

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE  
FIZIKAS NODAĻA

**KRISTĀLISKĀ GERMĀNIJA REŽĢA DINAMIKA:  
IZOTOPISKAIS EFEKTS**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Jānis Timošenko**

Stud. apl. jt05003

Darba vadītājs: Dr. fiz. Aleksejs Kuzmins

RĪGA 2010

## ANOTĀCIJA

Šajā darbā tiek pētīta izotopiska efekta ietekme uz kristāliska germānija režģa atomu termiskām svārstībām ar rentgenabsorbcijas spektroskopijas un molekulārās dinamikas metodēm. Darbā tiek novērota divu izotopu ( $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$ ) atoma masu atšķirības radītās izmaiņas kristāliskā germānija rentgenabsorbcijas spektra sīkstrukturā un tiek piedāvās metodes šī efekta kvantitatīvai raksturošanai. Tiek veikti arī molekulārās dinamikas aprēķini kristāliskam germānijam, iegūtie rezultāti tiek izmantoti gan tieši germānija atomu svārstību amplitūdas atrašanai, gan kā līdzeklis rentgenabsorbcijas spektru interpretācijai, ļaujot novērtēt daudzkārtējas izkliedes procesu ietekmi.

*Atslēgvārdi:* germānijs, izotopisks efekts, rentgenabsorbcijas spektroskopija, molekulārā dinamika

## ABSTRACT

In the present work the influence of the isotopic effect on atomic thermal vibrations in crystalline germanium is studied using two methods: x-ray absorption spectroscopy and molecular dynamics. The changes in the fine structure of x-ray absorption spectra due to differences in the atomic mass for two isotopes ( $^{70}\text{Ge}$  and  $^{76}\text{Ge}$ ) are observed, and the methods for the quantitative analysis of the isotopic effect are proposed. Also the molecular dynamics simulations of crystalline germanium are carried out. Obtained results are used directly for the evaluation of the amplitude of atomic thermal vibrations and also as a tool for the reliable interpretation of x-ray absorption spectra, allowing to estimate the influence of the multiple scattering processes.

*Keywords:* germanium, isotopic effect, x-ray absorption spectroscopy, molecular dynamics

## SATURS

1.Ievads.....	1
1.1.Pētāmā problēma.....	1
1.2.Darba mērķi un struktūra.....	2
1.3.Literatūras apskats un problēmas mūsdienu stāvokļa raksturojums.....	4
2.Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija .....	6
2.1.Izolēta atoma rentgenstarojuma absorbcijas spektrs .....	6
2.2.Rentgenstarojuma absorbcijas spektra sīkstruktūra (EXAFS).....	8
2.3.Eksperimentālie rentgenstarojuma absorbcijas spektru mērījumi.....	13
3.Režģa dinamikas ietekme uz rentgenstaru absorbciju.....	16
3.1.Debaja-Vallera faktors.....	16
3.2.Einšteina modelis termiskās kustības aprakstam.....	17
3.3.Izotopiskais efekts.....	19
4.Eksperimentālo EXAFS datu apstrāde (tradicionālā metode).....	21
4.1.Ievads.....	21
4.2.EXAFS signāla izdalīšana.....	21
4.3.Fotoelektrona izkliedes ceļi kristāliskā germānijā.....	22
4.4.Rezultātu atkarība no parametru skaita.....	25
4.5.Eksperimentālo datu apstrāde SS un MS tuvinājumos.....	27
5.Jaunā metode EXAFS spektru DV faktoru noteikšanai.....	32
5.1.Ievads.....	32
5.2.Metodes apraksts.....	33
5.3.Metodes pielietojums EXAFS signāla modelim.....	35
5.4.Metodes pielietojums eksperimentālajiem datiem .....	35
5.5.Metodes pielietojums izotopiska efekta pētīšanai.....	36
5.6.Metodes pārbaude: pielietojums sarežģītāka savienojuma (rēnija trioksīda) EXAFS signālu analīzei.....	39
6.Režģa dinamikas pētīšana ar molekulārās dinamikas metodēm.....	41
6.1.Ievads.....	41
6.2.Molekulārās dinamikas pamatjēdzieni.....	41
6.3.Izmantotie potenciāli.....	42
6.4.MD aprēķini.....	44
6.5.DV faktoru aprēķins un perpendikulāro svārstību amplitūda.....	47
6.6.Izotopisks efekts.....	49

6.7.MD un EXAFS.....	50
7. Kopsavilkums.....	56
7.1.Rezultāti un to analīze.....	56
7.2.Svarīgākie secinājumi.....	60
Pateicības.....	61
Izmantotā literatūra un avoti.....	62
Pielikumi.....	65
1. pielikums. Darba rezultātu prezentācija.....	65

# 1. IEVADS

## 1.1. Pētāmā problēma

Salīdzinoši nesen populāri kļuvuši dažādu izotopisku efektu pētījumi - tiek aplūkotas parādības, kuru norisi ietekmē vielas atomu masas salīdzinoši nelielas izmaiņas. No praktisko pielietojumu viedokļa īpaši aktuāli ir šādu efektu pētījumi pusvadītājos: ir zināms, izmaiņas atomu masā būtiski ietekmē atomu svārstības, kā rezultātā rodas iespēja kontrolēt pusvadītāju materiālu siltumvadītspēju, kas ļauj, piemēram, nodrošināt ātrdarbīgu mikroshēmu efektīvāku dzesēšanu. Tāpat parauga izotopiska sastāva izmaiņas ir cēlonis nelielām pusvadītāja aizliegtās zonas platuma, termiskās izplešanās koeficienta, kristālu režģa konstantes, siltumietilpības izmaiņām [1, 2]. Pusvadītāju izotopu atomu kontrolēta ievietošana tāda paša elementa atomu kristālā un sekojoša bombardēšana ar neitroniem ļauj arī veikt pusvadītāja legēšanu ar donoru un akceptoru atomiem kodolreakciju ceļā, tādējādi iegūstot sarežģītas heterostruktūras, vai arī tieši otrādi – īpaši viendabīgus pusvadītāju materiālus [1, 3].

Ir zināmas vairākas eksperimentālās metodes, kas tradicionāli tiek izmantotas izotopisku efektu novērojumiem (sk. apakšnodaļu 1.3). Pateicoties rentgenstarojuma avotu attīstībai, pēdējos gados kļuva iespējams veikt izotopiska efekta pētījumus (vismaz relatīvi smagos elementos) arī ar rentgenstarojuma absorbcijas spektroskopiju. Tā ir moderna izpētes metode, kas ļauj iegūt informāciju par parauga lokālo elektronisko (XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure* – spektroskopija) un atomāro (EXAFS - *Extended X-ray Absorption Fine Structure* – spektroskopija) struktūru [4]. Būtiska tās priekšrocība, salīdzinot ar citām izotopiska efekta pētīšanas metodēm (piemēram, Ramana spektroskopiju) ir tā, ka rentgenstarojuma absorbcijas analīze ļauj iegūt informāciju par izotopu atomu svārstību amplitūdām.

Šīs metodes būtība ir parauga absorbcijas koeficienta atkarības no krītošā rentgenstarojuma fotonu enerģijas mērījumi. Absorbcijas procesā rentgenstarojuma fotons atdod savu enerģiju kādam atoma elektronam, kas var pāriet no iekšējā stāvokļa (piemēram,  $1s, 2s, 2p, \dots$ ) ierosinātā brīvā stāvoklī, kuru ērti aprakstīt, izmantojot izkliedes teoriju – var pieņemt, ka šādi ierosinātais elektrons – fotoelektrons –, absorbcijas procesā ieguvis arī kinētisko enerģiju, pārvietojas pa paraugu. Nonākot kāda cita atoma tuvumā, elektrons mijiedarbojas ar šī atoma radīto lauku un notiek elektronu izkliede. Izkliedētie elektroni arī pārvietojas visos iespējamajos virzienos, tai skaitā tie var atgriezties pie sākotnējā atoma. Tas maina varbūtību atrast elektronu šajā vietā, tādēļ mainās arī varbūtība elektronam, absorbējot

fotonu, no viena stāvokļa pāriet jaunā stāvoklī. Tas rada nelielas absorbcijas koeficienta vērtības izmaiņas - EXAFS signālu. Šāda signāla analīze ļauj iegūt informāciju par dotajam atomam blakus esošo atomu skaitu, to tipu, kā arī par starpatomu attālumiem – gan par to vidējo vērtību, gan par to vērtību izkliedi. Pēdējo raksturo t.s. Debaja-Vallera (DV) faktori, kas ir cieši saistīti ar parauga atomu svārstību amplitūdām.

Jāatzīmē, ka EXAFS kvantitatīvam aprakstam nepieciešams salīdzinoši liels parametru skaits – signālu veido ļoti daudzu atomu ieguldījumi, ir jāievēro varbūtība elektronam izkliedēties nevis uz viena, bet vairākiem atomiem (tā sauktie daudzkārtējās izkliedes (MS - *Multiple Scattering*) procesi). Jāņem vērā arī, ka izotopiskā efekta ieguldījums rentgenstarojuma absorbcijas spektrā ir ļoti mazs. Tādēļ skaidrs, ka tradicionālo EXAFS analīzes metožu pielietošana izotopiska efekta pētījumiem ir komplicēts uzdevums un ir nepieciešams izstrādāt arvien jaunas pieejas šādu spektru interpretācijai. Skaidrs arī, ka šajā gadījumā viennozīmīgas informācijas par parauga struktūru un dinamiku iegūšanai nepieciešams līdz ar EXAFS analīzi izmantot arī citas metodes, tai skaitā teorētiskās un skaitliskās.

Viena no šādām skaitliskām metodēm ir molekulārās dinamikas (MD) simulācijas. Tās ļauj modelēt daudzu (vairāku simtu) atomu sistēmu kustību. Atomu kustības aprakstam klasiskā MD pieejā tiek izmantoti klasiskie Ņūtona vienādojumi, bet atomu savstarpējās mijiedarbības spēki tiek iegūti, ieviešot empīrisku potenciāla funkciju. Šī potenciāla parametri izvēlēti tā, lai MD aprēķinos atrastās parauga fizikālās īpašības (piemēram, elastības konstantes) pēc iespējas labāk atbilstu eksperimentālajiem datiem. Jauna pieeja ir MD potenciāla izvēlei izmantot ar MD simulēto EXAFS spektru salīdzinājumu ar eksperimentāli iegūtajiem [5].

MD metode ļauj tieši iegūt atomu radiālā sadalījuma funkcijas, tādējādi novērtēt atomu svārstību amplitūdas. Taču, tā kā aprēķinu laikā tiek izdarīta virkne pieņēmumu un vienkāršošanu, šādi iegūto rezultātu precizitāte ir ierobežota. Tomēr, lietojot MD kopā ar EXAFS analīzi, ir iespējams iegūt ievērojami plašāku un kvalitatīvāku informāciju nekā ar katru no šīm metodēm atsevišķi.

## **1.2. Darba mērķi un struktūra**

Šī darba mērķis ir izpētīt izotopiska efekta ietekmi uz kristāliska germānija režģa dinamiku ar eksperimentālajam (rentgenabsorbcijas spektroskopija) un teorētiskajām

(molekulārās dinamikas) metodēm.

Darbā tiek aplūkota iespējamība novērot izotopisku efektu kristāliskā germānija rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūrā (EXAFS) un tiek piedāvātas metodes šī efekta kvantitatīvai raksturošanai. Lielāka uzmanība tiek pievērsta iepriekš salīdzinoši maz izpētītā germānija otrās un trešās koordinācijas sfēras ieguldījuma EXAFS signālā analīzei. Iegūtie rezultāti tiek salīdzināti ar zināmiem teorētiskiem modeļiem. Tāpat darba ietvaros tiek veikti molekulārās dinamikas (MD) aprēķini kristāliskam germānijam, kuru rezultāti tiek izmantoti gan tiešai germānija atomu svārstību amplitūdas noteikšanai, gan arī kā līdzeklis EXAFS spektru interpretācijai, kas tai skaitā ļauj novērtēt daudzkārtējas izkliedes procesu EXAFS spektros nozīmību un ietekmi uz iegūtajiem rezultātiem.

Nākamajā – otrajā - nodaļā tiek piedāvāts rentgenstarojuma absorbcijas spektroskopijas fizikālo pamatu kopsavilkums, kā arī dots īss ieskats EXAFS eksperimentālo mērījumu metodēs.

Trešajā nodaļā tiek sniegts pārskats par ietekmi, kādu režģa atomu termiskās svārstības un arī izotopiska efekta radītās atšķirības šo svārstību amplitūdā var atstāt uz EXAFS spektriem, un tiek aplūkots Einšteina modelis termiskās kustības aprakstam.

Ceturtajā darba nodaļā tiek aplūkoti tradicionālās EXAFS analīzes būtiskākie etapi – EXAFS komponentes izdalīšana no kopējā spektra, Furjē un (mazāk tradicionālā) veivletu transformācija, signāla aproksimācija atbilstoši teorētiskam EXAFS vienādojumam. Tiek novērtētas iespējamās kļūdas, kas rodas, iekļaujot aproksimējošā modelī pārāk lielu parametru skaitu. Tiek izdalīti fotoelektrona dažādu iespējamo izkliedes ceļu radītie ieguldījumi kopējā EXAFS spektrā un tiek novērtēta to nozīmība gadījumā, ja neievēro atomu termisko kustību. Izmantojot šādi iegūto informāciju, tiek piedāvāti divi alternatīvi tuvinājumi turpmākai EXAFS analīzei, un šāda analīze tad arī tiek veikta pieejamajiem divu germānija izotopu –  $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$  – kristālisko paraugu eksperimentālajiem K-malas EXAFS signāliem [6], uzņemtiem temperatūrās no 20 K līdz 300 K. Datu apstrādes laikā abiem izotopiem tiek iegūtas un salīdzinātas atomu svārstību amplitūdu raksturojošo DV faktoru atkarības no temperatūras, kas tiek aproksimētas ar Einšteina modeli.

Darba piektajā nodaļā tiek piedāvāta jauna metode DV faktoru aprēķinam no EXAFS signāliem, īpaši piemērota izotopiska efekta pētījumiem. Tiek novērtēta šīs metodes precizitāte, gan izmantojot teorētiski modelētos germānija EXAFS signālus, gan veicot sarežģītāka savienojuma –  $\text{ReO}_3$  rēnija  $L_3$  malas EXAFS spektru [7] analīzi. Piedāvātā metode tiek pielietota kristāliskā germānija izotopu EXAFS signāliem un iegūtie rezultāti tiek salīdzināti gan ar literatūrā atrodamajiem (1. koordinācijas sfērai), gan ar rezultātiem, kas



iegūti tradicionālas EXAFS apstrādes ceļā.

Darba sestajā nodaļā tiek sniegts pārskats par molekulārās dinamikas metodes pamatjēdzieniem, tiek aprakstīti arī divi potenciāli – Stillindžera-Vēbera un Tersova –, kas ir piemēroti germānija atomu mijiedarbības modelēšanai. Izmantojot šos potenciālus, tiek veiktas atomu kustības dažādās temperatūrās simulācijas un iegūtas atbilstošās atomu radiālā sadalījuma funkcijas, no kurām, savukārt, tiek aprēķināti DV faktori. Iegūtās vērtības tiek salīdzinātas ar eksperimentālo datu apstrādes laikā iegūtajām vērtībām. Izmantojot MD aprēķinus un Stillindžera-Vēbera potenciālu, tiek arī simulēti kristāliskam germānijam atbilstošie EXAFS spektri un tādējādi tiek novērtēti daudzkārtējās izkliedes efektu radītie ieguldījumi un to atkarība no temperatūras.

Septītajā - noslēdzošajā - nodaļā tiek apkopoti iegūtie rezultāti un tiek izdarīti secinājumi par izmantotajām izotopiska efekta pētīšanas metodēm.

Darbā analīzei izmantotie eksperimentālie dati ir iegūti no darbiem [6, 7].

### 1.3. Literatūras apskats un problēmas mūsdienu stāvokļa raksturojums

Savas nozīmības no praktisko pielietojumu viedokļa dēļ kristālisks germānijs ir ļoti daudzveidīgu eksperimentālo un teorētisko pētījumu objekts. Ievērojams ir arī germānija izotopiska sastāva ietekmei uz parauga īpašībām veltīto publikāciju, kas tapušas galvenokārt 20. un 21. gadsimta mijā, skaits. Tā, piemēram, darbos [8, 9, 10] tiek aplūkota parauga izotopiska sastāva ietekme uz fononu enerģijām germānija kristālā, darbā [2] – izotopiskais efekts germānija siltumietilpības atkarībā no temperatūras. Darbos [11] un [12] tiek aplūkots, kā, mainoties kristāliskā germānija atomu masām, mainās tā režģa konstantes vērtība.

Izotopiska efekta novērojumam kristāliskā germānijā pētījumiem visbiežāk izmantotās metodes ir **Ramana spektroskopija** [8, 9, 10, 13], **infrasarkanā starojuma absorbcijas spektroskopija** [14], **rentgenstarojuma stāvviļņu (*X-ray Standing Wave*) metode** [11, 12, 15, 16], **fololuminiscence** [17]. Tomēr tikai salīdzinoši nesen kļuva iespējami izotopiska efekta pētījumi, izmantojot **rentgenstarojuma absorbcijas sīkstruktūras analīzi**, kas ir galvenā šajā darbā izmantotā metode.

Lēcienveidīgas izmaiņas absorbcijas koeficienta vērtībā, mainot rentgenstarojuma enerģiju, un tām sekojošas tās oscilācijas novērotas jau 20. gadsimta sākumā. Bet līdz pat 20. gadsimta otrajai pusei nebija izdevies izveidot eksperimentiem labi atbilstošu teoriju, kas šīs svārstības spētu izskaidrot. Līdz ar priekšstatu par atomu dabu attīstību un pirmo sinhrotronu parādīšanos 20. gadsimta piecdesmitajos gados, kas ļāva iegūt ievērojami labākus

eksperimentālos datus, kļuva iespējams izstrādāt to EXAFS teoriju, kas tiek uzskatīta par pareizu arī mūsdienās. Šādas rentgenstarojuma absorbcijas spektra sīkstruktūras teorijas pietiekami detalizēts izklāsts ir atrodams rakstos [18] un [19], bet klasiskā pieeja šādu datu analīzei ir aprakstīta jau rakstā [20] - tā autora ieteiktās metodikas principi ir izmantoti arī šajā darbā. Taču jāatzīmē, tik relatīvi mazu EXAFS izmaiņu, kādas rada, piemēram, nelielas atšķirības atomu masā, novērošana nebija iespējama līdz pat būtisku uzlabojumu sinhrotronu konstrukcijās ieviešanai, kas notika salīdzinoši nesen.

EXAFS analīze kristāliskā germānija struktūras un tās parametru atkarības no temperatūras izpētei ir aplūkota darbos [21] un [22]. Tajos pirmo reizi tiek veikti tik precīzi mērījumi, labi būtu iespējams novērot germānija termiskās izplešanās ietekmi uz EXAFS spektriem, tiek apskatīta starpatomu attālumu un DV faktoru, kā arī atomu saitēm perpendikulāro svārstību amplitūdu atkarība no temperatūras.

Šīs pašas zinātnieku grupas raksts [6] jau ir veltīts tieši izotopiska efekta kristāliskā germānijā pētījumiem. Aplūkota tiek DV faktoru atkarība no temperatūras divu germānija izotopu ar relatīvām atommasām 70 un 76 gadījumā, bet tikai pirmajai koordinācijas sfērai.

Pilnīgi cita pieeja, kas arī tiks izmantota šajā darbā, ir režģa dinamikas izpēte, izmantojot atomu kustības datorsimulācijas. Pirmo reizi sekmīgi molekulārās dinamikas aprēķini IV-vērtīgam pusvadītājam – silīcijam – tika veikti darbā [23]. Šajā darbā starpatomu mijiedarbības aprakstam pirmo reizi tiek piedāvāts Stillindžera-Vēbera potenciāls. Darbā [24] šis potenciāls tiek modificēts, lai būtu pielietojams germānija atomu dinamikas aprakstam, un tiek veikti aprēķini amorfam germānijam 4500 K temperatūrā.

Cits, sarežģītāks starpatomu mijiedarbību aprakstošs potenciāls – Tersova potenciāls – ir aprakstīts darbā [25] (silīcijam) un [26] (germānijam).

Kā jau minēts, pilnvērtīgu informāciju par parauga struktūru iespējams iegūt, tikai kombinējot MD metodes ar citām izpētes tehnikām. MD izmantošana EXAFS spektru simulācijai un interpretācijai tika sākta tikai pavisam nesen (2009. gadā) darbā [5]. Tajā tika piedāvāts, pielietojot MD, ģenerēt daudzas atomu konfigurācijas, katrai aprēķināt atbilstošo EXAFS spektru un iegūtos spektrus vidējot, iegūstot signālu, kas labi atbilst eksperimentā novērotajam. Darbā [5] šāda pieeja tika izmantota SrTiO<sub>3</sub> EXAFS signāla analīzei, taču tā var būt noderīga ļoti daudzveidīgu paraugu gadījumā, šajā darbā tā tiks pielietota kristāliskā germānija EXAFS analīzei.

## 2. RENTGENSTARU ABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJA

### 2.1. Izolēta atoma rentgenstarojuma absorbcijas spektrs

Elektromagnētisks starojums var mijiedarboties ar vielu dažādos veidos: tas var tikt elastīgi vai neelastīgi (ar starojuma viļņa garuma izmaiņu) izkliedēts, var tikt absorbēts atomos (izraisot elektronu pārejas starp enerģētiskajiem līmeņiem) vai atomu kodolos (izraisot pārejas jau starp kodola enerģētiskajiem stāvokļiem), var izraisīt elektrona un pozitrona pāra rašanos. Katra no šiem procesiem notikšanas varbūtība ir atkarīga no krītošo fotonu enerģijas. Šī darba ietvaros tiks aplūkota tieši **rentgenstarojuma** (kas ir starojums ar enerģiju vismaz 100 eV) **absorbcija atomos**, t.i., ar elektronu pāreju starp atļautajiem enerģētiskajiem līmeņiem, turklāt apskatīta tiks dziļākajās elektronu čaulās (K, L, M, ...) esošo elektronu pārejas.

Absorbcijas laikā krītošais fotons atdod savu enerģiju atoma elektrona pārejai uz augstāku enerģētisko līmeni, līdz ar to absorbcija notiks tikai tad, ja fotona enerģija būs vismaz vienāda ar starpību starp kodola un atoma pārējo elektronu radītā laukā esošā elektrona enerģiju un tuvākā augstāka atļautā līmeņa enerģiju. Kā zināms, iekšējo čaulu elektroniem šīs enerģiju starpības ir ievērojami lielākas nekā ārējiem elektroniem, tādēļ šie elektroni piedalīsies absorbcijas procesos tikai rentgenstarojuma gadījumā.

Kvantitatīvai absorbcijas raksturošanai var izmantot tās izraisīto krītošo fotonu plūsmas vājināšanos. Katrs fotons var tikt absorbēts ar noteiktu varbūtību. Kopējam krītošo fotonu skaitam palielinoties, varbūtība, ka kāds no tiem tiks absorbēts, palielinās. Tādējādi fotonu plūsmas pavājināšanās ir proporcionāla pašas plūsmas lielumam. Varbūtība notikt absorbcijai palielinās arī proporcionāli vielas atomu, kurus fotons savā ceļā sastop, skaitam, t.i., proporcionāli vielas slāņa biezumam. Tādējādi cauri paraugam ar biezumu  $d$  izgājušā starojuma intensitāte samazinās eksponenciāli :

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d}, \quad (2.1)$$

kur  $I_0$  - krītošā starojuma intensitāte,  $E$  - krītošo fotonu enerģija. Šādi ieviesto un no enerģijas ievērojami atkarīgo koeficientu  $\mu(E)$  sauc par **absorbcijas koeficientu**. Ļoti aptuveni absorbcijas koeficienta atkarību no enerģijas var aprakstīt ar šādu sakarību:

$$\mu(E) \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3}, \quad (2.2)$$

kur  $\rho$  - absorbējošās vielas blīvums,  $Z$  - absorbējošā atoma kodola lādiņš,  $A$  - absorbējošā

atoma relatīvā atommasa. Patiesībā gan  $\mu(E)$  nav gluda funkcija tieši atoma elektronu enerģijas iespējamo vērtību diskrētās dabas dēļ.

Lēcienveidīgas absorbcijas koeficienta palielināšanās notiek, fotonu enerģijai sasniedzot tādu vērtību, kas ļauj iesaistīties kādas jaunas – dziļākas – čaulas elektroniem. Šādas asas funkcijas  $\mu(E)$  izmaiņas sauc par **absorbcijas malām**. Atbilstoši šīs jaunās iesaistītās čaulas nosaukumam, arī absorbcijas malas sauc par K malu,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  malām utt. Katrai absorbcijas malai atbilst noteikta enerģija, un tā atoma iekšējo čaulu gadījumā ir atkarīga praktiski tikai no atoma tipa - elektronu mijiedarbības enerģija ar kodolu  $E_{saite}$  šeit ir tik liela, ka iekšējo elektronu stāvokli būtiski neietekmē ne atoma ārējo elektronu stāvoklis, ne ķīmiskās saites ar citiem atomiem esamība, ne tas, vai atoms ir ierosināts vai nav. Tādēļ arī absorbcijas procesi iekšējās čaulās norisināsies līdzīgi gan vienatomu, gan sarežģītākos savienojumos. Jāatzīmē, vēl viena iekšējo čaulu absorbcijas analīzes priekšrocība ir tā, ka starpības starp tām atbilstošo absorbcijas malu enerģijām ir lielas – jo lielas ir arī starpības starp pašu čaulu enerģijām. Tādējādi dažādām iekšējām čaulām atbilstošās absorbcijas malas ir viegli atdalāmas un atbilstošie absorbcijas spektri - vieglāk interpretējami.

Ja krītošo fotonu enerģija ir tuva kādai dziļam elektronu līmenim atbilstošās absorbcijas malas raksturīgai enerģijai, ir iespējami vairāki procesi:

a) Ja fotona enerģija ir mazāka par enerģiju starpību starp aplūkojamo līmeni un tam vistuvāk esošo augstāku un vismaz daļēji neaizpildīto līmeni, absorbcija šajā elektronu čaulā nenotiek, absorbcijas koeficienta vērtību nosaka vienīgi augstākās čaulās notiekošā absorbcija.

b) Ja fotona enerģija atbilst enerģiju starpībai starp aplūkojamo līmeni un kādu augstāku neaizpildītu un lokalizētu līmeni, absorbcija šajā elektronu čaulā notiek, elektrons uz šo augstāku līmeni pārlec un paliek saistīts ar atoma kodolu. Šādu pāreju izraisītās absorbcijas koeficienta izmaiņas veido absorbcijas spektra t.s. pirms-malas (*pre-edge*) struktūru.

c) Fotonu enerģija var būt tik liela, ka tā izrautais elektrons nonāk delokalizētā stāvoklī. Brīva atoma gadījumā tas notiks, kad fotona enerģija enerģija kļūs vienāda ar elektrona saites enerģiju (t.i., notiks atoma jonizācija). Cietvielu gadījumā pietiks ar elektrona ierosināšanu vadītspējas zonā. Mazāko nepieciešamo enerģijas vērtību, lai tas notiktu, apzīmēsim ar  $E_0$ . Ja fotona enerģija ir lielāka par  $E_0$ , tad uz tās rēķina ierosinātais elektrons var iegūt arī kinētisko enerģiju

$$E_{kin} = E_{fotons} - E_0 \quad (2.3)$$

Turpmākajā izklāstā būs izdevīgi uzskatīt, ka šāds elektrons – turpmāk sauksim to par

**fotoelektronu** - izplatās ap centrālo atomu kā sfērisks vilnis, ko var raksturot ar viļņa skaitli

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_{\text{fotons}} - E_0)} \quad (2.4)$$

Katrā gadījumā līmenī, no kura elektrons tika ierosināts, var nonākt elektroni no augstākiem enerģētiskajiem līmeņiem. Enerģijas pārpalikumu šie elektroni var atdot fotonu izstarošanas ceļā (fluorescence), vai arī var nodot to citam elektronam, kas pats, savukārt, nonāk vēl augstākā enerģijas līmenī vai vispār tiek izrauts no atoma ārā. Pēdējā gadījumā tiek novērota t.s. Ožē emisija (*Auger emission*). Gan fluorescences, gan Ožē emisijas būtiska īpašība ir tā, ka to abu intensitāte ir tieši proporcionāla absorbcijas koeficienta vērtībai. Šo faktu izmanto absorbcijas koeficienta noteikšanai, kad izmērīt tieši cauri paraugam izgājušā starojuma intensitāti nav iespējams.

## 2.2. Rentgenstarojuma absorbcijas spektra sīkstruktūra (EXAFS)

Tagad detalizētāk aplūkosim gadījumu, kad rentgenstarojuma fotona enerģija pārsniedz  $E_0$  - kā jau teikts, šajā gadījumā ērti uzskatīt, ka fotoelektrons izplatās ap absorbējošo atomu kā sfērisks vilnis. Ņemsim vērā, ka absorbējoša atoma tuvumā atrodas arī citi atomi. Šo blakus atomu radītiem elektrostatiskiem laukiem mijiedarbojoties ar fotoelektronu, tas var tikt izkliedēts visos virzienos, tai skaitā atpakaļ uz absorbējošo atomu. Šajā procesā mainās fotoelektrona viļņa fāze un amplitūda. Tā rezultātā nedaudz mainās arī absorbcijas varbūtība – tiek novērota tā sauktā **absorbcijas spektra sīkstruktūra**. Tā izpaužas kā relatīvi nelielas absorbcijas koeficienta atkarības no fotona enerģijas fluktuācijas (att.2.1).

Ja absorbētā fotona enerģija ir salīdzinoši neliela, t.i., starpība  $E_{\text{fotons}} - E_0$  nepārsniedz aptuveni 40 eV, tad izrautā fotoelektrona viļņa garums  $\lambda = 2\pi / k$  ir liels un absorbcijas koeficienta atkarība no fotona enerģijas šajā gadījumā ir sarežģīta un grūti interpretējama, to būtiski ietekmē tādi faktori kā atomu valence, ķīmiskās saites paraugā. Šo rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūras daļu sauc par **XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Structure*).

Ja fotoelektronu enerģijas ievērojami pārsniedz  $E_0$ , tad atbilstošās absorbcijas koeficienta fluktuācijas strauji samazinās un kļūst praktiski nenovērojamas. Pāri paliek rentgenstarojuma absorbcijas spektra apgabals, kurā fotoelektrona enerģijas pārsniedz  $E_0$  par lielumu no aptuveni 40 eV līdz dažiem tūkstošiem eV. Šiem apgabaliem atbilstošo rentgenstarojuma absorbcijas sīkstruktūru sauc par **EXAFS** (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Šīs absorbcijas spektra komponentes kvantitatīva analīze tad arī veido būtisku šī darba daļu. Aplūkosim detalizētāk, kā to ir iespējams aprakstīt.

