF MATTER

A. V. SOLDATOV

*A novel kind of X-ray absorption spectroscopy is described. On the basis of comparison of the XANES with EXAFS technique new possibilities of XANES spectroscopy for the study of the local structure of matter are presented. An example of XANES application, the study of dynamic changes of protein active center of hemoglobin is discussed.*

**Описана новая разновидность спектроскопии рентгеновского поглощения – XANES. На основе сопоставления с традиционной EXAFS-спектроскопией показаны уникальные возможности использования спектроскопии XANES для анализа локальной структуры вещества. В качестве примера рассмотрено применение XANES для исследования динамических изменений структуры белков типа гемоглобина.**

© Солдатов А.В., 1998

**ОТ СПЕКТРОСКОПИИ EXAFS  
К СПЕКТРОСКОПИИ XANES:  
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ  
ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИИ**

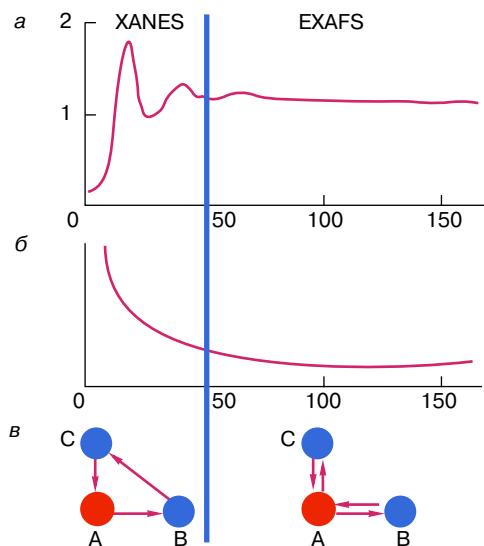
А. В. СОЛДАТОВ

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

**ВВЕДЕНИЕ**

Большинство физико-химических свойств веществ в конденсированном состоянии в значительной мере определяется локальной структурой материала. Сейчас для анализа структуры материи используются различные физические методики. Однако применение традиционных методов затруднено для некоторых важных типов материалов. Обычными методами тяжело исследовать вещества, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Такими веществами являются аморфные материалы, биологические молекулы, молекулы катализаторов у поверхностей и др. В последнее десятилетие успешно развивается группа методик, позволяющих получать структурную информацию из анализа формы спектров рентгеновского поглощения. (Под спектром рентгеновского поглощения понимается зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения в исследуемом образце от длины волны падающего излучения.) Наиболее распространенная разновидность такого метода – EXAFS-спектроскопия [1]. Ее суть заключается в анализе протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения. Эта методика уже была подробно описана в “Соросовском Образовательном Журнале” [2].

В последнее время мощным методом изучения электронной подсистемы и локальной структуры твердых тел стало исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (международный термин –X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES). Несмотря на уникальность информации, извлекаемой из околовороговой структуры спектров поглощения, широкое применение метода XANES до настоящего времени сдерживалось большой сложностью описания физических процессов [3, 4], приводящих к формированию этой структуры, и высоких требований, предъявляемых к разрешающей способности экспериментального оборудования. Для регистрации рентгеновских спектров поглощения используется комплекс аппаратуры, близкий к применяемому в EXAFS-спектроскопии (см. рис. 1 в [1]). Однако к разрешающей способности экспериментальных установок, используемых для получения спектров XANES,



**Рис. 1.** Сопоставление двух областей рентгеновского поглощения: ближняя тонкая структура (XANES) и дальняя тонкая структура (EXAFS): *а* – полный спектр поглощения; *б* – качественная зависимость средней длины свободного пробега фотоэлектрона от его энергии в твердом теле; *в* – два режима рассеяния фотоэлектрона: одно- и многократный (в конкретном случае двукратный)

предъявляются значительно более высокие требования, чем при выполнении EXAFS-исследований. Это связано с тем, что важная структурная информация может быть получена из незначительного изменения энергетического положения ( $E < 0,2$  эВ), относительной интенсивности или расщепления пиков XANES, которые имеют значительно меньшую по сравнению с протяженными деталями EXAFS-спектров ширину.

