

ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE
Laboratori Nazionali di Frascati

LNF-82/19(NT)
12 Marzo 1982

S. Mobilio, F. Comin e L. Incoccia : ANALISI DEI DATI EXAFS.

ANALISI DEI DATI EXAFS

S. Mobilio

PULS, Laboratori Nazionali dell'INFN, Frascati

F. Comin e L. Incoccia

CNR, Roma e PULS, Laboratori Nazionali dell'INFN, Frascati

1. - INTRODUZIONE.

Lo studio della struttura fine sopra la soglia di assorbimento nella regione dei raggi X, EXAFS, fornisce informazioni sulle proprietà di struttura locale dei sistemi⁽¹⁾ e permette di ricavarne parametri statici e dinamici qualunque sia il loro stato di aggregazione e in situazioni di estrema diluizione (~ 1 mM). Questo rende l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) estremamente interessante in molti campi: sistemi amorfi, catalizzatori, liquidi, materiali di interesse biologico.

E' noto infatti che le tecniche di indagine strutturale tradizionali, quali la diffrazione di raggi X o di neutroni permettono di ricostruire nello spazio reale la mappa tridimensionale del campione in esame, ma sono soprattutto sensibili all'ordine a lungo "range": la risposta del sistema alla sonda è collettiva.

Si comprende quindi l'importanza di una tecnica essenzialmente locale qual'è l'EXAFS, in grado di esplorare l'immediato intorno dell'atomo assorbitore.

Negli ultimi anni l'utilizzazione delle sorgenti di luce di sincrotrone ha fornito la sorgente ideale di radiazione X per una piena applicazione dell'EXAFS, e il numero degli esperimenti in questo campo è andato via via crescendo, fino a costituire oggi una delle principali attività in tutti i laboratori di luce di sincrotrone.

La linea a raggi X del PULS, presso i Laboratori Nazionali di Frascati è equipaggiata con un monocromatore a cristallo e con un apparato sperimentale per misure di assorbimento a fluorescenza di raggi X (Fig. 1). Il range spettrale disponibile ($\sim 2-12.5$ keV) copre le soglie K dal Cl all'As e le soglie L dallo Zr all'Au.

L'attività sperimentale sulla linea coinvolge oggi un grande numero di ricercatori di

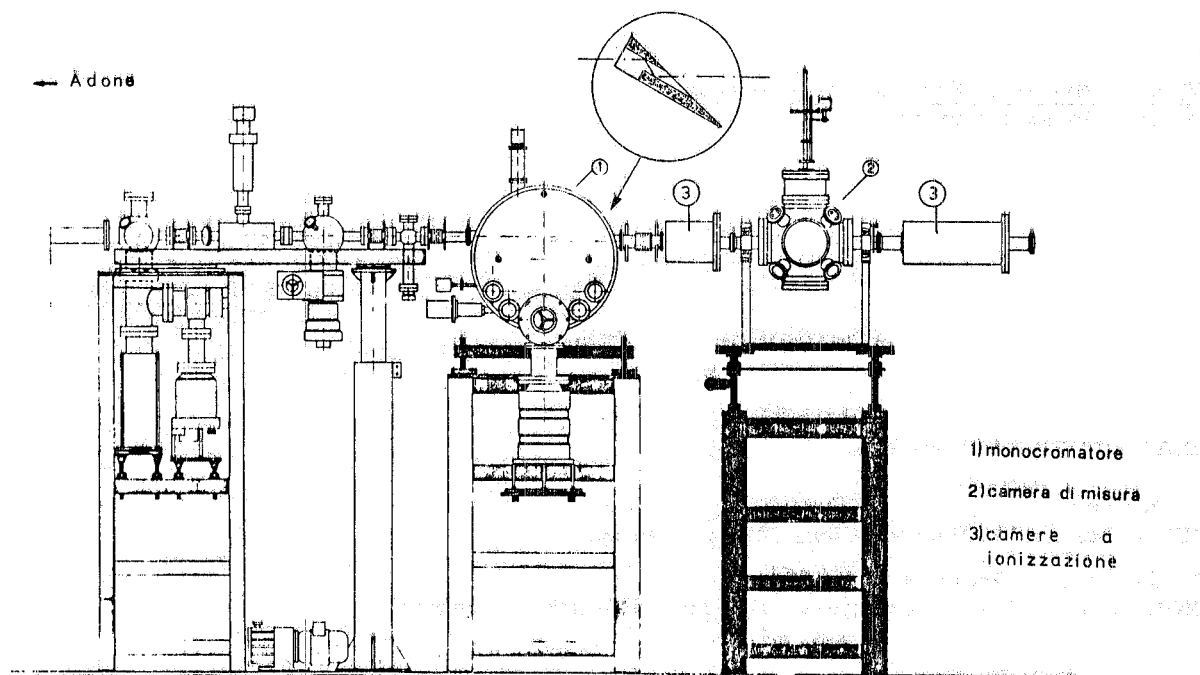


FIG. 1 - Schema dell'apparato sperimentale per misure di assorbimento della linea a raggi X del PULS.

Università e Industrie, ed una grande varietà di tematiche scientifiche. Data la complessità del lavoro di analisi dei dati EXAFS, e allo scopo di facilitare lo scambio e il confronto fra i ricercatori interessati a questa spettroscopia si è ritenuto utile descrivere in questo lavoro l'intera procedura dell'analisi dei dati EXAFS e il set di programmi sviluppato presso il PULS. Questi programmi sono utilizzabili sia sui minicomputer PDP 11/03 e PDP 11/34 del laboratorio PULS, sia sul VAX del Centro di Calcolo dei LNF.

2. - TEORIA DELL'EXAFS: CENNI.

La Fig. 2 mostra lo spettro di assorbimento di una lega contenente Fe, Ni e Cr raccolto a Frascati. Nel range di energie esplorato si hanno le soglie K di tutti e tre i metalli presenti nella lega, ciascuna seguita dalle proprie strutture EXAFS.

Uno spettro di assorbimento nella regione dei raggi X come quello mostrato è dovuto alle transizioni elettroniche da livelli di core a stati finali non occupati. Nell'approssimazione ad un elettrone il coefficiente di assorbimento può essere espresso come:

$$\mu \propto \omega^3 \left| \langle f | \vec{r} \cdot \hat{\epsilon} | i \rangle \right|^2 \quad (1)$$

dove $|i\rangle$ è il livello di core dell'atomo assorbitore e $|f\rangle$ è lo stato finale del fotoelettrone. Quest'ultimo, può essere descritto come un'onda uscente dall'atomo assorbitore diffusa dagli atomi vicini: l'interferenza sull'atomo assorbitore tra l'onda uscente e l'onda diffusa de-

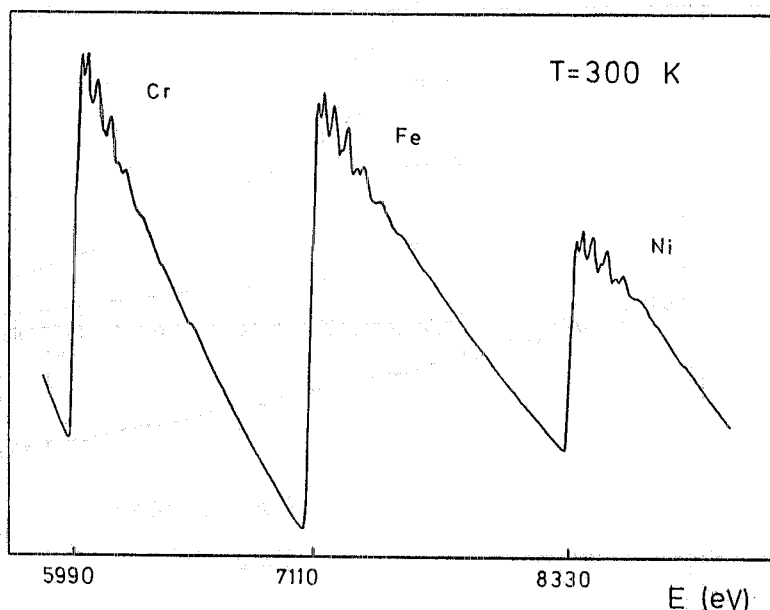


FIG. 2 - Spettro di assorbimento di una lega a base Fe, contenente il 30% di Ni e il 20% di Cr tra 6 e 10 keV. Sono evidenti le soglie K e le strutture EXAFS dei metalli presenti nel campione.

termina un comportamento oscillante nell'elemento di matrice e quindi nel coefficiente di assorbimento. Per energie del fotoelettrone sufficientemente elevate ($E \geq 40$ eV, $k \geq 3.2 \text{ \AA}^{-1}$) il fenomeno può essere approssimato come un singolo scattering: in tale regione la modulazione prende il nome di EXAFS (Fig. 3)^(1, 3).

Per energie inferiori a 40 eV tale semplice descrizione non è più valida in quanto vanno considerati gli effetti di scattering multiplo⁽⁴⁾.

In una trattazione ad onde piane⁽³⁾ è possibile ottenere per lo spettro EXAFS, definito come:

$$\chi(k) = \frac{\mu_K(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2)$$

la seguente espressione:

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^N \frac{f_i(k, \pi)}{k} \int_0^{\infty} \frac{g_i(r)}{r^2} e^{-2r/\lambda} \sin(2kr + \delta'_i(k)) dr \quad (3)$$

In questa relazione la sommatoria è estesa a tutte le specie atomiche presenti nel campione. Il significato dei simboli è il seguente: $\mu_K(k)$ è il coefficiente di assorbimento K dell'atomo in esame nel composto, mentre $\mu_0(k)$ è il suo coefficiente di assorbimento atomico; k è il vettore d'onda del fotoelettrone uscente ($k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (E - E_0)$ dove E_0 è l'energia di legame); $f_i(k, \pi)$ e $\delta'_i(k)$ sono rispettivamente l'ampiezza di backscattering dell'atomo di specie i e

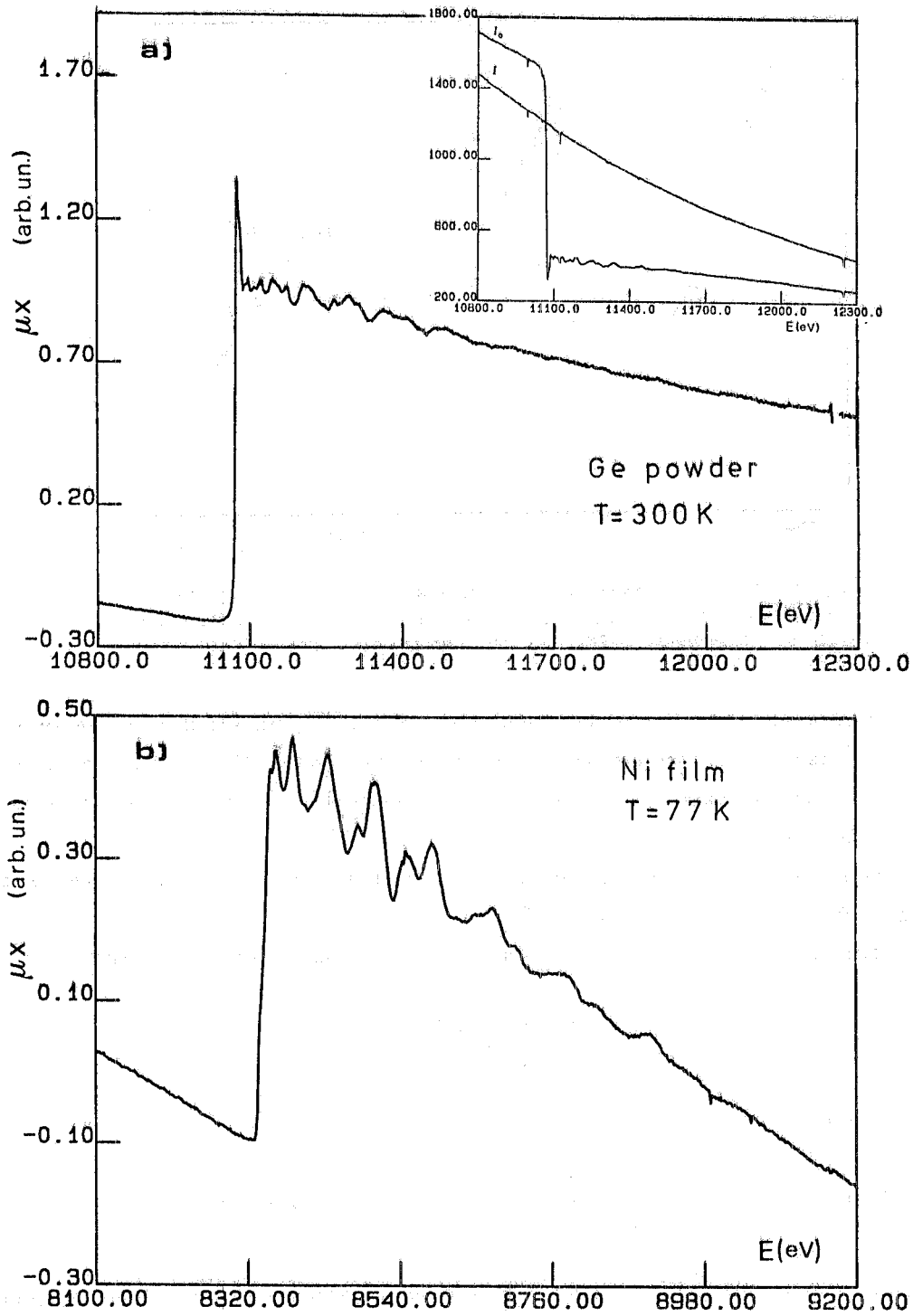


FIG. 3 - a) Andamento del $\ln I_0/I$ vs. E per un campione di Germanio policristallino $T = 300$ K; b) andamento del $\ln I_0/I$ vs. E per un campione di Ni a $T = 77$ K. In entrambi gli spettri sono ben visibili le oscillazioni EXAFS al di sopra della soglia. Nell'inserto sono mostrati gli andamenti separati della I_0 e del I per il Germanio.

lo sfasamento dell'onda elettronica dovuto sia al potenziale dell'atomo centrale ($2\alpha(k)$) che a quello dell'atomo diffusore ($\beta(k)$); $g_i(r)$ è la funzione di distribuzione radiale della specie atomica i ; λ è il cammino libero medio del fotoelettrone.