Absorbcijas koeficienta vērtību nosaka fotona absorbcijas varbūtība. Tā, savukārt, ir proporcionāla varbūtībai elektronam no kāda zemāka enerģētiskā stāvokļa uz fotona enerģijas rēķina pāriet kādā augstākā enerģētiskā stāvoklī. Pieņemsim, ka pirms absorbcijas elektrons atrodas stāvoklī, ko var aprakstīt ar viļņu funkciju  $\psi_1$ . Absorbcijas rezultātā šis stāvoklis tiek mainīts, pārvēršoties par  $\hat{H}\psi_1$ , kur  $\hat{H}$  - absorbciju aprakstošs operators. Kādu no pieejamajiem beigu stāvokļiem, savukārt, apraksta viļņu funkcija  $\psi_2$ . Tā atbilst ierosinātam atoma stāvoklim, ņemot vērā arī visu pārējo elektronu relaksāciju iekšējā elektronu čaulā izveidotā cauruma dēļ.

Pārejas varbūtība tiek raksturota ar  $\psi_2$  un  $\hat{H}\psi_1$  skalāra reizinājuma kvadrātu. Skalārais reizinājums būtībā veic absorbcijas izmainītā stāvokļa un pieejamā beigu stāvokļa salīdzināšanu – ja šie stāvokļi ir līdzīgi, varbūtība, ka elektrons pāries no stāvokļa  $\psi_1$  stāvoklī  $\psi_2$ , ir liela. Varam uzrakstīt tādējādi, ka

$$\mu \sim \left| \int_V \psi_2^* \hat{H} \psi_1 dV \right|^2 \quad (2.5)$$

Kā jau tika uzsvērts, mūsu gadījumā sākotnēji elektrons atrodas kādā no iekšējām elektronu čaulām. Ja tiek aplūkots, piemēram, absorbcijas K-mala, tad elektrons atrodas stāvoklī  $1s$ . Elektroni šādos iekšējos stāvokļos ir tik cieši saistīti ar atoma kodolu, ka neizjūt ietekmi no ārējiem faktoriem, tai skaitā no citu atomu klātbūtnes. Vēl viena būtiska šādu stāvokļu īpatnība ir tā, ka tie ir ļoti stipri lokalizēti kodola tuvumā.  $1s$  stāvokļa viļņa funkcija sfēriskās koordinātēs ir uzrakstāma kā

$$\psi_1(r, \Theta, \varphi) = R_{10}(r) Y_{00}(\Theta, \varphi), \quad (2.6)$$

kur  $Y_{00}$  - sfēriska funkcija, kas apraksta viļņu funkcijas leņķisko daļu, bet  $R_{10}$  – viļņu funkcijas radiālā daļa, kas eksponenciāli samazinās, attālumam līdz atoma kodolam  $r$  pieaugot. Šīs straujās viļņu funkcijas amplitūdas samazināšanās dēļ labā tuvinājumā var pieņemt, ka

$$\psi_1(r) \approx \delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (2.7)$$

kur  $\delta$  - Dīraka delta-funkcija, un  $\vec{r}_0$  - atoma kodola rādiusvektors. Tādējādi absorbcijas koeficienta vērtību noteiks tikai  $\psi_2$  forma kodola tuvumā.

Elektrona stāvoklis pēc absorbcijas ir aprakstāms ievērojami sarežģītāk – ja fotona enerģija pārsniedz  $E_0$ , tad elektrons ir delokalizēts un izjūt ietekmi arī no citu atomu puses. Šāds fotoelektrons izplatās kā sfērisks vilnis, kuru ar absorbējošo atomu saistītajā atskaites sistēmā var uzrakstīt kā

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{k \vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.8)$$

kur  $\vec{k}$  - viļņa vektors, kura skaitliskā vērtība iegūta atbilstoši sakarībai (2.4) un kas vērsts viļņa izplatīšanās virzienā.

Šāds vilnis mijiedarbojas ar blakus atomiem un var tikt izkliedēts. No attālumā  $r = R$  esošā atoma atstarotais vilnis arī izplatās kā sfērisks vilnis, šī sekundārā viļņa vienādojuma no laika neatkarīgā daļa:

$$\psi' = \frac{1}{kR} e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{i\varphi(k)} k f(k) \frac{1}{k(\vec{R}-\vec{r})} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{r})} \quad (2.9)$$

Reizinājums  $e^{i\varphi} k f(k)$  raksturo izkliedes procesa ietekmi uz vilni - izkliedes rezultātā lēcienveidīgi par lielumu  $\varphi(k)$  mainās tā fāze. Fāzes izmaiņa atkarīga no fotoelektrona enerģijas, sistēmas ģeometrijas, atoma, no kura atstarošanās notiek, tipa. Samazinās arī viļņa amplitūda, tās izmaiņu raksturo funkcija  $f(k)$ .

Ja struktūrā tuvu centrālajam atomam atrodas  $N$  vienādi atomi, tad to ieguldījumi summēsies. Tāpat izvedumā jāiekļauj daudzi iespējamie elektrona izkliedes ceļi, kas saitīti ar cita veida atomu klātbūtni. Rezultējošais vilnis būs visu šo  $n$  ceļu radīto viļņu superpozīcija. Jāatzīmē, teorētiski, protams, iespējami bezgalīgi daudzi dažādi fotoelektrona izkliedes ceļi, taču ceļu, kuru kopējais garums pārsniedz aptuveni 20 Å, ietekme jau ir pilnīgi neievērojama. To nodrošina divi faktori:

a) fotoelektrons var tikt neelasīgi izkliedēts uz citiem elektroniem, zaudējot enerģiju;

b) lai veidotos rentgenabsorbcijas sīkstruktūra, ir nepieciešams, lai fotoelektrons atgrieztos pie centrālā atomā, pirms tas relaksē.

Abi šie efekti nosaka, ka fotoelektrona viļņa amplitūda samazinās eksponenciāli, palielinoties elektrona noietajam ceļam. Šī amplitūdas samazināšanās tiek tradicionāli iekļauta funkcijā  $f(k)$ .

Viļņi, kurus apraksta sakarības (2.8) un (2.9) pārklāsies. Absorbējošā atoma tuvumā

$$\psi_2 = \psi + \psi' = \psi \left( 1 + \sum_j^n \frac{N_j}{kR_j^2} e^{i2\vec{k}\vec{R}_j} e^{i\varphi_j(k)} f_j(k) \right), \quad (2.10)$$

tad

$$\mu \sim \left| \int_V \psi^* \hat{H} \psi_1 dV \right|^2 \left[ 1 + \frac{\int_V \psi'^* \hat{H} \psi_1 dV \left( \int_V \psi^* \hat{H} \psi_1 dV \right)^*}{\left| \int_V \psi^* \hat{H} \psi_1 dV \right|^2} + C.C. \right] \quad (2.11)$$

Definējot EXAFS signālu kā

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}, \quad (2.12)$$

kur  $\mu_0$  ir "izolēta" atoma absorbcijas koeficients, ko nosaka kā

$$\mu_0 = \left| \int_V \psi^* \hat{H} \psi_1 dV \right|^2, \quad (2.13)$$

un ņemot vērā (2.7) un daudzu blakus atomu klātbūtni, iegūstam,

$$\chi(k) \sim \sum_i^n \frac{N_j S_0^2}{k R_j^2} e^{i2\vec{k}\vec{R}_j} e^{i\varphi_j(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} f_j(k) + C.C. \quad (2.14)$$

Lielums  $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$  ( $\sigma_j^2$  - tā sauktais Debaja-Vallera faktors) raksturo amplitūdas samazināšanos, vidējojot izteiksmi pa daudziem atomiem, kas atrodas termiskā kustībā un starp kuriem pastāv noteikta statistiska nesakārtotība. Detalizētāk šī lieluma nozīme aplūkota nodaļā 3.2. Reizinātājs  $S_0$ , savukārt, nosaka signāla amplitūdas samazināšanos, notiekot daudzelektronu procesiem. To var aprēķināt kā

$$S_0^2 = \int_V \phi_2^{N-1*} \phi_1^{N-1} dV \leq 1, \quad (2.15)$$

kur  $\phi_1^{N-1}$  un  $\phi_2^{N-1}$  - visu pārējo, neierosināto atoma elektronu viļņu funkcijas pirms un pēc relaksācijas, kas notiek iekšējā elektronu čaulā absorbcijas laikā izveidotā cauruma dēļ.

Pārveidojot iegūstam

$$\chi_{SS}(k) = \sum_j^{n_{SS}} \frac{N_j S_0^2}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \varphi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} f_j(k) \quad (2.16)$$

Līdz šim pieņēmām, ka katrā no iespējamiem fotoelektrona ceļiem tā izkliede notiek tikai vienreiz (**vienkārtējās izkliedes** tuvinājums). Patiesībā liela nozīme var būt arī tādiem fotoelektrona ceļiem, kuros notiek **daudzkārtējā izkliede** (att.2.2). Tādus ceļus momentānai atomu konfigurācijai var aprakstīt līdzīgi, ieviešot efektīvās fāzes un amplitūdas funkcijas

$\Phi(\vec{k}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$  un  $F(\vec{k}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ , kur  $\vec{r}_i$  - atomu, uz kuriem izkliede notiek, rādiusvektori:

$$\chi_{MS}(k) = \sum_j^{n_{MS}} F_j(\vec{k}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \sin(2k R_j + \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)) \quad (2.17)$$

Lielums  $R_j$  šeit vairs neatbilst vienam noteiktam starpatomu attālumam, bet ir vienkārši puse no kopējā fotoelektrona noietā ceļa garuma. Tuvināti ir iespējams pārrakstīt šo sakarību vienādojumam (2.16) vēl līdzīgākā formā, ieviešot efektīvos Debaja-Vallera faktoros arī šīm komponentēm:



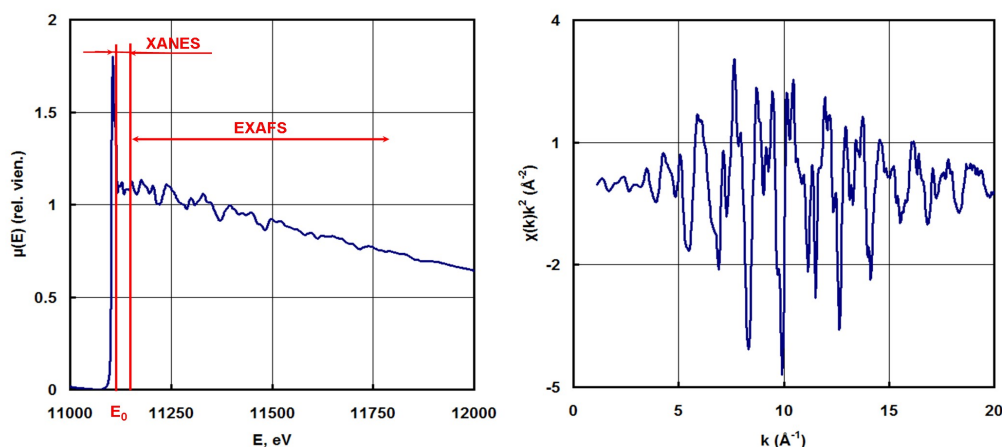
$$\chi_{MS}(k) = \sum_j^{n_{MS}} \frac{N_j S_0^2}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \varphi_j(k, R_j)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} f_j(k, R_j) \quad (2.18)$$

Šādā tuvinājuma netiek ņemta vērā funkciju  $f(k, R)$  un  $\varphi(k, R)$  atkarība no izkliedes leņķa.

Kopējais EXAFS signāls tādējādi ir aprakstāms kā

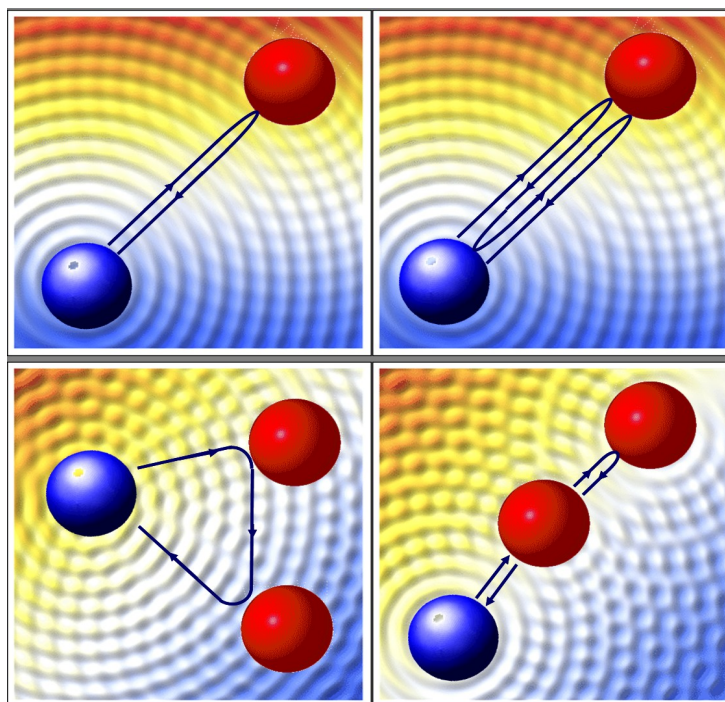
$$\chi(k) = \chi_{SS}(k) + \chi_{MS}(k) = \sum_j^{n_{SS} + n_{MS}} \frac{N_j S_0^2}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \varphi_j(k, R)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} f_j(k, R) \quad (2.19)$$

Sakarība (2.19) ir teorētiskais EXAFS vienādojums. Detalizētāks un precīzāks tā izvedums atrodams, piemēram [18, 27].



### 2.1. att.: Rentgenabsorbcijas spektrs:

eksperimentālais signāls  $\mu(E)$  (pa kreisi) un atdalītā EXAFS komponente  $\chi(k)k^2$  (pa labi)



### 2.2. att.: Iespējamo fotoelektrona izkliedes ceļu piemēri:

vienkārtējie (attēls augšā pa kreisi), divkārtējie (apakšā pa kreisi), trīskārtējie (attēli pa labi) ceļi

### 2.3. Eksperimentālie rentgenstarojuma absorbcijas spektru mērījumi

Rentgenstarojuma absorbcijas spektroskopijas eksperimenta pamatelementi ir rentgenstarojuma avots, monohromators un detektors. Lai varētu veikt EXAFS signālu – relatīvi mazu absorbcijas koeficienta izmaiņu – sekmīgu analīzi, izšķiroša nozīme ir šo iekārtu kvalitātei un darbības precizitātei.

Rentgenstarojuma avotiem jānodrošina tik augtas enerģijas (pāri pat 10 keV) fotonu ģenerēšana, lai būtu iespējams ierosināt dziļāko čaulu elektronus. Tajā pašā laikā absorbcijas koeficienta atkarības no fotona enerģijas mērīšanai ir nepieciešams arī, lai fotonu enerģiju diapazons būtu pietiekami plašs. Praksē par šādiem avotiem tiek izmantoti **sinhrotroni** (att.2.3-B).

Sinhrotroni ir daļiņu paātrinātāji, kuros elektroniem vai pozitroniem tiek piešķirts ātrums, kas samērojams ar gaismas ātrumu. Izmantojot sarežģītas magnētu sistēmas, šo daļiņu trajektorijas tiek izliektas, kā rezultātā daļiņas emitē elektromagnētisku starojumu, kura viļņa garums ar daļiņām saistītā atskaites sistēmā ir daži centimetri. Tā kā elektronu (vai pozitronu) ātrums ir tik liels, būtiska nozīme ir relativistiskiem efektiem. To rezultātā emitētais starojums ar zemi saistītā atskaites sistēmā ir stipri kolimēts sinhrotrona plaknē, bet tā viļņa garums ir ievērojami mazāks - tikai dažus nanometrus liels, kas jau atbilst rentgenstarojuma diapazonam.

Pietiekams izstarotā spektra platums tiek iegūts, ņemot vērā, ka ikreiz novērotājs redz vienas atsevišķas un ļoti ātri kustošās daļiņas emitēto starojumu, t.i., sinhrotrona starojums ir nevis nepārtraukts, bet veidots no ļoti īsiem impulsiem. Kā zināms, samazinot impulsa garumu, paplašinās starojuma spektrs.

Augstvērtīgu spektru iegūšanai būtiska ir **monohromatoru** kvalitāte: lai uzņemtu absorbcijas koeficienta atkarību no enerģijas, ir jānodrošina iespēja no plaša spektra starojuma izdalīt vienai noteiktai enerģijas vērtībai atbilstošo komponenti, turklāt ir nepieciešams ērti un precīzi (ar precizitāti vismaz 1 eV) šī monohromatiskā starojuma enerģiju mainīt. Parasti šim nolūkam tiek izmantota Bregga difrakcija monokristālos, bieži monohromatoros izmanto, piemēram, silīcija monokristālus. Monohromatora kalibrēšanai vienlaicīgi ar pētāmā parauga spektru var tikt uzņemts arī etalona spektrs, kura absorbcijas malu novietojums ir zināms.

Par mērījumiem nepieciešamiem rentgenstarojuma detektoriem tradicionāli izmanto **jonizācijas kameras**. Tās ir noslēgti kondensatori, starp kuru klajumiem ir iepildīta inerta gāze un kuriem pielikts noteikts spriegums. Rentgenstarojumam jonizējot gāzes atomus, joni un elektroni sprieguma ietekmē pārvietojas starp klajumiem, radot kondensatora ķēdē vāju

(dažus pikoampērus lielu) strāvu, kuru tomēr iespējams izmērīt. Strāvas stiprums ir proporcionāls starojuma intensitātei. Gāzu sastāvu kamerās iespējams mainīt, to izvēlas atbilstoši pētāmā parauga īpašībām un aplūkojamam starojuma enerģiju intervālam, lai nodrošinātu noteiktu absorbcijas līmeni kamerās.

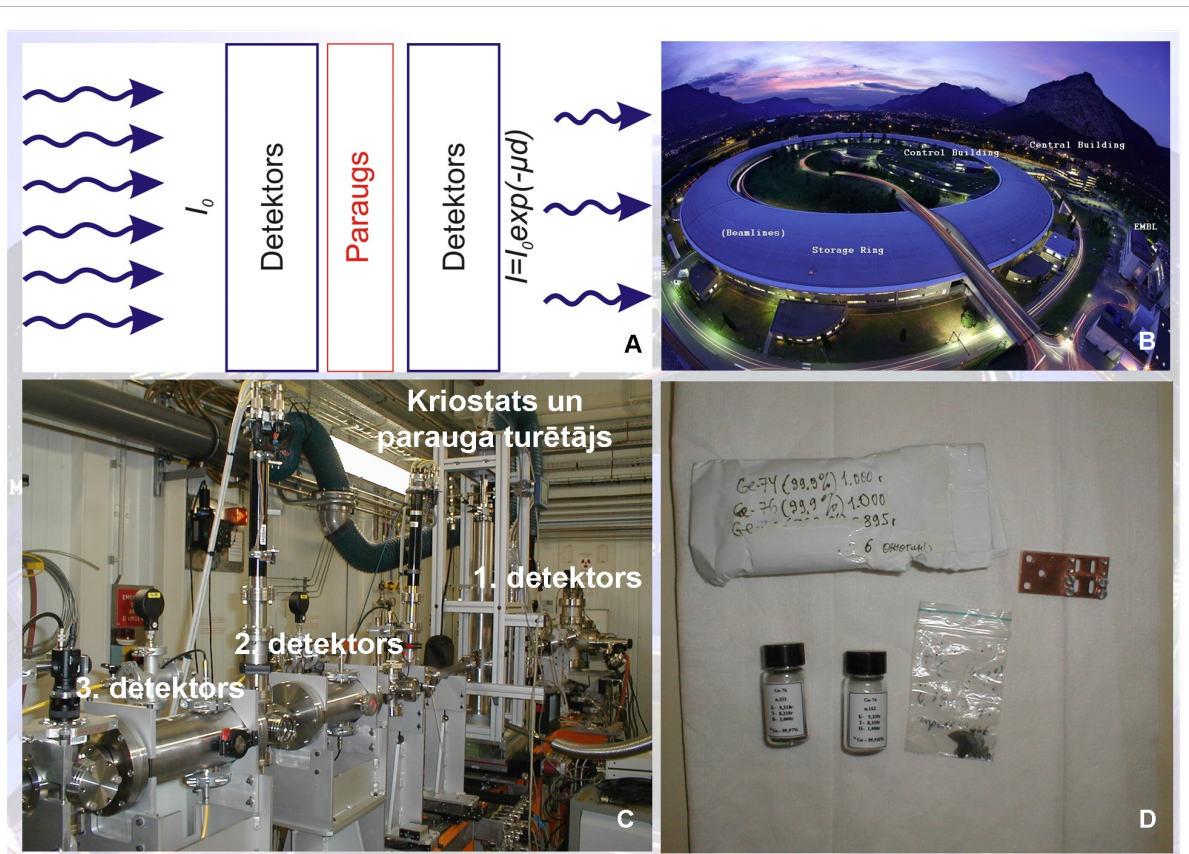
Bez pieminētām komponentēm EXAFS mērījumiem var tikt izmantotas arī papildus iekārtas, piemēram, krāsnis parauga sildīšanai vai kriostati parauga dzesēšanai. Īpaši zemu temperatūru iegūšanai izmanto kriostatus ar šķidro hēliju (att.2.3-C).

Kā jau minēts, absorbcijas koeficientu var noteikt, mērot tieši cauri paraugam izgājušā starojuma intensitāti, vai arī mērot cieši saistīto parādību – fluorescences un Ožē elektronu emisijas intensitāti. **Cauri paraugam izgājušā starojuma intensitātes mērīšana** ir ērtākais un vienkāršākais veids, ko var izmantot pietiekami blīviem, koncentrētiem un visos punktos vienādi bieziem paraugiem bez “caurumiem”. Šāda eksperimenta shēma ir redzama att.2.3-A. Monohromatisks rentgenstarojums krīt uz pirmo detektoru, kas nosaka tā intensitāti  $I_0$ , pēc tam starojums iziet paraugam cauri, tiek tajā daļēji absorbēts, tad krīt uz otro detektoru, kurā mēra tā intensitāti  $I$ . Papildus detektori var būt nepieciešami etalona spektra uzņemšanai.

Ļoti būtiska EXAFS metodes priekšrocība ir tā, ka struktūras parametru izpētei nav nepieciešams par paraugiem izmantot monokristālus, ko bieži ir sarežģīti un dārgi izgatavot. To vietā sekmīgi var lietot atbilstošās vielas viendabīgus pulverus, kas arī tika darīts šajā darbā aplūkoto EXAFS spektru uzņemšanai (att.2.3-D).

**Fluorescences intensitātes mērījumi** tiek veikti galvenokārt zemas koncentrācijas paraugiem, un tiek izmantots princips ka tā ir proporcionāla absorbcijas koeficienta vērtībai. Fluorescences mērījumi parasti ir darbietilpīgāki par caur paraugu izgājušā starojuma intensitātes mērījumiem, turklāt jārisina arī papildus problēmas, piemēram, jāņem vērā fluorescences starojuma absorbcija pašā paraugā. Jāievēro arī, ka šādu mērījumu gadījumā reģistrēta tiek ne tikai interesējošās fluorescences līnijas intensitāte, bet vienlaicīgi arī citu līniju intensitāte, Komptona nobīdes radītie ieguldījumi u.tml. Līdz ar to nepieciešama papildus datu apstrāde vai arī īpašu filtru lietošana.

**Ožē elektronu emisijas intensitātes mērījumi** kopumā ir līdzīgi fluorescences intensitātes mērījumiem. Šo metodi izmanto galvenokārt metāliskiem paraugiem.



**2.3. att.: Absorbcijas koeficienta mērījumi:**

*A* – eksperimenta shēma ( $I_0$  – krītošā starojuma intensitāte,  $I$  – caur paraugu izgājušā starojuma intensitāte); *B* – ESRF sinhrotrons; *C* – sinhrotrona līnija EXAFS mērījumiem; *D* – Ge izotopu paraugi, izmantoti EXAFS mērījumiem

### 3. REŽĢA DINAMIKAS IETEKME UZ RENTGENSTARU ABSORBCIJU

#### 3.1. Debaja-Vallera faktors

Rentgenstarojuma absorbciju nosakošie elektronu ierosināšanas procesi notiek ļoti ātri salīdzinājumā ar atomu kodolu kustības ātrumu. Līdz ar to, aplūkojot fotoelektronu kustību un izkliedi uz atomiem, var uzskatīt, ka tā ikreiz notiek nekustīgu atomu kodolu sistēmā. Taču atomu termiskās svārstības tomēr atstāj ietekmi – to rezultātā nedaudz mainās starpatomu attālumi, tā rezultātā mainās arī fotoelektrona noietais ceļš. Vēl viens faktors, kas atstāj līdzīgu ietekmi, ir aplūkojamās struktūras nesakārtotība un defekti, kas arī rada fotoelektrona ceļa garuma izmaiņas.

Tā kā rezultējošais EXAFS signāls veidojas, uzkrājoties informācijai par ļoti daudzu atomu elektronu izkliedi uz daudziem kaimiņatomiem, tad datu analīzes laikā iegūstamais rezultāts (lielums  $R_j$ , kas parādās formulā (2.19)) ir visu šo nedaudz atšķirīgo attālumu vidējā vērtība:

$$R_j = \frac{1}{n_j} \sum_i r_{ij} \quad (3.1)$$

Attālumu dispersiju, savukārt, raksturo **Debaja-Vallera faktors**:

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{n_j} \sum_i (R_j - r_{ij})^2 \quad (3.2)$$

Ar labu precizitāti daudzām kristāliskām sistēmām var uzskatīt, ka lielums  $R_j$  ir sadalīts atbilstoši normālam sadalījumam:

$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} e^{-\frac{(r-R_j)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.3)$$

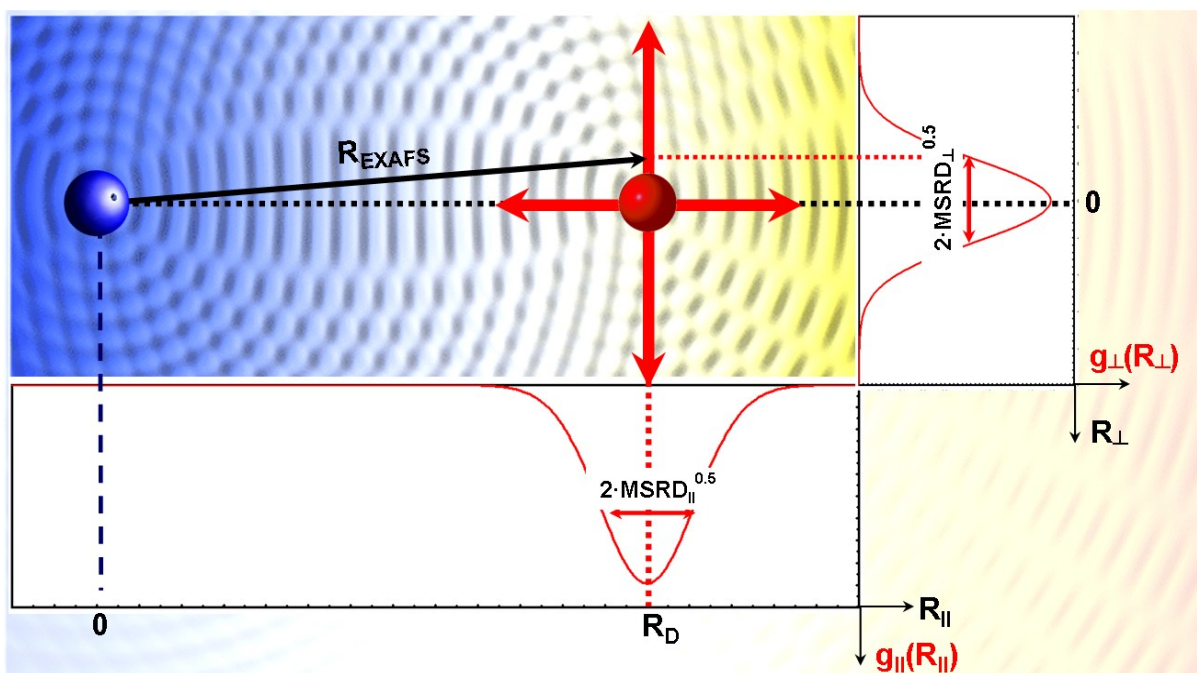
Šajā gadījumā viegli saprast, kā attālumu atšķirības ietekmēs EXAFS signālu – visi sinusoidāli ieguldījumi ar dažādiem fotoelektrona noietā ceļa garumiem  $2r$  summēsies kopā:

$$\chi(k) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} g(r) \sin(2kr + \phi_j(k)) dr = \sin(2kR_j + \phi_j(k)) e^{-2k^2\sigma_j^2}, \quad (3.4)$$

t.i, notiks signāla amplitūdas dilšana, kā jau to paredz vienādojums (2.19).

Atzīmēsim, DV faktors  $\sigma^2$  tiek saukts arī par atomu vidējo kvadrātisko novirzi saitei paralēlā virzienā ( $MSRD_{\parallel}$  - *Mean-Square Relative Displacement*). Ar saites virzienu šeit un tālāk tekstā sapratīsim taisni, kas savieno atomu vidējās pozīcijas. Atomu svārstības notiek arī saitei perpendikulārā virzienā, tā rezultātā atomu vidējā kvadrātiskā novirze saitei perpendikulārā virzienā  $MSRD_{\perp}$  arī ir atšķirīga no 0 un *vidējais attālums* starp diviem

atomiem (ko var noteikt, analizējot EXAFS signālu) nav vienāds ar *attālumu starp* šo atomu *vidējām pozīcijām* (ko var noteikt, piemēram, ar rentgenstarojuma difrakcijas analīzi), bet ir lielāks nedaudz par to (att.3.1).