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКТРА XANES

Несмотря на трудности интерпретации, тонкая околопороговая структура спектров поглощения XANES является очень чувствительной как к электронному состоянию поглощающего атома, так и к его локальному окружению. Поэтому все большее число исследователей начинают применять метод XANES для получения данных об электронном и кристаллическом строении вещества.

Успехи, достигнутые с помощью EXAFS-спектроскопии, оказали большое влияние на развитие теории XANES. Однако исследования показывают, что интерпретация области рентгеновского поглощения, близкой к краю, невозможна на основе приближения однократного рассеяния, используемого в области EXAFS (рис. 1). Было показано, что в ближней к краю поглощения области спектра (область XANES на рис. 1) фотоэлектрон, вылетающий из атома, поглотившего квант рентгеновского излу-

чения, может многократно отразиться от окружающих атомов. Пояснение процессов однократного и многократного рассеяния фотоэлектрона дается на рис. 1, *в*. Фотоэлектрон, вылетающий из поглощающего атома А, может, однократно рассеявшись на атомах окружения В или С, вернуться к атому А (EXAFS-режим) или испытать многократное рассеяние (в частности, на рисунке показано двукратное рассеяние на последовательности атомов В – С) и вернуться на атом А (режим XANES). В настоящее время не существует точного определения границ областей, в которых на формирование спектра поглощения преобладающее влияние оказывают процессы много- или однократного рассеяния фотоэлектронной волны. Основываясь на анализе экспериментальных данных, удалось установить, что XANES занимает энергетический интервал приблизительно до 50 эВ выше края поглощения, а EXAFS-область – соответственно от 50 и вплоть до 1000 эВ за краем (при очень больших значениях энергии в EXAFS начинают проявляться процессы многократного рассеяния). Такое разделение спектра является в значительной мере условным, и в действительности предполагается существование некоторой переходной области. Энергетическое положение границы XANES–EXAFS в рентгеновских спектрах поглощения может существенно изменяться при переходе от одного типа кристаллической структуры к другому и даже для разных соединений с одинаковой кристаллической решеткой. В чем же причина различного поведения фотоэлектронов низкой и высокой энергий? Это связано с тем, что средняя длина свободного пробега фотоэлектрона в твердом теле существенно зависит от энергии и, как показано на рис. 1, *б*, в области низких энергий имеет большее значение, что позволяет фотоэлектрону пройти большее расстояние в веществе и рассеяться несколько раз. В то время как фотоэлектроны высокой энергии могут пройти в веществе лишь небольшое расстояние, достаточное только для однократного рассеяния.

Большая длина свободного пробега фотоэлектрона, соответствующая интервалу XANES, позволяет вовлекать в процесс рассеяния большое количество атомов окружения, находящихся на значительных расстояниях от поглощающего. В режиме многократного рассеяния результирующая интерференционная картина будет складываться из первичной электронной волны и нескольких вторичных, многократно отраженных от соседних атомов. В отличие от случая однократного рассеяния в режиме EXAFS изменение симметрии окружения даже без изменения расстояния между поглощающим атомом и его соседями будет приводить к изменению спектра XANES (см. модельный рис. 2), в то время как EXAFS-спектр двух модельных структур на рис. 2 будет одинаков (из-за однократности рассеяния EXAFS-спектр зависит только от расстояния до соседних атомов и не зависит от углового распределения

ления). Таким образом, анализируя структуру спектров XANES, можно не только определять расстояния до соседних атомов в кристаллической решетке, но и изучать симметрию распределения соседних атомов, то есть полную геометрическую структуру исследуемого вещества.

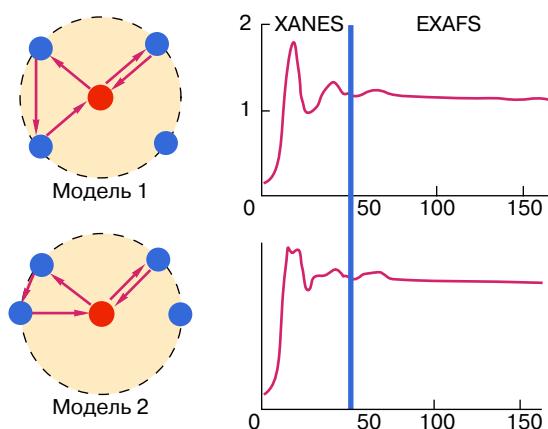
Как было показано выше, преимущества анализа ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) являются следствием многократного рассеяния фотоэлектрона в данной области спектра, однако это приводит к значительному усложнению теории процесса и для надежной интерпретации результатов эксперимента приходится проводить сложные расчеты, используя самые современные компьютеры.

### ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ XANES ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ МАТЕРИИ

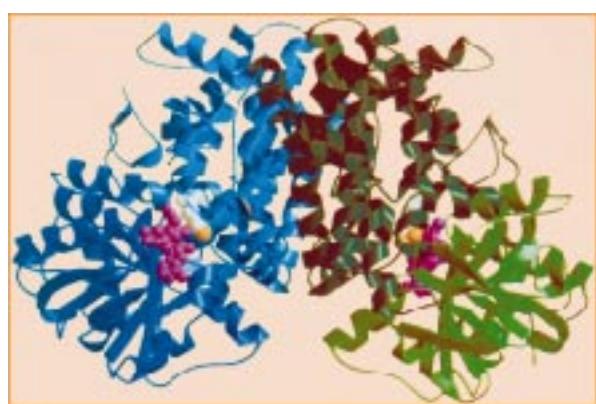
Ниже будет рассмотрено применение XANES-спектроскопии в бурно развивающейся области знаний – биофизике. Важнейшими объектами биофизики являются белки, многие из которых содержат десятки, сотни и даже тысячи атомов. Поэтому для изображения их сложнейшей структуры большие группы атомов заменяют модельными линиями и полосками (см., например, рис. 3). Исследование локальной геометрической структуры вблизи отдельных атомов таких гигантских молекул является сложнейшей задачей особенно для традиционных методов структурных исследований. Еще более сложной является задача анализа изменений структуры во время каких-либо процессов, происходящих в живом организме. А ведь именно одной из задач биофизики является исследование физическими методами особенностей жизненно важных процессов в белковых клетках. Примерами такого процесса

могут служить, в частности, связывание, сохранение и перенос молекул кислорода и CO белками типа гемоглобина – процесс, являющийся основным для обеспечения доставки кислорода в организме.

Как же проследить за изменениями в структуре окружения атома железа, который является активным центром в белках типа гемоглобина в процессе связывания (разрыва связи) с молекулой кислорода или CO? Возникла идея вызывать процесс разрыва связи металла–молекула CO (или O<sub>2</sub>), облучая белок интенсивным светом (излучением лазера) заданной частоты. Для того чтобы процесс разрыва связи и последующий обратный процесс восстановления связи шли медленно, было предложено охлаждать белок до низкой температуры. Такое замедление необходимо, чтобы у исследователей было достаточно времени для получения спектра рентгеновского поглощения образца в процессе разрыва связи и другого спектра с восстановленной связью. Несмотря на существенное замедление процессов разрыва и образования связи при охлаждении, эти процессы делятся всего несколько секунд, и для регистрации спектра рентгеновского поглощения необходим источник рентгеновского излучения высокой мощности. Таким источником может быть только синхротронный накопитель, который испускает синхротронное излучение высокой интенсивности, в том числе и в рентгеновском диапазоне. Поэтому местом проведения эксперимента был выбран международный синхротронный центр (LURE), расположенный в городе Орсе (Франция). На рис. 4 приведена принципиальная схема уникальной установки для исследования динамики и структуры белков типа гемоглобина. Для стабилизации температурного режима образца в области низких температур держатель с исследуемым веществом был помещен в гелиевый термостат, который, в свою очередь, находился в ва-



**Рис. 2.** Влияние изменения симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе на две области рентгеновского поглощения: ближнюю тонкую структуру (XANES) и дальнюю тонкую структуру (EXAFS)

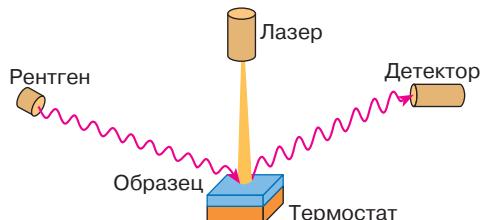


**Рис. 3.** Общий вид сложной белковой структуры. Цветными шариками показаны атом активного центра – железа (оранжевый) и его ближайшие соседи. Сложная пространственная структура, которую образуют множество остальных атомов, представлена в виде непрерывных полосок