Nel caso in cui la funzione di distribuzione radiale sia una funzione $\delta(r - R_j)$ (sistema ordinato), convoluta col moto termico della coppia assorbitore-diffusore, il sistema può essere immaginato come costituito da una serie di "sfere" di coordinazione che hanno come centro l'atomo assorbitore, poste a distanza R_j da esso. Ciascuna sfera (o "shell") di coordinazione conterrà N_j atomi diffusori. In tal caso la (3) diviene:

$$\chi(k) = \sum_j N_j f_j(k, \pi) \frac{e^{-2\sigma_j^2 k^2}}{k R_j^2} e^{-2R_j/\lambda} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (4)$$

σ_j^2 rappresenta il fattore di Debye-Waller della coppia assorbitore-diffusore^(x).

Il confronto dei dati sperimentali con la (4) permette di determinare le grandezze fisiche N_j , σ_j^2 ed R_j , e il tipo di atomi che circondano l'atomo assorbitore. Perchè questo confronto sia possibile, bisogna conoscere $f_j(k, \pi)$ e $\delta_j(k)$: si possono usare funzioni calcolate teoricamente^(3b, 6) oppure fare uso del concetto di trasferibilità di fase^(7a) e di ampiezza^(7b) che permette di ricavare sperimentalmente queste due funzioni.

L'uso della trasferibilità porta ad una accuratezza di $2/100 \text{ \AA}$ per le distanze interatomiche^(7a) e del 10% circa per N_j e σ_j^2 relativi alla I shell di coordinazione⁽⁸⁾.

Nei sistemi nei quali la distribuzione radiale non è più di tipo gaussiano (es. vetri metallici⁽⁹⁾, conduttori superionici⁽¹⁰⁾, etc.) lo spettro sperimentale va interpretato in base alla relazione più generale (3) per ricavare le caratteristiche della funzione di distribuzione radiale $g(r)$. In questo caso le limitazioni nella determinazione della $g(r)$ sono connesse al taglio a K_{\min} nello spettro sperimentale⁽¹¹⁾. Infatti, come già osservato, per valori di $K \leq 3.2 \text{ \AA}^{-1}$ intervengono fenomeni di scattering multiplo, e lo spettro non è più interpretabile in base alla (3). Conseguenza di ciò è la scarsa sensibilità dell'EXAFS alle correlazioni a lungo range ($\sim 1 \text{ \AA}$) nella funzione di distribuzione radiale⁽¹²⁾.

3. - DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE DI ANALISI DEI DATI.

Il primo problema che si pone a chi debba analizzare uno spettro EXAFS è l'estrazione della $\chi(k)$ dallo spettro sperimentale. Questo può essere uno spettro di assorbimento⁽¹⁶⁾,

(x) - E' da sottolineare che tale fattore è diverso dal fattore di Debye-Waller classico che interviene, ad esempio, nelle misure di diffrazione a raggi X. L'EXAFS, infatti, è sensibile alla distanza atomo assorbitore-atomo diffusore e quindi il fattore di Debye-Waller è lo scarto quadratico medio di tale distanza, mentre nella diffrazione è lo s. q. m. dalla posizione di equilibrio. Nel caso quindi che il moto degli atomi sia "correlato" (fononi acustici) tale moto non interviene nella determinazione di σ_j^2 dell'EXAFS⁽⁵⁾.

uno spettro di fluorescenza⁽¹³⁾, uno spettro di total yield o più in generale di SEXAFS⁽¹⁴⁾ (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure). Per fissare le idee supporremo che lo spettro misurato sia uno spettro di assorbimento. In tale tipo di spettro si usa misurare la corrente di uscita da due camere a ionizzazione in funzione dell'energia (Fig. 1). In tale caso:

$$I_{0c} = b I_0; \quad I_{1c} = b'(1-b) I_0 \exp(-\mu d) \quad (5)$$

dove I_{0c} e I_{1c} sono le correnti misurate dalle due I. C., b e b' tengono conto dell'assorbimento nelle I. C., μ e' il coefficiente di assorbimento totale ed I_0 è l'intensità del fascio X incidente. Quindi:

$$\mu d = \ln(I_{0c}/I_{1c}) + \ln(b'(1-b)/b). \quad (6)$$

Il coefficiente di assorbimento all'energia E è dovuto alla somma di più contributi: oltre a quello della soglia K in esame ($\mu_K(E)$) compaiono gli assorbimenti dovuti sia alle soglie di energia inferiore dello stesso atomo, sia agli altri atomi presenti nel composto in esame. Se definiamo $\mu_{back}(E)$ la somma di tali assorbimenti si ha:

$$\mu(E) = \mu_K(E) + \mu_{back}(E) \quad (7)$$

quindi:

$$\mu_K(E) d = \ln(I_{0c}/I_{1c}) + \ln(b'(1-b)/b) - \mu_{back}(E). \quad (8)$$

Per dedurre il coefficiente $\mu_K(E)$ dallo spettro sperimentale $\ln(I_{0c}/I_{1c})$ (Fig. 3), occorre individuare l'andamento con l'energia dei termini $\ln(b'(1-b)/b)$ e $\mu_{back}(E)$. Ora, in generale, l'andamento di $\mu_{back}(E)$ è ben descritto dalla nota relazione di Victoreen:

$$\mu_{back}(E) = CE^{-3} - DE^{-4} \quad (9)$$

mentre $\ln(b'(1-b)/b)$ è una funzione lenta di E purchè i gas di riempimento delle camere a ionizzazione abbiano un assorbimento lentamente variabile nel "range" di lavoro. Si suole quindi ricavare l'andamento in energia dei due termini suddetti da un fit dello spettro sperimentale al di sotto della soglia, estrapolando poi il risultato al di sopra della soglia (Fig. 4). In genere viene utilizzata una relazione di Victoreen o un polinomio completo in E o in K con $n=2-4$. Il coefficiente di assorbimento $\mu_K(E)$ si ottiene infine per sottrazione (Fig. 5). In casi particolari, specialmente quando la soglia in esame è una piccola frazione dell'assorbimento totale, o quando l'interesse dello sperimentatore è rivolto alla misura delle ampiezze con buona precisione, può essere utile misurare il termine $\ln(b'(1-b)/b)$ in funzione dell'energia, in quanto, come detto, l'andamento di questo termine con l'energia non è noto. Tale andamento può essere ottenuto eseguendo una misura in assenza di campione. A questo punto è possibile estrarre $\chi(E)$ da $\mu_K(E)$ in base alla (2) purchè sia noto il coefficiente di assorbimento atomico $\mu_0(E)$. Poichè quest'ultimo non è in generale noto con sufficiente accuratezza

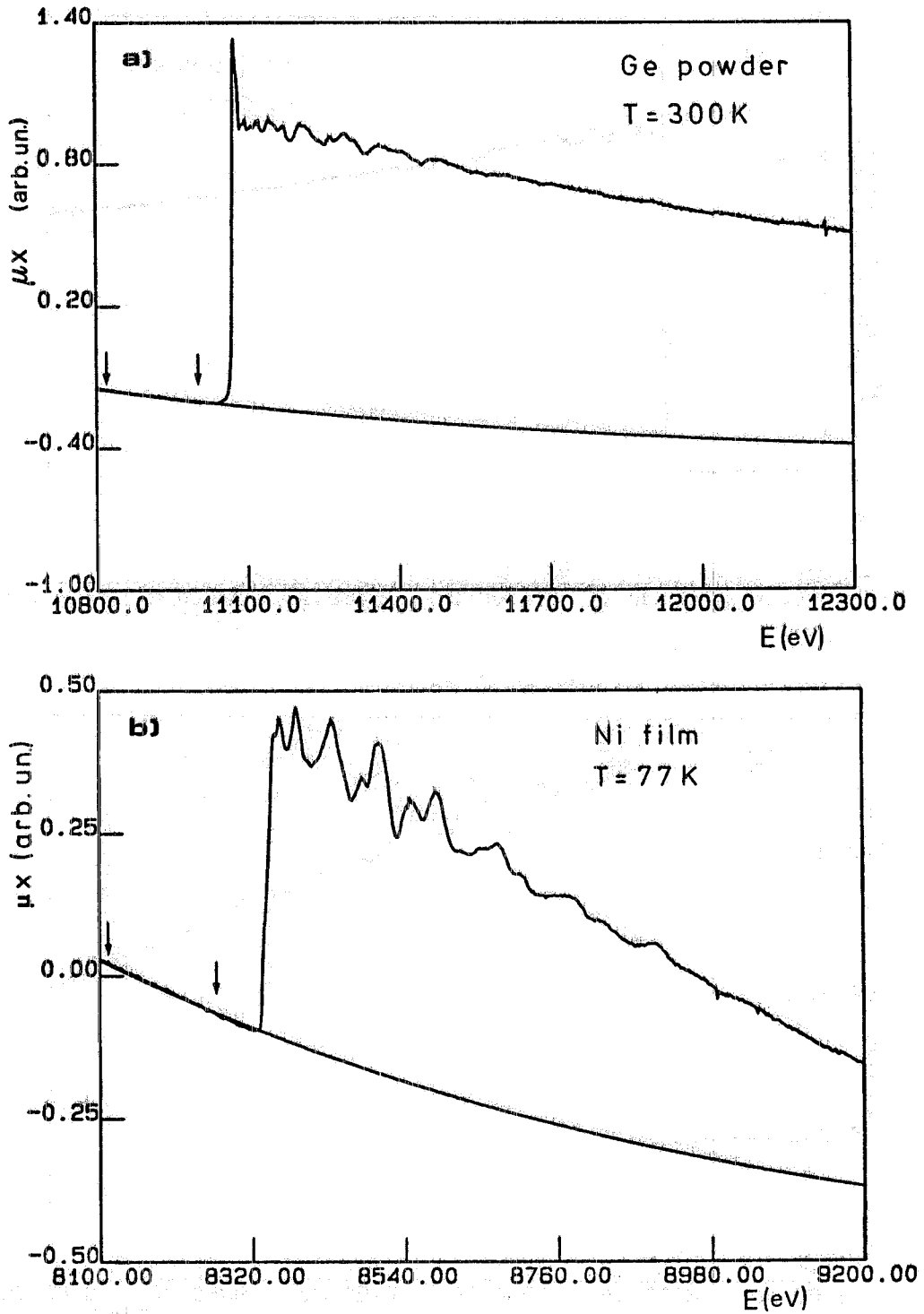


FIG. 4 - Esempi di estrazione di background mediante la legge di Victoreen; la regressione eseguita nell'intervallo di energia compreso tra le due frecce, viene estrapolata al di sopra della soglia, per simulare l'andamento dell'assorbimento pre-edge. a) misura su Ge policristallino a 300 K; b) misura su Ni a $T = 77\text{ K}$.

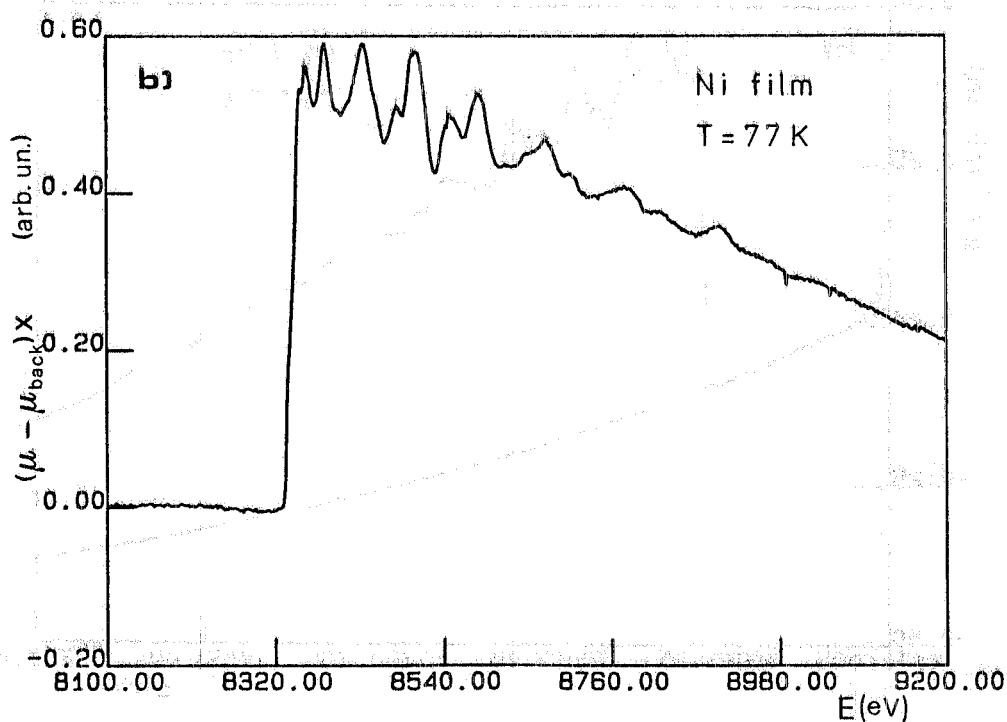
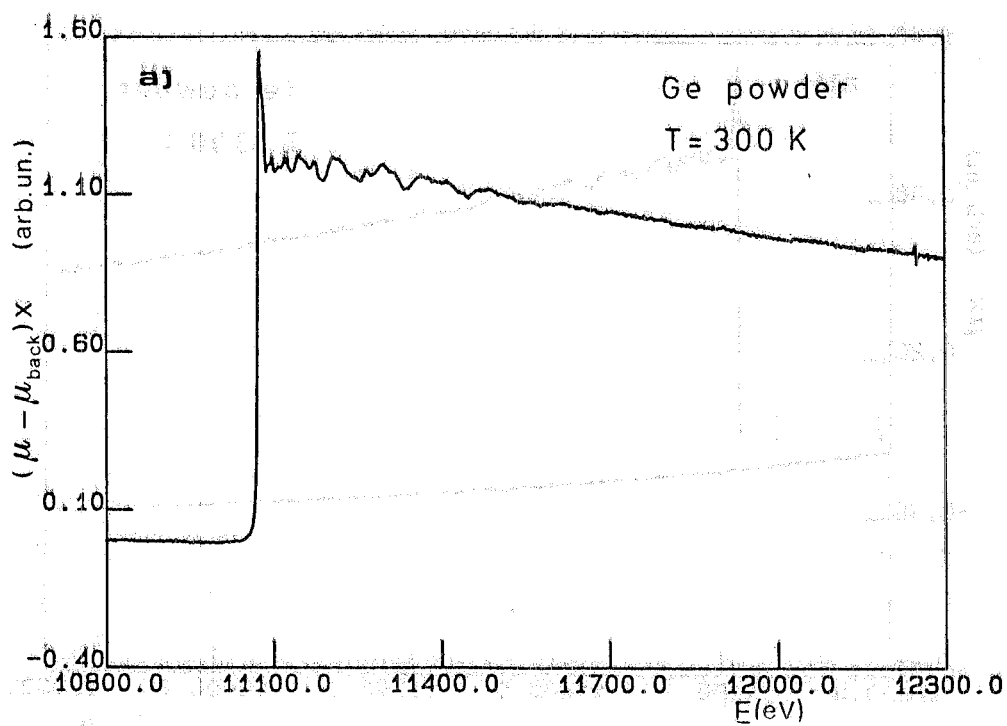