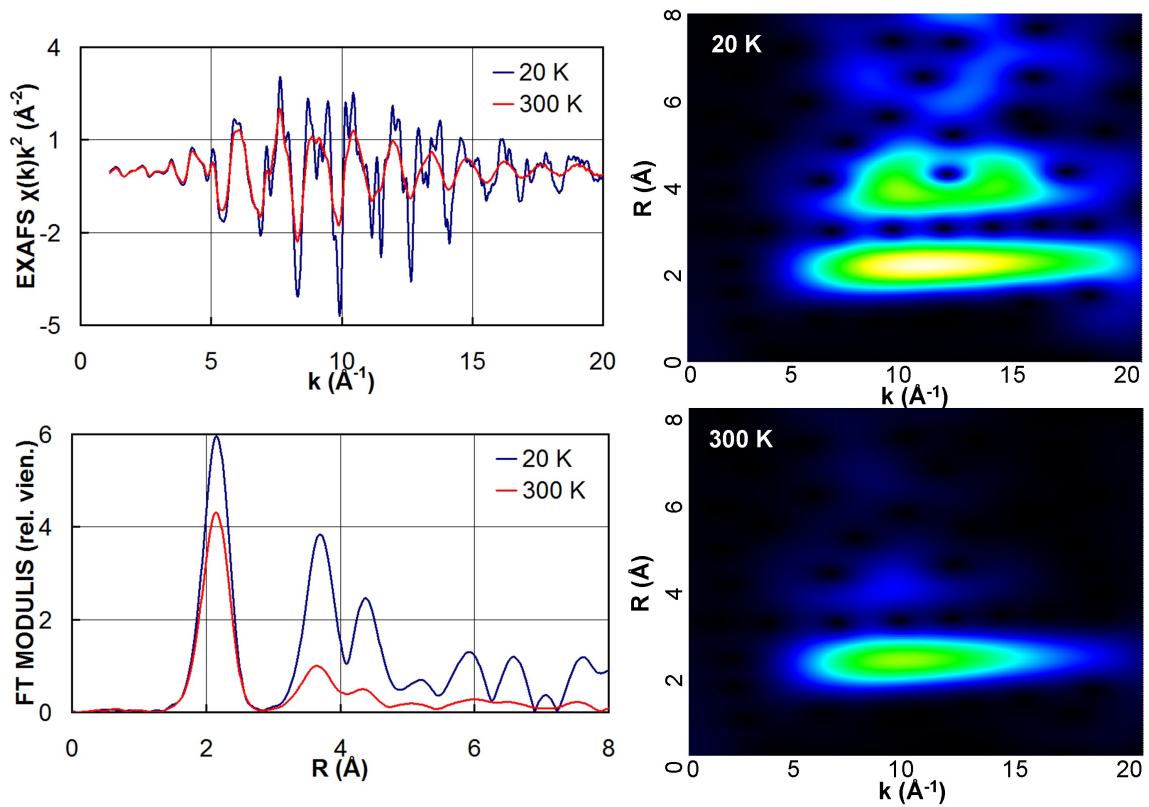
3.1. att.: Atomu svārstību ietekme uz EXAFS signāla parametriem:

$R_D$ - attālums starp atomu vidējām pozīcijām, tā vērtības izkliedi raksturo DV faktors -  $MSRD_{||}$ , sarkanā atoma novirzes saitei perpendikulārā virzienā izkliedi raksturo  $MSRD_{\perp}$ ; šo perpendikulāro svārstību dēļ vidējais attālums starp atomiem  $R_{EXAFS}$  ir lielāks nekā  $R_D$

### 3.2. Einšteina modelis termiskās kustības aprakstam

Tā kā Debaja-Vallera faktors apraksta atomu termālās kustības ietekmi, ir skaidrs, ka šī lieluma vērtība ir būtiski atkarīga no temperatūras. Att.3.2 ir salīdzināti divi  $^{70}\text{Ge}$  K-malas EXAFS spektri, uzņemti dažādās temperatūrās – 20 K un 300 K. Salīdzināti arī šo spektru Furjē transformācijas attēli, kā arī ļoti uzskatāmi mazāk izplatītās transformācijas – veivletu transformācijas –, kas ļauj iegūt informāciju par signāla īpašībām vienlaicīgi  $R$  un  $k$  telpās, attēli. Atzīmēsim, veivletu transformācijas var būt ļoti daudzveidīgas, aplūkojamā piemērā lietota šī darba autora modificētā Morle transformācija. Detalizēti tā raksturota darbā [28].

Redzams, augstākai temperatūrai atbilstošam spektram raksturīga straujāka signāla rimšana, maksimumiem Furjē un veivletu transformācijas attēlā ir mazākas maksimālās vērtības. Var secināt, palielinoties temperatūrai, ir būtiski palielinājušās Debaja-Vallera faktoru vērtības.



3.2. att.:  $^{70}\text{Ge}$  K-malas EXAFS signālu atkarība no temperatūras:

20 K un 300 K uzņemtie EXAFS signāli (*augšā pa kreisi*), atbilstošie Furjē transformācijas, veiktas intervālā  $k \in (3; 18) \text{ \AA}^{-1}$ , attēli (*apakšā pa kreisi*) un modificētās Morle veivletu transformācijas, veiktas atbilstoši [28], attēli (*pa labi*)

Precīzs Debaja-Vallera faktoru atkarības no temperatūras apraksts praktiski nav iespējams, tādēļ tā vietā lieto tuvinātus modeļus, no kuriem pazīstamākie ir Einšteina un Debaja modeļi [18]. Abos gadījumos tiek izmantota saistība starp Debaja-Vallera faktora vērtību un **svārstību stāvokļu blīvumu**  $\rho(\omega)$  aplūkojamā sistēmā [18, 29]:

$$\sigma^2 = \frac{\hbar}{2\mu} \int_0^{\omega_{max}} d\omega \rho(\omega) \frac{\coth(\beta \hbar \omega / 2)}{\omega}, \quad (3.5)$$

kur  $\mu$  - fotoelektrona izkliedes ceļam atbilstošo atomu reducētā masa,  $\omega_{max}$  - maksimālā no režģa svārstību frekvencēm,  $\beta = 1 / k_B T$ ,  $k_B$  - Bolcmaņa konstante.

**Debaja modelī** svārstību stāvokļu blīvums aprakstāms sekojoši [18]:

$$\rho_D(\omega) = \frac{2\omega^2}{\omega_D^3} \left( 1 - \frac{\sin(\omega R/c)}{\omega R/c} \right), \quad (3.6)$$

kur  $\omega_D$  - t.s. Debaja frekvence,  $R$  - starpatomu attālums,  $c = \omega_D (6\pi^2 n)^{-1/3}$ ,  $n$  - atomu skaits tilpuma vienībā.

**Einšteina modelī**, savukārt, funkcija  $\rho(\omega)$  uzrakstāma ievērojami vienkāršāk [18]:

$$\rho_E(\omega) = \delta(\omega - \omega_E), \quad (3.7)$$

t.i., tiek pieņemts, ka visi atomi svārstās ar vienu frekvenci  $\omega_E$  - t.s. Einšteina frekvenci.

Šajā gadījumā iespējams ieviest efektīvo starpatomu saites stinguma koeficientu:

$$\kappa = \omega_E^2 \mu \quad (3.8)$$

Darbā [29] ir parādīts, no EXAFS signāla parametru apraksta viedokļa gan Debaja, gan Einšteina modeļi dod līdzīgus rezultātus. Ņemot vērā to, ka Einšteina modelis ir vienkāršāks, turpmāk šajā darbā lietosim tieši to.

Integrējot vienādojumu (3.5) Einšteina modeļa tuvinājumā, iegūstam:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right) \quad (3.9)$$

### 3.3. Izotopiskais efekts

Vienādojums (3.9) parāda, ka Debaja-Vallera faktors ir atkarīgs ne vien no temperatūras, bet arī no atomu masas. Att.3.3 ir salīdzināti divi eksperimentālie EXAFS signāli, uzņemti 20 K temperatūrā, kas atbilst diviem dažādiem germānija izotopiem –  $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$  –, kā arī atbilstošie Furjē un modificētās Morle veivletu transformācijas attēli. Redzam, **izotopiska efekta** – dažādu atommasu – radītās atšķirības starp iegūtajiem attēliem ir, bet diezgan niecīgas. Aplūkojot šo signālu starpību, var redzēt, izotopiskā efekta radītās izmaiņas tikai nedaudz pārsniedz trokšņa līmeni.

Izmantojot vienādojumu (3.8), varam novērtēt, cik lielam jābūt izotopiska efekta ieguldījumam teorētiski. Var iegūt, ka

$$\frac{\omega_{70} - \omega_{76}}{\bar{\omega}} = \frac{\sqrt{\mu_{76}} - \sqrt{\mu_{70}}}{\sqrt{\mu}} \approx 0.0411 \quad , \quad (3.10)$$

kur  $\omega_{70}$  un  $\omega_{76}$  - atommasām  $\mu_{70}$  un  $\mu_{76}$  atbilstošās Einšteina frekvences, bet  $\bar{\omega}$  un  $\sqrt{\mu}$  - atbilstošo lielumu vidējās vērtības. Tātad atšķirībām starp Einšteina frekvencēm jābūt ap 4.1% lielām. Šeit var atzīmēt, ka darbā [6] publicētas Einšteina frekvenču starpība germānija **1. koordinācijas sfērai** ir tieši 4.11% (frekvenču  $\omega$  vērtības ir  $2\pi \cdot 7.70$  THz  $^{70}\text{Ge}$  gadījumā un  $2\pi \cdot 7.39$  THz  $^{76}\text{Ge}$  gadījumā) .

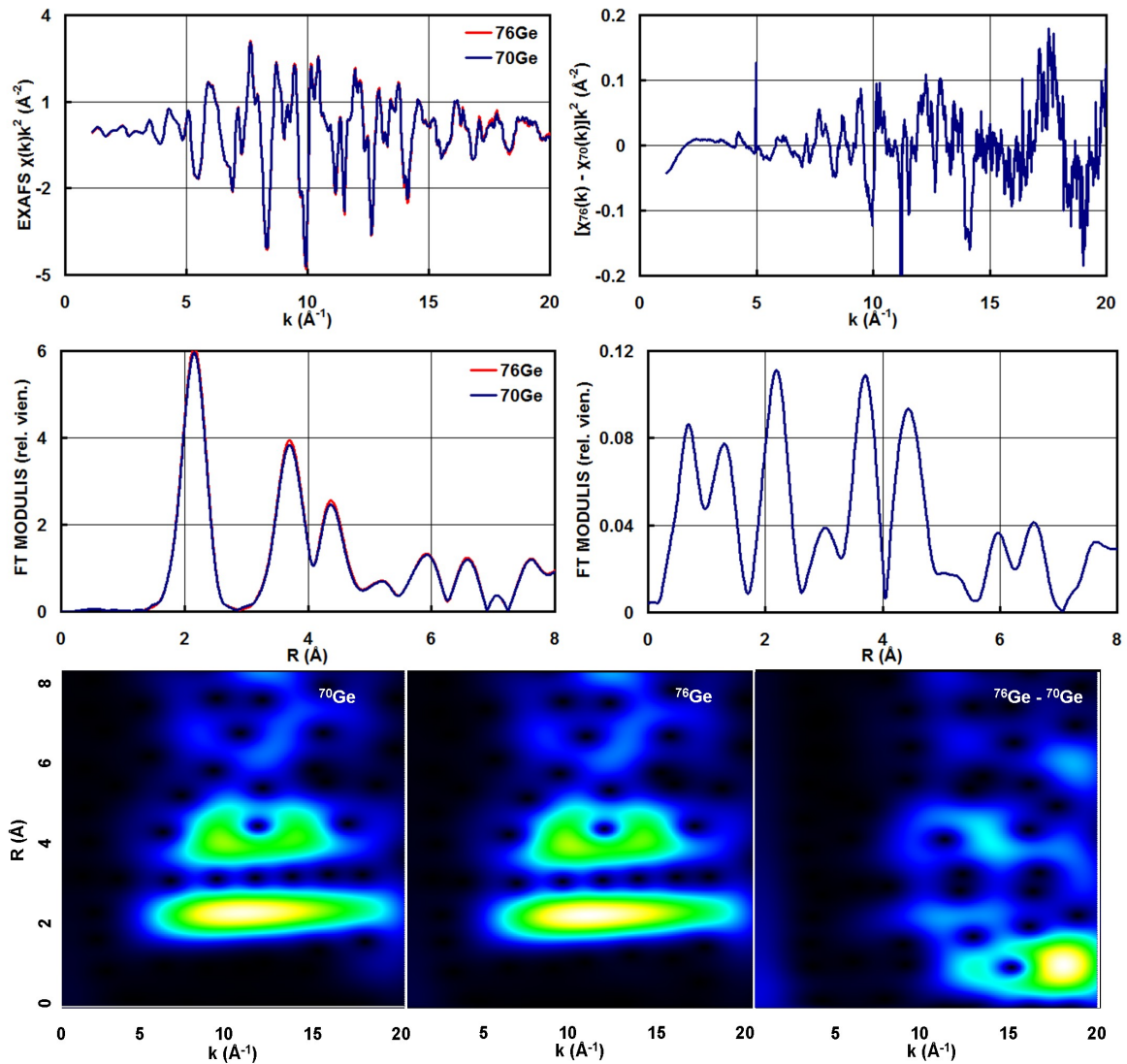
**Zemo temperatūru** gadījumā  $\coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right) \rightarrow 1$ , tādēļ no vienādojuma (3.9)

iegūstam,  $\sigma^2 = \hbar / (2\mu\omega_E)$ . Tādēļ no vienādojumiem (3.8) un (3.10) seko, ka arī DV faktoriem aptuveni izpildās:



$$\frac{\sigma_{70}^2 - \sigma_{76}^2}{\sigma^2} \approx \frac{\sqrt{\mu_{76}} - \sqrt{\mu_{70}}}{\sqrt{\mu}} \approx 0.0411 \quad (3.11)$$

Palielinoties temperatūrai, starpība starp Debaja-Vallera faktoriem samazināsies un kļūs vienāda ar 0, kad  $k_B T$  kļūst būtiski lielāks par  $\hbar\omega_E$ . Tik mazas šīs starpības vērtības nozīmē, ka, lai izotopisku efektu kristāliskā germānijā novērotu, vajadzīgi ļoti kvalitatīvi eksperimentālie dati un precīza datu apstrāde.



### 3.3. att.: Izotopiskais efekts kristāliskā germānija EXAFS signālos (T = 20 K):

$^{76}\text{Ge}$  un  $^{70}\text{Ge}$  EXAFS signāli  $\chi(k)k^2$  (*augšā pa kreisi*) un to starpība (*augšā pa labi*); Furjē transformācijas, veiktas intervālā  $k \in (3; 18) \text{ \AA}^{-1}$ , attēli izotopu EXAFS signāliem (*centrā pa kreisi*) un to starpībai (*centrā pa labi*); modificētās Morle veivletu transformācijas, veiktas atbilstoši [28], attēli izotopu EXAFS signāliem (*apakšā pa kreisi*) un to starpībai (*apakšā pa labi*, krāsu skalai cits mērogs)

## 4. EKSPERIMENTĀLO EXAFS DATU APSTRĀDE (TRADICIONĀLĀ METODEDE)

### 4.1. Ievads

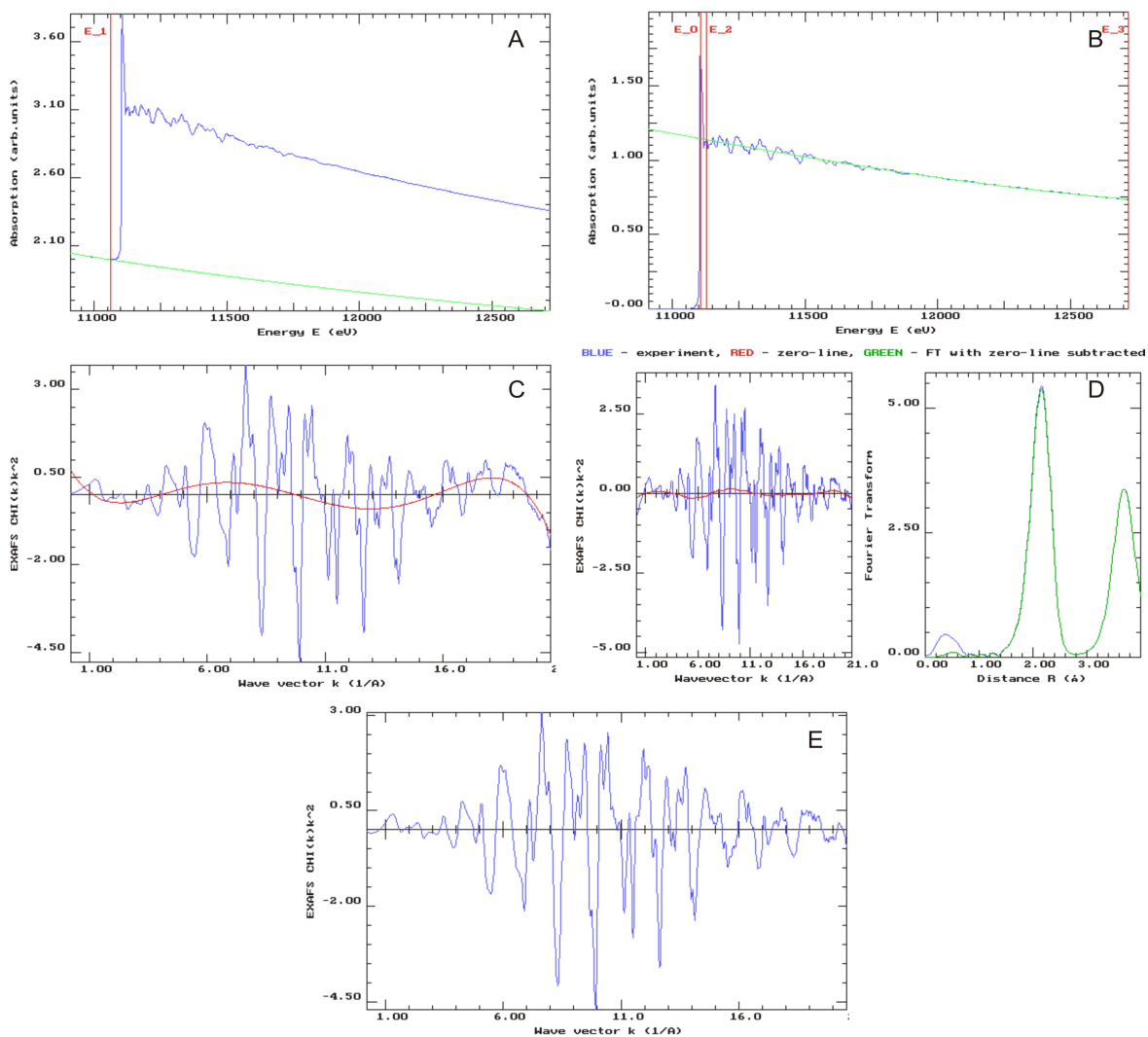
Tradicionālās EXAFS datu apstrādes laikā spektri tiek aproksimēti atbilstoši vienādojumam (2.19), līdz ar to EXAFS signāls tiek izvirzīts dažādiem fotoelektrona izkliedes ceļiem un koordinācijas čaulām atbilstošo ieguldījumu rindā, katram no šādiem ieguldījumiem meklējot atbilstošo fotoelektrona ceļa garumu un DV faktoros. Šajā darba laikā lielāka uzmanība pievērsta tieši DV faktoru atrašanai, kam jābūt pietiekami precīzai, lai varētu novērot izotopiska efekta ietekmi.

Kristāliskā germānija DV faktoru atkarība no temperatūras tika aplūkota arī iepriekš [22], tāpat pētīta tika arī izotopiska efekta ietekme uz EXAFS signāliem no šādiem paraugiem [6]. Taču lielākoties analizēta tika vienīgi pirmā koordinācijas sfēra. Šajā darbā pievērsīsimies tālākām germānija koordinācijas sfērām. Šo tālāko sfēru – tiks aplūkotas otrā un trešā – īpatnība ir tā, ka to ieguldījumi frekvenču telpā ( $R$ -telpā) pārklājas savā starpā un arī ar daudzkārtējās izkliedes efektu ieguldījumiem. Tas, protams, ievērojami sarežģī šo sfēru EXAFS signālu analīzi.

Šajā darbā tika veikta kristāliskā germānija divu izotopu -  $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$  – pieejamo absorbcijas koeficienta atkarību no rentgenstarojuma enerģijas dažādās temperatūrās – no 20 K līdz 300 K - apstrāde. Eksperimenta veikšanas apstākļi un paraugi detalizēti raksturoti darbā [6].

### 4.2. EXAFS signāla izdalīšana

Lai varētu veikt EXAFS signālu tālāku apstrādi, sākotnēji nepieciešams izdalīt vienu,  $K$ -malai atbilstošo EXAFS komponenti no kopējās absorbcijas koeficienta atkarības no rentgenstarojuma enerģijas ainās. Tas tika izdarīts, izmantojot programmu paketi EDA [30]. Šīs procedūras atsevišķas stadijas aplūkotas att.4.1. Sākumā no absorbcijas koeficienta  $\mu(E)$  vērtības tiek atņemts ieguldījums, ko rada citas absorbcijas malas. Tas tiek aprēķināts, ekstrapolējot to gludo  $\mu(E)$  funkcijas daļu, kas atbilst enerģijas vērtībām mazākām par absorbcijas  $K$ -malas enerģijas vērtību. Pēc tam notiek pāreja no fotonu enerģiju skalas uz fotoelektrona viļņu skaitļu skalu (vienādojums (2.4)). Visbeidzot tiek atņemta tā absorbcijas koeficienta daļa, kas atbilst izolēta atoma radītai absorbcijai.



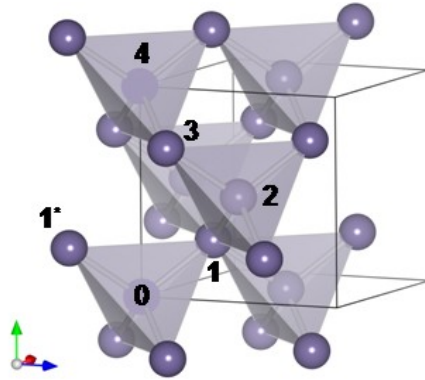
4.1. att.: EXAFS signāla atdalīšana:

pilnais signāls un citu absorbcijas malu ieguldījums (attēls A, zilā un zaļā līnijas); izolētam atomam atbilstošā ieguldījuma atdalīšanas secīgi posmi (attēli B – D); iegūtais EXAFS signāls (attēls E)

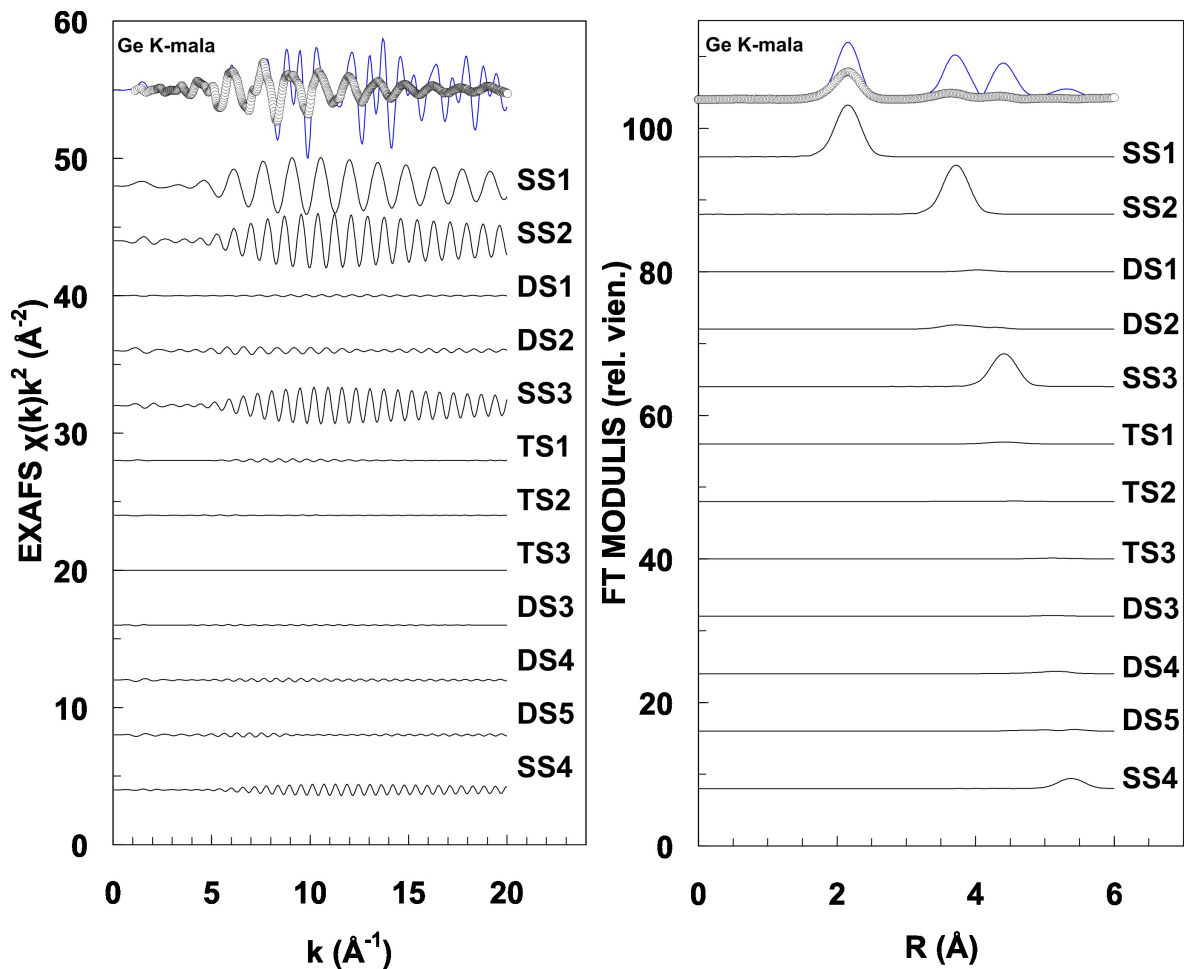
### 4.3. Fotoelektrona izkliedes ceļi kristāliskā germānijā

Ar programmu FEFF [4] ir iespējams aprēķināt atsevišķiem fotoelektrona izkliedes ceļiem atbilstošās EXAFS komponentes **līdzsvara stāvoklī** (t.i., neievērojot atomu kustību). Šī programma tika izmantota, lai konstruētu kristāliskā germānija K-malas EXAFS signālus izkliedes ceļiem ar garumiem mazākiem par 12 Å (sk. att.4.2 un tab.4.1). Tie ir salīdzināti att.4.3 un att.4.4.

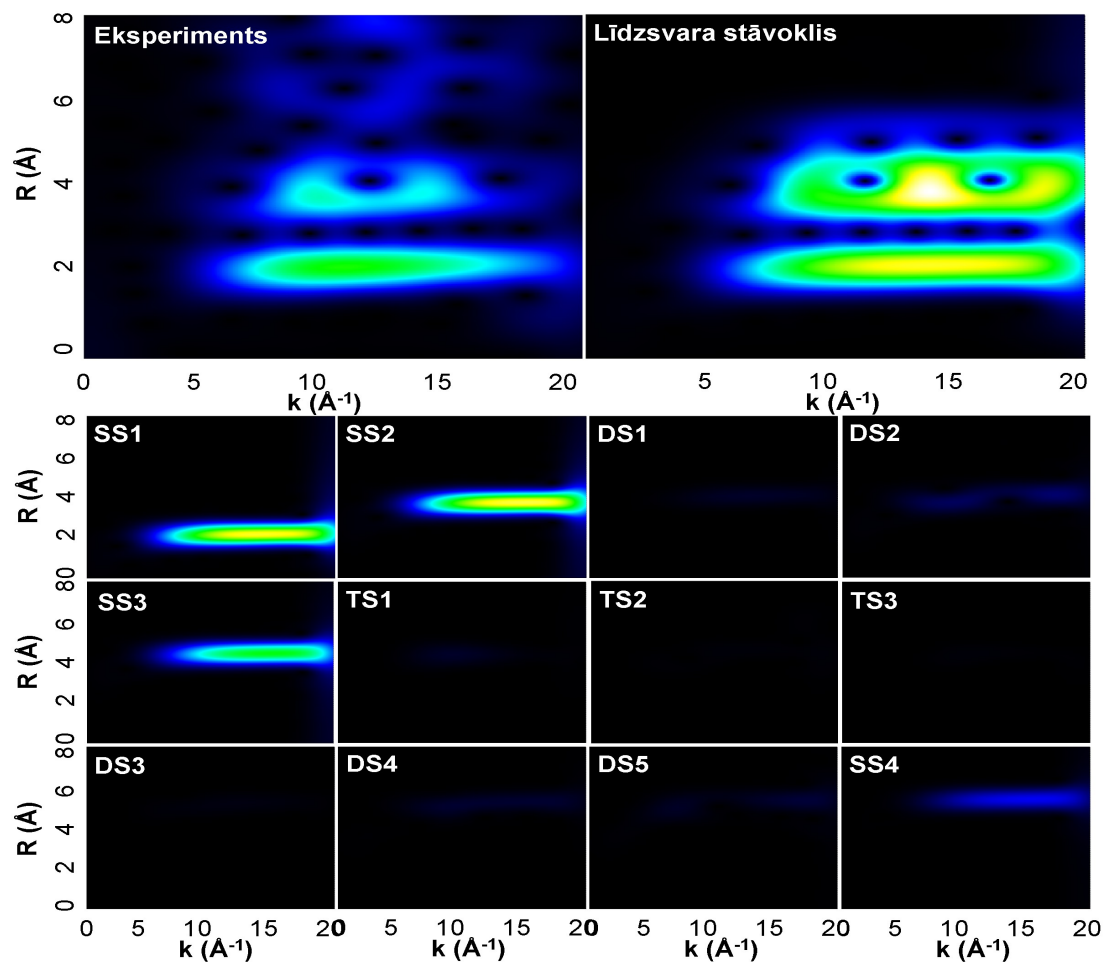
Viegli redzēt, ceļu ar vienkārtējo izkliedi ieguldījums ir ievērojami lielāks, taču arī sarežģītāku ceļu ietekmes ņemšana vērā ir būtiska precīzu rezultātu iegūšanai.



4.2. att.: Kristāliskā germānija struktūra: skaitļi – koordinācijas čaulu numuri, kas lietoti fotoelektrona ceļa aprakstam



4.3. att.: Fotoelektrona dažādiem izkliedes ceļiem atbilstošie ieguldījumi EXAFS signālā: kreisajā pusē - eksperimentālais EXAFS signāls  $\chi(k)k^2$  no  $^{70}\text{Ge}$  K-malas pie  $T = 300\text{ K}$  (neiekrāsotie riņķi) un signāls, aprēķināts sistēmas līdzsvara stāvoklim (nepārtrauktā līnija), labajā pusē – atbilstošie Furjē attēli (Furjē transformācija veikta  $k \in (3; 18)\text{ \AA}^{-1}$  intervālā); atsevišķi izdalīti vienkārtējās (SS), divkārtējās (DS), trīskārtējās (TS) izkliedes ieguldījumi (sk. arī tab.4.1)



4.4. att.: Fotoelektrona dažādiem izkliedes ceļiem atbilstošie ieguldījumi EXAFS signālā: modificētās Morle veivletu transformācijas attēli eksperimentālajam EXAFS signālam no <sup>70</sup>Ge K-malas, uzņemtam pie  $T = 300$  K, un signālam, kas aprēķināts sistēmas līdzsvara stāvoklim; atsevišķi izdalīti vienkārtējās (SS), divkārtējās (DS), trīskārtējās (TS) izkliedes ieguldījumu veivletu transformācijas attēli (sk. arī tab.4.1)

4.1. tabula

Fotoelektrona izkliedes ceļi germānija K-malas EXAFS signāla aprēķinam: ceļi ar vienkārtējo (SS), divkārtējo (DS), trīskārtējo (TS) fotoelektrona izkliedi (sk. att.4.2)

Ceļš	Ceļa tips	Ekvivalento ceļu skaits	Ceļa puses garums, Å
0→1→0	SS1	4	2.4497
0→2→0	SS2	12	4.0004
0→1→1*→0	DS1	12	4.4499
0→1→2→0	DS2	24	4.4499
0→3→0	SS3	12	4.6908
0→1→0→1→0	TS1	4	4.8994
0→1→2→1→0	TS2	12	4.8994
0→1→0→1*→0	TS3	12	4.8994
0→1*→2→0	DS3	48	5.5705
0→1→3→0	DS4	48	5.5704
0→2→3→0	DS5	48	5.5704
0→4→0	SS4	6	5.6574

#### 4.4. Rezultātu atkarība no parametru skaita

Ja probežojas tikai ar pirmo triju koordinācijas sfēru analīzi, nepieciešams ņemt vērā izkliedes ceļu SS1, SS2, DS1, DS2, SS3, TS1, TS2 ieguldījumus. Reālās sistēmās atomi atrodas kustībā, tādēļ katra šāda ceļa precīzs garums ir nezināms, nezināmi ir arī atbilstošie DV faktori un parametrs  $S_0$ . Kopā tādējādi ir 15 nezināmi parametri. Ir skaidrs, ka uzdevuma ar tik lielu mainīgo skaitu atrisināšanai jābūt komplicētai. Tādēļ nepieciešams veikt eksperimentālo datu apstrādei paredzēto metožu pārbaudi.