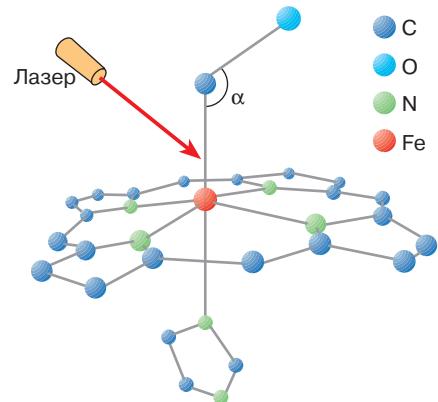
куумной камере. Достаточно высокий вакуум был необходим для уменьшения поглощения рентгеновского излучения в воздухе. Сам образец находился в специальной малой камере с прозрачными окошками из органического материала, пропускающим видимое излучение лазера и мало ослабляющим рентгеновское излучение. В данном случае в качестве образца использовали карбоксимиоглобин – одну из разновидностей белков типа гемоглобина, в котором с атомом железа связана группа CO. Локальная структура этого белка приведена на рис. 5. Под действием лазерного излучения определенной частоты происходит разрыв связи группы CO с атомом железа. В условиях пониженной температуры группа CO отходит на некоторое расстояние от атома железа, а затем через несколько секунд вновь образует связь с ним. В течение всего этого процесса образец облучается рентгеновским излучением и непрерывно регистрируется спектр его рентгеновского поглощения в близкой к краю спектра поглощения железа области энергии (Fe-XANES). Так как при разрыве связи и удалении группы CO от атома железа наблюдается изменение условий многократного рассеяния фотоэлектрона, вылетающего из атома железа в процессе поглощения рентгеновского кванта, то изменяется и форма самого спектра рентгеновского поглощения. Последующий теоретический анализ экспериментальных спектров, проводимый на основе теории многократного рассеяния (см., например, [4]), позволяет изучить геометрию окружения в процессе отхода группы CO от активного центра миоглобина при разрыве связи и в обратном процессе образования связи. В частности, можно следить как за расстоянием между атомами железа и углерода, так и за углом связи Fe–C–O (см. рис. 5). Таким образом, XANES-спектроскопия позволяет получать уникальную информацию о процессах, происходящих в жизненно важных системах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Область успешного применения XANES-спектроскопии не ограничивается, конечно, биофизикой. Данная методика успешно применяется в настоящее время для исследования локальной



**Рис. 4.** Модельная схема уникальной установки для наблюдения динамических изменений структуры около активного центра (атома железа) белков типа гемоглобина



**Рис. 5.** Структура белковой молекулы карбоксимиоглобина в процессе разрыва связи Fe–CO под действием излучения лазера

структурой различных веществ, в том числе таких уникальных новых материалов, как высокотемпературные сверхпроводники, фуллерены, тонкие моноатомные пленки, сверхлегкие сплавы, цеолиты и другие кластерные материалы, молекулы катализаторов на поверхности и многие другие. Обзор некоторых важных актуальных приложений можно найти в работах [5–7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коцубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
2. Ведринский Р.В. EXAFS-спектроскопия – новый метод структурного анализа // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 5. С. 79–84.
3. Bianconi A., Marcelli A. Synchrotron Radiation Research. N.Y.: Plenum Press, 1992. Vol. 1.
4. Ведринский Р.В., Гегузин И.И. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1991. 184 с.
5. Fuggle J.C., Inglesfield J.E. Unoccupied Electronic States. B.: Springer-Verlag, 1992. 353 с.
6. Della Longa S., Soldatov A.V., Pompa M., Bianconi A. // Comput. Materials Sci. 1995. Vol. 4. P. 421–440.
7. Mansour A.N., Dmitrienko A., Soldatov A.V. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55, № 23. P. 15 531–15 536.

\* \* \*

Александр Владимирович Солдатов, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела Ростовского государственного университета, член Российского и Американского физических обществ. Область научных интересов – применение анализа ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения для изучения локальной и электронной структуры веществ в конденсированном состоянии. Автор более 150 научных публикаций.