FIG. 5 - Andamento del coefficiente di assorbimento $\mu_k(E)$ per il Ge (a) e il Ni (b) ottenuto dai dati di Fig. 4.

tezza su tutto il range di E necessario, l'estrazione del segnale EXAFS a partire da $\mu_K(E)$ è eseguita mediante due tecniche numeriche: il Fourier-filtering⁽¹⁵⁾ o l'estrazione polinomiale⁽¹⁶⁾. Nel caso del Fourier-filtering si trasforma $\mu_K(E)$ mediante una Fast-Fourier-Transform nel range utile per l'EXAFS, tipicamente da 40 eV a 800 eV sopra la soglia. Nello spazio coniugato (Fig. 6), si ottiene l'ampiezza delle componenti armoniche che contribuiscono a $\mu_K(E)$. Si possono distinguere tre zone: a) una zona di basse frequenze ($\sim 0-5$) di ampiezza notevole dovute all'assorbimento atomico (cioè a $\mu_0(E)$); b) una zona di frequenze intermedie ($\sim 5-50$) che contiene varie strutture di ampiezza relativamente bassa dovute a $\mu_0(E)\chi(E)$; c) una zona di alte frequenze ($n > 50$) dovute al rumore. L'antitrasformata delle frequenze di tipo b) fornisce $\mu_0(E)\chi(E)$ e quindi $\chi(E)$ dalla seguente relazione:

$$\chi(E) = \frac{\mu_0(E)\chi(E)}{\mu_K(E) - \mu_0(E)\chi(E)} \quad (10)$$

Particolare attenzione va dedicata alla scelta delle frequenze da antitrasformare per ottenere il corretto segnale EXAFS⁽¹⁷⁾ (Fig. 7). Un criterio è fornito dal fatto che, detto ΔE l'intervallo di energia da trasformare secondo Fourier ed N il numero di armoniche in cui si fa l'analisi (1024 nel nostro caso) le armoniche dello spettro saranno a frequenza:

$$P_n = \frac{n}{\Delta E} \quad (n = 1, 2, \dots, N). \quad (11)$$

Se R' è la minima distanza cui si trova una shell nel campione in esame, tale distanza introduce nello spettro una frequenza:

$$P_j = \left[\frac{2\pi}{R'} \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \right]^{-1} \frac{2m}{\hbar^2} \quad (12)$$

Occorrerà dunque annullare solo le frequenze più lente di questa. Dal confronto tra la (11) e la (12) si ottiene

$$n < \frac{R' \Delta E}{2\pi} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(E - E_0)}} \frac{2m}{\hbar^2} \quad (13)$$

ciò deve essere vero in tutto il range in esame e quindi

$$n_1 \leq \frac{R' \Delta E}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(E_{MAX} - E_0)}} \quad (14)$$

Con un analogo ragionamento si ottiene per la massima frequenza utile:

$$n_2 \geq \frac{\Delta E R''}{2\pi} \quad (15)$$

dove R'' è la shell a distanza massima che si vuole utilizzare.

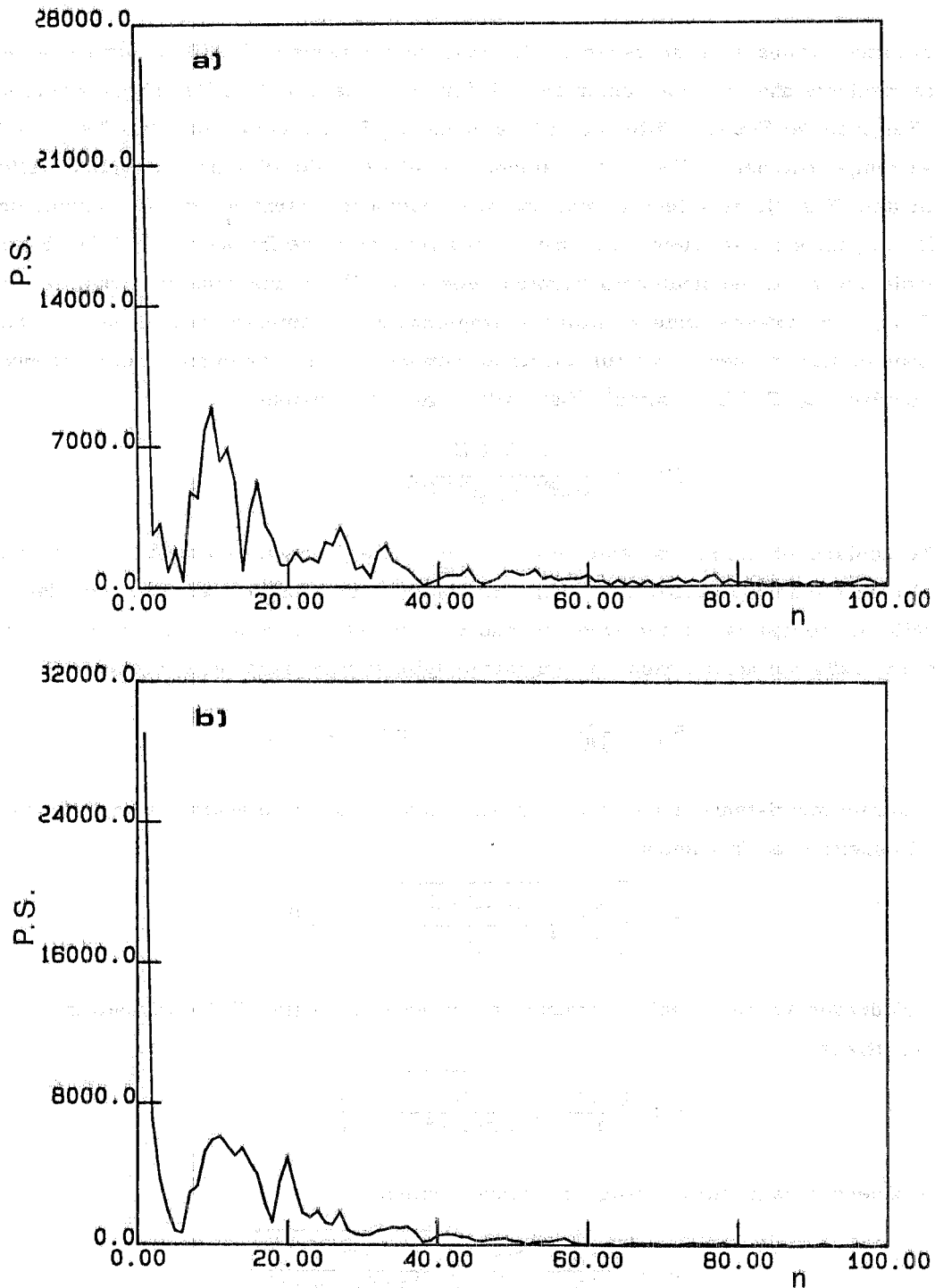


FIG. 6 - a) Spettro di frequenze ottenuto sul Ge policristallino mediante "Fourier-filtering" dei dati di Fig. 4a nel range 40-800 eV sopra la soglia; la soglia è stata posta al massimo della derivata prima $E_0 = 11103$ eV. Sono chiaramente visibili le tre zone di frequenze di "atomic background" (0-5), di "shells" (5-50) e di "noise" (> 50). Dalla relazione (14) si ottiene $n_1 \sim 4.8$ in ottimo accordo con il valore del minimo tra le frequenze di background e di shell; il valore di $n_2 = 50$ corrisponde ad una distanza massima di 10 Å. b) Spettro di frequenze per il Nickel a bassa temperatura; anche in questo caso $n_1 = 5$, $E_0 = 8331.65$.

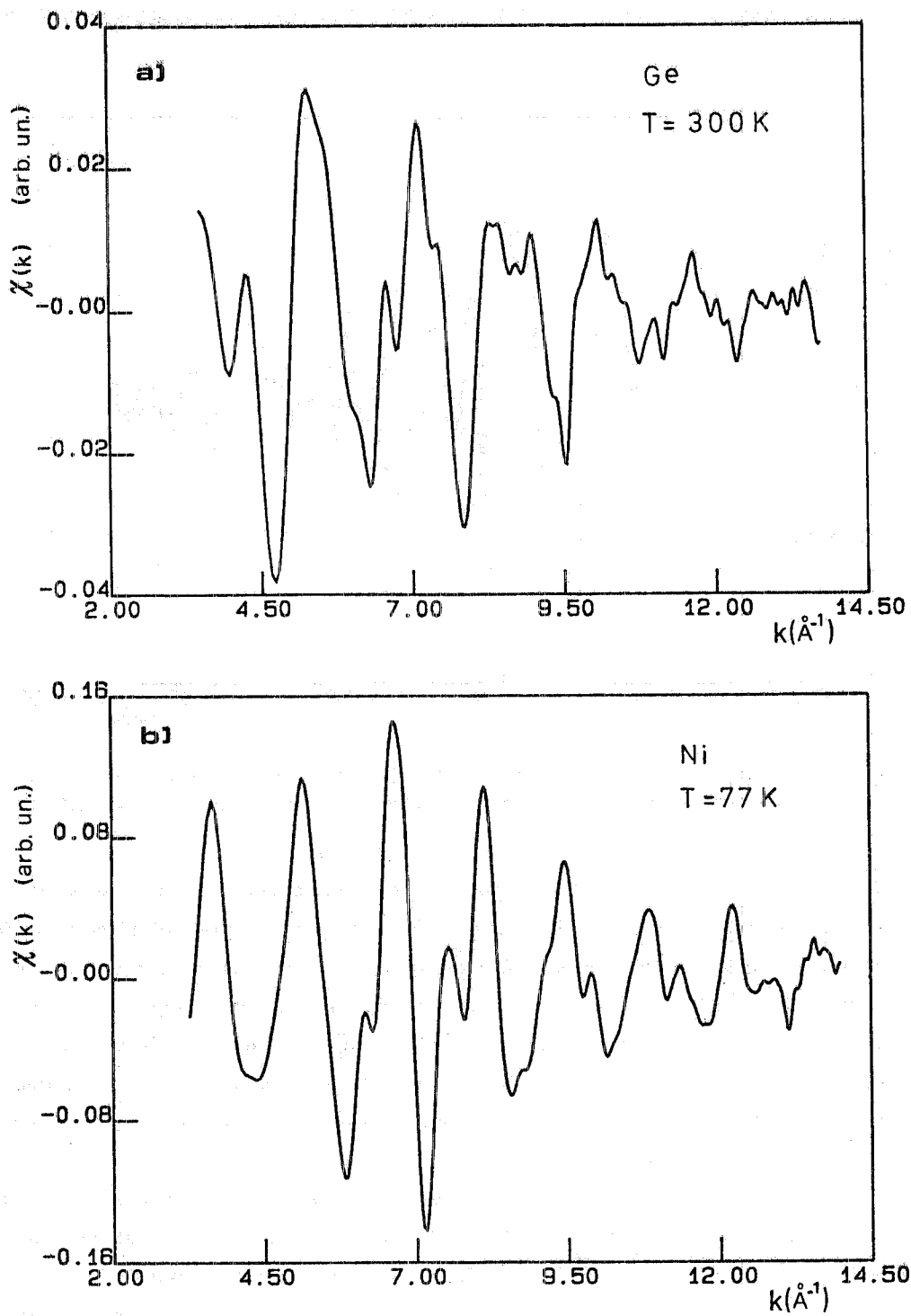


FIG. 7 - Spettri EXAFS del Ge policristallino (a) e del Ni (b) ottenuti mediante "Fourier-filtering", antitrasformando le armoniche di indice compreso tra 5 e 50 come indicato in Fig. 6.

In Fig. 8 è mostrato l'effetto di una non corretta scelta del set di frequenze da antitrasformare.