Izmantosim vienādojumu (2.19) un programmu FEFF [4] un konstruēsim tādu EXAFS **signāla modeli**, kas būtu pēc iespējas līdzīgāks eksperimentālam germānija K-malas signālam. Izmantotās parametru vērtības apkopotas tab.4.2, bet iegūtais signāla modelis redzams att.4.5.

Šādi modelēto datu analīzi veiks, izmantojot programmu FEFFIT [31]. Šī programma meklē EXAFS signāla parametrus atbilstoši vienādojumam (2.19), izmantojot mazāko kvadrātu metodi. Lietotājam ir iespējams ievadīt parametru sākotnējās vērtības un norādīt, kurus parametrus programmai būtu jāoptimizē. Mūsu konstruētā modeļsignāla gadījumā varam par sākotnējām parametru vērtībām izmantot zināmās patiesās to vērtības  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_2^2$ ,  $\sigma_3^2$  (tab.4.2). Šajā gadījumā, protams, ir sagaidāms, ka FEFFIT atstās visu parametru vērtības nemainītas.

Veiks vairākas parametru optimizācijas, pakāpeniski palielinot variējamo parametru skaitu, un aplūkosim, kā mainās šādi atrastās šī darba kontekstā būtiskāko parametru – pirmo triju koordinācijas sfēru DV faktoru – vērtības  $\sigma_{1,FEFFIT}^2$ ,  $\sigma_{2,FEFFIT}^2$  un  $\sigma_{3,FEFFIT}^2$ . FEFFIT pieļauto kļūdu raksturosim ar lielumu  $\Delta\sigma_i^2 = |\sigma_{i,FEFFIT}^2 - \sigma_i^2| / \sigma_i^2$ , kur  $\sigma_i^2$  ir kāds no  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_2^2$ ,  $\sigma_3^2$ .

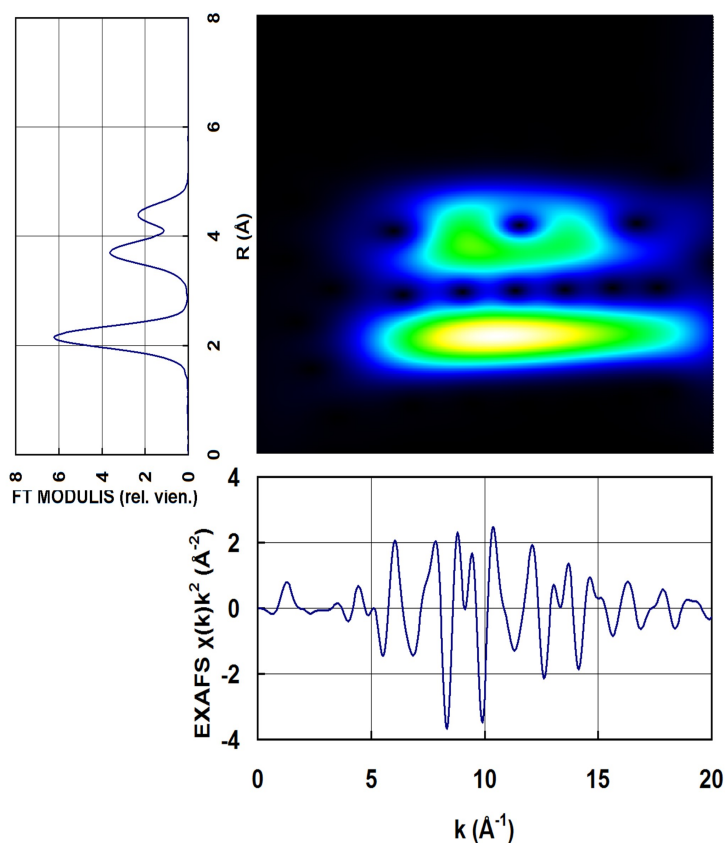
Tika veikta šādu aprēķinu sērija:

- a) optimizē SS ceļiem atbilstošās DV faktoru vērtības  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_2^2$ ,  $\sigma_3^2$  - kopā 3 variējamie parametri;
- b) optimizē SS ceļiem atbilstošās DV faktoru un ceļa garumu vērtības - kopā 6 variējamie parametri;
- c) optimizē SS ceļiem atbilstošās DV faktoru un ceļa garumu vērtības, kā arī parametru  $S_0$  - kopā 7 variējamie parametri;
- d) optimizē SS ceļiem atbilstošās DV faktoru un ceļa garumu vērtības, parametru  $S_0$ , kā arī MS ceļiem atbilstošās DV faktoru vērtības - kopā 11 variējamie parametri;
- e) optimizē visus 15 parametrus - SS un MS ceļiem atbilstošās DV faktoru un ceļa

garumu vērtības un parametru  $S_0$ .

Visos gadījumos optimizācija tika veikta ar Furjē filtrēšanu - tika veikta Furjē transformācija un inversā Furjē transformācija, un salīdzināti tika tieši inversās Furjē transformācijas rezultāti aproksimējošam un oriģinālajam signāliem. Optimizācija un Furjē transformācija tika veikta  $k \in (2; 18) \text{ \AA}^{-1}$  intervālā, inversā Furjē transformācija -  $R \in (1.0; 4.8) \text{ \AA}$  intervālā.

Rezultāti apkopoti att.4.6. Var redzēt, nelielam parametru skaitam (6 un mazāk) DV faktoru noteikšanas kļūda ir mazāka par 1%, taču tā būtiski pieaug, parametru skaitam palielinoties, un ir jau gandrīz 8%, ja variēti tiek visi 15 signāla parametri. Uzsvērsim vēlreiz, ka apstrādāts tiek modeļsignāls – signāls bez trokšņa, ar precīzi zināmām parametru sākotnējām vērtībām, ar precīzi zināmām fiksēto parametru vērtībām. Skaidrs, ka reālo eksperimentālo signālu gadījumā kļūdas būs ievērojami lielākas. Tādēļ jāsecina, aplūkojamai sistēmai iegūt precīzas parametru vērtības bez papildus pieņēmumiem nebūs iespējams.

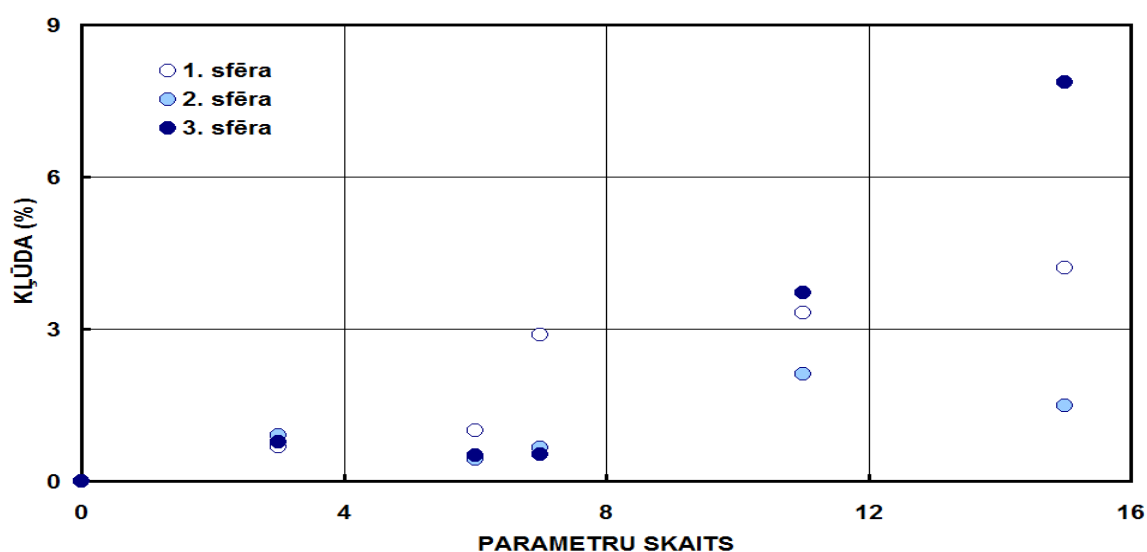


4.5. att.: Ge K-malas EXAFS modelis, atbilstošs parametriem tab. 4.2:

EXAFS signāls  $\chi(k)k^2$  (apakšā), atbilstošais Furjē transformācijas, veiktas intervālā  $k \in (3; 18) \text{ \AA}^{-1}$ , attēls (pa kreisi) un modificētās Morle veivletu transformācijas, veiktas atbilstoši [28], attēls (augšā pa labi)

**Konstruētā EXAFS signāla modeļa parametri,**  
uzskaitītās  $\sigma_i^2$  vērtības tiek izmantotas, ja tekstā nav norādītas citas

$i$	Fotoelektrona izkliedes ceļš	$N_i$	$R_i^2, \text{Å}$	$\sigma_i^2, \text{Å}^2$
1	SS1	4	2.4500	0.00190
2	SS2	12	4.0008	0.00350
3	DS1	12	4.4504	0.00365
4	DS2	24	4.9000	0.00365
5	SS3	12	4.6914	0.00400
6	TS1	4	4.9000	0.00380
7	TS2	12	5.6580	0.00380



4.6. att.: Pirmo triju koordinācijas sfēru DV faktoru noteikšanas ar FEFFIT kļūdas atkarība no variējamo parametru skaita EXAFS signāla modelim

## 4.5. Eksperimentālo datu apstrāde SS un MS tuvinājumos

Iepriekš tika konstatēts, sekmīgai datu analīzei ir nepieciešams izdarīt pieņēmumus, kas samazinātu sistēmu aprakstošo parametru skaitu. Šajā darbā izmantosim divus atšķirīgus tuvinājumus:

- MS ieguldījumi tiek uzskatīti par nebūtiskiem un netiek ņemti vērā vispār; viss EXAFS signāls tiek aprakstīts tikai ar SS ieguldījumu palīdzību (turpmāk tekstā šādu pieeju sauksim par **SS tuvinājumu**);
- MS ieguldījumi tiek ņemti vērā, taču tiem atbilstošie fotoelektrona ceļa garumi netiek variēti, bet DV faktori tiek izteikti no ģeometriskiem apsvērumiem kā lineāras kombinācijas no SS ieguldījumu DV faktoriem (tab.4.3) - šādu pieeju, savukārt, sauksim par **MS tuvinājumu**.



Neapšaubāmi, abos gadījumos tiek pieļautas kļūdas. Tas, kura metode dos precīzākus rezultātus, ir atkarīgs no MS ieguldījumu nozīmības aplūkojamā sistēmā. To novērtēt var, piemēram, izmantojot molekulārās dinamikas metodes (sk. 6. nodaļu).

Abiem tuvinājumiem aprēķini tika veikti, izmantojot Furjē filtrēšanu, atstājot signālā ieguldījumus ar fotoelektrona ceļa garumiem no  $2R_1$  līdz  $2 \cdot 4.5 \text{ \AA}$ .  $R_1$  vērtības tika mainītas, tādējādi ļaujot gan iekļaut, gan neiekļaut aprēķinos pirmo koordinācijas sfēru. Optimizācija un Furjē transformācija tika veikta intervālā no  $k_1$  līdz  $18.0 \text{ \AA}^{-1}$ , kur  $k_1$  vērtība tika mainīta. Tādējādi tika mainīts katra no iespējamiem kļūdu avotiem ieguldījums. Šie kļūdu avoti ir šādi:

- a) Lielām  $k$  vērtībām raksturīgas mazas signālu amplitūdas un tādēļ relatīvi liels troksnis;
- b) EXAFS teorija (vienādojums (2.19)) nav precīza mazām  $k$  vērtībām;
- c) MS ieguldījumi (SS tuvinājumā neaprakstīti vispār, MS tuvinājumā aprakstīti, iespējams, neprecīzi) ir nozīmīgākie  $k$  vērtību intervālā no 5 līdz  $10 \text{ \AA}^{-1}$ .

Tādējādi katrai temperatūras vērtībai tika iegūtas vairākas DV faktoru vērtības, kas atbilst dažādiem aprēķinu parametru komplektiem un dažādiem spektriem – katrai temperatūras vērtībai bija pieejami vismaz divi spektri. Šīs vērtības tika vidējotas, bet lielākās un mazākas vērtības starpība tika pieņemta par aprēķina kļūdas novērtējumu.

Eksperimentālā signāla ( $^{70}\text{Ge}$  K-mala,  $T = 20 \text{ K}$ ) aproksimācijas SS un MS modeļu ietvaros rezultāta piemērs ir parādīts att.4.7. Šajā gadījumā eksperimentālo signālu aproksimējošo SS un MS modeļu parametri tika atrasti, veicot aprēķinus ar  $R_1 = 1.0 \text{ \AA}$  un  $k_1 = 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ .

Abiem izotopiem un temperatūras vērtībām no 20 K līdz 300 K šādi atrastie DV faktori 2. un 3. koordinācijas sfērām ir salīdzināti att.4.8 (absolūtās vērtības) un att.4.9 (starpības starp dažādiem izotopiem atbilstošo DV faktoru vērtībām). Redzam, SS tuvinājumā un (vismaz teorētiski) precīzākā MS tuvinājumā iegūtie rezultāti ir nedaudz atšķirīgi, taču jāatzīmē arī, ka MS tuvinājumā iegūtiem rezultātiem raksturīgi ievērojami lielāki kļūdu intervāli, t.i., šie rezultāti ir mazāk stabili attiecībā pret aprēķina parametru izvēli šo parametru lielā skaita dēļ.

Visbeidzot DV faktoru atkarības no temperatūras tika aproksimētas ar **Einšteina modeli** (vienādojums (3.9)). Atbilstošās Einšteina frekvences tika atrastas, izmantojot mazāko kvadrātu metodi. Iegūtās vērtības apkopotas tab.4.4. Viegli redzēt, ka pieņēmums par to, ka frekvence ir apgriezti proporcionāla kvadrātsaknei no izotopa atoma masas (sakarība (3.8)), izpildās labi, t.i., tiešām var ieviest starpatomu saiti raksturojošo efektīvo saites stinguma koeficientu  $\kappa$ . Tas, savukārt, ļauj aprēķināt sagaidāmo Einšteina frekvences vērtību izotopam

ar patvaļīgu atoma masu, tai skaitā **dabā atrodamam germānijam** ar atoma masu 72.62 au:

$$\omega_E(m=72.62 \text{ au}) = \sqrt{\frac{\kappa}{72.62 \text{ au}}} = \omega_E(m) \sqrt{\frac{m}{72.62 \text{ au}}} \quad (4.1)$$

Tab.4.4 veikts šīs vērtības salīdzinājums ar darbā [21] publicētajiem rezultātiem. Redzam, kļūdas robežās šie rezultāti sakrīt. Atzīmēsim gan, darbā [21] ir atrodamas divas nedaudz atšķirīgas Einšteina frekvences vērtības: abas tika iegūtas, veicot datu apstrādi SS tuvinājumā, bet vienā gadījumā (t.s. anharmoniskais tuvinājums) EXAFS vienādojums (2.19) tika papildināts ar atomu potenciāla asimetriju aprakstošiem locekļiem. Iegūtā atšķirība pēc darba [21] autoru domām nozīmē, ka aplūkojamā sistēmā šādas anharmoniskas korekcijas ņemšana vērā ir būtiska. Taču atzīmēsim, ka iegūtā starpība starp Einšteina frekvencēm labi atbilst tai, kas iegūta mūsu gadījumā, veicot datu apstrādi SS un MS tuvinājumos. Tādēļ vistīcāmāk darbā [21] minētā starpība ir drīzāk saistīta ar MS efektu ieguldījumiem, nevis īpaši izteiktu sistēmas anharmonisma izpausmi.

4.3. tabula

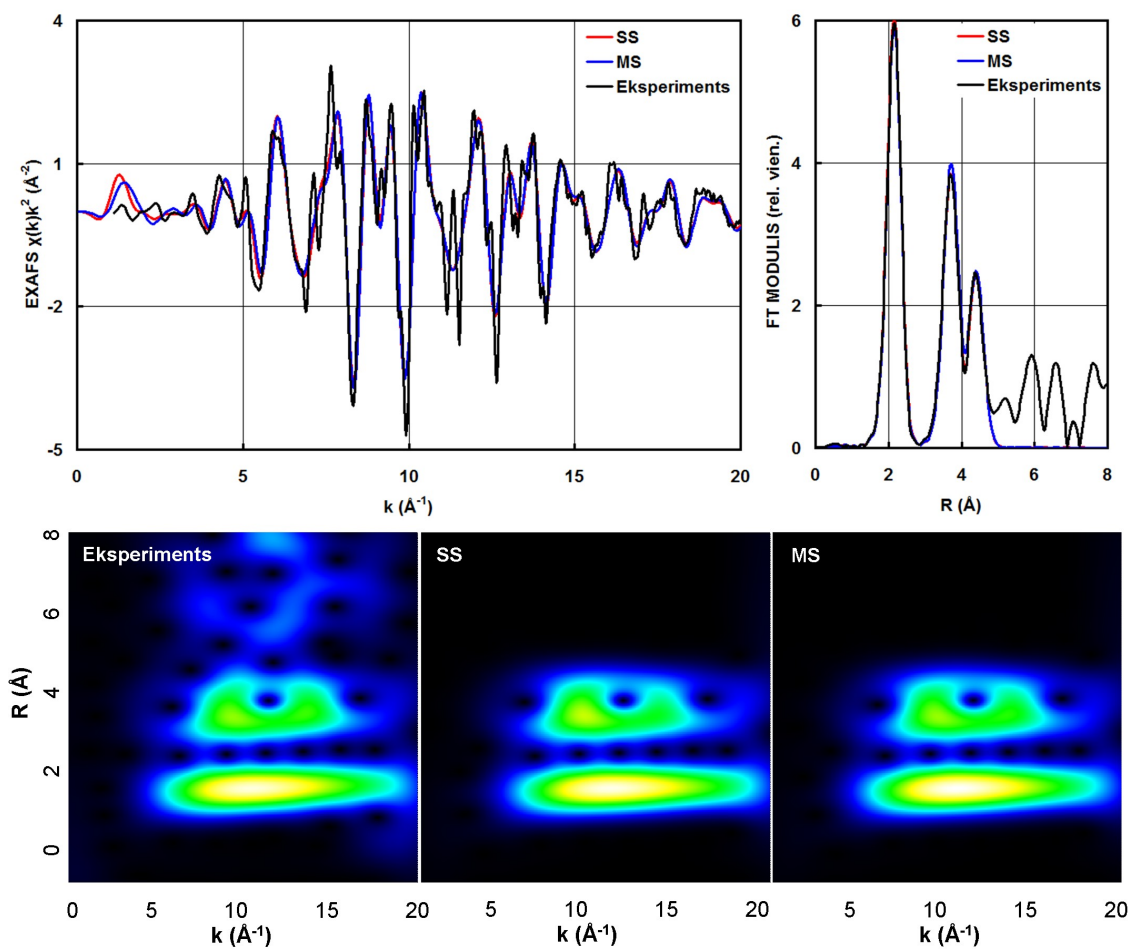
**DV faktoru savstarpējā atkarība MS tuvinājumā:**  
 $\sigma_1^2$  un  $\sigma_2^2$  - atbilstoši SS1 un SS2 DV faktori

Fotoelektrona izkliedes ceļš	$\sigma^2$
DS1	$\sigma_1^2 + 0.5\sigma_2^2$
DS2	$\sigma_1^2 + 0.5\sigma_2^2$
TS1	$2\sigma_1^2$
TS2	$2\sigma_1^2$

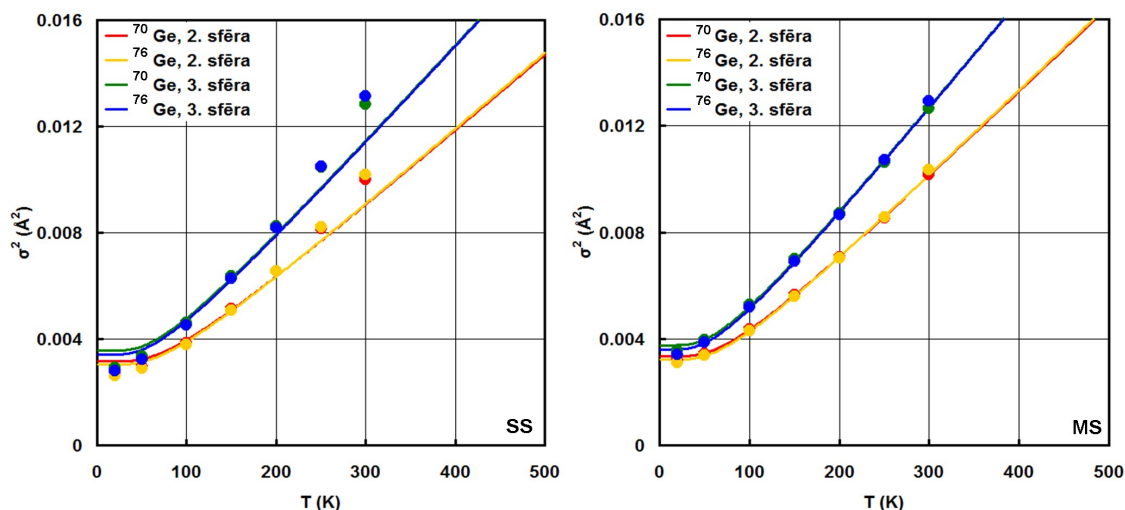
4.4. tabula

**Einšteina frekvences otrajai un trešajai koordinācijas sfērai dažādiem Ge izotopiem, to salīdzinājums ar darbā [21] publicētajiem datiem**

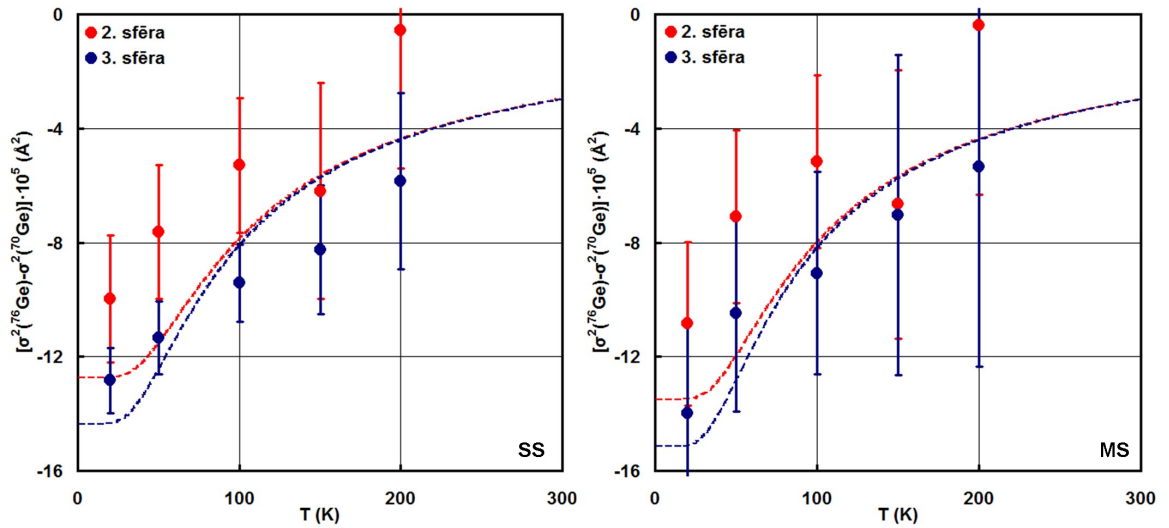
	$\omega_{70}/2\pi$ , THz		$\omega_{76}/2\pi$ , THz		$\frac{\omega_{70}-\omega_{76}}{\bar{\omega}}$		Aprēķinātā $\omega_E/2\pi$ dabiskam Ge, THz		Eksperimentāli noteiktā $\omega_E/2\pi$ vērtība dabiskam Ge (SS) [21], THz	
	MS	SS	MS	SS	MS	SS	MS	SS	Harmonisks tuvinājums	Anharmonisks tuvinājums
2. sfēra	4.29	4.55	4.10	4.35	<b>4.5%</b>	<b>4.5%</b>	4.12	4.37	$4.27 \pm 0.20$	$3.90 \pm 0.20$
3. sfēra	3.81	4.02	3.66	3.86	<b>4.0%</b>	<b>4.1%</b>	3.67	3.87	$3.84 \pm 0.20$	$3.48 \pm 0.20$



4.7. att.:  $^{70}\text{Ge}$  K-malas EXAFS signāla ( $T = 20\text{ K}$ ) aproksimācija ar SS un MS modeļiem: EXAFS signāli  $\chi(k)k^2$  (augšā pa kreisi) un atbilstošie Furjē transformācijas, veiktas intervālā  $k \in (3; 18)\text{ \AA}^{-1}$ , attēli (augšā pa labi); modificētās Morle veivletu transformācijas, veiktas atbilstoši [28], attēli (apakšā)



4.8. att.: DV faktoru atkarība no temperatūras 2. un 3. koordinācijas sfērai dažādiem germānija izotopiem MS un SS tuvinājumos: eksperimentālo datu apstrādes SS tuvinājumā (punkti attēlā pa kreisi) un MS tuvinājumā (punkti attēlā pa labi) rezultāti un aproksimācija ar Einšteina modeļi (nepārtrauktās līnijas)



4.9. att.: Starpība starp  $^{76}\text{Ge}$  un  $^{70}\text{Ge}$  DV faktoriem 2. un 3. koordinācijas sfērai MS un SS tuvinājumos:

eksperimentālo datu apstrādes SS tuvinājumā (*punkti attēlā pa kreisi*) un MS tuvinājumā (*punkti attēlā pa labi*) rezultāti; *pārtrauktās līnijas* – Einšteina modeļa paredzētās starpības starp DV faktoriem, pieņemot, ka izpildās sakarība (3.8)

## 5. JAUNĀ METODE EXAFS SPEKTRU DV FAKTORU NOTEIKŠANAI

### 5.1. Ievads

Iepriekš tika aplūkota klasiska pieeja EXAFS spektru analīzei. Kā varēja redzēt, šī procedūra ir komplicēta un darbietilpīga, taču būtiskākais tās trūkums – tā prasa izdarīt noteiktus pieņēmumus par struktūru – par to, kādas komponentes EXAFS signālā dod vērā ņemamu ieguldījumu un kuras nē, par dažādu fotoelektrona izkliedes ceļu DV faktoru savstarpēju saistību u.tml. Jebkurā gadījumā struktūras aprakstam joprojām ir nepieciešams ievērojams parametru skaits, kas turklāt nav pilnībā neatkarīgi cits no cita. Šādā situācijā korekti pielietot optimizācijas procedūru parametru vērtību atrašanai ir problemātiski. Ja ņem vērā to, ka ne vienmēr ir vienlīdz svarīgi zināt pilnīgi visu parametru vērtības, kļūst skaidrs, ka EXAFS spektru tradicionālā analīze var izrādīties neefektīva.

Tādēļ svarīgi ir izstrādāt metodes, kas domātas tikai viena konkrēta EXAFS parametra vērtību atrašanai. Nesen, piemēram, tika piedāvāta metode, kas ļauj precīzi atrast starpatomu attālumus kristālos, neinteresējoties par pārējiem parametriem – komponentu amplitūdām, DV faktoriem u.tml. [32].

Šī darba ietvaros, savukārt, tiek piedāvāta metode, kuras mērķis ir tieši DV faktoru atrašana. Īsumā raksturosim tās prasības, kādas tika izvirzītas, šo jauno metodi izstrādājot:

- a) metodei jāstrādā pietiekami precīzi vismaz gadījumos, kad MS efektus var neņemt vērā;
- b) vismaz monoatomiskos paraugos tai jāļauj noteikt DV faktorus pietiekami precīzi, lai varētu pētīt, piemēram, izotopisku efektu;
- c) tai jābūt pietiekami vienkāršai un viennozīmīgai, šajā metodē nebūtu jāizmanto informāciju par signālu kropļojošo Furjē filtrāciju, komplicētas daudzparametru nelineārās optimizācijas procedūras;
- d) tā neprasītu izvirzīt papildus pieņēmumus par aplūkojamo struktūru, t.i., čaulu skaitu, DV savstarpējo saistību u.tml.;
- e) šai metodei nevajadzētu balstīties uz pārmērīgi smagnējiem matemātiskiem izvedumiem un būtu jābūt pat intuitīvi saprotamai.

Šajā nodaļā tiek piedāvāts šiem kritērijiem atbilstošās metodes apraksts, veikta tās pārbaude, kā arī apkopoti tās pielietojuma eksperimentālajiem datiem rezultāti.

## 5.2. Metodes apraksts

Lai varētu atrast kādas EXAFS komponentes DV faktoru, ir nepieciešams šo komponenti kaut kā izdalīt. Klasiskā pieeja ir to darīt, pielietojot Furjē filtrāciju (t.i., veicot Furjē transformāciju un tai sekojošo inverso Furjē transformāciju). Tā nav vienošķīma procedūra, tādēļ to šoreiz neizmantosim.

Aplūkosim tagad alternatīvo iespēju. EXAFS signālu var uzrakstīt kā

$$\chi(k)k = \sum_i \frac{\sin(2kR_i + \phi_i(k))}{R_i^2} F_i(k) S_0 e^{-2\sigma_i^2 k^2} = \sum_i \frac{f_i(k, R_i)}{k} S_0 e^{-2\sigma_i^2 k^2} \quad (5.1)$$

Funkcijas  $f_i(k, R)$  var konstruēt, izmantojot FEFF kodu,  $S_0$  ir parametrs, kas ir tuvs vieniniekam. Pareizinām tagad šo izteiksmi ar kādu no  $f_i(k, R)$  funkcijām. Att.5.1 tas tiek izdarīts EXAFS signāla modelim  $\chi(k)k$  (sk. tab.4.4 un att.4.5) un pirmajai koordinācijas sfērai atbilstošai funkcijai  $f_1(k, R)$ . Var redzēt, rezultātu veido divas samērojamas daļas – viena atbilst funkcijas  $f_1(k, R)$  reizinājumam ar pirmās čaulas EXAFS signālu, otra -  $f_1(k, R)$  reizinājumam ar visām pārējām komponentēm. Taču ievērosim, ka pirmā no šīm daļām ir pozitīva visām  $k$  vērtībām, bet otra – svārstās ap nulli. Līdz ar to, ja tagad iegūto  $\chi(k)k$  un  $f_1(k, R)$  reizinājumu integrēsim pēc mainīgā  $k$ , var sagaidīt, ka šīs otrās daļas ieguldījums kopējā integrāļa vērtībā būs arī tuvs nullei. Formāli varam to pierakstīt sekojoši. Ieviešam

$$s_j = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k)k f_j(k) dk \quad (5.2)$$

Tad

$$s_j = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \frac{f_j^2(k)}{k} \exp(-2\sigma_j^2 k^2) S_0 dk + \Delta_j = A_j + \Delta_j, \quad (5.3)$$

kur sagaidāms, ka

$$\Delta_j \ll A_j \quad (5.4)$$

Tas, cik labi (5.4) izpildās, ir visai sarežģītā veidā atkarīgs no signālu DV faktoriem. Aplūkosim konkrētu piemēru – tab. 5.1 apkopotu lielumu  $\Delta$  un  $A$  vērtības jau aplūkotajā EXAFS signāla modelī (att.4.5), aprēķinātas ar  $k_{min} = 4 \text{ \AA}^{-1}$  un  $k_{max} = 18 \text{ \AA}^{-1}$ .