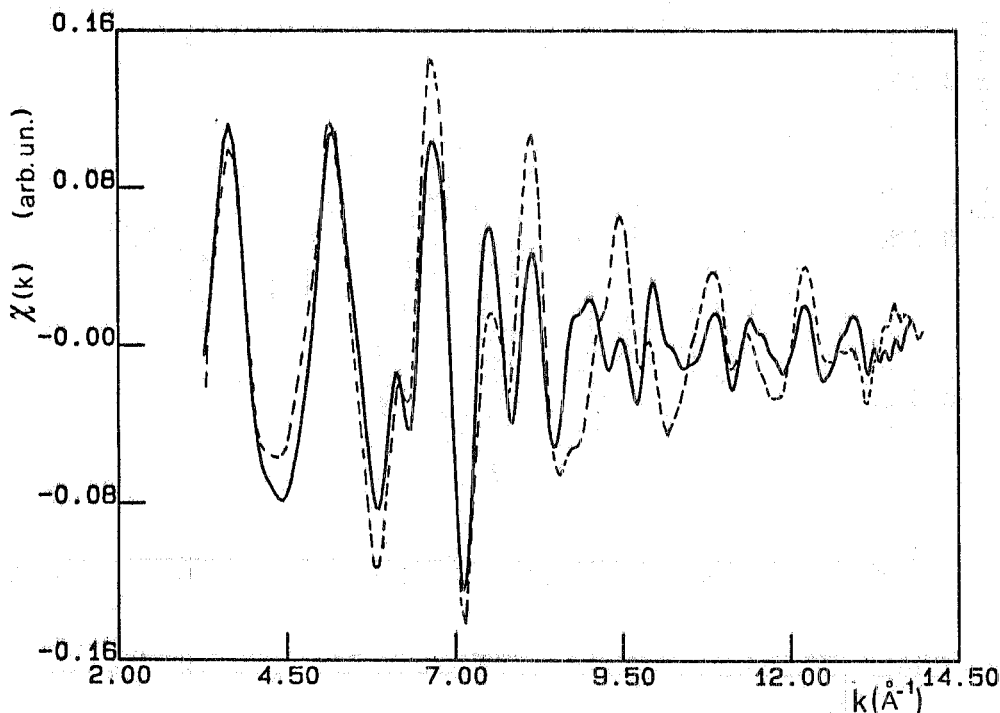


FIG. 8 - Esempio di cattiva estrazione dell'EXAFS tramite Fourier-filtering (—) sul Ni confrontato con il segnale EXAFS corretto di Fig. 7b (---). (Nel nostro caso $n_1 = 10$, $n_2 = 50$).

Nei casi in cui il "power spectrum" non presenta una definizione così netta delle tre zone di frequenza suindicate è preferibile utilizzare un secondo metodo di estrazione del segnale, noto come estrazione polinomiale. Si esegue una regressione polinomiale su $\mu_K(k)$ con un polinomio di grado intero in E o k , in un opportuno intervallo sopra la soglia. Poiché l'andamento della $\chi(E)$ è sinusoidale, la relazione $\mu_K(E) = \mu_O(E)(1 + \chi(E))$ mostra che un "least mean square fitting" determina $\mu_O(E)$, purché quest'ultimo sia una funzione lenta di E (Fig. 9). L'EXAFS così estratto viene confrontato con il segnale ottenuto per mezzo della procedura di Fourier-filtering nella Fig. 10.

Una particolare attenzione va riservata alla determinazione della scala del k : dal punto di vista fisico tale grandezza ha il significato di vettore d'onda del fotoelettrone uscente e come tale è data da $k = \sqrt{(E - E_0)2m/\hbar^2}$ dove E_0 è l'energia di legame dello stato iniziale. Le difficoltà principali nascono sia dal problema di poter distinguere, nello spettro di soglia, stati finali legati da stati finali del continuo, sia da problemi di "core relaxation" (*).

(*) - Per una discussione dettagliata del problema della scelta di E_0 vedi Ref. (1c) e bibliografia ivi citata.

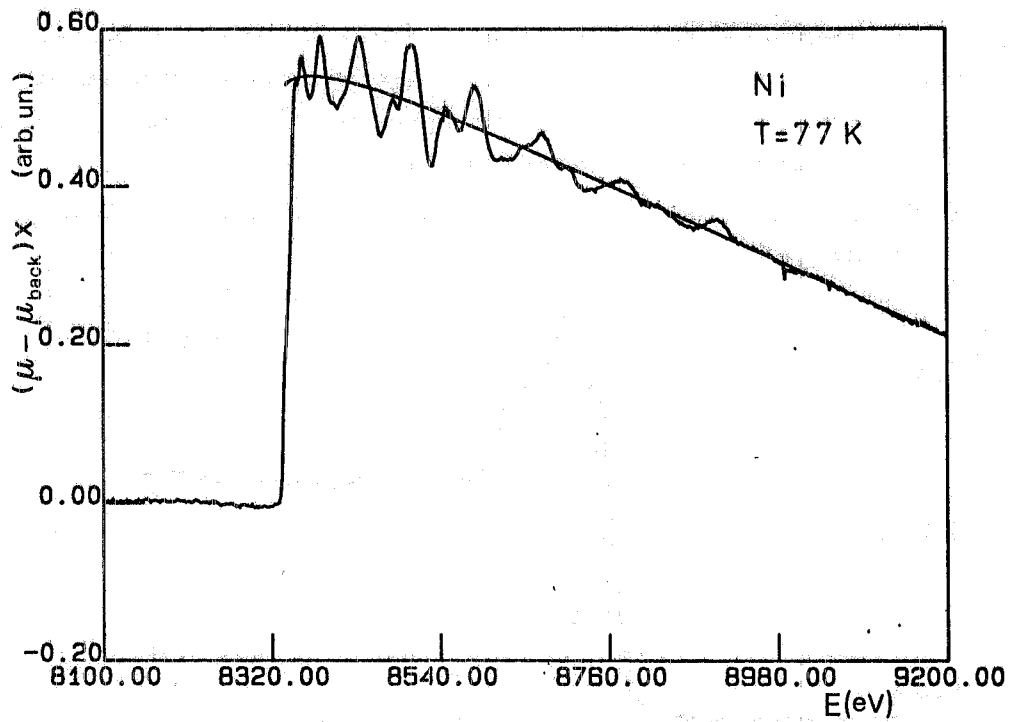


FIG. 9 - Estrazione polinomiale del background atomico eseguita sullo spettro del Ni di Fig. 3b.

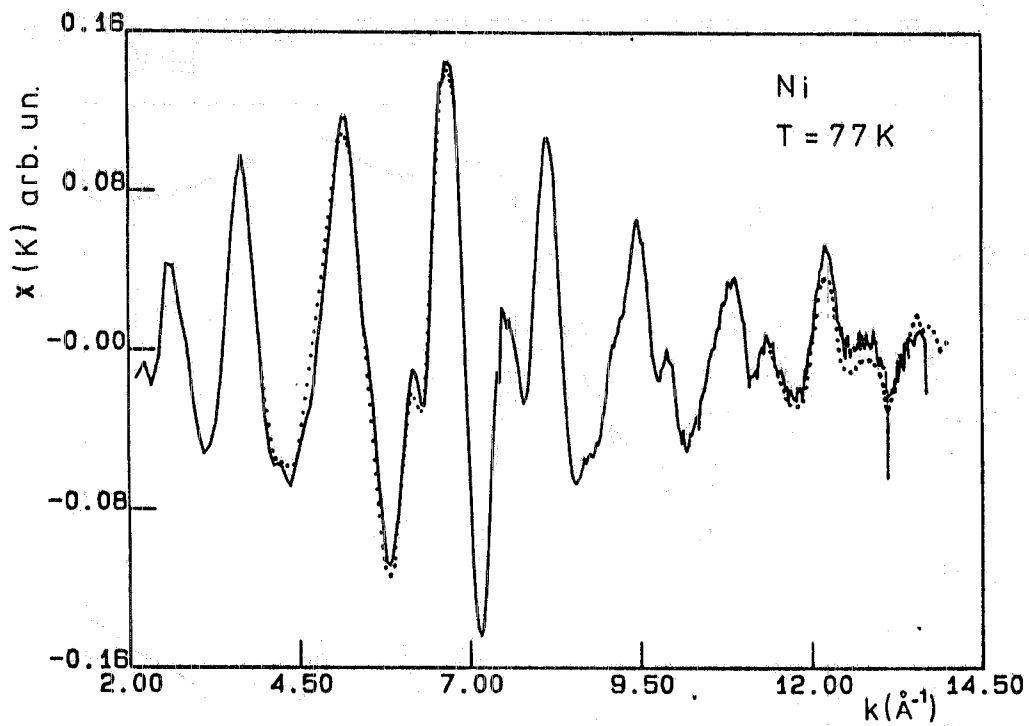


FIG. 10 - Confronto del segnale EXAFS estratto con il metodo del Fourier-filtering (\cdots) e del fit polinomiale (---) per il Ni a T = 77 K.

In Fig. 11 sono mostrate alcune soglie con le rispettive derivate. Come si può osservare la complessità delle strutture di soglia è tale da non permettere una immediata assegnazione al valore di E_0 . D'altra parte è stato dimostrato⁽¹⁸⁾ che una corretta scelta del parametro E_0 è essenziale per la determinazione delle

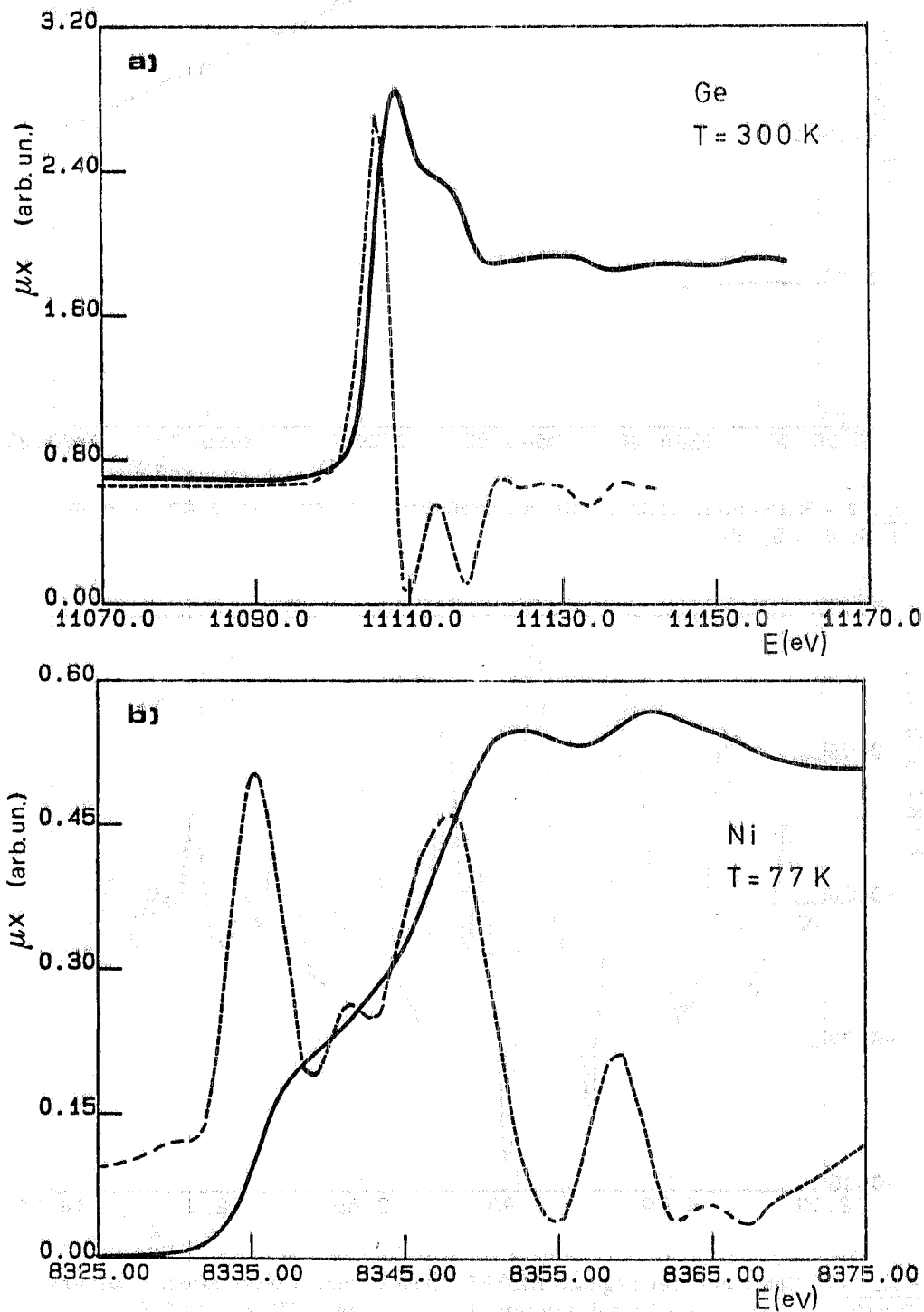


FIG. 11 - a) Soglia K di assorbimento nel Ge (—) e sua derivata I (---);
b) idem per il Ni.

distanze interatomiche con precisioni dell'ordine di 0.02 \AA . Questo problema, generalmente, viene superato associando ad E_0 il primo massimo della derivata dell'edge che non corrisponda ad uno stato risonante. Tale scelta di E_0 può non essere corretta. Quindi nel corso dell'analisi dei dati vengono eseguite alcune verifiche (v. nel seguito): qualora si abbiano delle incoerenze, il valore di E_0 viene modificato di conseguenza.

Per estrarre informazioni fisiche sulle singole shell di coordinazione occorre operare una trasformazione di Fourier dello spettro EXAFS così ottenuto^(1a,19). Come si può vedere dalla (4), tale trasformata presenterà delle strutture in corrispondenza delle varie frequenze (distanze) presenti nello spettro. A parte fenomeni di asimmetria nella funzione di distribuzione radiale⁽¹¹⁾, il massimo di queste strutture corrisponde alle varie distanze tra l'atomo assorbitore e le shell di diffusori, traslate di una quantità dovuta alla dipendenza di δ_j da k (phase shift) (Fig. 12). Tale "phase shift" è una caratteristica della coppia atomo

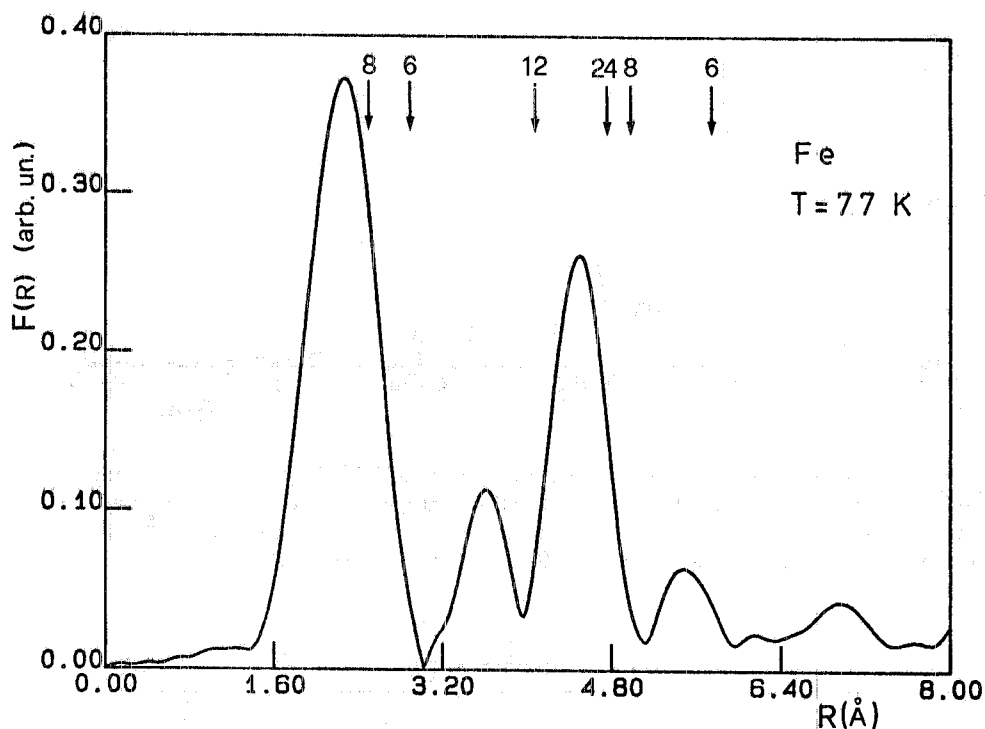


FIG. 12 - Trasformate di Fourier dello spettro EXAFS del Fe bcc; le frecce indicano le posizioni degli atomi nello spazio reale con i relativi numeri di coordinazione.

assorbitore-atomo diffusore in quanto è stata dimostrata sperimentalmente valida la trasferibilità di fase^(7a). La quantità di cui è traslato un picco nella $F(r)$ può essere ottenuta in due modi differenti: a) Dall'analisi di un composto modello, cioè di un composto nel quale vi sia la stessa coppia assorbitore-diffusore di cui sia nota la distanza interatomica. Dalla posizione dei picchi nella $F(r)$ di tale composto si ottiene la differenza tra la distanza effettiva della coppia e la distanza apparente ΔR . Questo valore viene poi usato nei composti non noti. b) Da una simulazione teo-

rica: è possibile infatti costruire un modello dello spettro EXAFS, dalla relazione (4), utilizzando le fasi di scattering calcolate teoricamente^(3b, 6). Tale modello trasformato secondo Fourier nello stesso range di k nel quale è trasformato lo spettro sperimentale, fornisce ΔR (Fig. 13)⁽⁺⁾. A titolo di esempio, riportiamo in Tabella I alcuni valori di ΔR_1 ottenuti con la procedura descritta, confrontati con il ΔR_2 ottenuto dalla parte lineare della fase teorica.

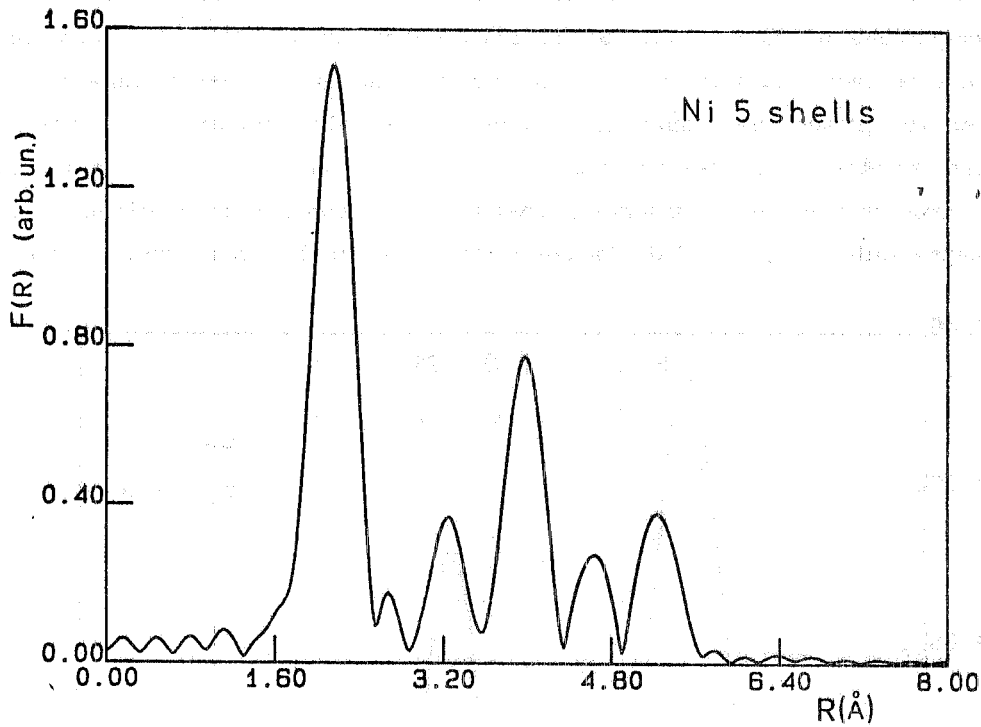


FIG. 13 - Trasformata di Fourier di uno spettro EXAFS simulato per un sistema di Ni fcc fino alla 5^a shell di coordinazione. Per $\delta_R(k)$ si sono usati i valori di Ref. (6). Il picco della $F(R)$ si trova a $R = 2.18 \text{ \AA}$, in accordo con il valore sperimentale. Se ne deduce quindi $\Delta R = 0.311$.

TABELLA I

| | $R_{\text{EXAFS}}(\text{\AA})$ | $R_{\text{X-ray}}(\text{\AA})$ | $\Delta R_1(\text{\AA})$ | $\Delta R_2(\text{\AA})$ |
|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ni | 2.18 | 2.49 | 0.31 | 0.58 |
| Cu | 2.24 | 2.56 | 0.32 | 0.58 |
| Ge | 2.12 | 2.45 | 0.33 | 0.59 |

(+) - E' da notare che nei primi lavori sull'EXAFS ΔR veniva assunto pari al coefficiente angolare della funzione $\delta_R(k)$ approssimata con una retta. Tale approssimazione non è corretta, in quanto i termini non lineari in $\delta_R(k)$ possono avere un'importanza notevole⁽²⁰⁾.

La trasformata di Fourier viene generalmente eseguita sulla funzione $\chi(k)k^n$ con $n = 1, 2, 3$ per dare maggior peso alla zona ad alti k dove il segnale è smorzato sia dall'andamento dell'ampiezza di back-scattering, sia dal fattore termico $e^{-2\sigma^2 k^2}$. Inoltre per evitare gli effetti di troncamento ai bordi del range di trasformazione, i dati vengono moltiplicati per una funzione di apodizzazione, cioè una finestra opportuna. Le funzioni più utilizzate sono la "cosine bell", la "Hanning function" e la "gaussian window".

Il set di programmi utilizzabile prevede le funzioni:

a) Hanning function

$$W(k) = \begin{cases} 1 & \text{per } k_{\min} + \delta k \leq k \leq k_{\max} - \delta k \\ \frac{1}{2} [1 - \cos \pi(k - k_{\min})/\delta k] & \text{per } k_{\min} \leq k < k_{\min} + \delta k \\ \frac{1}{2} [1 + \cos \pi(k - k_{\max} + \delta k)/\delta k] & \text{per } k_{\max} - \delta k < k \leq k_{\max} \end{cases}$$

b) Gaussian window

$$W(k) = e^{-a^2 \left(k - \frac{k_{\max} + k_{\min}}{2}\right)^2}$$

La "cosine bell" fornisce risultati del tutto analoghi alle due precedenti. Un criterio di scelta per la finestra da usare nella trasformata è fornito dall'andamento dell'ampiezza di back scattering dell'atomo diffusore. Infatti, tale funzione ha in genere un andamento fortemente decrescente con k per gli atomi leggeri, mentre ha un andamento molto più lento nel caso di atomi pesanti (Fig. 14). Per i primi sarà dunque più indicata una finestra gaussiana o una Hanning con valore elevato di δk ($\sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) per evitare una brusca discontinuità nell'estremo inferiore dell'intervallo di trasformazione (Fig. 15); nel caso dei secondi è già la funzione backscattering a fornire una finestra "naturale" (Fig. 16). In questo caso, una finestra che ri

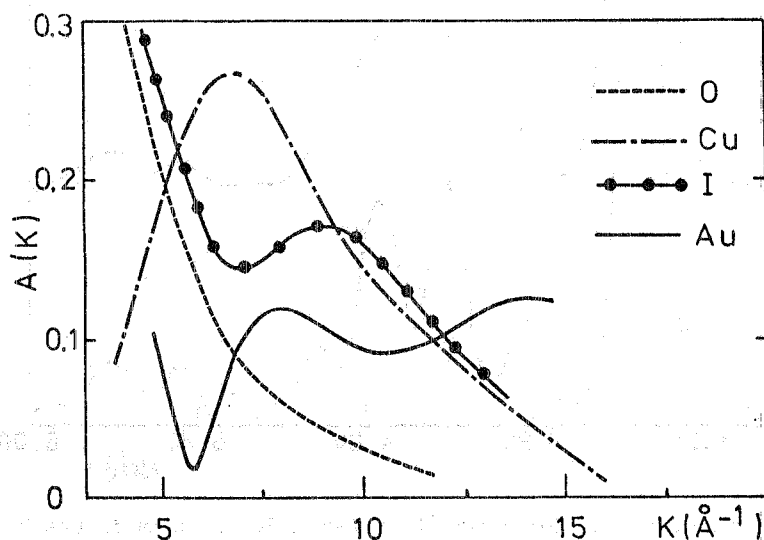


FIG. 14 - Andamento delle ampiezze di backscattering per vari elementi da Ref. (6).

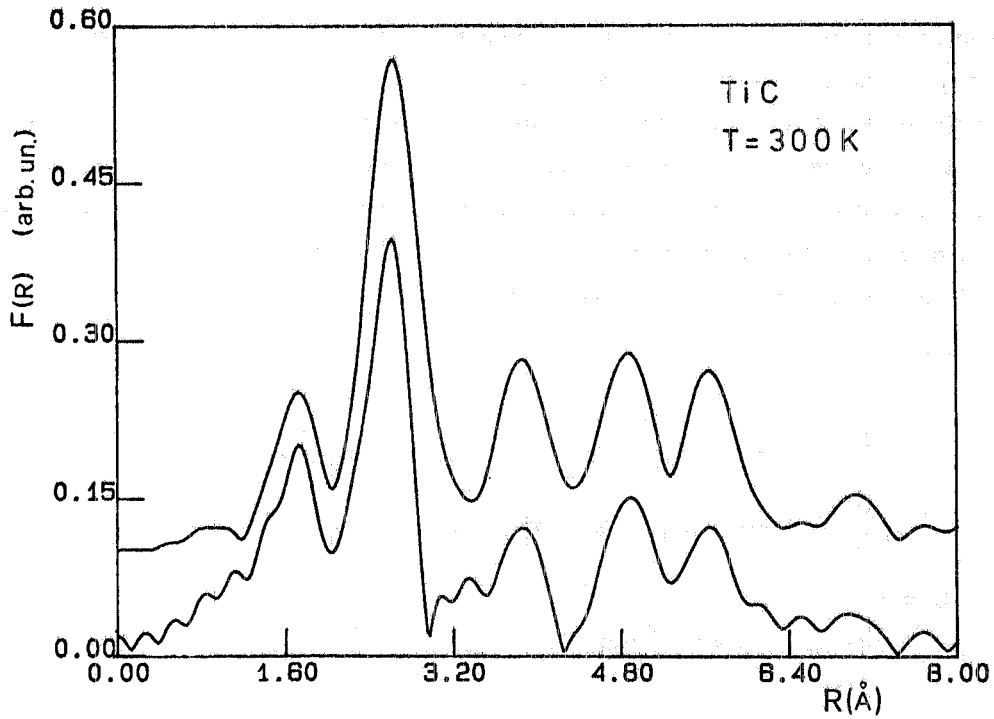


FIG. 15 - Trasformata di Fourier della $\chi(k)$ per il TiC usando una finestra gaussiana (curva superiore) e una Hanning con $\delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ (curva inferiore).

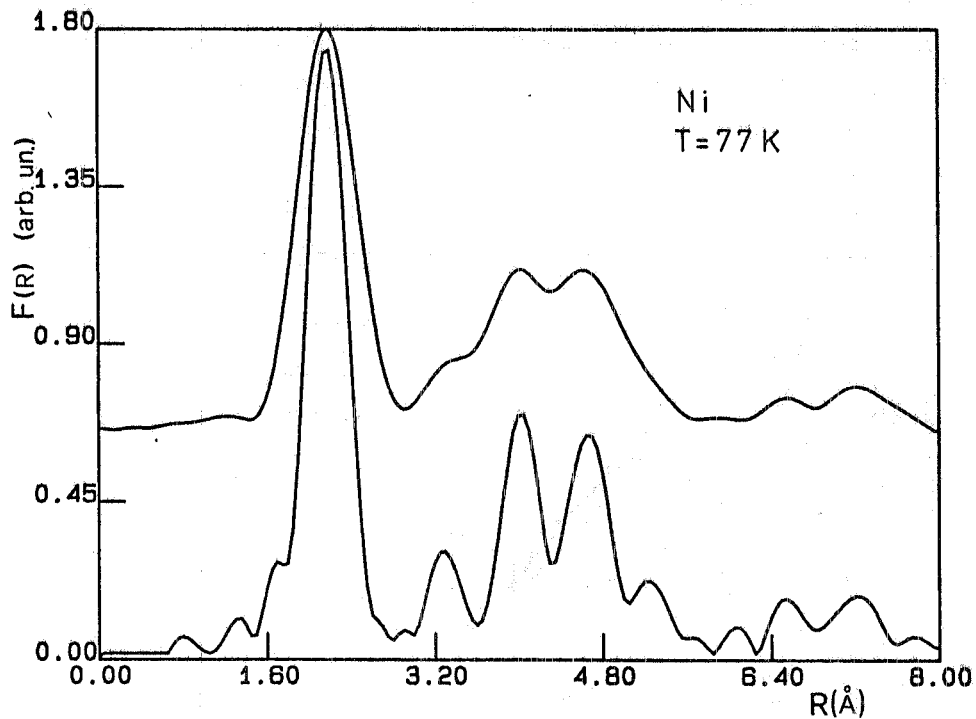


FIG. 16 - Trasformata di Fourier della $\chi(k)$ per il Ni fcc usando una finestra gaussiana (curva superiore) e una Hanning con $\delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ (curva inferiore). Notare come in questo caso si ottenga una migliore risoluzione usando la Hanning.

duce eccessivamente l'ampiezza del segnale EXAFS agli estremi dell'intervallo può introdurre distorsioni nella trasformata.