Aplūkosim tagad lielumu

$$\xi = \frac{s_j' - s_j}{2s_{j,2}}, \quad (5.5)$$

kur

$$s'_{j,1} = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \sum_i \frac{f_i(k)}{k} f_j(k) dk \quad (5.6)$$

$$s'_{j,2} = \int_{k_{min}}^{k_{max}} f_j(k) \chi(k) k^3 dk \quad (5.7)$$

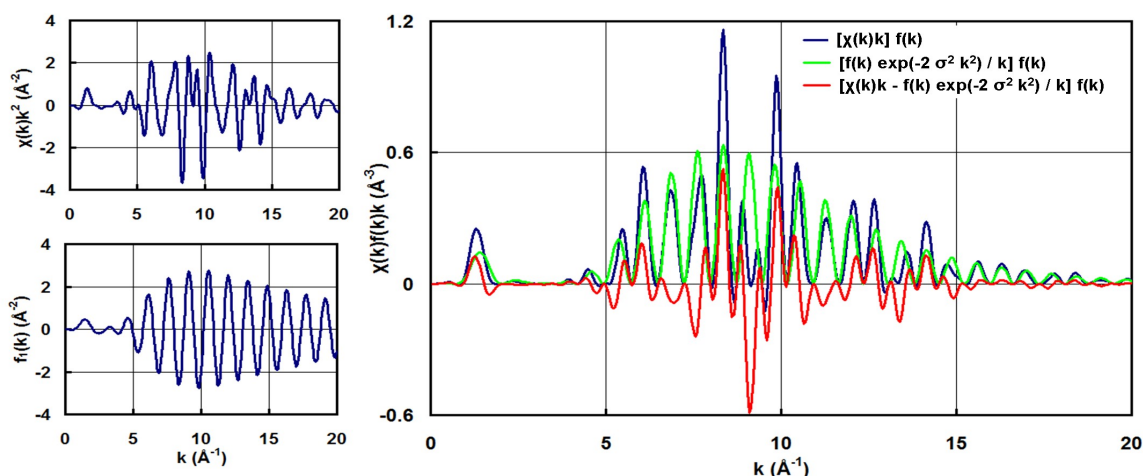
Atbilstoši augstāk ieviestajiem apzīmējumiem un ievērojot to, ka  $\Delta$  locekļi ir salīdzinoši mazi, iegūstam

$$\xi = \frac{A'_j - A_j + \Delta'_j - \Delta_j}{2(A_{j,2} + \Delta_{j,2})} \approx \frac{A'_j - A_j}{2A_{j,2}}, \quad (5.8)$$

$$\xi \approx \frac{\int_{k_{min}}^{k_{max}} f_j^2(k) \frac{dk}{k} - \int_{k_{min}}^{k_{max}} f_j^2(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \frac{dk}{k}}{2 \int_{k_{min}}^{k_{max}} f_j^2(k) k \exp(-2\sigma_j^2 k^2) dk}, \quad (5.9)$$

kas ir vienādojums ar vienu nezināmo –  $j$ -tās koordinācijas sfēras DV faktoru  $\sigma_j^2$ . Šo vienādojumu viegli var atrisināt skaitliski.

Turpmākajās apakšnodaļās tiks aplūkoti šīs metodes pielietojuma modelētiem un reāliem EXAFS eksperimentāliem EXAFS signāliem rezultāti.



5.1. att.: Vienas EXAFS signāla komponentes izdalīšana:

modelēts EXAFS signāls  $\chi(k)k^2$  (augšā pa kreisi), ar programmu FEFF konstruētais 1. koordinācijas sfēras ieguldījums  $f_1(k)$  (apakšā pa kreisi); pa labi -  $\chi(k)k$  reizinājums ar  $f_1(k)$  (zilā līnija), pirmās sfēras ieguldījums šajā reizinājumā (zaļā līnija) un visu pārējo sfēru ieguldījums (sarkanā līnija)

5.1. tabula

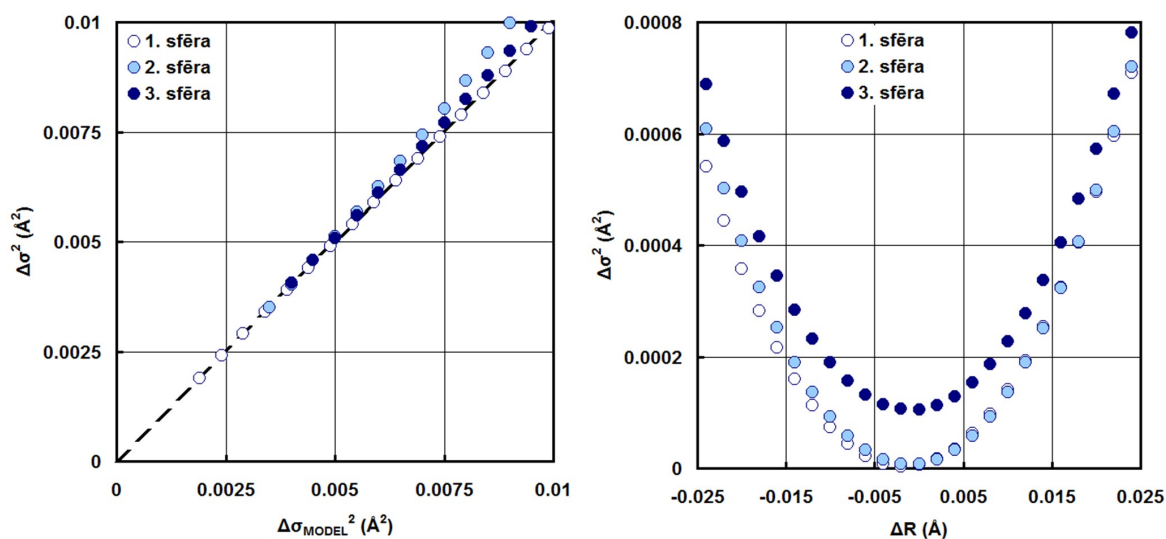
A un  $\Delta$  lielumi EXAFS modeļsignālam

Koordinācijas sfēra	$A, \text{Å}^{-4}$	$\Delta, \text{Å}^{-4}$	$\Delta / A$
1	2.225	0.03392	0.015
2	13.166	-0.190	0.144
3	0.514	-0.030	0.058

### 5.3. Metodes pielietojums EXAFS signāla modelim

Pielietosim augstāk aprakstīto metodi, lai atrastu DV faktorus EXAFS signāla modelim. Modeļa parametri tika izvēlēti tādi paši kā tab.4.4, tikai vienai no koordinācijas sfērām (pirmajai, otrajai vai trešajai) DV faktora tika palielināta par lielumu  $\Delta\sigma^2_{MODEL}$ , kas tika mainīts robežās no 0 līdz 0.01 Å<sup>2</sup>. Tika izmantota augstāk piedāvātā pieeja un tādējādi atrastas novirzes no tab.4.4 dotajām vērtībām  $\Delta\sigma^2$ .  $\Delta\sigma^2_{MODEL}$  un  $\Delta\sigma^2$  salīdzināti att.5.2. Redzam, vismaz mazu DV faktoru gadījumā metode ļauj atrast tos pietiekami precīzi, konkrētajā gadījumā sevišķi labi darbojoties pirmās un trešās sfēras signālu apstrādes gadījumā. Otrās sfēras gadījumā lielākas metodes kļūdas rodas acīmredzot MS efektu dēļ.

Būtisks jautājums ir metodes stabilitāte attiecība pret EXAFS komponentes parametra  $R$  izvēli. Atšķirībā no klasiskās EXAFS apstrādes  $R$  vērtība pati šoreiz netiek aprēķināta, līdz ar to ne vienmēr ir zināma precīzi. Lai novērtētu, cik būtiskas kļūdas var radīt neprecīza  $R$  izvēle, tika veikta EXAFS modeļsignāla apstrāde, testa funkciju  $f_j$  konstruēšanai izvēloties  $R$  vērtību, kas bija par  $\Delta R$  lielāka par patieso. Šiem aprēķiniem atbilstošie rezultāti arī parādīti att.5.2. Ir redzams, ka neprecīza  $R$  izvēle tiešām var atstāt ievērojamu iespaidu, taču, ja  $\Delta R$  nepārsniedz 0.01 Å, tad kļūda nav lielāka par  $2 \cdot 10^{-4}$  Å<sup>2</sup>.



5.2. att.: Jaunās metodes pielietojuma modeļsignālam rezultāti:

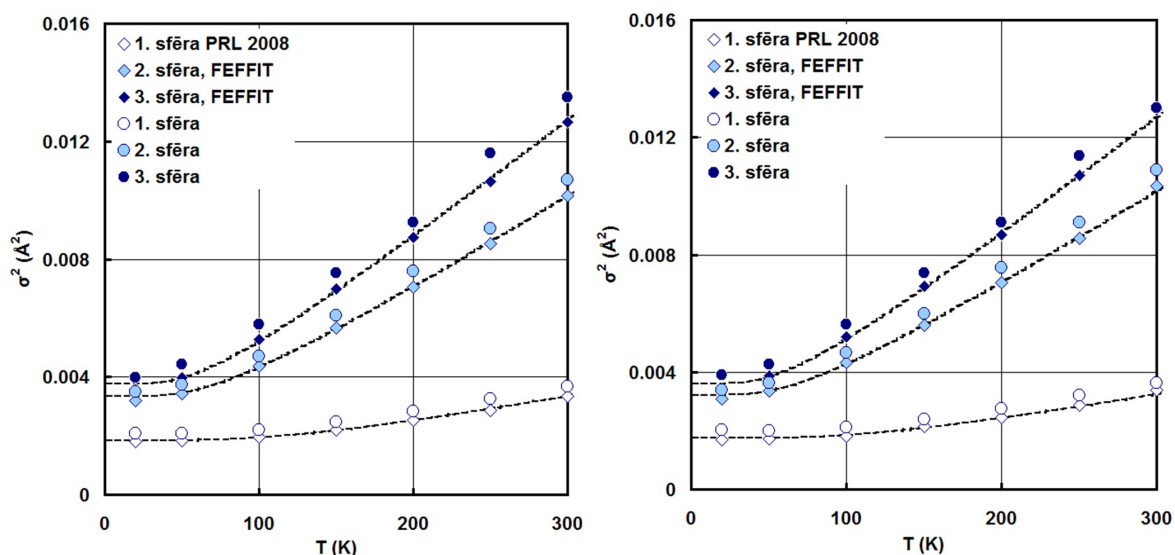
*pa kreisi* - DV faktoru atrašanas precizitāte (*pārtrauktā līnija* – patiesās DV faktoru vērtības, *riņķi* – DV vērtības, atrastas ar jauno metodi. *Pa labi* – DV faktoru atrašanas stabilitāte atkarībā no  $R$  izvēles

### 5.4. Metodes pielietojums eksperimentālajiem datiem

Tagad pievērsīsimies eksperimentālo datu apstrādei. Tika izmantoti jau augstāk aplūkoti monokristāliskā germānija EXAFS spektri. Izmantotās  $R$  vērtības parādītas tab.4.2.



Datu apstrāde tika veikta intervālā  $k \in (4; 18) \text{ \AA}^{-1}$ . Dažādiem izotopiem iegūtie rezultāti apkopoti att.5.3. Redzam, visos gadījumos iegūtie rezultāti labi atbilst tiem, kas iegūti ar klasisko EXAFS apstrādes metodi.



5.3. att.: Jaunās metodes pielietojuma eksperimentālajiem datiem rezultāti:  $^{70}\text{Ge}$  (pa kreisi) un  $^{76}\text{Ge}$  (pa labi), rezultāti salīdzināti ar [6] atrodamiem pirmajai koordinācijas sfērai un ar iepriekš ar programmu FEFFIT iegūtajiem (MS tuvinājums); *pārtrauktās līnijas* - publicēto un ar FEFFIT iegūto datu aproksimācija ar Einšteina modeli

## 5.5. Metodes pielietojums izotopiska efekta pētīšanai

Neliela piedāvātās metodes modifikācija padara to par īpaši piemērotu tieši izotopiska efekta EXAFS spektros pētījumiem.  $s'_j$  aizstāsim tagad ar

$$s'_j = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi'(k) k f_j(k) dk, \quad (5.10)$$

kur  $\chi'(k)k$  - otram izotopam atbilstošs EXAFS spektrs.

Atņemot  $s_j$  no  $s'_j$ , un izmantojot to, ka  $\exp(-2\sigma_j'^2 k^2) \approx \exp(-2\sigma_j^2 k^2) (1 - 2\delta_j k^2)$ , kur  $\delta_j = \sigma_j'^2 - \sigma_j^2$ , iegūstam

$$s'_j - s_j = \int_{k_{min}}^{k_{max}} f_j^2(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) 2\delta_j k^2 S_0 dk + \Delta'_j - \Delta_j \quad (5.11)$$

$$s'_j - s_j = 2\delta_j s_{j,2} + \Delta'_j - \Delta_j - 2\delta_j \Delta_{j,2}, \quad (5.12)$$

kur

$$s_{j,2} = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) k^3 f_j(k) dk \quad (5.13)$$

Izmantojot to, ka visas  $\Delta$  ir mazi lielumi, redzam, ka

$$\xi = \frac{s'_j - s_j}{2s_{j,2}} \approx \delta_j \quad (5.14)$$

Tādējādi interesējošo starpību starp dažādu izotopu DV faktoriem var atrast pat bez skaitliskas vienādojumu risināšanas.

Varam novērtēt arī šādas pieejas kļūdu. No (5.12) redzam, ka

$$\begin{aligned} \delta_j &= \frac{1}{2} \frac{(s'_j - s_j) + (\Delta_j - \Delta'_j)}{s_{j,2} - \Delta_{j,2}} \\ \delta_j &\approx \delta_j^0 \left( 1 + \frac{\Delta_j - \Delta'_j}{\delta_j^0 s_{j,2}} + \frac{\Delta_{j,2}}{s_{j,2}} \right) \approx \left( 1 + \frac{\bar{\delta} \Delta_{j,2}}{\delta_j^0 (A_{j,2} + \Delta_{j,2})} + \frac{\Delta_{j,2}}{A_{j,2} + \Delta_{j,2}} \right) \approx \\ &\approx \delta_j^0 \left( 1 \pm \frac{2}{A_{j,2}/\Delta_{j,2} + 1} \right), \end{aligned} \quad (5.15)$$

kur  $\bar{\delta} \approx \delta_j^0$  - vidējā raksturīgā starpība starp dažādiem izotopiem atbilstošo DV faktoru vērtībām. Šādi novērtētās kļūdas vērtības

$$\frac{\Delta \delta_j}{\delta_j^0} = \frac{2}{|A_{j,2}/\Delta_{j,2}| + 1} \quad (5.16)$$

EXAFS modeļsignālam apkopotas tab.5.2.

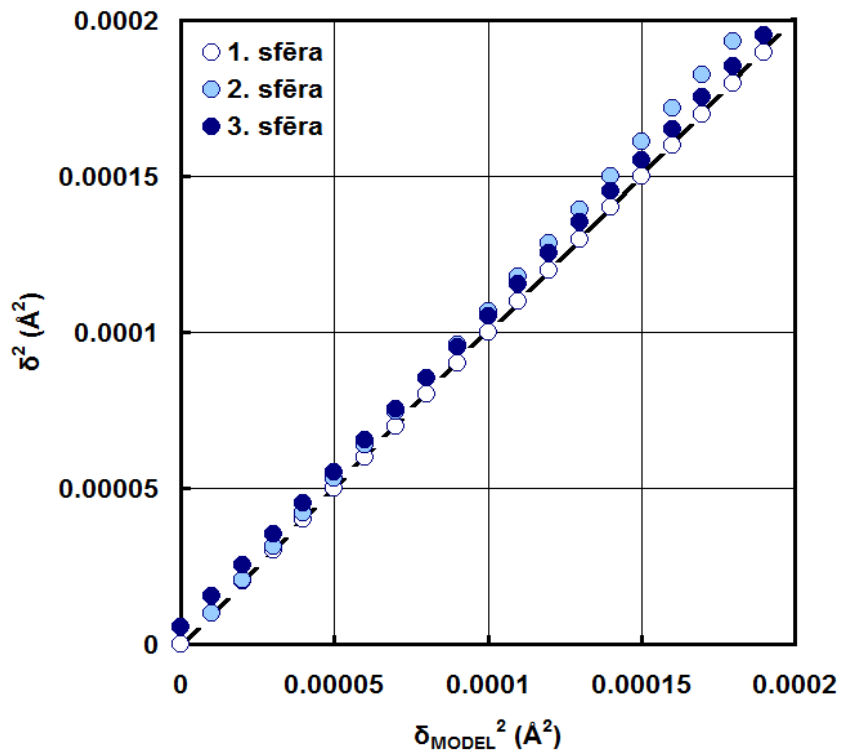
Metodes pārbaudei šoreiz tika konstruēti divi EXAFS signāli ar parametriem kā tab.4.4, bet vienam no signāliem vienai koordinācijas sfērai atbilstošā DV faktora vērtība tika palielināta par  $\delta_{model}$ . Pēc augstāk aprakstītās shēmas atradām DV starpības vērtības  $\delta$ . Iegūtie rezultāti apkopoti att.5.4. Redzam, kļūdas vismaz kārtas robežās atbilst novērtējumam (5.16).

Tagad pielietosim šo metodi pieejamajiem eksperimentāliem datiem. Šādas to apstrādes rezultāts redzams att.5.5. Integrēšana tika veikta  $k$  vērtību intervālā no 1 līdz 15.5 Å. Vienai un tai pašai temperatūrai atbilstošo dažādo spektru apstrādes rezultātā iegūtās  $\delta_j$  vērtības ir vidējotas, kļūda novērtēta kā starpība starp  $\delta_j$  maksimālo un minimālo vērtību. Var redzēt, iegūtie rezultāti labi sakrīt ar tiem, kas iegūti ar citām metodēm. Lielāka atšķirība novērojama otrās koordinācijas sfēras gadījumā, kas arī saprotams, ņemot vērā, ka daudzkārtējās izkliedes efekti atstāj visbūtiskāko efektu uz tieši šīs sfēras signālu.

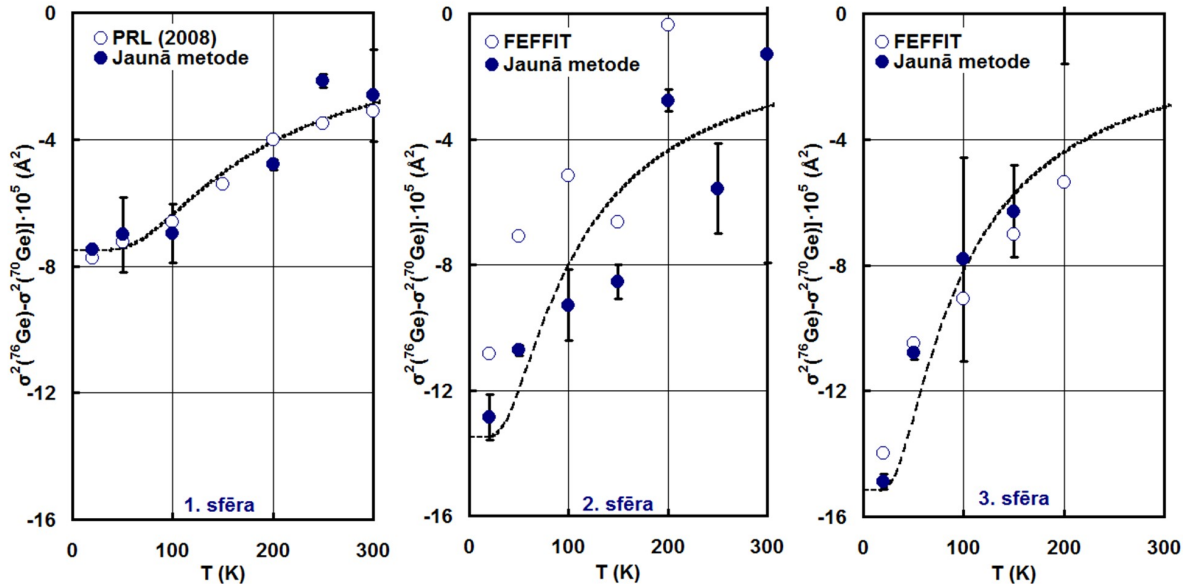
5.2. tabula

**Izotopiska efekta radītās DV faktoru izmaiņas noteikšanas precizitāte EXAFS modeļsignālam**

Koordinācijas sfēra $j$	$A_{j,2}, \text{Å}^{-6}$	$\Delta_{j,2}, \text{Å}^{-6}$	$ \Delta \delta_j / \delta_j^0 $
1	222.15	0.27	0.0012
2	129.01	-9.62	0.0806
3	50.49	0.17	0.0034



5.4. att.: Jaunās metodes pielietojuma modeļsignāliem ar nelielu DV faktoru starpību rezultāti: *nepārtrauktā līnija* - patiesās DV faktoru nobīdes vērtība, *riņķi* – iegūtie rezultāti



5.5. att.: Izotopiskais efekts eksperimentāli iegūtajos EXAFS spektros:

pirmās, otrās un trešās koordinācijas sfēras EXAFS komponentu apstrādes rezultāti (*aizkrāsotie riņķi*) un to salīdzinājums ar publicētajiem datiem [6] pirmajai sfērai un ar datiem, iegūtiem iepriekš ar programmu FEFFIT MS tuvinājumā (*neizkrāsotie riņķi*); *pārtrauktās līnijas* - Einšteina modeļa paredzētās starpības starp DV faktoriem, pieņemot, ka izpildās sakarība (3.8)

## 5.6. Metodes pārbaude: pielietojums sarežģītāka savienojuma (rēnija trioksīda) EXAFS signālu analīzei

Piedāvātās metodes pārbaudes nolūkos uz brīdi atkāpsimies no germānija EXAFS signālu analīzes un aplūkosim rezultātus, ko ar šo metodi iespējams iegūt ievērojami sarežģītākam savienojumam, kuru sastāvā ir dažādu tipu atomi - rēnija trioksīdam  $\text{ReO}_3$  [7]. Rēnija trioksīda struktūra parādīta att.5.6. Atbilstošais Re  $L_3$  malas EXAFS signāls pie  $T = 300 \text{ K}$  ir redzams att.5.7.

Pielietosim metodi DV faktoru atrašanai Re 1., 4. un 6. koordinācijas sfēras ieguldījumiem (tab.5.3). Aprēķini tika veikti trijos  $k$  intervālos:  $k \in (5.0; 15.5) \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k \in (4.0; 17.0) \text{ \AA}^{-1}$  un  $k \in (7.0; 17.0) \text{ \AA}^{-1}$ . Iegūtie rezultāti tika vidējoti, bet starpība starp mazāko un lielāko no iegūtajām dažādajām DV faktoru vērtībām tika izmantota kļūdas novērtējumam. Aprēķini tika veikti EXAFS signāliem, uzņemtiem temperatūrās no 30 līdz 600 K

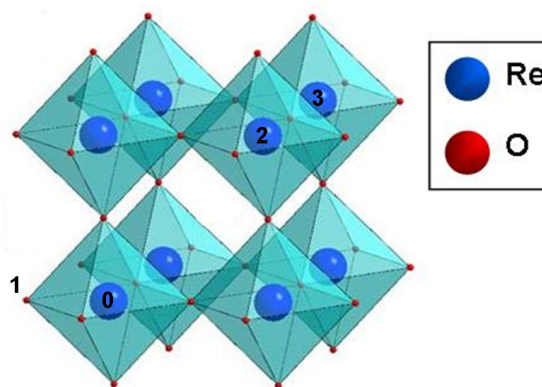
Rezultāti apkopoti att.5.8. Redzam, tie labi atbilst publicētajiem datiem [7], lielākas kļūdas raksturīgas augstu temperatūru gadījumā, kad signālu amplitūdas ir zemākas, tādēļ trokšņa līmenis – relatīvi augstāks.

5.3. tabula

### Fotoelektrona izkliedes ceļu piemēri $\text{ReO}_3$ Re $L_3$ -malas EXAFS signālā:

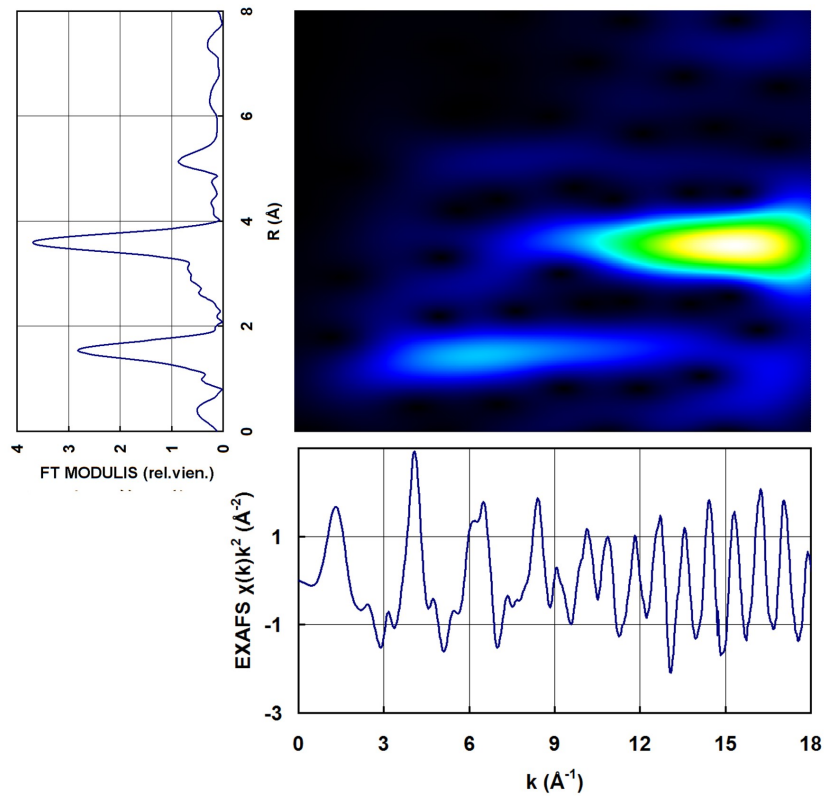
1., 4. un 6. koordinācijas sfērām atbilstošo EXAFS komponentu parametri (sk. arī att.5.6)

Ceļš	Ceļa tips	Ekvivalento ceļu skaits	Puse ceļa garuma, $\text{Å}$
$\text{Re}_0 \rightarrow \text{O}_1 \rightarrow \text{Re}_0$	SS1	6	1.8750
$\text{Re}_0 \rightarrow \text{Re}_2 \rightarrow \text{Re}_0$	SS4	12	5.3033
$\text{Re}_0 \rightarrow \text{Re}_3 \rightarrow \text{Re}_0$	SS6	8	6.4952



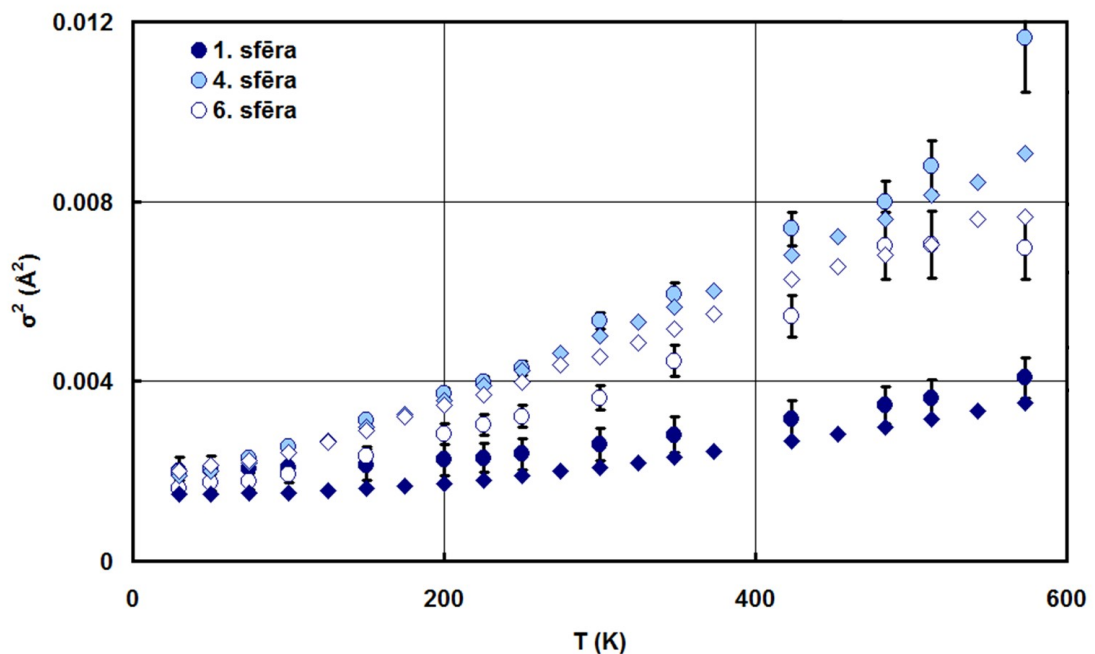
5.6. att.:  $\text{ReO}_3$  struktūra:

skaitļi – apzīmējumi, kas lietoti fotoelektrona izkliedes ceļu aprakstam



5.7. att.:  $\text{ReO}_3$   $L_3$ -malas EXAFS signāls ( $T = 300 \text{ K}$ ):

EXAFS signāls  $\chi(k)k^2$  (apakšējais attēls), atbilstošais Furjē transformācijas, veiktas intervālā  $k \in (3; 18) \text{ \AA}^{-1}$ , attēls (pa kreisi) un modificētās Morle veivletu transformācijas, veiktas atbilstoši [28], attēls (augšā pa labi)



5.8. att.: 1., 4. un 6. koordinācijas sfēru DV faktoru  $\text{ReO}_3$   $\text{Re } L_3$ -malas EXAFS signālā atkarība no temperatūras:

rombi – dati no [7], riņķi – ar augstāk aprakstīto metodi iegūtie rezultāti

## 6. REŽĢA DINAMIKAS PĒTĪŠANA AR MOLEKULĀRĀS DINAMIKAS METODĒM

### 6.1. Ievads

Viena no teorētiskām metodēm, kas ļauj pētīt režģa atomu termiskās svārstības, ir molekulārā dinamika (MD). Šī darba ietvaros tika veikti MD aprēķini, izmantojot divus potenciālus – Stillindžera-Vēbera [24] un Tersova [25]. Šādi aprēķini var tikt pielietoti atomu termisko svārstību amplitūdas atrašanai gan atomu saitei paralēlā, gan perpendikulārā virzienā. Tajā pašā laikā MD aprēķini var tikt izmantoti arī EXAFS signālu interpretācijai [5]. Šāda pieeja ļauj, piemēram, novērtēt, cik nozīmīgi ir MS ieguldījumi EXAFS signālā un kāds tuvinājums – SS vai MS – sniedz precīzāku informāciju par pētāmo paraugu.