Uno studio della forma di riga della trasformata di Fourier nello spazio R per la determinazione dei parametri d'ampiezza N e σ associati alla $g(r)$, ancorchè possibile in linea di principio, è poco utilizzata in pratica^(10, 21): ciò perchè la forma di riga della trasformata di Fourier dei dati sperimentali è la convoluzione della $g(r)$ con la trasformata di Fourier della finestra utilizzata e dell'ampiezza di backscattering. Molto più spesso si usa analizzare i dati nello spazio k , isolando il segnale relativo alle singole shell di coordinazione mediante una antitrasformata di Fourier. Questa fornisce le funzioni fase e ampiezza totali, $\phi(k)$ e $A(k)$, delle singole shell date rispettivamente da:

$$\phi(k) = 2kR + \delta_j(k) \quad (16)$$

$$A(k) = \frac{N}{R^2} \frac{e^{-2k^2\sigma^2}}{k} e^{-\gamma r} f(k, \pi) \quad (*) \quad (17)$$

Queste due funzioni (Fig. 17), sono legate alla parte reale e immaginaria dell'antitrasformata di Fourier dalle seguenti relazioni:

$$\chi_R(k) = A(k) \sin \phi(k), \quad \chi_I(k) = A(k) \cos \phi(k) \quad (18)$$

Il motivo per cui si ottiene una antitrasformata complessa a partire da una funzione reale qual'è la $\chi(k)$, risiede nel fatto che l'operazione di trasformata inversa viene eseguita solo sul semispazio degli $R \geq 0$.

Dalla funzione $\phi(k)$ è possibile ottenere il valore di R dal grafico della funzione $R(k) = \frac{\phi(k) - \delta_j(k)}{2k}$ purchè sia noto l'andamento del phase shift $\delta_j(k)$. Quest'ultimo viene generalmente ricavato o da calcoli teorici o da un composto modello a distanza interatomica nota R_m , nel qual caso si ha:

$$R(k) = \frac{\phi(k) - \phi_m(k)}{2k} + R_m \quad (19)$$

Se la scala di k è correttamente individuata (problema della scelta di E_0) la funzione $R(k)$ ha un andamento costante (Fig. 18) ed è possibile misurare le distanze interatomiche con un'accuratezza di $\sim 0.02 \text{ \AA}$: quest'ultimo valore è legato agli effetti che il legame chimico ha sulla funzione phase-shift, effetti che vengono solitamente trascurati nei calcoli teorici e che pongono un limite alla trasferibilità di fase (Fig. 19). Se invece il valore di E_0 non è corretto, $R(k)$ avrà un andamento monotono e occorrerà variare E_0 fino ad ottenere l'andamento

(*) - La (17) è scritta nell'ipotesi che la funzione di distribuzione radiale sia simmetrica.

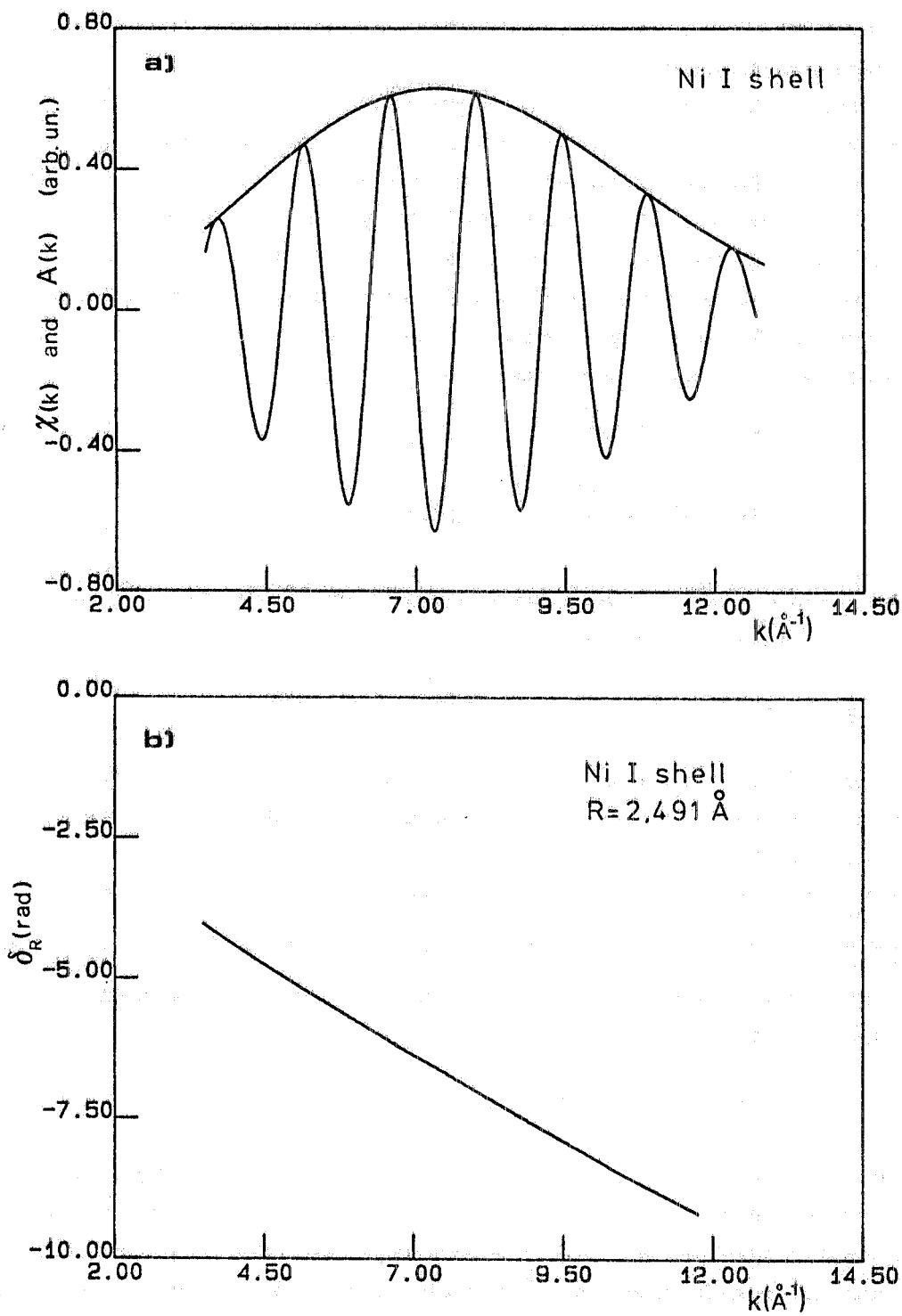


FIG. 17 - a) Antitrasformata di Fourier della I shell del Ni e sua funzione involucro; b) Fase di scattering $\delta_j(k)$ della I shell del Ni.

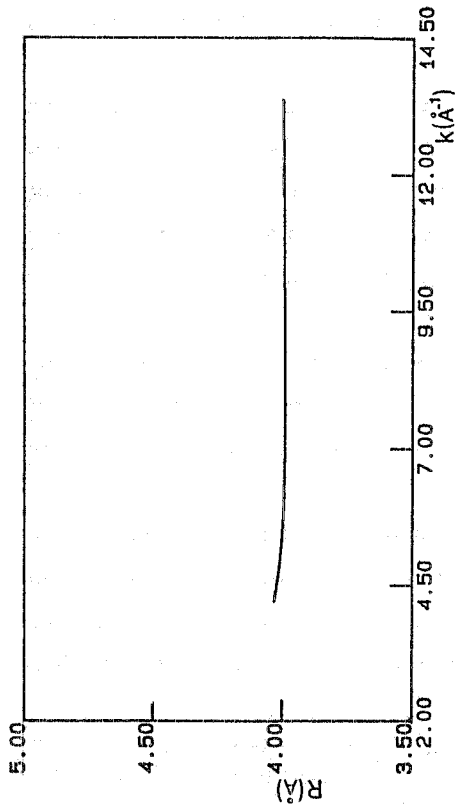


FIG. 18 - Andamento tipico della funzione $R(k)$. Il composto non noto è la II shell del Ge. Le fasi di scattering utilizzate sono dedotte dalla I shell del Ge stesso. Il valore medio di R su tutto il range di k è $R \approx 3.995$ in ottimo accordo con i dati cristallografici.

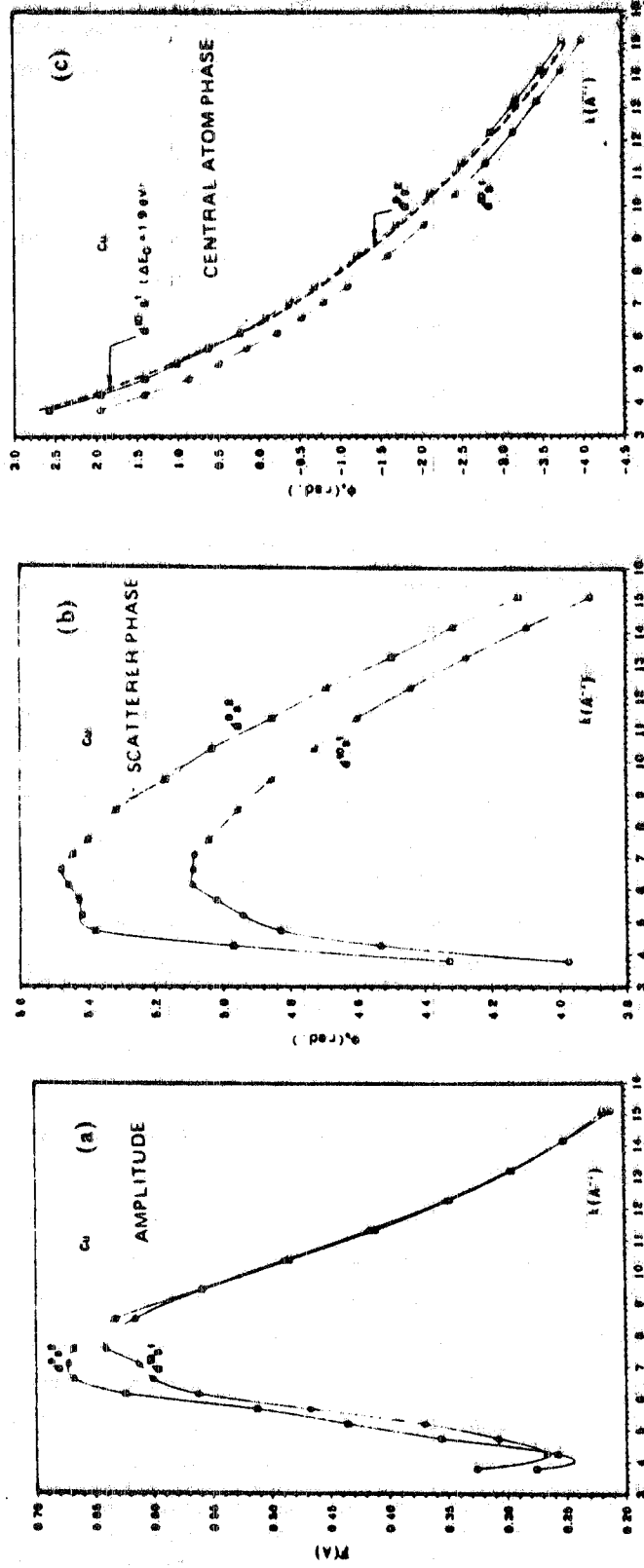


FIG. 19 - Effetto della carica atomica sulle fasi di atomo centrale (a) di scatteratore (b) e sull'ampiezza di backscattering (c) per il Cu nelle due configurazioni elettroniche $d^{10}s^1$ e d^9s^2 (Ref. (22)).

costante desiderato^(x) (Fig. 20).

Dalla funzione involuppo $A(k)$ è possibile ricavare essenzialmente informazioni sul fattore di Debye-Waller σ^2 e sul numero di coordinazione N : in questo caso però non esiste alcuna valutazione teorica attendibile dell'ampiezza di backscattering $f(k, \pi)$. Infatti i valori calcolati in letteratura^(3b, 6) trascurano gli effetti a "many body"^(7b) ed approssimano l'onda sferica del fotoelettrone con un'onda piana: questo porta a valori che differiscono da quelli sperimentali anche di un fattore 2⁽²³⁾. Occorre quindi ricorrere ad un'analisi comparata con composti modello. Tale analisi viene eseguita mediante il grafico di $\ln(A(k)/A_m(k))$ vs. k^2 che ha l'andamento lineare (Fig. 21):

$$\ln \left[\frac{A(k)}{A_m(k)} \right] = \ln \left(\frac{NR_m^2}{N_m R^2} \right) - 2(\sigma^2 - \sigma_m^2) k^2 . \quad (20)$$

La pendenza della retta così ottenuta e la sua estrapolazione a zero forniscono rispettivamente la differenza tra i fattori di Debye-Waller ed il rapporto dei numeri di coordinazione. Notevoli sono i fattori che limitano l'andamento lineare previsto dalla (20): effetti di asimmetria nella RDF, la presenza di un termine di smorzamento dovuto alla vita media del fotoelettrone, estrema sensibilità della funzione involuppo a variazioni di $f(k, \pi)$, per cui anche piccoli effetti di non trasferibilità pesano molto su $A(k)$. Un accurato studio di Eisenberger e Lengeler⁽⁸⁾ ha mostrato che l'andamento lineare si ottiene nell'intervallo $4-11 \text{ \AA}^{-1}$ nei casi più favorevoli, se è stato ben scelto il composto modello.

Quest'ultimo punto spesso sottovalutato è stato recentemente sottolineato da Stern⁽²⁴⁾, i cui suggerimenti possono essere così sintetizzati:

1) Per la prima shell gli effetti di scattering multiplo e di libero cammino medio sono trascurabili quindi i problemi da considerare sono legati agli effetti chimici e all'approssimazione ad onde piane. Questo implica che il modello deve avere lo stesso atomo centrale e atomi diffusori della stessa dimensione alla stessa distanza. Inoltre essi devono avere numero atomico molto simile nei due composti, nonché lo stesso tipo di legame chimico con l'atomo centrale.

2) Per le shell successive rimangono valide le richieste precedenti, ma ci sono ulteriori vincoli. Infatti, poiché gli effetti di scattering multiplo e di cammino libero medio divengono importanti e poiché essi dipendono dalla geometria del sistema è necessario che anche tale geometria sia il più possibile simile nei due composti.

L'analisi comparata discussa fin ora implica che sia possibile antitrasformare il contributo alla $F(R)$ di una singola shell di coordinazione. Questo non è sempre possibile: vi sono casi in cui la distanza tra due shell di coordinazione è inferiore alla larghezza dei picchi nella $F(R)$. In questi casi si antitrasformano le due shell insieme: la funzione involuppo $A(k)$

(x) - E' da sottolineare che tale tecnica porta a volte a shift di E_0 molto grandi (es. -16 eV nel Cu), cosa che non appare sensata dal punto di vista fisico. Più probabilmente tale shift di E_0 compensa in parte la non completa trasferibilità di fase⁽²⁷⁾.

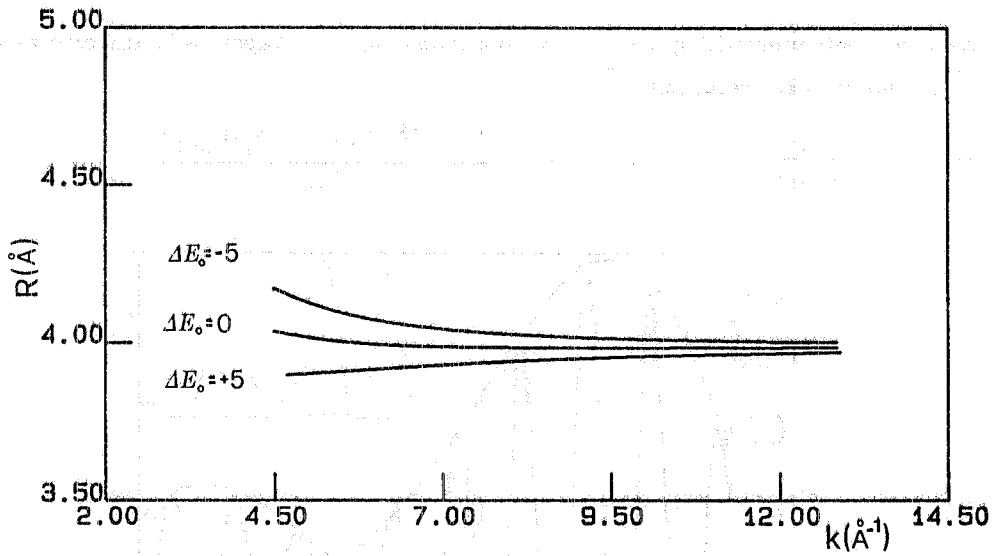


FIG. 20 - Effetto dello shift di E_0 sulla funzione $R(k)$ di Fig. 18. Gli shift si riferiscono solo al composto non noto (II shell del Ge). In questo caso si ottiene il miglior risultato per $\Delta E_0 = 0$, come è ovvio trattandosi del confronto tra due shells dello stesso composto.

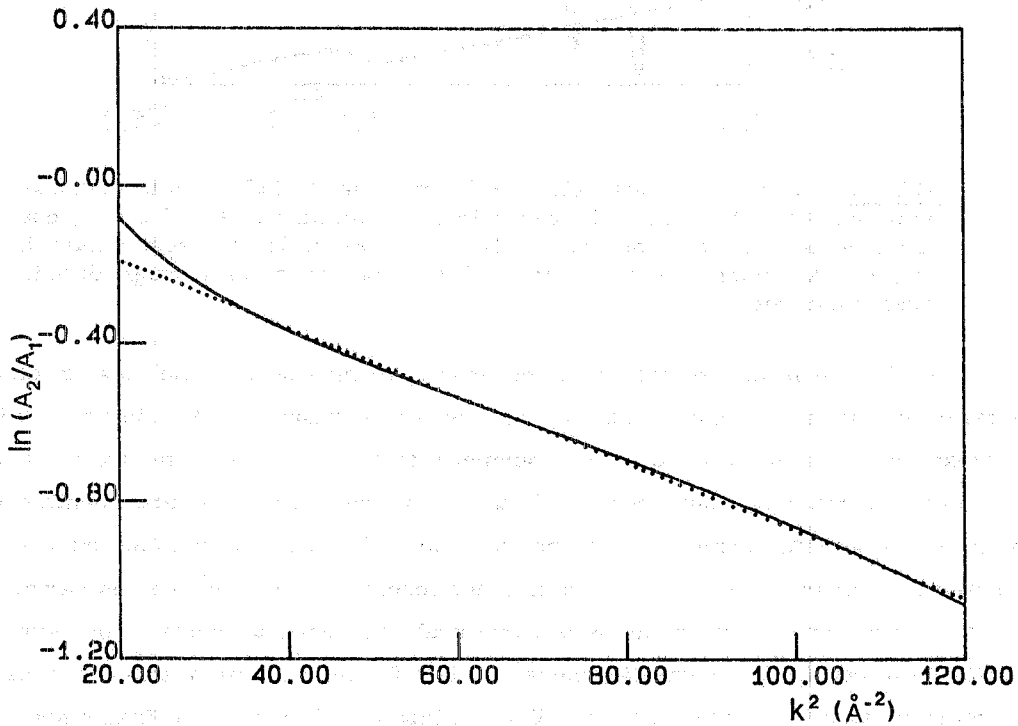


FIG. 21 - Plot del $\ln(A_2/A_1)$ vs. k^2 per la I shell del Cu metallico. In questo caso il composto modello è costituito dalla I shell del Cu a $T = 77 \text{ K}$, mentre quello non noto è la I shell del Cu a $T = 300 \text{ K}$. La retta (.....) ottenuta con una regressione lineare nell'intervallo $k^2 = 30-130$, fornisce il valore di $\Delta N/N = 0.02$ e per $\Delta\sigma^2 = 4.229 \times 10^{-3}$.

presenterà dei battimenti (Fig. 22), la cui posizione k_{\min} è legata alla differenza di distanza delle due shell dalle relazioni⁽²⁵⁾:

$$\text{a) } \Delta R = \frac{n\pi}{k_{\min}}, \quad \text{b) } \Delta R = \frac{n\pi - (\beta_2(k_{\min}) - \beta_1(k_{\min}))}{k_{\min}} \quad (21)$$

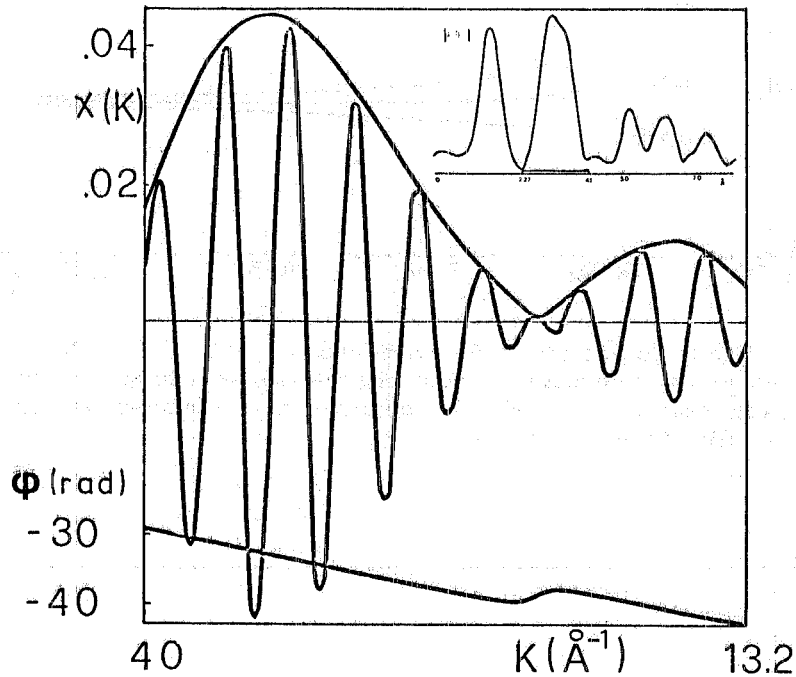


FIG. 22 - Antitrasformata della II e III shell nel SrTiO_3 con la funzione involuppo $A(k)$ (Ref. (25)). E' ben evidente il minimo a $k = 10.3 \text{ \AA}^{-1}$, che corrisponde a un ΔR sperim. = 0.42 \AA . Le fasi utilizzate sono quelle di Ref. (6). Nell'inserto è mostrata la $F(r)$ di partenza con il range di anti trasformazione.

La relazione (21a) è valida nel caso di atomi uguali, mentre la (21b) nel caso di atomi diversi; in tal caso i limiti di accuratezza con cui è possibile misurare ΔR , dovuti a $\delta_j(k)$, sono gli stessi già discussi. Questo metodo permette di risolvere shell che distano di almeno 0.25 \AA , poichè altrimenti il battimento cade al di fuori dell'intervallo sperimentale di k . L'analisi dei battimenti permette di determinare solo differenze di distanze tra due shell di coordinazione. Per una analisi più completa, che fornisca R , N e σ^2 per entrambe le shell è necessario ricorrere ad un fitting della parte reale dell'antitrasformata con curve modello del tipo della (4). La complessità generale di tale fitting è dovuta al numero di parametri da determinare ed all'intervallo limitato di k utilizzabile. Il ricorso al fitting non è strettamente necessario quando si deve analizzare una shell singola, cioè che contenga atomi uguali alla stessa distanza dell'assorbitore, ma resta l'unica via praticabile qualora la shell in esame sia dovuta a più atomi della stessa specie o di specie diversa a distanze diverse tra loro.

4. - DESCRIZIONE GENERALE DEI PROGRAMMI DI ANALISI E DELLA STRUTTURA DEI FILES DEI DATI.

Per realizzare il lavoro d'analisi descritto è stata messa a punto una serie di programmi che eseguono le singole operazioni di regressione polinomiale, derivazione, Fourier-filtering, trasformazione ed antitrasformazione secondo Fourier, etc. Le istruzioni per l'utilizzazione di tali programmi sono dettagliatamente descritte in Appendice A. Ciascun programma lavora su "data files" binari, strutturati a records di 16 parole. In ogni record vengono memorizzate normalmente le grandezze di interesse (il coefficiente di assorbimento, la sua derivata, l'EXAFS, la trasformata di Fourier, etc.), con le corrispondenti variabili indipendenti. E' quindi possibile memorizzare 4 diverse funzioni di 4 diverse variabili, o 7 diverse funzioni della stessa variabile. Nei primi 13 records dei "data files" vengono registrati sia parametri utilizzati nella misura sperimentale, sia commenti alle otto diverse colonne del "data file", sia parametri per lo scambio di informazioni tra i programmi di analisi (Appendice A). I data files sono creati mediante il programma "CHFORM": esso accetta come input i files sperimentali, cioè così come vengono registrati dai programmi di acquisizione dati e controllo dell'esperimento⁽²⁾ e fornisce in output i files nella forma adatta ad essere processata dai programmi di analisi. In Appendice B è indicata la procedura di trasferimento dei files sperimentali dai "flopy disk" del PDP 11/03 ai dischi RL del PDP 11/34 del PULS o ai dischi DR del VAX.

RINGRAZIAMENTI.

Il lavoro di realizzazione del package di programmi descritto è iniziato con i primi esperimenti EXAFS a Frascati, nel 1979. La versione attuale ha richiesto un grande numero di modifiche, miglioramenti, verifiche, che gli autori hanno sviluppato con la continua collaborazione e i suggerimenti di tutti gli sperimentatori che afferiscono alla linea a raggi X del PULS, ed in particolare dei componenti del gruppo PULS stesso. Si desidera ringraziare in special modo A. Balzarotti per l'incoraggiamento e l'attenzione dimostrati nel corso di molte discussioni; M. De Crescenzi per l'interesse e la partecipazione a molte fasi di questo lavoro; N. Motta per la messa a punto di alcuni dei programmi descritti.

Gli autori sono grati a A. Werner dell'Istituto Max Planck di Stoccarda per la proficua interazione avuta durante il periodo del suo soggiorno a Frascati, ospite dei Laboratori.

Infine si desidera ringraziare l'Istituto G. Donegani di Novara, ed in particolare G. Vlaic, per aver consentito il confronto dei risultati ottenuti con i programmi descritti in questo lavoro, con quelli ottenuti da un package di programmi di analisi di prima generazione, acquistati dalla Boeing.

A P P E N D I C E A

a) Struttura dei files dei dati sperimentali.

I programmi di controllo dell'esperienza sulla linea a raggi X e di acquisizione dei dati creano, al termine di ogni run sperimentale, un file di dati strutturato a records a lunghezza fissa di 5 parole per record. Ogni record è così organizzato:

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|----------------|
| E | I _{co} | I _{c1} | T _F |
|---|-----------------|-----------------|----------------|

- E = energia del dato (reale, 2 parole) ;
- I_{co} = corrente della C.I. I₀ (intero) ;
- I_{c1} = corrente della C.I. I₁ (intero) ;
- T_F = tempo di misura (in ms) per raggiungere un prefissato numero di conteggi nella misura di fluorescenza (intero).