Ar abiem šiem MD pielietojuma veidiem iegūtie rezultāti ir apkopoti šajā nodaļā.

### 6.2. Molekulārās dinamikas pamatjēdzieni

Veicot klasiskās MD aprēķinu, atomu kustība tiek aprakstīta, skaitliski integrējot klasiskos **Ņūtona vienādojumus**. Atomiem šo spēku ietekmē pārvietojoties, tiek iegūts noteikts skaits dažādu atomu konfigurāciju. Vidējojot katrai no konfigurācijām atbilstošās kāda fizikālā parametra (piemēram, starpatomu attāluma) vērtības, tiek iegūts lielums, kas vismaz tuvināti atbilst eksperimentāli izmērāmai šī parametra vērtībai [33].

Sistēmas aprakstam tiek izmantota empīriskā **potenciāla funkcija**  $V(r_1, r_2, \dots, r_n, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m)$ , kuras argumenti ir atomu rādiusvektori  $r_i$ , leņķi starp saitēm  $\Theta_j$  u.tml. Ja šāda funkcija ir zināma, tad spēku, kas darbojas uz  $i$ -to atomu, var atrast kā

$$F_i = -\nabla_{r_i} V(r_1, r_2, \dots, r_n, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m) \quad (6.1)$$

Vienkāršākajā gadījumā potenciāla funkciju var uzrakstīt kā

$$V(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_{\substack{i,j=0 \\ j < i}}^n \phi(r_i - r_j), \quad (6.2)$$

t.i, tā ir atkarīga tikai no starpatomu attālumiem. Taču, aprakstot kristāliskam germānijam līdzīgas tetraedriskas struktūras, ar starpatomu attālumiem vien nepietiek. Lai iegūtu atomu kustības pietiekami precīzu aprakstu, šajā gadījumā nepieciešams nodrošināt arī noteiktu leņķu starp saitēm saglabāšanos, ko ir iespējams izdarīt, iekļaujot šos leņķus kā argumentus potenciāla funkcijā.

Šajā darbā tiks izmantoti divi potenciāli – **Stillindžera-Vēbera (SV)** un **Tersova potenciāls**.

## 6.3. Izmantotie potenciāli

### 6.3.1. Tersova potenciāls

Tersova potenciāla īpatnība ir tā, ka aprakstāmās saites stiprums ir atkarīgs no aplūkojamā atoma pietiekami tuvā apkārtnē esošo atomu izvietojuma. Pamatideja ir šāda – saite starp  $i$ -to un  $j$ -to atomu pavājinās, ja  $i$ -tais atoms ir saistīts arī ar citiem kaimiņatomiem. Pavājināšanās pakāpe ir atkarīga no šo kaimiņatomu pozīcijām [33].

Tersova potenciāls tiek definēts sekojoši [25]:

$$V(r_1, r_2, \dots, r_n, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m) = \sum_i V_i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{ij} \quad (6.3)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (6.4)$$

Funkcija  $f_R(r)$  raksturo atomu atgrūšanos:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (6.5)$$

Funkcija  $f_A(r)$  raksturo atomu pievilkšanos:

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (6.6)$$

Funkcija  $f_C(r)$  nodrošina potenciāla vērtības pakāpenisku samazināšanos intervālā no  $r_{\text{aper}}$  līdz  $r_{\text{max}}$ :

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{(r - R)}{D}\right), & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (6.7)$$

Atlikušie potenciāla koeficienti tiek aprēķināti sekojoši:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (6.8)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\Theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{jk})^3] \quad (6.9)$$

$$g(\Theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \Theta)^2} \quad (6.10)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (6.11)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ij}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{jk})^3] \quad (6.12)$$

Darbā izmantotās potenciāla parametru vērtības tika optimizētas tā, lai, pielietojot šo potenciālu sistēmas elastības konstanšu aprēķinam, iegūtās vērtības iespējami labi atbilstu

eksperimentālajām vērtībām, publicētām darbā [34]. Iegūtās parametru vērtības ir apkopotas tab.6.1. Atbilstošās elastības konstanšu vērtības ir apkopotas tab.6.3.

6.1. tabula

Izmantotās Tersova potenciāla parametru vērtības

<i>Parametrs</i>	<i>Vērtība</i>	<i>Parametrs</i>	<i>Vērtība</i>
<i>A</i>	1849.465428 eV	<i>β</i>	4.35707·10 <sup>-7</sup>
<i>B</i>	487.351883 eV	<i>n</i>	0.453470
<i>λ</i> <sub>1</sub>	2.480361 Å	<i>λ</i> <sub>3</sub>	1.73220 Å
<i>λ</i> <sub>2</sub>	1.735706 Å	<i>c</i>	101465
<i>R</i>	2.7 Å	<i>d</i>	17.508103
<i>D</i>	0.3 Å	<i>h</i>	-0.600820

### 6.3.2. Stillindžera – Vēbera potenciāls

Germānijam līdzīgu sistēmu molekulārās dinamikas aprēķiniem cits bieži izmantotais potenciāls ir Stillindžera-Vēbera (SV) potenciāls. To definē šādi vienādojumi:

$$V(r_1, r_2, \dots, r_n, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} V_{ijk} \quad (6.13)$$

Atomu pāru mijiedarbības apraksta funkcijas

$$V_{ij} = \varepsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right) \quad (6.14)$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp(1/(r-a)), & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (6.15)$$

Atomu sistēmas enerģijas atkarība no saites leņķiem  $\Theta_{ijk}$ , savukārt, tiek aprakstīta ar funkcijām

$$V_{ijk} = \varepsilon f_3\left(\frac{\vec{r}_i}{\sigma}, \frac{\vec{r}_j}{\sigma}, \frac{\vec{r}_k}{\sigma}\right) \quad (6.16)$$

$$f_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \Theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \Theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \Theta_{ikj}) \quad (6.17)$$

$$h(r_{ij}, r_{ij}, \Theta_{jik}) = \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij}-a} + \frac{\gamma}{r_{ij}-a}\right) (\cos \Theta_{jik} - \cos \Theta_0)^2 \quad (6.18)$$

Parametru vērtības SV potenciālam tika ņemtas no darba [24] un apkopotas tab.6.2. Tab.6.3. apkopotas elastības konstantes kristāliskam germānijam, aprēķinātas, izmantojot abus augstāk definētos potenciālus (Tersova un SV), un iegūtās vērtības salīdzinātas ar literatūrā atrodamajām šo parametru vērtībām. Redzam, Tersova potenciāls germānija elastīgās īpašības apraksta ievērojami labāk.



Izmantotās SV potenciāla parametru vērtības

<i>Parametrs</i>	<i>Vērtība</i>	<i>Parametrs</i>	<i>Vērtība</i>
<i>A</i>	7.049556277	$\lambda$	31
<i>B</i>	0.6022245584	$\gamma$	1.20
<i>p</i>	4	$\varepsilon$	1.93 eV
<i>q</i>	0	$\sigma$	2.181 Å
<i>a</i>	1.8	$\Theta_0$	109.47°

Ge elastības konstantes, iegūtas aprēķinos ar SV un Tersova potenciāliem

<i>Parametrs</i>	<i>Vērtība, iegūta ar Tersova potenciālu, GPa</i>	<i>Vērtība, iegūta ar SV potenciālu, GPa</i>	<i>Eksperimentāli noteiktā vērtība [34], GPa</i>
$C_{11}$	128.9	117.8	128.8
$C_{12}$	48.4	61.2	48.3
$C_{44}$	67.1	43.1	67.1
$B_0$	75.3	80.1	75.1

#### 6.4. MD aprēķini

MD aprēķini tika veikti, izmantojot programmu GULP-3.1 [35]. Tika izmantots t.s. NVT ansamblis – tas nozīmē, ka aprēķinu laikā sistēmas kopējā enerģija, tilpums un atomu skaits tajā nemainījās. Laika solis aprēķiniem bija 0.005 ps, pirms aprēķiniem tika veikta 20 ps atbilstošā t.s. ekvibrācija, kuras laikā sistēma nonāca termodinamiskā līdzsvarā, kas atbilst uzdotai temperatūrai. Pati atomu kustība arī tika modelēta 20 ps laika intervālā. Veicot atomu pozīciju saglabāšanu ik pēc 0.005 ps, tādējādi tiek iegūti 4000 sistēmas stāvokļi.

Lai korekti novērtētu atomu savstarpējo mijiedarbību, nepietiek veikt aprēķinus tikai vienas elementāršūnas atomiem, parasti simulē vairāku elementāršūnu kopas – t.s. superšūnas (*supercell*) – dinamiku. Uz superšūnas ārējām malām tiek uzlikti periodiski robežnosacījumi, t.i., superšūna simetriski tiek bezgalīgi atkārtota visos virzienos.

Att.6.1 parādīta superšūna, veidota no  $5 \times 5 \times 5$  elementāršūnām. Attēlā parādīts arī MD aprēķina šādai šūnai rezultāts – atrastie atomu ātrumi kāda laika momentā. Att.6.2 ir attēlotas divu tuvu esošo germānija atomu trajektorijas un parādīts, kā šajā sistēmā svārstās attāluma starp šiem atomiem vērtība.

Sākotnēji aprēķiniem tika izmantota superšūnas, veidotas no  $5 \times 5 \times 5$ ,  $6 \times 6 \times 6$ ,  $7 \times 7 \times 7$  vai  $8 \times 8 \times 8$  elementārām šūnām (kopā tātad bija atbilstoši 250, 432, 686 vai 1024 atomi). Aprēķinu rezultātu salīdzināšanai izmantosim atomu radiālā sadalījuma funkciju

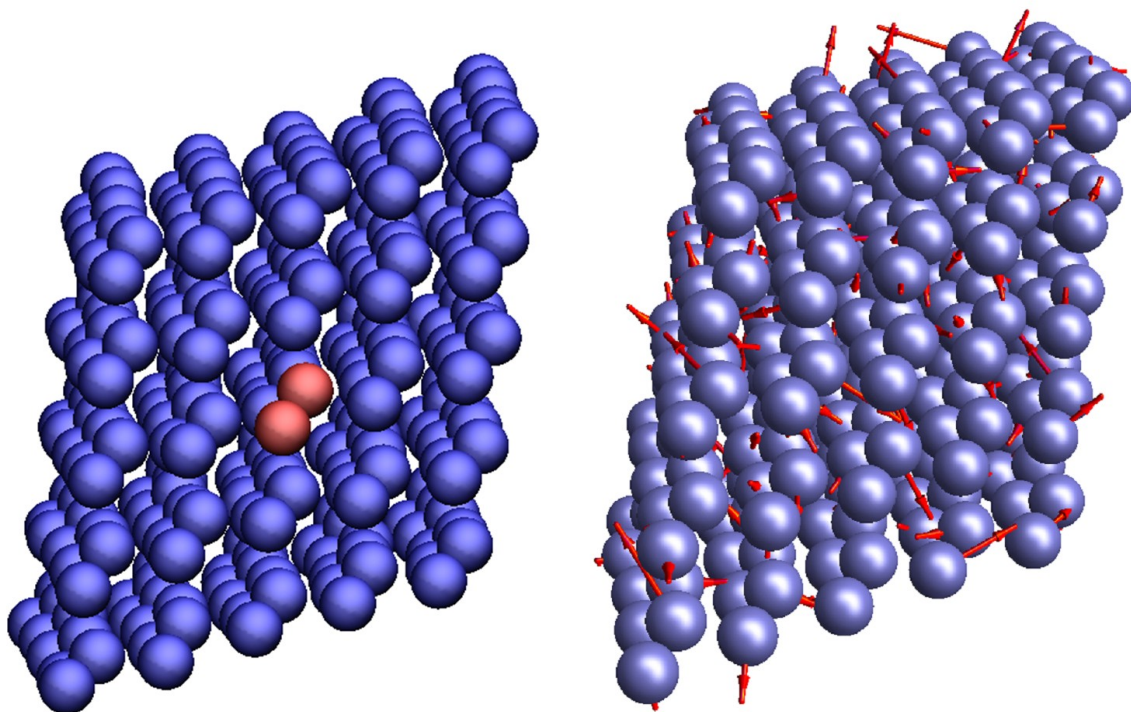
$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad , \quad (6.19)$$

kur  $\rho(r)$  - vidējais vielas blīvums attālumā  $r$  no centrālā atoma, kuru var aprēķināt, zinot sfēriskā slānī ar biezumu  $dr$  un rādiusu  $r$  esošo vidējo atomu skaitu  $dN(r)$ :

$$\rho(r) = \frac{dN(r)}{4\pi r^2 dr} .$$

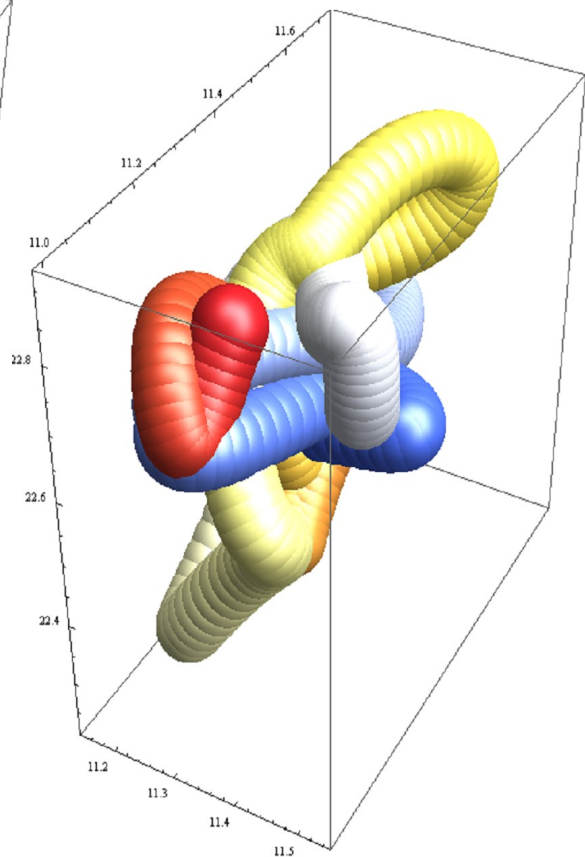
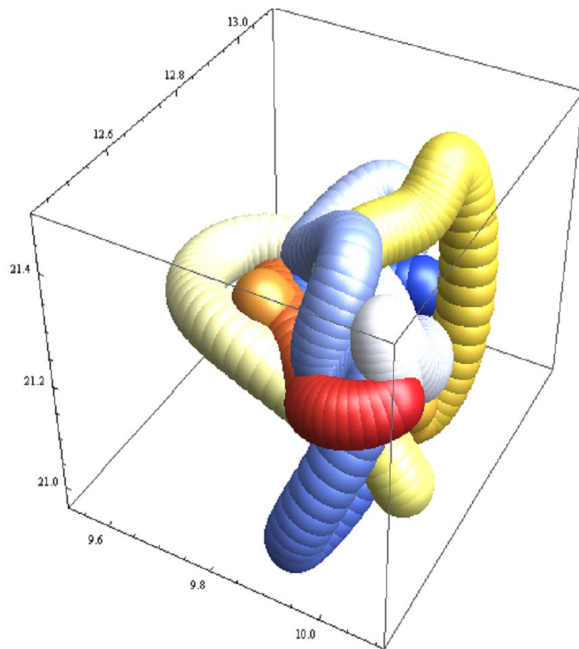
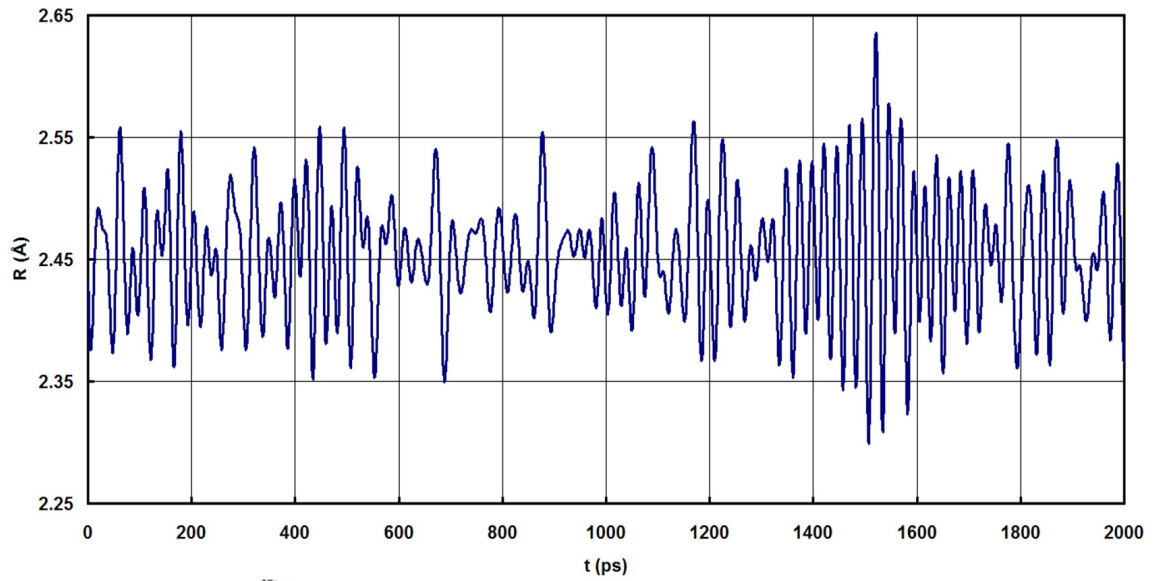
MD gadījumā  $dN(r)$  aprēķinam kā centrālo atomu secīgi izmanto visus sistēmas atomus katrā no 4000 saglabātajiem sistēmas stāvokļiem un vidējo iegūtās vērtības.

Aprēķiniem ar dažādiem superšūnas izmēriem atbilstošās germānija radiālā sadalījuma funkcijas parādītas att.6.3. Var redzēt, ka sadalījuma funkcijas pīķu platumi un pozīcijas būtiski nemainās, superšūnas izmērus palielinot, tādēļ turpmāk tiks izmantota mazākā,  $5 \times 5 \times 5$  elementāršūnas liela superšūna, lai ietaupītu aprēķiniem nepieciešamo laiku.

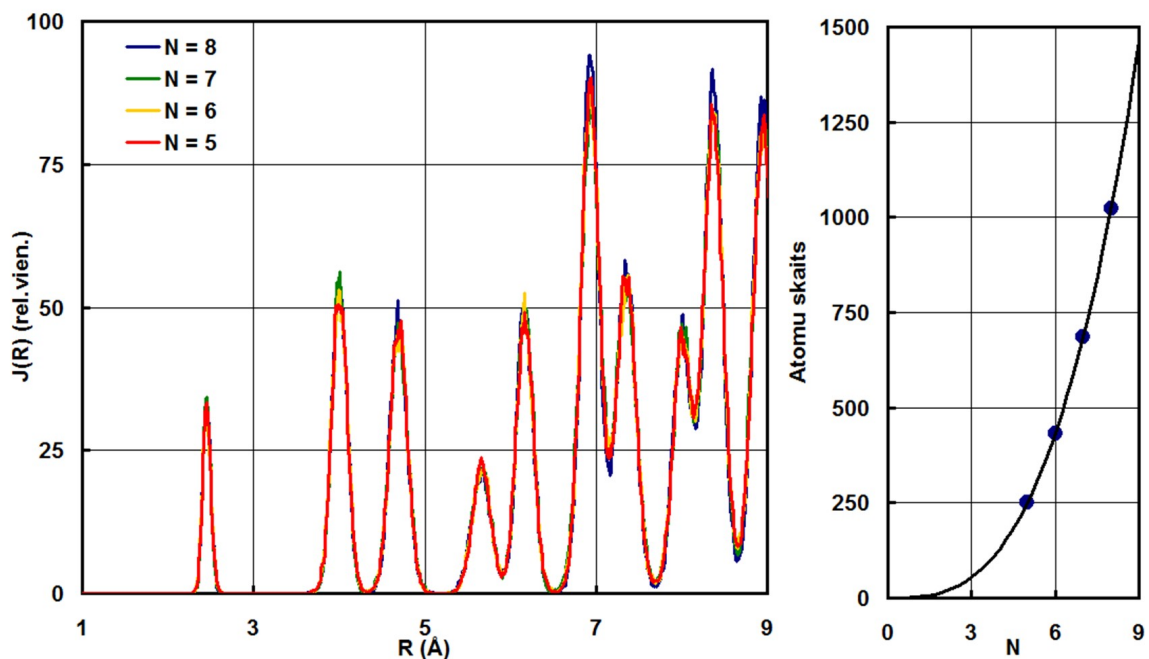


6.1. att.: Ge  $5 \times 5 \times 5$  superšūna:

izceltie atomi – vienu elementāro šūnu veidojošie atomi; *pa labi* – MD aprēķinu (SV potenciāls,  $T = 300$  K) rezultāts – atomu momentānās pozīcijas un atbilstošie ātruma vektori



6.2. att.: Viena Ge atoma un tā tuvākā kaimiņatoma savstarpējās svārstības: *augšā* - starpatomu attāluma svārstības, *apakšā* - atomu trajektorijas 500 ps laikā (krāsa norāda trajektorijas punktam atbilstošo laika momentu, attālums starp atomiem nav attēlots mērogā); aprēķini veikti ar SV potenciālu pie  $T = 300$  K, germānija atommasa 70



6.3. att.: MD aprēķini kristāliskam germānijam ar dažāda izmēra superšūnām: *pa kreisi* – radiālā sadalījuma funkcijas, iegūtas aprēķinos ar superšūnām ar  $N \times N \times N$  elementārām šūnām; *pa labi* – dažādām  $N$  vērtībām atbilstošais kopējais atomu skaits sistēmā; visos gadījumos izmantots SV potenciāls,  $T = 300$  K

## 6.5. DV faktoru aprēķins un perpendikulāro svārstību amplitūda

Aplūkojamā gadījumā ir sagaidāms, ka radiālā sadalījuma funkcija būs atsevišķu pīķu - Gausa funkciju - superpozīcija. Katrs no pīķiem atbildīs vienai koordinācijas sfērai, bet šo pīķu platumi ir viennozīmīgi saistīti ar atbilstošā DV faktora vērtību [18]:

$$J(r) = \sum_i^N \frac{A_i}{\sqrt{2\pi\sigma_j^2}} \exp\left(-\frac{(R-R_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (6.20)$$

Zinot radiālo sadalījuma funkciju, DV faktori  $\sigma_j^2$  var tikt aprēķināti, izmantojot mazāko kvadrātu metodi (att.6.4).

Att.6.5 ir salīdzināti DV faktori (MSRD saitei paralēlā virzienā), kas iegūti no eksperimentālajiem signāliem (MS tuvinājums), kas publicēti darbā [6] un kas iegūti no MD simulācijām dažādām temperatūrām. No MD aprēķiniem iegūtās MSRD vērtības ir tieši proporcionālas temperatūrai. Redzams turklāt, visos gadījumos MD simulācijas paredz mazākas DV faktoru vērtības, nekā tas ir no eksperimentālajiem EXAFS signāliem iegūto datu gadījumā. Atšķirības rodas tādēļ, ka izmantotie potenciāli tikai tuvināti spēj aprakstīt atomu mijiedarbību. Sevišķi izteiktas atšķirības starp eksperimentu un modeli rodas pie zemām temperatūrām, kad liela nozīme ir kvantu efektiem, kurus klasiskā MD aprakstīt

nespēj. Redzam arī, otrās un trešās koordināciju sfēras gadījumā SV potenciāls dod no eksperimentālajiem EXAFS datiem iegūtām vērtībām tuvāku rezultātu.

No MD aprēķiniem var iegūt arī MSRD saitei perpendikulārā virzienā. Lai to izdarītu, var rīkoties sekojoši (sk. arī att.3.1):

- izvēlas kādu atomu pāri;
- vidējojot pa saglabātajiem sistēmas stāvokļiem (4000 mūsu gadījumā) abu atomu  $x$ ,  $y$ , un  $z$  koordinātes, atrod to vidējās pozīcijas  $(\bar{x}_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1)$  un  $(\bar{x}_2, \bar{y}_2, \bar{z}_2)$ ;

- atrod attāluma starp atomu vidējām pozīcijām kvadrātu

$$R_D^2 = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2 + (\bar{y}_1 - \bar{y}_2)^2 + (\bar{z}_1 - \bar{z}_2)^2;$$

- atrod katram saglabātajam atomu stāvoklim atbilstošā starpatomu attāluma kvadrātu

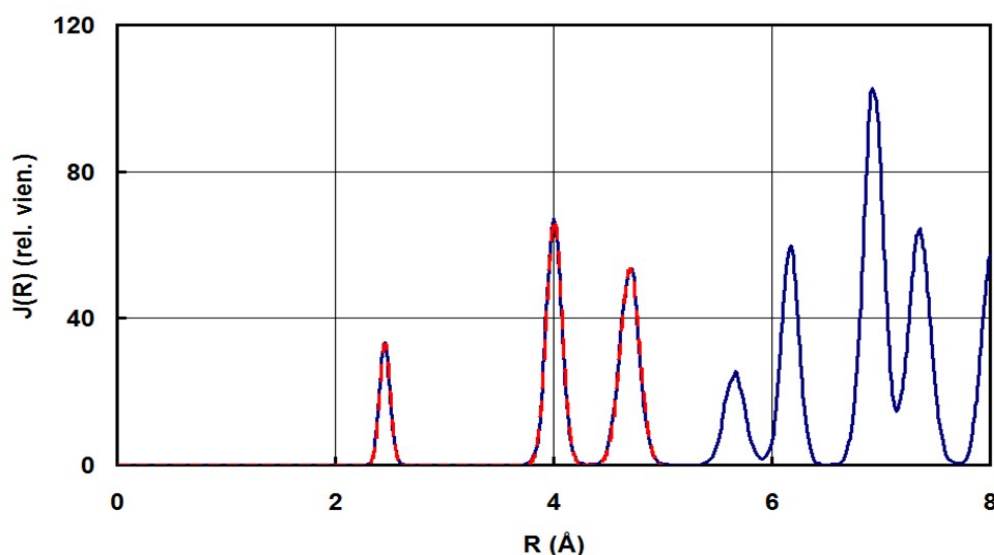
$$R_i^2 = (x_{1,i} - x_{2,i})^2 + (y_{1,i} - y_{2,i})^2 + (z_{1,i} - z_{2,i})^2;$$

- meklētais MSRD saitei perpendikulārā virzienā būs vidējā vērtība no  $R_i^2 - R_D^2$ .

Iegūtās MSRD saitei perpendikulārā virzienā vērtības arī attēlotas att.6.5. Var redzēt, ka tās arī ir tieši proporcionālas temperatūrai, bet ir ievērojami lielākas nekā atbilstošās MSRD saitei paralēlā virzienā vērtības. Saskaņā ar [22], germānija tipa struktūrās ir sagaidāms, ka

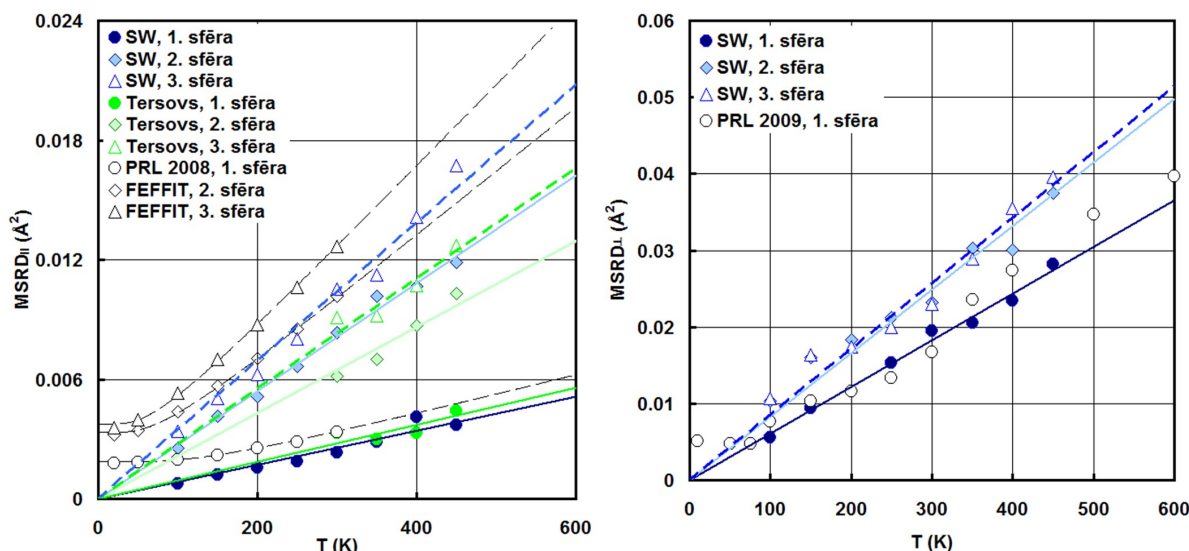
tālu esošiem atomiem, kas praktiski neizjūt savstarpējo mijiedarbību, attiecībai  $\frac{MSRD_{\perp}}{MSRD_{\parallel}}$

jābūt vienādei ar 2. Redzam (tab.6.4), ka šī sakarība labi izpildās mūsu gadījumā otrās un trešās sfēras gadījumā.



**6.4. att.: Radiālā sadalījuma funkcijas piemērs un DV faktoru aprēķins:**

$J(r)$  funkcija  $^{70}\text{Ge}$  MD pie  $T = 300$  K simulācijai ar SV potenciālu (nepārtrauktā zilā līnija), un tās aproksimācija ar Gausa funkcijām (vienādojums (6.20)) ar parametriem  $N = 3$ ,  $A_1 = 4$ ,  $R_1 = 2.45 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_1^2 = 0.00228 \text{ \AA}^2$ ,  $A_2 = 12$ ,  $R_2 = 4.00 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_2^2 = 0.00512 \text{ \AA}^2$ ,  $A_3 = 12$ ,  $R_3 = 4.69 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_3^2 = 0.00800 \text{ \AA}^2$  (sarkanā līnija)



6.5. att. MSRD atkarība no temperatūras:

pa kreisi - MSRD saitei **paralēlā** virzienā (DV faktoru) atkarība no temperatūras - rezultāti, iegūti ar SV un Tersova potenciāliem, to lineāra aproksimācija (*taisnes*), rezultāti, iegūti no eksperimentālajiem datiem ar programmu FEFFIT (2. un 3. sfērai), un darbā [6] publicētie rezultāti (1. sfērai), to aproksimācija ar Einšteina modeli (*melnās pārtrauktās līnijas*); pa labi - MSRD saitei **perpendikulārā** virzienā atkarība no temperatūras, rezultāti, iegūti ar SV potenciālu, to lineāra aproksimācija (*taisnes*), rezultāti, iegūti no eksperimentālajiem datiem un publicēti darbā [22] (1. sfērai)

6.4. tabula

MSRD saitei perpendikulārā un paralēlā virzienā,  
MD aprēķini ar SV potenciālu

$\frac{d MSRD_{\perp}}{dT} \cdot 10^{25}, m^2/K$	$\frac{d MSRD_{\parallel}}{dT} \cdot 10^{25}, m^2/K$	$\frac{MSRD_{\perp}}{MSRD_{\parallel}}$
6.085	0.778	7.8
8.289	2.827	2.9
8.596	3.519	2.4

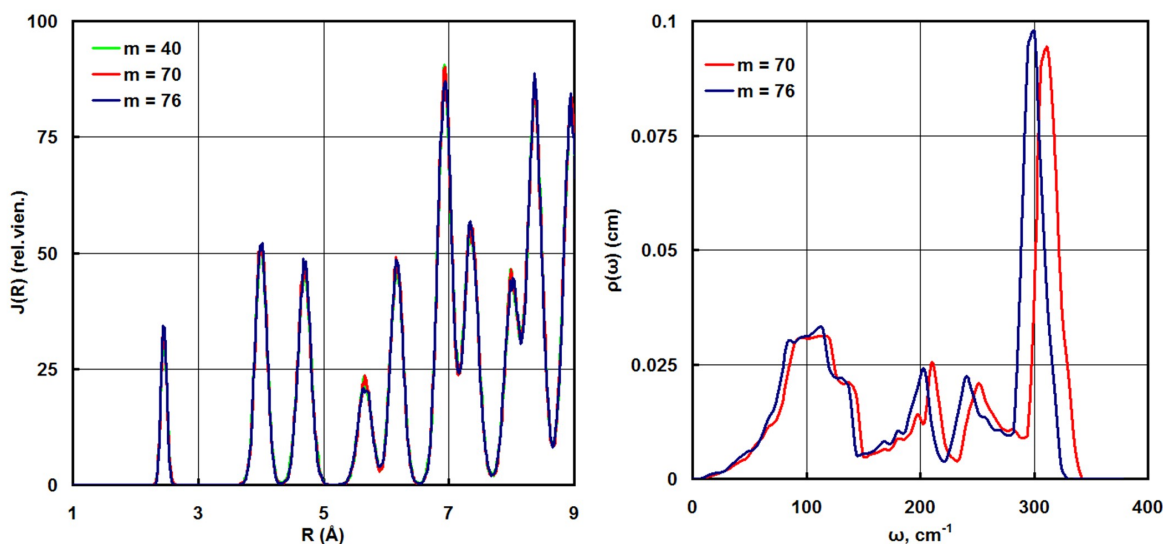
## 6.6. Izotopisks efekts

Att.6.6 parādītas germānija atomu radiālā sadalījuma funkcijas, iegūtas aprēķinos ar SV potenciālu temperatūras vērtībai  $T = 300$  K un germānija izotopiem  $^{76}\text{Ge}$ ,  $^{70}\text{Ge}$  un pat tādām dabā, protams, neeksistējošam germānija izotopam kā  $^{30}\text{Ge}$ . Var redzēt, visos gadījumos iegūtais rezultāts ir praktiski vienāds, tādēļ jāsecina, ka MD simulācijās iegūtā atomu svārstību amplitūda nav atkarīga no izotopa masas. Tas ir arī saprotams, ņemot vērā, ka aprēķinos tika izmantots NVT ansamblis, t.i., atomu enerģijām jābūt atkarīgām tikai no temperatūras, bet ne no atomu masas. Enerģija, savukārt, ir proporcionāla atomu svārstību amplitūdas kvadrātam (tāpat kā, piemēram, harmoniska atsperes svārsta gadījumā).

Tomēr MD aprēķinos ir iespējams novērot, kā, mainoties izotopa masai, mainās atomu

svārstību frekvences un fononu spektrs. Att.6.6 ir salīdzinātas arī fononu stāvokļa blīvuma funkcijas germānija izotopiem  $^{76}\text{Ge}$  un  $^{70}\text{Ge}$ , iegūtas aprēķinos ar SV potenciālu. Redzam, dažādiem izotopiem atbilstošās līknes ir nobīdītas par aptuveni  $12\text{ cm}^{-1}$ . Šis nobīdes lielums labi sakrīt ar darbā [9] eksperimentāli noteikto  $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$  Ramana spektru nobīdi. Tāpat atzīmēsim, ka visizteiktākie fononu stāvokļa blīvuma funkcijas maksimumi pie aptuveni  $312\text{ cm}^{-1}$  ( $^{70}\text{Ge}$  gadījumā) un  $300\text{ cm}^{-1}$  ( $^{76}\text{Ge}$  gadījumā) atbilst Ramana spektra pirmās kārtas līnijām (darbā [9] šo maksimumu pozīcijas ir atbilstoši  $309.5\text{ cm}^{-1}$  un  $297.5\text{ cm}^{-1}$ ). Ja

aplūkojam šiem maksimumiem atbilstošo frekvenču attiecību  $\frac{\omega_{70} - \omega_{76}}{\bar{\omega}}$ , iegūstam, ka tā ir aptuveni 3.9%, kas labi atbilst vienādojum (3.10) paredzētajai starpības starp dažādiem izotopiem atbilstošām Einšteina frekvencēm vērtībai.



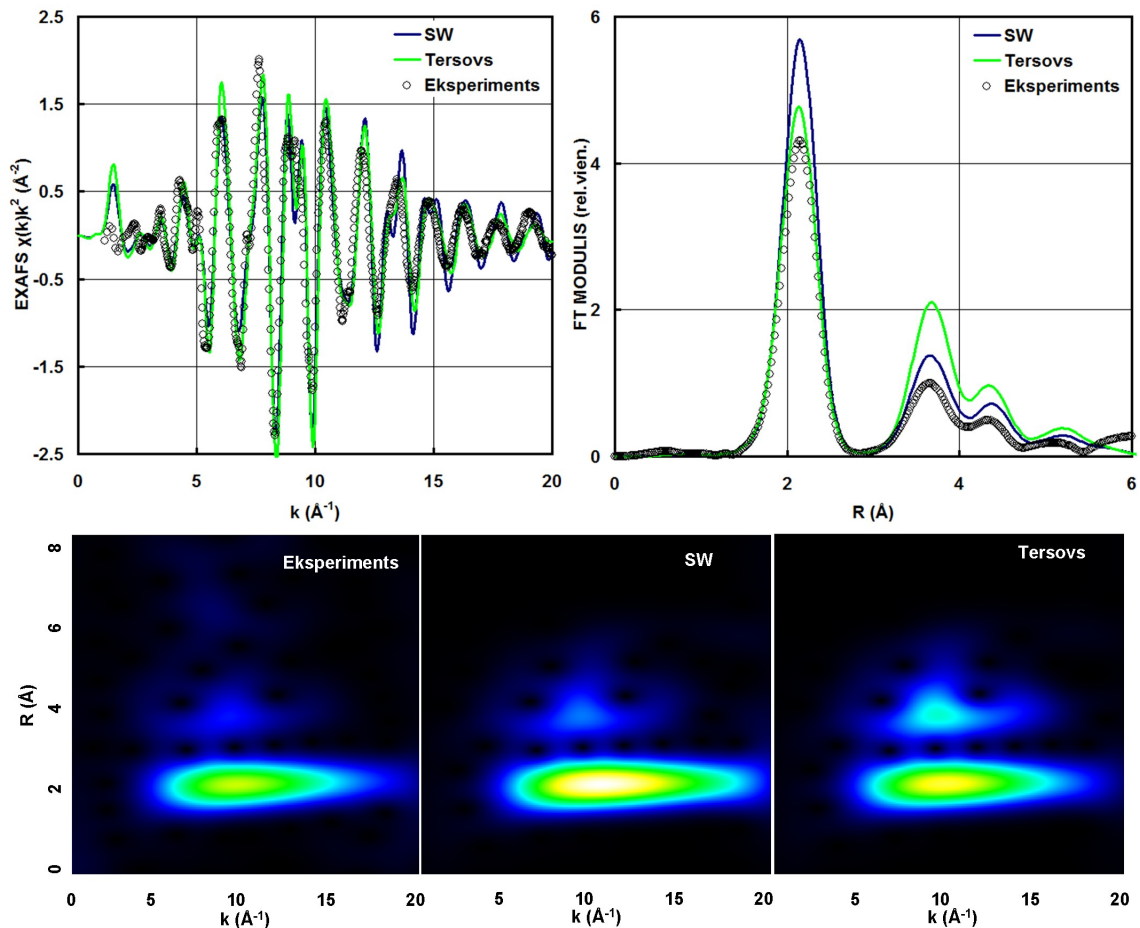
6.6. att.: Izotopisks efekts MD aprēķinos:

*pa kreisi* – radiālā sadalījuma funkcijas, iegūtas MD aprēķinos ar SV potenciālu pie  $T = 300\text{ K}$  dažādām Ge atoma masām  $m$ , *pa labi* - MD aprēķinos ar SV potenciālu iegūtās fononu stāvokļu blīvuma funkcijas

## 6.7. MD un EXAFS

Izmantojot programmu FEFF [4] un ņemot vērā arī daudzkārtējās izkliedes efektus, tika aprēķināts katrai no 4000 saglabātajām atomu konfigurācijām atbilstošs EXAFS spektrs. Vidējot visus šādi iegūtos signālus, tiek iegūts EXAFS signāla modelis, kas sevī ietver struktūras nesakārtotības atomu kustības dēļ ietekmi. Šādi aprēķini tika veikti temperatūrām no 100 līdz 450 K.

Att.6.7 šādi simulētie un temperatūrai 300 K atbilstošie EXAFS modeļi ir salīdzināti ar eksperimentāli uzņemto EXAFS signālu.



**6.7. att.: EXAFS simulācija ar MD:**

EXAFS signālu  $\chi(k)k^2$ , aprēķinātu ar SV un Tersova potenciāliem atbilstoši  $T = 300$  K, salīdzinājums ar eksperimentāli pie  $T = 300$  K iegūto  $^{70}\text{Ge}$  K-malas EXAFS signālu (*augšā pa kreisi*), atbilstošie Furjē transformācijas attēli (*augšā pa labi*) un modificētās Morle veivletu transformācijas attēli (*apakšā*)

Viegli redzēt, ieguldījumi no otrās un trešās koordinācijas sfērām (maksimumi pie aptuveni 3.7 un 4.4 Å) Tersova potenciāla gadījumā ir pārspīlēti. EXAFS signāls, modelēts, izmantojot SV potenciālu, savukārt, eksperimentālo signālu apraksta labāk, lai arī atšķirības ir ievērojamas arī šajā gadījumā. Tādējādi var secināt, ka, ja MD aprēķiniem izmantotais potenciāls ļauj precīzi aprēķināt struktūras elastīgās konstantes (kā tas ir izmantotā Tersova potenciāla gadījumā), tas vēl nenodrošina labu simulētā EXAFS signāla sakritību ar eksperimentāli iegūto.

Turpmāk aplūkosim tikai ar SV potenciālu iegūtos rezultātus.

No att.6.5 var redzēt, labāku no MD simulācijām un no eksperimentālajiem EXAFS mērījumiem aprēķināto DV faktoru vērtību sakritību var panākt, palielinot MD aprēķinos iegūtiem datu punktiem atbilstošās temperatūras vērtības par 50 - 100 K. Šāda nobīde ļauj vismaz daļēji kompensēt nepilnības izmantotajos potenciālos, tai skaitā to, ka netiek ņemti



vērā kvantu efektu ieguldījumi.

Veicot aprēķinus ar SV potenciālu temperatūrām no 300 līdz 400 K, tika konstatēts, ka vislabākā sakritība ar 300 K atbilstošo eksperimentālo EXAFS signālu ir 395 K atbilstošajam MD aprēķina rezultātam (att.6.8).

Šāda laba sakritība ļauj novērtēt MS efektu ietekmi. Att.6.8 ir redzams, būtiskākais ieguldījums MS efektiem ir EXAFS komponentēs ar fotoelektrona noietā ceļa puses garumu ap 3.8 Å un 5.0 Å. MS efekti tādējādi samazina EXAFS signāla no otrās koordinācijas sfēras amplitūdu, bet rada papildus maksimumu Furjē attēlā starp trešajai un ceturtajai germānija koordinācijas sfērām atbilstošajiem maksimumiem.

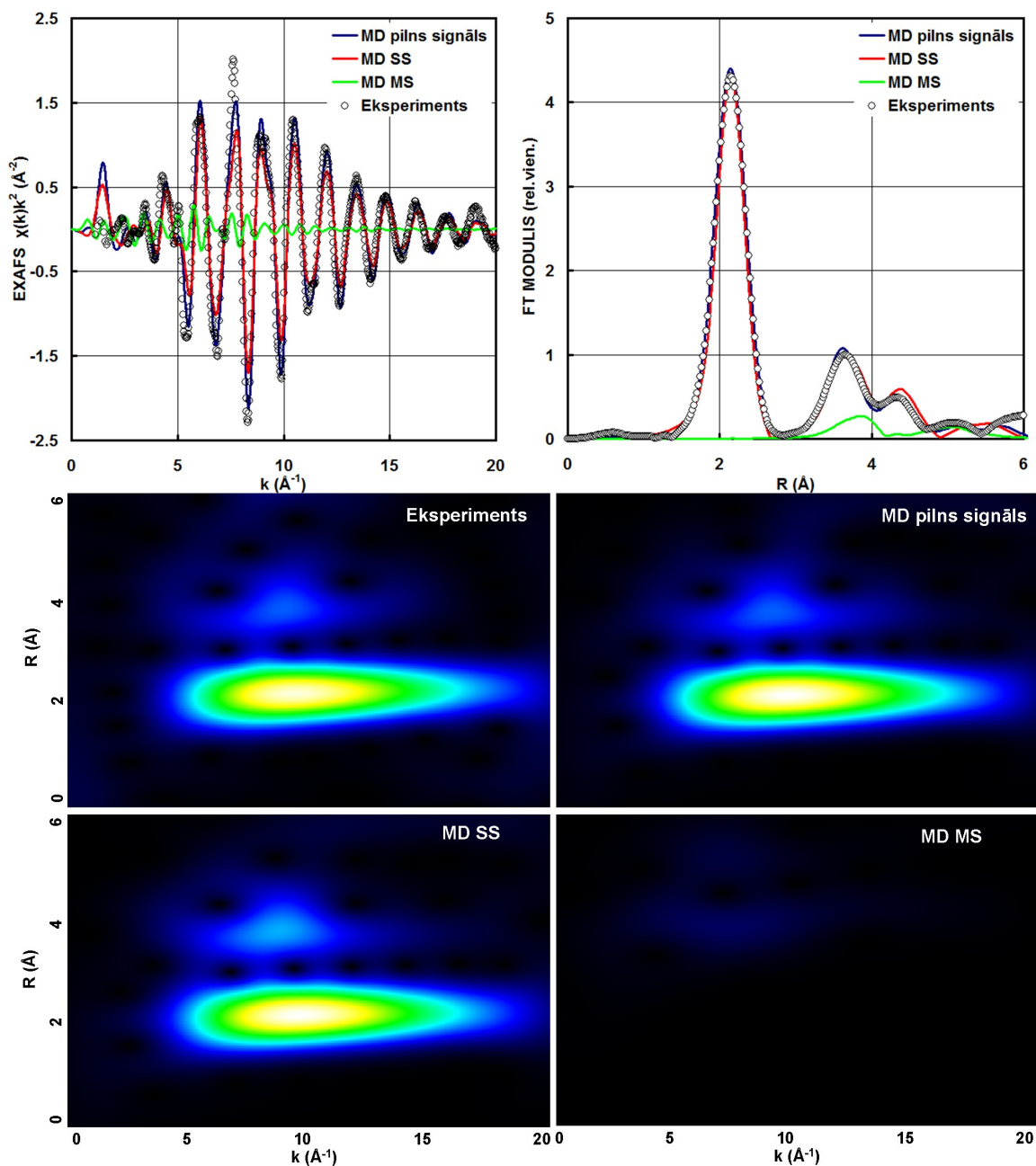
Varam aplūkot arī MS ieguldījumu atkarību no temperatūras (att.6.9). Viegli redzēt, MS ieguldījumi ir relatīvi mazāk jutīgi pret temperatūras izmaiņām nekā SS ieguldījumi, tādējādi tie dod salīdzinoši lielāku ieguldījumu EXAFS signālā augstu temperatūru gadījumā, kad SS ieguldījumu amplitūdas jau ir ievērojami samazinājušās.

Nodaļā 4.5 tika piedāvāti divi tuvinājumi EXAFS datu analīzei. SS tuvinājuma gadījumā MS efekti tika pilnībā ignorēti, bet MS tuvinājuma gadījumā daudzkārtējo izkliedes procesu DV faktori tika izteikti kā lineārās kombinācijas no SS ieguldījumu DV faktoriem. Kā tagad var redzēt no MD aprēķiniem, MS efektiem tomēr var būt būtiska nozīme, sevišķi EXAFS signāla no otrās koordinācijas sfēras gadījumā, tādējādi SS tuvinājums ir neprecīzs, turklāt vislielākās kļūdas rodas augstu temperatūru gadījumā. Pārbaudīsim tagad, cik labi izpldās MS tuvinājumā izdarītie pieņēmumi.

Pielietojot MD aprēķinus EXAFS simulācijām, tika iegūtas SS ceļu DV faktoru vērtības. Izmantosim tās un aprēķināsim MS ceļiem atbilstošos DV faktoros tādā pašā veidā, kā tas tika darīts MS tuvinājumā (tab.4.3). Tagad ar programmu FEFX varam konstruēt MS ceļiem atbilstošos EXAFS signālus un salīdzināt tos ar šo ceļu EXAFS signāliem, iegūtiem tieši no MD simulācijām (att.6.10). Var redzēt, plašā temperatūru intervālā MS tuvinājums dod labu aprakstu MS ieguldījumiem ar fotoelektrona izkliedes ceļa puses garumu mazāku par 4.5 Å. Kā jau tika atzīmēts, MS efekti visvairāk ietekmē EXAFS signālu no otrās koordinācijas sfēras ar fotoelektrona izkliedes ceļa puses garumu ap 4.0 Å, tādējādi jāsecina MS tuvinājums ir pietiekami precīzs un šī tuvinājuma ietvaros iegūtie rezultāti ir ticamāki nekā SS tuvinājumā iegūtie.

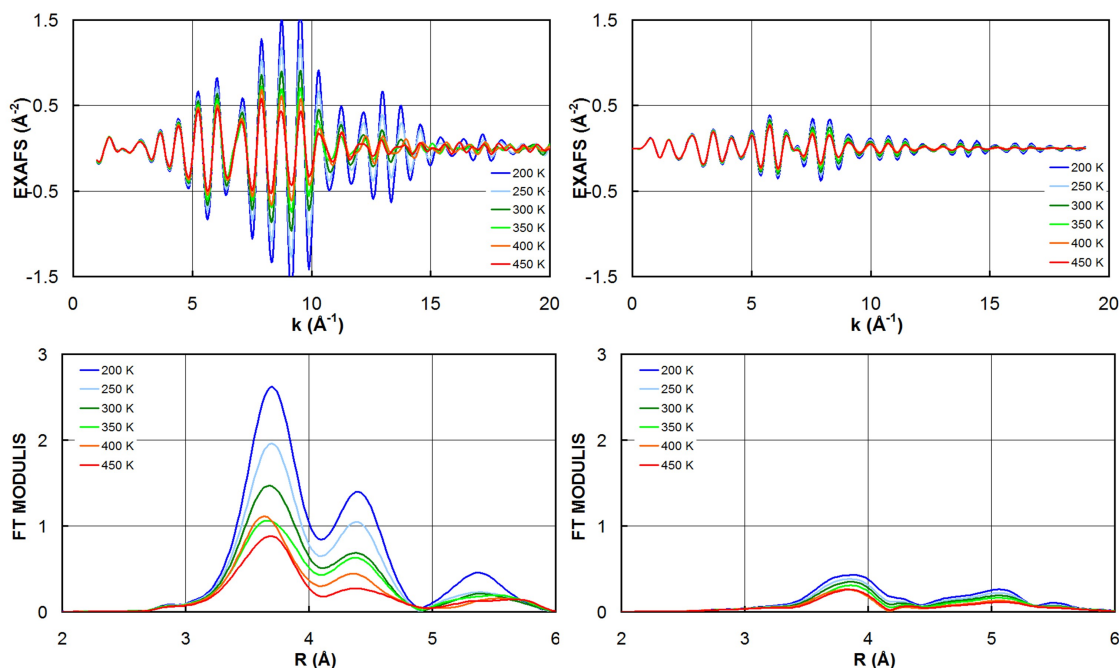
Visbeidzot, izmantojot MD rezultātus, varam uzlabot arī 5. nodaļā aprakstītās metodes precizitāti. Tā kā MS efektu ieguldījumi ir salīdzinoši maz atkarīgi no temperatūras, var sagaidīt, ka, piemēram, ar MD iegūtais un 300 K atbilstošais MS ieguldījumu EXAFS signāls būs līdzīgs MS ieguldījumam jebkurā temperatūrā eksperimentāli iegūtajos signālos. Šis ar

MD iegūtais MS radītais signāls tika atņemts no eksperimentālā signāla, un tika atkārtota nodaļā 5.5 aprakstītā procedūra. Iegūtie rezultāti ir apkopoti att.6.11. Kā redzams, izmaiņas iegūtajos rezultātos ir tikai EXAFS signāla no otrās koordinācijas sfēras analīzes gadījumā. Jāatzīmē turklāt, ka arī otrajai sfērai izmaiņas ir nelielas, kas nozīmē, ka, pat MS ieguldījumus neievērojot, šī metode dod diezgan precīzus rezultātus.

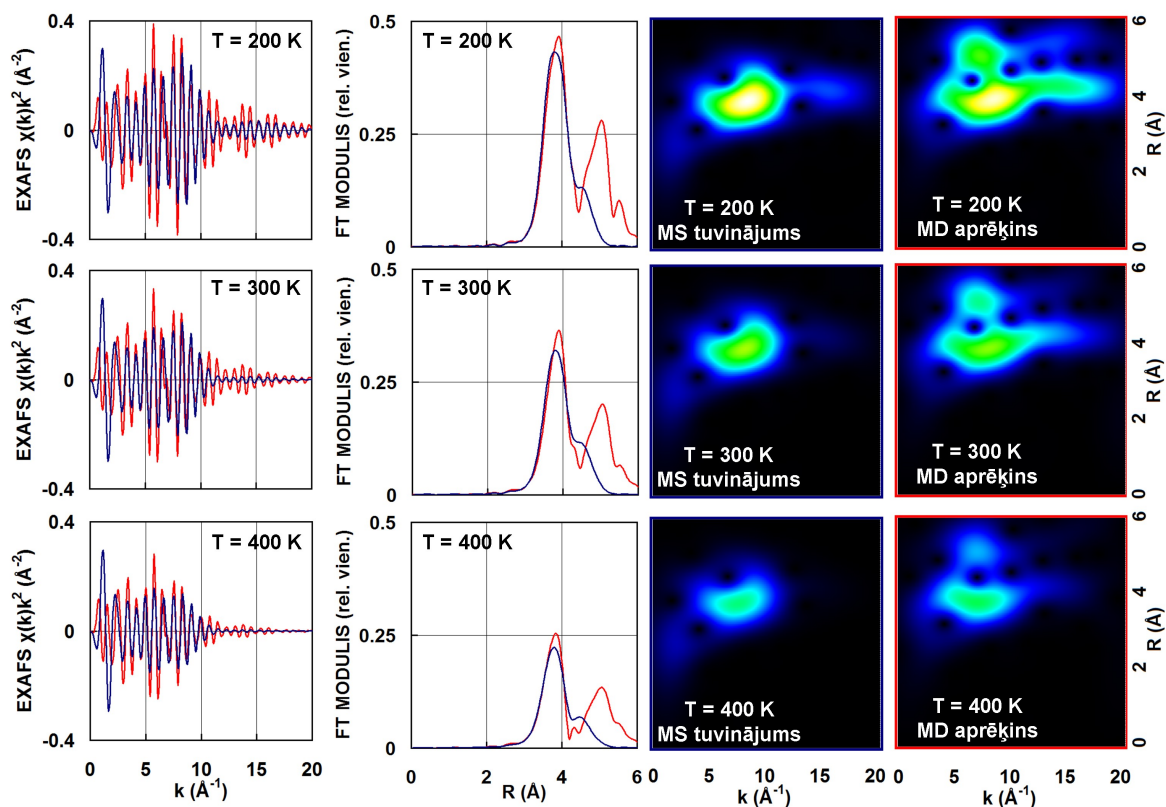


**6.8. att.: MS efektu ietekme:**

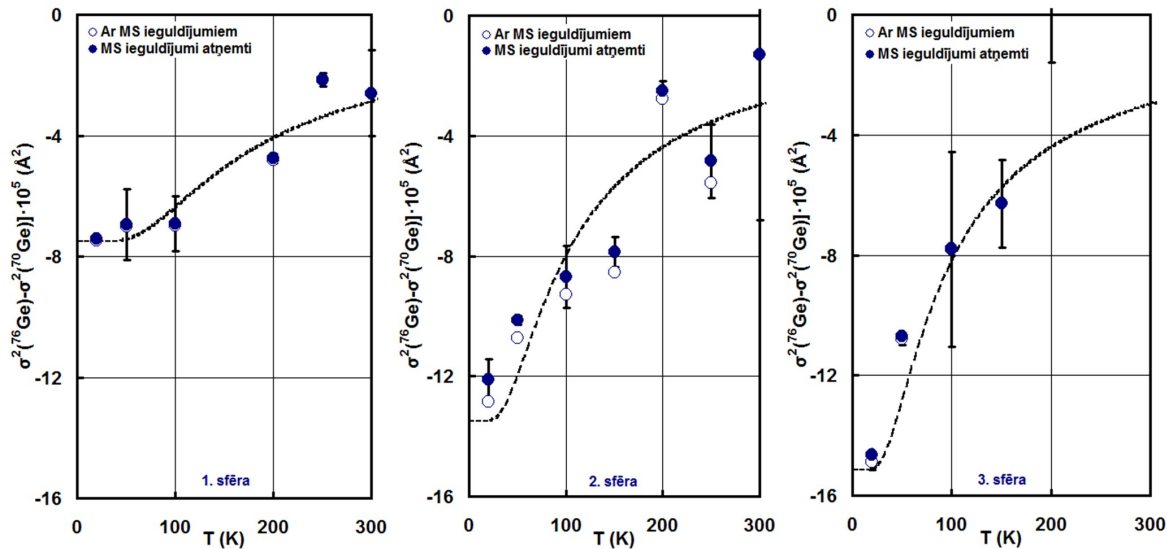
EXAFS signāla  $\chi(k)k^2$ , aprēķināta ar SV potenciālu atbilstoši  $T = 395$  K, salīdzinājums ar eksperimentāli pie  $T = 300$  K iegūto  $^{70}\text{Ge}$  K-malas EXAFS signālu (*augšā pa kreisi*), atbilstošie Furjē transformācijas attēli (*augšā pa labi*) un modificētās Morle veļvetu transformācijas attēli (*apakšā*)



6.9. att.: MS efektu ietekmes atkarība no temperatūras MD EXAFS simulācijās: EXAFS signāli  $\chi(k)k^2$  (augšējie attēli) un to Furjē attēli (apakšējie attēli); pa kreisi - otrajai un trešajai koordinācijas sfērām atbilstošie SS ieguldījumi dažādām temperatūrām; pa labi – atbilstošie MS ieguldījumi



6.10. att.: MS tuvinājumā izdarītā pieņēmuma pārbaude: pa kreisi - MS ieguldījumiem atbilstošie EXAFS signāli  $\chi(k)k^2$ , aprēķināti ar MD (sarkanās līnijas) un konstruēti atbilstoši MS tuvinājumā izdarītajam pieņēmumam par DV faktoru savstarpējo saistību (zilās līnijas), kā arī atbilstošie Furjē transformācijas attēli; pa labi – atbilstošie modificētās Morle veivietu transformācijas attēli



6.11. att.: Izotopiskais efekts eksperimentāli iegūtajos EXAFS spektros:

pirmās, otrās un trešās koordinācijas sfēras EXAFS komponentu apstrādes ar 5. nodaļā aprakstīto metodi rezultāti, iegūti, atņemot MD aprēķinos novērtētos MS ieguldījumus, (*aizkrāsotie riņķi*) un iegūti (kā iepriekš), tos neatņemot, (*neiekkrāsotie riņķi*); *pārtrauktās līnijas* - Einšteina modeļa paredzētās starpības starp DV faktoriem, pieņemot, ka izpildās sakarība (3.8) ar Einšteina frekvences vērtībām no [6] (pirmajai sfērai) un aprēķiniem ar FEFFIT (otrajai un trešajai sfērai)

## 7. KOPSAVILKUMS

### 7.1. Rezultāti un to analīze

Svarīgākie darbā iegūtie rezultāti apkopoti zemāk esošajos attēlos. Att.7.1 parādīta kristāliskā germānija pirmās, otrās un trešās koordinācijas sfēru Debaja-Vallera (DV) faktoru atkarība no temperatūras diviem germānija izotopiem –  $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$  –, kur DV faktoru vērtības ir iegūtas kā no eksperimentālo EXAFS spektru analīzes, tā arī no teorētiskiem aprēķiniem, izmantojot molekulārās dinamikas (MD) metodi. Att.7.2 ir parādīta starpības starp abiem izotopiem atbilstošo DV faktoru vērtībām atkarība no temperatūras.

EXAFS spektroskopija izrādījās pietiekami jutīga metode, izotopiskā efekta radīto atšķirību atomu svārstību radītās amplitūdās būtu iespējams novērot. Izotopiskais efekts radīja izmērāmas atšķirības germānija K-malas EXAFS signālā ne tikai no germānija pirmās koordinācijas sfērās, kas tiek analizēts visbiežāk, bet arī EXAFS signālā no otrās un trešās koordinācijas sfērām. Jāatzīmē gan, visos gadījumos kvantitatīva izotopiska efekta izpēte bija pietiekami komplicēta.

EXAFS signālu no otrās un trešās koordinācijas sfērām analīzi ievērojami sarežģīja daudzkārtējās izkliedes efektu (MS efektu) radītie papildus ieguldījumi absorbcijas spektra sīkstrukturā, kā rezultātā precīzam EXAFS spektra kvantitatīvam aprakstam nepieciešams liels parametru skaits. Darba laikā aprēķini tika veikti divos tuvinājumos – vienkārtējās izkliedes (SS) tuvinājumā, kurā MS efektu radītie ieguldījumi tika ignorēti, un MS tuvinājumā, kurā būtiskākie MS ieguldījumi tika iekļauti, bet tos raksturojošie DV faktori tika izteikti kā funkcijas no ceļiem ar vienkārtējo izkliedi (SS ceļiem) atbilstošajiem DV faktoriem.

Abi šie tuvinājumi tika izmantoti abu germānija izotopu EXAFS signālu analīzei. Tika konstatēts, SS tuvinājumā tiek iegūtas nedaudz mazākas DV faktoru vērtības, bet abos tuvinājumos iegūtās starpības starp dažādiem izotopiem atbilstošajiem DV faktoriem tomēr kļūdas robežās praktiski sakrīt.

Tika novērots, abiem izotopiem iegūtās DV faktoru atkarības no temperatūras labi atbilst Einšteina modeļa termiskās kustības aprakstam paredzētajām. Tāpat – vismaz zemo temperatūru gadījumā – labi izpildījās pieņēmums, ka dažādiem izotopiem atbilstošās Einšteina frekvences var aprēķināt kā frekvenci harmoniskam atsperes svārstam, kuru raksturo viena noteikta stinguma koeficienta vērtība.

Darba laikā tika piedāvāta jauna metode DV faktoru aprēķinam no EXAFS spektriem.