I primi 5 records del file sono dedicati alla memorizzazione di commenti e parametri della misura:

| | | | | |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| NP | NPR | NC | | |
| SAMPLE | | | | |
| IT | ITK ₀ | IFS ₀ | ITK ₁ | IFS ₁ |
| | EI | | EF | |
| COM | | | | |

- NP = numero di punti sperimentali ;
- NPR = numero di parole per record ;
- NC = numero di records dedicati al commento ;
- SAMPLE = nome del campione da misurare ;
- ITK₁ = tempo di integrazione per la corrente I₁ ;
- IFS₁ = fondo scala per la corrente I₁ ;
- EI = energia iniziale dello spettro ;
- EF = energia finale dello spettro ;
- COM = commento alla misura.

b) Struttura dei "data files".

I programmi di analisi lavorano su "data files" strutturati a records di lunghezza fissa (16 parole). Ogni record contiene fino a 8 variabili reali: si possono così memorizzare fino a 7 funzioni di un'unica variabile o fino a 4 funzioni di 4 variabili diverse. Ogni record è così organizzato:

| | | | | | | | |
|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| x ₁ | x ₂ | x ₃ | f(x ₁) | g(x ₂) | | | |
|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|

I primi 5 records del file contengono le stesse informazioni dei primi 5 records dei files sperimentali nelle prime 5 parole di ogni record. Le rimanenti 11 parole sono utilizzate per scambi di informazioni tra i programmi di analisi. I successivi 8 records sono utilizzati per memorizzare i commenti relativi alle 8 grandezze contenute nel file.

I programmi disponibili per eseguire l'analisi dei dati EXAFS sono i seguenti:

CHFORM, WRITE, DERIVA, EKTRAS, ENEW, POLFIT, FILTRO, FOUFIL, FOURIE, FOUBAC, SOTTR, MAXZER, ALFAD, PHAAMP, EXA, COPY, PLOT, TEKPLO, SHIFT.

Nel seguito vengono descritte le operazioni eseguite di ciascun programma.

1) CHFORM

Questo programma trasforma i files di dati sperimentali in "Data Files" analizzabili con il set di programmi descritto in questa Appendice. Il programma costruisce un file strutturato in 8 colonne (2 parole per colonna in un record di 16 parole); in colonna 1 si trova l'energia, in colonna 2 la corrente I_0 , in colonna 3 la I_1 , in colonna 4 I_0/I_1 e in colonna 5 il $\log(I_0/I_1)$, cioè alfa D, in colonna 6 T_F , in colonna 7 λ .

2) WRITE

Stampa sul terminale o su line printer le informazioni contenute in una o più colonne di dati nell'intervallo della X scelto dall'utente.

3) DERIVA

Esegue la derivata dei dati contenuti nella colonna prescelta tramite un fit locale di dati con un polinomio di secondo grado. La derivata viene eseguita poi analiticamente.

4) EKTRAS

Esegue la conversione dell'energia nel vettore d'onda k secondo la formula

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

dove il parametro E_0 corrisponde all'energia di legame dell'elettrone eccitato.

5) ENEW

Nel caso in cui la scala delle energie non corrisponda a quella reale (errori di taratura del monocromatore) può essere corretta tramite questo programma.

Per misure prese prima del Dicembre 1979 si deve usare un valore efficace di $hc/2d$ pari a 3129,73 per il SI 220.

6) POLFIT

Esegue un fit polinomiale su una colonna in funzione della variabile desiderata, contenuta nella "colonna della X". Il programma ha due possibilità per quanto riguarda il polinomio da utilizzare:

a) Fit di Victoreen: il risultato del fit estrapolato su tutto lo spettro viene poi sottratto ai dati. b) Fit polinomiale: è possibile dare un peso del tipo $f(x)(x - x_0)^n$.

7) FILTRO

Esegue uno smoothing dei dati approssimando l'intorno di ogni dato con un polinomio di grado variabile tra 1 e 5, e assegnando al dato il valore del polinomio nel punto. L'intorno può essere esteso fino a 10 punti prima e dopo il punto considerato.

8) FOUFIL

Estrae lo spettro EXAFS calcolando il background atomico tramite un procedimento di Fourier-filtering. Il programma può fornire come output o lo spettro di frequenze che contribuiscono al coefficiente di assorbimento ("power spectrum") oppure direttamente il segnale EXAFS e la scala di k. Il grafico del power spectrum è un valido aiuto per scegliere il range di frequenze da utilizzare per ottenere l'EXAFS (vedi discussione nel corso del testo).

9) FOURIE

Esegue la trasformata di Fourier di una colonna di dati utilizzando la regola di integrazione di Simpson. Il programma calcola anche il modulo della trasformata e la variabile coniugata R. E' possibile scegliere tra due diverse finestre di trasformazione: la Hanning o la gaussiana; utilizzando la prima se ne deve stabilire il parametro (larghezza dell'apodizzazione). Infine viene richiesto l'esponente del fattore n che moltiplica i dati da trasformare (n=1-3).

10) FOUBAC

Esegue l'antitrasformata di Fourier nel range desiderato dall'utente utilizzando la stessa subroutine SIMP del programma FOURIE. I dati vengono corretti automaticamente per la finestra utilizzata nel corso della trasformata. L'output del programma è una funzione complessa, la cui parte reale è il contributo all'EXAFS della shell antitrasformata, il modulo è la funzione involuppo A(k) e la fase è la fase totale di scattering $\phi(k)$.

11) SOTTR

Esegue una combinazione lineare di colonne del tipo:

$$(A Y_1 + B Y_2) / Y_1^N$$

dove A e B sono due numeri (in formato reale) e Y_1 ed Y_2 le due colonne scelte. E' possibile, inoltre, dividere il risultato ottenuto per Y_1^N , dove N è un numero intero. La combinazione viene eseguita solo nell'intervallo scelto della X; al di fuori di esso i dati sono posti a zero.

12) MAXZER

Determina il massimo e gli zeri di un set di dati nell'intervallo X_{\min} X_{\max} scelto.

13) ALFAD

Questo programma definisce I_0/I_1 e il $\log(I_0/I_1)$.

14) PHAAMP

Questo programma permette di eseguire l'analisi comparata nello spazio k discussa nel testo. Partendo da due data files che contengono le antitrasformate relative a un composto non noto e uno modello calcola: a) le funzioni $R(k)$ vs k oppure la funzione $\ln(A_1(k)/A(k))$ vs k^2 . La funzione di output scelta viene memorizzata sul data file del composto non noto. Il programma consente inoltre di variare l'energia E_0 per il composto non noto.

15) EXA

Questo programma simula uno spettro sperimentale ($\chi(k)$) usando la relazione (4) del testo, e le fasi e le ampiezze di scattering parametrizzate (v. Ref. (20)).

16) COPY

Copia una colonna di un certo file su una colonna di un altro file.

17) SHIFT

Permette di determinare l'effetto di uno spostamento dell'energia di soglia ΔE_0 su una funzione $f(k)$. Il programma tiene fissa la scala di k e modifica la funzione.

18) PROGRAMMI DI PLOT

I programmi di plot esistenti sono diversi a seconda del tipo di terminale usato come plotter, pur essendo molto simili per quanto concerne l'uso. I programmi utilizzabili a tutt'oggi sono due:

TEKPLO - permette di fare un plot su un terminale grafico Tektronix della serie 40, collegato poi ad una fotocopiatrice per ottenere immagini su carta;

PLOT - permette di eseguire il plot da qualsiasi terminale, su un plotter HP.

APPENDICE B

Durante ogni misura sperimentale i dati vengono memorizzati come files binari sui floppy-disk single density del PDP 11/03 utilizzato per il controllo della strumentazione sperimentale. A questo punto, per eseguire l'analisi dei dati, sono possibili varie strade. I programmi di analisi descritti in questo rapporto, infatti, sono disponibili su tre diversi computers: il PDP 11/03 e il PDP 11/34 del PULS ed il VAX del Centro di Calcolo dei Laboratori.

Descriviamo nel seguito la procedura da seguire nei diversi casi:

a) Esecuzione dell'analisi dei dati sul PDP 11/03. - Il set dei programmi è scritto infatti in modo compatibile col sistema operativo RT 11 utilizzato su questo mini calcolatore.

b) Analisi dei dati sul PDP 11/34. - A tale scopo è necessario trasmettere i dati sperimentali dal PDP 11/03 al PDP 11/34. Tali due computers sono collegati mediante una linea seriale in current-loop. La procedura di trasferimento dati consta di vari passi:

- 1) Convertire in ASCII i files dati sperimentali mediante il programma CONVRT, sul PDP 11/03.
- 2) Predisporre il PDP 11/34 alla ricezione dati mediante il files di comandi indiretti TRASMI.CMD; a tale scopo occorre, effettuato il LOG-IN, scrivere sul terminale:

@ DLØ: [10, 2] TRASMI

- 3) Inviare il file ASCII desiderato dal PDP 11/03 al PDP 11/34, tramite il programma TRASMI.SAV. Tale trasferimento prende circa 1/2 secondo per record.
- 4) Riconvertire in binario il file trasmesso mediante il programma DECONVRT. Tale programma converte in binario il file TRASMI.TRA creato dal programma TRASMI.CMD; il file binario avrà lo stesso nome del file dati originale. Se un record è stato trasmesso male, il programma DECONVRT andrà in errore. In tale caso occorrerà o correggere il file TRASMI.TRA con l'Editor o ritrasferire il file dal PDP 11/03.

c) Analisi dei dati sul VAX. - A tale scopo per trasferire i dati sui dischi o nastri VAX, è possibile utilizzare direttamente l'unità floppy disk del VAX. Per questa operazione è possibile trasferire direttamente i files binari. Occorre però utilizzare l'utility FLX del VAX in quanto il sistema operativo che ha scritto i floppy disk sul PDP 11/03 è diverso dal sistema operativo del VAX. Il comando di trasferimento è:

\$ MCR FLX DR: /IM: 10. = DXØ: x. x/RT.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) - a) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle, *Phys. Rev. Letters* 27, 1204 (1971);
b) R. M. Kincaid and P. Eisenberger, *Phys. Rev. Letters* 34, 1361 (1975);
c) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53, 769 (1981).
- (2) - F. Comin, L. Incoccia, S. Mobilio and A. Balzarotti, Frascati report, in corso di stampa.
- (3) - a) E. A. Stern, *Phys. Rev.* B10, 3027 (1974);
b) P. A. Lee and G. Beni, *Phys. Rev.* B15, 2862 (1977).
- (4) - a) P. S. Durham, J. B. Pendry and C. H. Hodges, *Solid State Comm.* 38, 159 (1981);
b) B. K. Teo, *J. Chem. Am. Soc.* 103, 3990 (1981);
c) A. Bianconi, Proc. of Study Weekend on "EXAFS for Inorganic Systems", Daresbury 1981, Daresbury report DL/SCI/R17 (1981).
- (5) - a) G. Beni and P. M. Platzman, *Phys. Rev.* B13, 5170 (1976);
b) W. Böhner and P. Rabe, *J. Phys.* C12, 2465 (1979).
- (6) - B. K. Teo and P. A. Lee, *Chem. Am. J. Soc.* 101, 2815 (1979).
- (7) - a) P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *Phys. Rev. Letters* 36, 1346 (1979);
b) E. A. Stern, B. A. Bunker and S. M. Heald, *Phys. Rev.* B21, 5521 (1980).
- (8) - P. Eisenberger and B. *Rev.* B22, 3551 (1980).
- (9) - M. De Crescenzi, A. Balzarotti, F. Comin, L. Incoccia, S. Mobilio and M. Motta, *Solid State Comm.* 37, 921 (1981).
- (10) - J. B. Boyce, T. M. Hayes and J. C. Mikkelsen Jr., *Phys. Rev.* B23, 2876 (1981).
- (11) - a) P. Eisenberger and G. S. Brown, *Solid State Comm.* 29, 481 (1979);
b) E. D. Crozier and A. S. Seary, *Can. Phys.* 58, 1388 (1980).
- (12) - S. Mobilio and L. Incoccia, Proc. of the Workshop on "EXAFS Data Analysis on Disordered Systems", Parma 1981, Nuovo Cimento, in corso di stampa.
- (13) - J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger, *Solid State Comm.* 23, 679 (1977).
- (14) - a) J. Stöhr, L. J. Lindau and P. Pianetta, *Phys. Rev.* B20, 664 (1979);
b) C. H. Citrin, P. Eisenberger and R. C. Hawitt, *Phys. Rev. Letters* 45, 1948 (1980).
- (15) - F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern, *Phys. Rev.* B11, 4825 (1975).
- (16) - T. K. Eccles, Thesis, SSRL report n. 78/01 (1978).
- (17) - G. Vlaic, J. C. J. Bart, W. Cavigiolo, S. Mobilio and G. Navarra, *Chem. Phys.* 64, 115 (1982).
- (18) - P. Rabe, *Jap. J. Appl. Phys.* 17, 22 (1978).
- (19) - F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern, *Phys. Rev.* B11, 4836 (1975).
- (20) - a) B. K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger and B. M. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3854 (1977);
b) P. A. Lee, B. K. Teo and A. L. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3856 (1977).
- (21) - a) T. M. Hayes, P. N. Sen and S. M. Hunter, *J. Phys.* C9, 4357 (1976);
b) F. Evangelisti, M. G. Proietti, A. Balzarotti, F. Comin, L. Incoccia and S. Mobilio, *Solid State Comm.* 37, 413 (1981).
- (22) - B. K. Teo, in "EXAFS Spectroscopy", ed. by B. K. Teo and D. C. Joy (Plenum Press, 1981), pp. 13-58.
- (23) - R. F. Pettifer, in "Inner Shell and X-ray Physics of Atoms and Solids", ed. by D. J. Fabian, H. Kleinpoppen and L. M. Watson (Plenum Press), pp. 653-666.
- (24) - E. A. Stern, Proc. of Study Weekend "EXAFS for Inorganic Systems", Daresbury 1981, Daresbury report DL/SCI/R17 (1981).
- (25) - a) G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner and A. Werner, *Phys. Rev. Letters* 33, 1411 (1977);
b) A. Balzarotti, F. Comin, L. Incoccia, S. Mobilio, M. Piacentini and A. Savoia, in "Inner Shell and X-ray Physics of Atoms and Solids", ed. by D. J. Fabian, H. Kleinpoppen and L. M. Watson (Plenum Press), pp. 723-726.