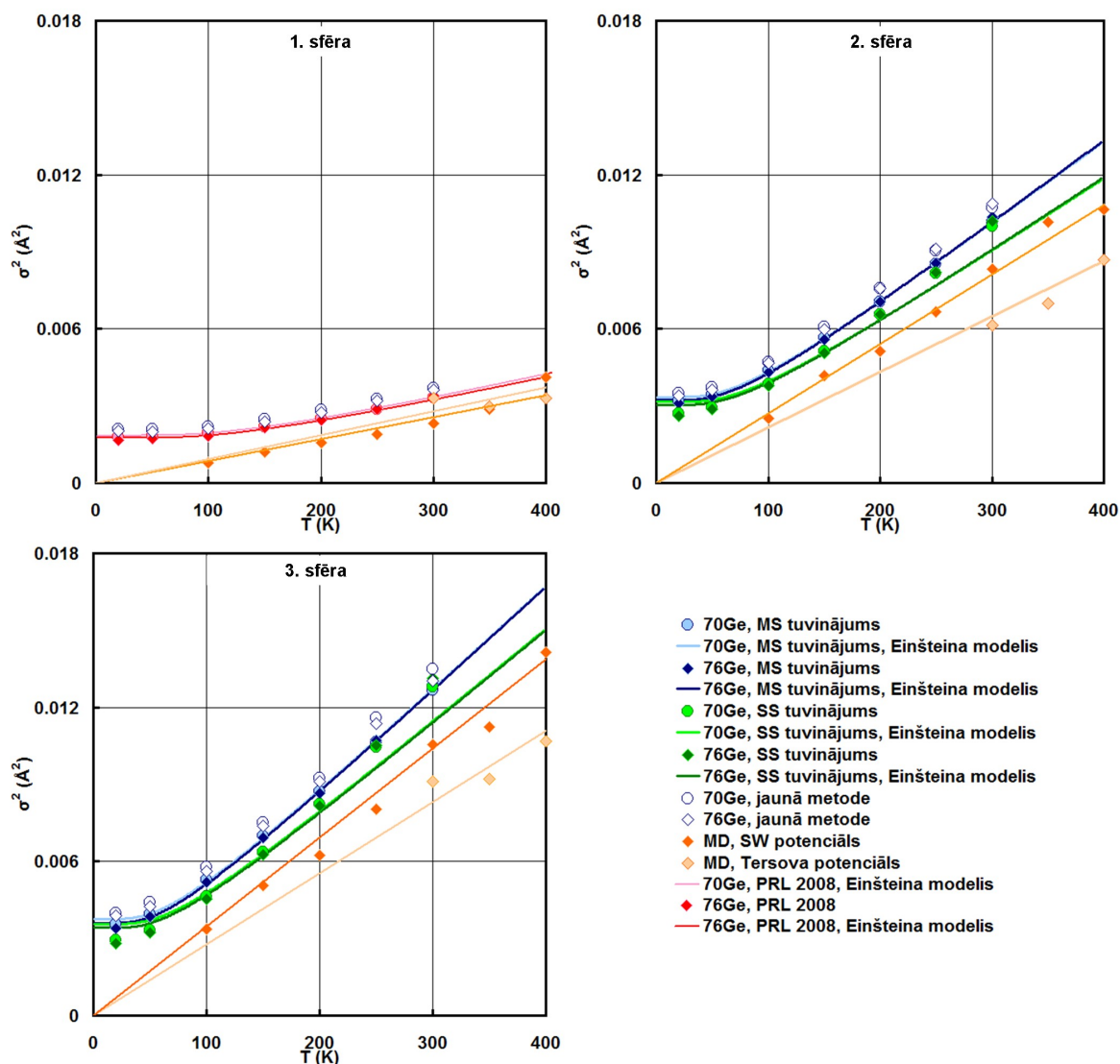
Piedāvātā metode ir pielietošanā vienkāršāka nekā tradicionāli izmantotās un tās izmantošanai nav nepieciešams izdarīt papildus pieņēmumus par parauga struktūru. Šī metode tika pārbaudīta, veicot mākslīgi konstruēto EXAFS signālu modeļu analīzi, pielietojot to eksperimentālajiem kristāliskā germānija EXAFS signāliem, kā arī izmantojot to ievērojami sarežģītāka savienojuma - rēnija trioksīda – EXAFS signālu interpretācijai. Visos gadījumos metode ļāva iegūt rezultātus, kuru precizitāte bija vismaz ne sliktāka kā ar tradicionālo EXAFS apstrādi iegūtajiem. Atzīmēsim, ka ar jauno metodi iegūtie rezultāti ir ievērojami tuvāki MS tuvinājumā, nevis SS tuvinājumā iegūtajiem. Tika izstrādāta arī metodes modifikācija izotopiska efekta pētījumiem, tā tika pielietota pieejamajiem kristāliskā germānija izotopu EXAFS signāliem, iegūstot rezultātus, kas kļūdas robežās atbilst iepriekš ar tradicionālām EXAFS apstrādes metodēm iegūtajiem.

Būtisku darba daļu veido tā ietvaros veiktie germānija struktūras teorētiskie pētījumi ar molekulārās dinamikas metodēm. Atomu savstarpējās mijiedarbības aprakstam tika izmantoti divi – Stillindžera-Vēbera (SV) un Tersova – potenciāli. MD aprēķini tika izmantoti kā tieši vidējās kvadrātiskās novirzes atomu saitei paralēlā un perpendikulārā virzienā aprēķinam, tā arī EXAFS signālu simulācijai un interpretācijai. Tika konstatēts, lai arī ar Tersova potenciālu aprēķinātās germānija struktūras elastības konstantes gandrīz ideāli atbilst literatūrā atrodamajiem eksperimentālajiem datiem, ar to aprēķinātās DV faktoru vērtības daudz sliktāk atbilst vērtībām, kas iegūtas no EXAFS signālu analīzes, un arī ar Tersova potenciālu modelētie EXAFS signāli daudz sliktāk sakrīt ar eksperimentāli iegūtajiem, nekā tas ir SV potenciāla gadījumā. Tādējādi jāsecina, ka bieži par kritēriju MD potenciāla izvēlei izmantotā aprēķināto elastības konstanšu sakrītība ar eksperimentālajām vērtībām tomēr nav pietiekams nosacījums, lai varētu iegūt pilnīgu informāciju par paraugu. Viens no iespējamajiem turpmākā darba virzieniem tādēļ ir izmantoto potenciālu uzlabošana, to parametru vērtību optimizācijai izmantojot eksperimentāli iegūto un ar MD simulēto EXAFS spektru salīdzināšanu.

Klasiskās MD aprēķini visos gadījumos paredz mazākas DV vērtības nekā tās, kas iegūtas no eksperimentālo EXAFS signālu analīzes, kas izskaidrojams ar nepilnībām izmantotajos potenciālos, tai skaitā ar to nespēju aprakstīt kvantu efektus, kas ir būtiski zemo temperatūru gadījumā. Daļēji šo neprecizitāti var kompensēt, palielinot MD aprēķiniem atbilstošo temperatūru. Šī darba ietvaros tika konstatēts, ka ar SV potenciālu temperatūrai 395 K iegūtie EXAFS spektri labi atbilst eksperimentālajiem EXAFS spektriem, kas iegūti pie 300 K.

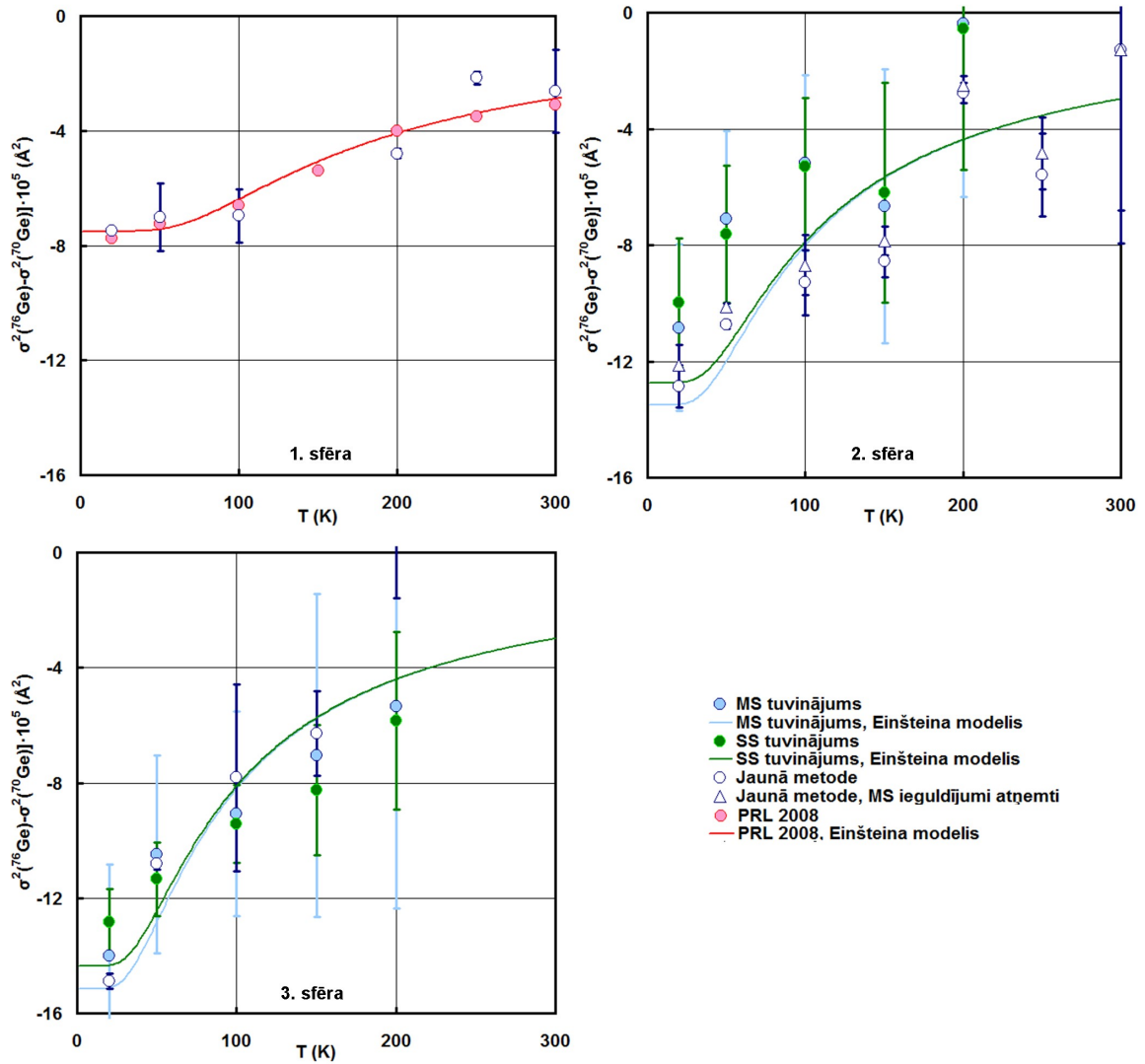
MD aprēķini tika izmantoti MS efektu ieguldījumu nozīmības novērtēšanai. Tika

konstatēts, vislielākā nozīme MS efektiem ir, veicot EXAFS signālu no otrās koordinācijas sfēras analīzi. MS efektu radītās papildus komponentes EXAFS signālā ir relatīvi maz atkarīgas no temperatūras, tādējādi to ietekme ir būtiskāka augsto temperatūru gadījumā, kad SS ieguldījumu radīto EXAFS komponentu amplitūdas ir ievērojami samazinājušās. Darba laikā tika novērots arī, ar MD simulētie MS ieguldījumi labi atbilst MS tuvinājuma izmantotajam modelim. Var secināt tādēļ, MS tuvinājums ir vairāk piemērots germānija EXAFS signālu interpretācijai un ar to iegūtie rezultāti ir korektāki.



### 7.1. att.: DV faktoru atkarība no temperatūras:

pirmajai, otrajai, trešajai Ge koordinācijas sfērai un  $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$  izotopiem iegūtie rezultāti, veicot EXAFS analīzi gan MS un SS tuvinājumā ar programmu FEFFIT, gan ar 5. nodaļā aprakstīto jauno metodi, gan arī veicot MD aprēķinus ar SV un Tersova potenciāliem; pirmajai sfērai veikts arī salīdzinājums ar darbā [6] publicētajiem datiem



7.2. att.:  $^{70}\text{Ge}$  un  $^{76}\text{Ge}$  izotopiem atbilstošo DV faktoru starpības atkarība no temperatūras: pirmajai, otrajai, trešajai Ge koordinācijas sfērai iegūtie rezultāti, veicot EXAFS analīzi gan MS un SS tuvinājumā ar programmu FEFFIT, gan ar 5. nodaļā aprakstīto jauno metodi; pirmajai sfērai veikts arī salīdzinājums ar darbā [6] publicētajiem datiem



## 7.2. Svarīgākie secinājumi

1. EXAFS analīze ir pietiekami jutīga un efektīva metode izotopiska efekta kristāliskā germānijā izpētei;
2. Darbā piedāvātā jaunā metode Debaja-Vallera (DV) faktoru aprēķinam ir pielietojama gan germānijā, gan sarežģītāku savienojumu gadījumā, un tā ir pietiekami precīza, lai varētu noteikt arī izotopiska efekta radītās izmaiņas;
3. Ar abām metodēm (gan ar tradicionālo EXAFS analīzi, gan ar piedāvāto jauno metodi) iegūtās DV faktoru atkarības no temperatūras labi atbilst Einšteina modeļa termiskās kustības aprakstam paredzētajām; atbilstošo Einšteina frekvenču atkarība no izotopa masas ir līdzīga harmoniska atsperes svārsta frekvences atkarībai no masas;
4. Apvienojot molekulārās dinamikas (MD) un EXAFS metodes, ir iespējams iegūt daudzatomu sadalījuma funkcijas un veikt kristāliskā germānija pilnā EXAFS signāla analīzi, ievērojot arī daudzkārtējās izkliedes radīto ieguldījumu ietekmi;
5. EXAFS parametru aprēķinam ar MD metodi labākus rezultātus dod Stillindžera-Vēbera potenciāls, lai gan Tersova potenciāls dod labākus rezultātus, to lietojot elastības konstanšu aprēķinam.

## PATEICĪBAS

Šis darbs ir tapis ar ESF projektu 2009/0162/1DP/1.1.2.1.1/09/IPIA/VIAA/004 un 2009/02021DP/1.1.1.2.0/09/AP1A/VIAA/044 atbalstu.

Autors arī izsaka pateicību Dr. habil. fiz. Jurim Purānam par auglīgām diskusijām visos darba izstrādes posmos.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. **Haller E.E.**, Isotopically Controlled Semiconductors. *J. Nucl. Sci. and Technol.*, 2002, vol. 39, Nr. 4, p. 382-385;
2. **Schnelle W., Eberhard G.**, Heat capacity of germanium crystals with various isotopic composition. *J. Phys.: Condens. Matter*; 2001, vol.13, Nr. 27, p. 6087-6094;
3. **Haller E.E.**, Isotope heterostructures selectively doped by neutron transmutation. *Semicond. Sci. Technol.*, 1990, vol. 5, Nr. 4, p. 319-321;
4. **Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D.**, Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, Nr. 12, p. 7565-7576
5. **Kuzmin A, Evarestov R.A.**, Quantum mechanics-molecular dynamics approach to the interpretation of x-ray absorption spectra. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, vol. 21, Nr. 5;
6. **Purans J., Afify N.D., Dalba G., Grisenti R., De Panfilis S., Kuzmin A., Ozhogin V.I., Rocca F., Sanson A., Tiutiunnikov S.I., Fornasini P.**, Isotopic Effect in Extended X-Ray-Absorbption Fine Structure of Germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol.100, Nr. 5;
7. **Purans J., Dalba G. Fornasini P., Kuzmin A., De Panfilis S., Rocca F.**, XAFS and XRD studies with subpicometer accuracy: The case of  $\text{ReO}_3$ . *AIP Conf. Proc.* 2007, vol. 882, p. 422-424
8. **Fuchs H.D., Grein C.H.,Thomsen C., Cardona M.**, Comparison of the phonon spectra of  $^{70}\text{Ge}$  and natural Ge crystals: Effects of isotopic disorder. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 43, Nr. 6, p. 4835-4842;
9. **Fuchs H.D., Grein C.H., Devlen R.I., Kuhl J., Cardona M.**, Anharmonic decay time, isotopic scattering time, and inhomogeneous line broadening of optical phonons in  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  and natural Ge crystals. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 44, Nr. 16, p. 8633-8642;
10. **Timofeev Yu.A., Vinogradov B.V., Stishov S.M.**, Raman scattering in germanium at high pressure: isotope effects. *JETP Letters*, 1999, vol. 69, Nr.3, p. 227-230;
11. **Buschert R.C., Merlini A.E, Pace S. Rodriguez S., Grimsditch M.H.**, Effect

- of isotope concentration on the lattice parameter of germanium perfect crystals. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 38, Nr. 8, p. 5219 – 5221;
12. **Hu M.Y., Sinn. H., Alatas A., Struhahn W., Alp E.E., Wille H.C., Shvydko Yu.V., Sutter J.P., Bandaru J., Haller E.E., Ozhogin V.I., Rodrigues S., Colella R., Kartheuser E., Villerer M.A.**, Effect of isotopic composition on the lattice parameter of germanium measured by x-ray backscattering. *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, Nr. 11;
  13. **Fuchs H.D., Etchegoin P., Cardona M., Itoh K., Haller E.E.**, Vibrational band modes in germanium: Isotopic disorder-induced Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.* 1993, vol.70, Nr. 11, p. 1715-1719;
  14. **Fuchs H.D., Grein C.H., Bauer M. Cardona M.**, Infrared absorption in <sup>76</sup>Ge and natural Ge crystals: Effects of isotopic disorder on  $q \neq 0$  phonons. *Phys. Rev. B.*, 1992, vol.45, Nr.8, p. 4065 – 4051;
  15. **Kazimirov A., Zegengagen J., Cardona M.**, Isotopic Mass and Lattice Constant: X-ray Standing Wave Measurements, *Science*, 1998, vol. 282, Nr. 5390, p. 930 – 933;
  16. **Sozontov E., Cao L.X., Kazimirov A., Kohn V., Konuma M., Cardona M., Zegenhagen J.**, X-Ray Standing Wave Analysis of the Effect of Isotopic Composition on the Lattice Constants of Si and Ge. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol. 86, Nr. 23, p. 5329-5333;
  17. **Etchegoin P., Weber J., Cardona M., Hansen. W.L., Itoh K., Haller E.E.**, Isotope effect in Ge: a photoluminescence study. *Solid State Commun.*, 1992, vol 83., Nr.11, p.843-848;
  18. **Rehr J.J., Albers R.C.**, Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev Mod Phys*, 2000, vol. 72, Nr. 3, p. 621-654;
  19. **Lee P.A., Citrin P.H., Eisenberger P., Kincaid B.M.**, Extended x-ray absorption fine structure – its strengths and limitations as a structural tool. *Rev. Mod. Phys.*, 1981, vol. 53, Nr. 4, p. 769-806;
  20. **Sayers D.E., Stern E.A.**, New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, vol. 27, Nr. 18, p. 1204-1207;
  21. **Dalba G., Fornasini P., Grazioli M., Rocca F.**, Local disorder in crystalline and amorphous germanium. *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52. Nr. 15, p.11034-11044;
  22. **Dalba G., Fornasini P., Grisenti R., Purans J.**, Sensitivity of Extended X-Ray

- Absorbtion Fine Structure to Thermal Expansion. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, Nr. 21, p. 4240 – 4244;
23. **Stillinger F.H., Weber T.A.**, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 31, Nr. 8, p. 5262 – 5272;
  24. **Ding K., Andersen H.C.**, Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 34, Nr. 10, p. 6987 – 6992;
  25. **Tersoff J.**, Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 38, Nr.14., p.9902 – 9906;
  26. **Tersoff J.**, Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B.*, 1989, vol. 39, Nr. 8, p. 5566-5568;
  27. **Newville M.**, Fundamentals of XAFS, pieejams <http://xafs.org/Tutorials>;
  28. **Timoshenko J., Kuzmin A.**, Wavelet data analysis of EXAFS spectra. *Comp. Phys. Commun.*, 2009, vol. 180, p. 920-925;
  29. **Sevillano E., Meuth H., Rehr J.J.**, Extended x-ray absorption fine structure. Debye-Waller factors. I. Monoatomic crystals. *Phys. Rev. B.*, 1979, vol. 20, Nr. 12, p.4908 – 4912;
  30. **Kuzmin A.** EDA: EXAFS data analysis software package. *Physica B: Condensed Matter*, 1995, vol. 208-209, p. 175-176;
  31. **Newville M., Ravel B., Haskel D., Rehr J.J., Stern E.A., Yacoby Y.**, Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards. *Physica B: Condensed Matter*, 1995, vol. 208-209, p. 154-156;
  32. **Kalinko A., Kuzmin A.**, Kristāliskās struktūras un atomu pozīciju noteikšana, izmantojot EXAFS. *Abstracts of the 26<sup>th</sup> ISSP Scientific Conference*, 2010, p. 34;
  33. **Ercolessi F.**, Molecular Dynamics Primer, pieejams <http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/>;
  34. **Noya J.C., Herrero C.P., Ramírez R.**, Isotope dependence of the lattice parameter of germanium from path-integral Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, Nr. 237, p. 238-243;
  35. **Gale J.D., Rohl A.L.**, The General Utility Lattice Program. *Mol. Simul.*, 2003, vol. 29, Nr. 291, p. 291-341.

## PIELIKUMI

### 1. pielikums. Darba rezultātu prezentācija

#### *Piedalīšanas skolās un eksperimentos:*

- 1) 2008.gadā piedalījies darbā seminārā "XAFS for beginners", (01.09.2008 – 10.09.2008., *MAX-lab*, Lunda, Zviedrija);
- 2) 2009.gadā piedalījies eksperimentālā projektā (I-20090071 EC) HASYLAB-DESY sinhrotronā centrā (23.11.-30.11.2009, Hamburgā, Vācijā).

#### *Piedalīšanas konferencēs:*

- 1) LU CFI 23. zinātniskā konference (13.02.2007. - 15.02.2007., LU CFI, Rīgā, stenda referāts "VEIVLETU TRANSFORMĀCIJAS PIELIETOJUMS EXAFS SPEKTROSKOPIJAS DATU ANALĪZĒ" (**Jānis Timošenko**, A. Kuzmins));
- 2) Starptautiskā Baltijas reģiona konference "Functional materials and nanotechnologies-2008" (01.04.2008. - 04.04.2008., Rīgā, stenda referāts "WAVELET DATA ANALYSIS OF EXAFS SPECTRA" (**Janis Timoshenko**, Alexei Kuzmin));
- 3) Starptautiskā Baltijas reģiona konferencē "Functional materials and nanotechnologies-2009" (31.03.2009. - 03.04.2009., Rīgā, stenda referāts "ISOTOPIC EFFECT IN SECOND AND THIRD COORDINATION SHELLS OF GERMANIUM" (**Janis Timoshenko**, Alexei Kuzmin, Juris Purans));
- 4) Starptautiskā Baltijas reģiona konferencē "Functional materials and nanotechnologies-2010" (16.03.2010. - 19.04.2010., Rīgā, stenda referāts "MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF EXAFS IN GERMANIUM" (**Janis Timoshenko**, Alexei Kuzmin, Juris Purans)).

#### *Publikācijas:*

##### **a) Tēzes**

- 1) J. Purans, **J. Timoshenko**, A. Kuzmin, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, N. D. Afify, F. Rocca, S. De Panfilis, I. Ozhogin, S. I. Tiutiunnikov, "FEMTOMETER ACCURACY EXAFS MEASUREMENTS: ISOTOPIC EFFECT IN THE FIRST, SECOND AND THIRD COORDINATION SHELLS OF GERMANIUM", *Abstract of 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS14)*, Camerino, Italy, July 26-31, 2009. Mutiskais referāts;

2) **J. Timoshenko**, A. Kuzmin, J. Purans, „MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF EXAFS IN GERMANIUM”, *Abstract of International Conference on Functional materials and nanotechnologies (FM&NT-2010)*, March 16-19 2010, Riga, Latvia, p. 191. Stenda referāts;

3) A. Anspoks, A. Kuzmin, A. Kalinko, **J. Timoshenko**, „PROBING NiO NANOCRYSTALS STRUCTURE BY EXAFS SPECTROSCOPY”, *Abstract of International Conference on Functional materials and nanotechnologies (FM&NT-2010)*, March 16-19 2010, Riga, Latvia, p. 193. Stenda referāts;

4) A. Kalinko, A. Kuzmin, **J. Timoshenko**, „EXAFS STUDY OF ZnWO<sub>4</sub> ON THE W L<sub>3</sub> AND Zn K EDGES”, *Abstract of International Conference on Functional materials and nanotechnologies (FM&NT-2010)*, March 16-19 2010, Riga, Latvia, p. 192. Stenda referāts.

**b) Publicētie raksti:**

1) **J. Timoshenko** and A. Kuzmin, WAVELET DATA ANALYSIS OF EXAFS SPECTRA, *Comp. Phys. Commun.* 180 (2009) 920-925;

2) J. Purans, **J. Timoshenko**, A. Kuzmin, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, N. D. Afify, F. Rocca, S. De Panfilis, I. Ozhogin, and S. I. Tiutiunnikov, FEMTOMETER ACCURACY EXAFS MEASUREMENTS: ISOTOPIC EFFECT IN THE FIRST, SECOND AND THIRD COORDINATION SHELLS OF GERMANIUM, *J. Phys.: Conf. Series* 190 (2009) 012063 (6pp).

**c) Publicēšanai iesniegtie raksti:**

1) **J. Timoshenko**, A. Kuzmin, J. Purans, „MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF EXAFS IN GERMANIUM”, iesniegts publicēšanai žurnālā *Central European Journal of Physics*;

2) A. Anspoks, A. Kuzmin, A. Kalinko, **J. Timoshenko**, „PROBING NiO NANOCRYSTALS STRUCTURE BY EXAFS SPECTROSCOPY”, iesniegts publicēšanai žurnālā *Central European Journal of Physics*.

Tālāk seko fragmenti no minētajiem materiāliem.

# Veivletu transformācijas pielietojums EXAFS spektroskopijas datu analizē

Jānis Timošenko, A. Kuzmins

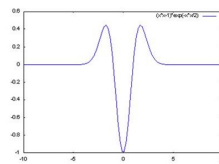
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Rīga, Latvija

## Darba mērķi

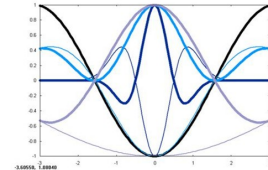
- Izprast veivletu transformācijas galvenās idejas.
- Izpētīt veivletu transformācijas priekšrocības salīdzinājumā ar tradicionālām datu analīzes metodēm.
- Izpētīt iespējas, ko veivletu transformācija sniedz, veicot EXAFS spektroskopijas datu analīzi.

## Veivletu transformācija

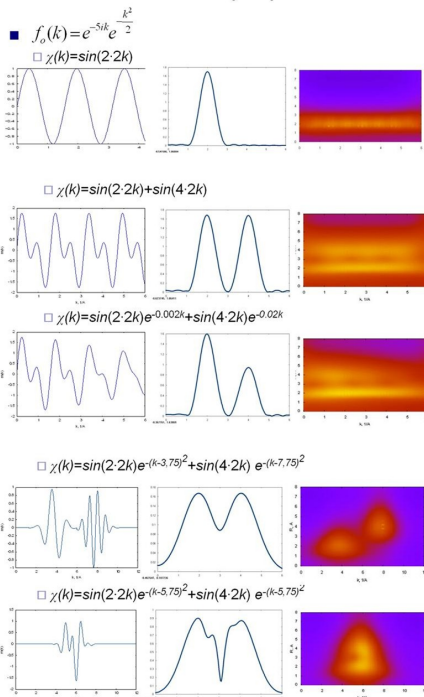
- Signāls  $\chi(k) = \sum c_{a,b} f_{a,b}(k)$
- $f(t)$ :  $\int_{-\infty}^{+\infty} f_0(k) dk = 0$   $f_{a,b}(k) = f_0\left(\frac{k-b}{a}\right)$
- Transformācija:  $c_{a,b} = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) f_0\left(\frac{k-b}{a}\right) dk$
- Ja  $a \rightarrow \frac{Const}{\omega} \Rightarrow c_{a,b} \rightarrow \max$



$k = 0,277$   
 $k = 0,804$   
 $k = 2,196$

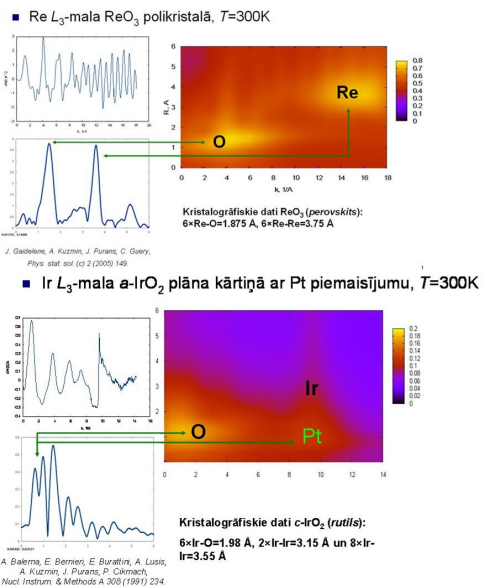


## Veivletu transformācijas priekšrocības



## EXAFS signāls

- EXAFS signāls  $\chi(k) = A(k, R) \sin(2kR + \Phi(k, R))$
- Frekvence  $\rightarrow$  attālums ( $R$ ) starp centrālo un blakus atomiem
- Dažādiem atomiem funkcija  $\chi$  dažādi atkarīgi no  $k$ 
  - Smagākiem atomiem raksturīga lielāka ietekme uz signālu pie lielām  $k$  vērtībām
- "Nestacionārs"  $\rightarrow$  pielietojot Furjē transformāciju, tiek zaudēta informācija



## Secinājumi

- Veivletu transformācija ļauj iegūt informāciju ne tikai par atomu novietojumu, bet arī to izkliedes īpašībām.
- Veivletu analīze sevišķi izdevīgi tad, kad aplūkojamo savienojumu veido ļoti dažādi atomi, smagie un vieglie.
- Veivletu transformācija ļauj noteikt dažādu defektu un piemaisījumu ietekmi, var tikt izmantota sākotnējā signāla korekcijai.



# WAVELET DATA ANALYSIS OF EXAFS SPECTRA

Janis Timoshenko and Alexei Kuzmin  
 Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Latvia  
 E-mail: timoshenkojanis@inbox.lv

## Introduction

Wavelet transform (WT) is a relatively new method, finding applications for the analysis of complex time-frequency signals. The WT provides a two dimensional representation of the signal with simultaneous localization in time and frequency. The use of WT has been proposed for the interpretation of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra [1,2]. The WT can be useful for the EXAFS signal extraction, noise reduction and a discrimination of atoms by their elemental nature in case of overlapping contributions. We present the use of WT for investigation of EXAFS spectra for perovskite-type compounds on the example of  $\text{ReO}_3$  [3] and  $\text{La}_0.5\text{Sr}_0.5\text{CoO}_3$  [4].

## Wavelet transform

$$w(a, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{a} \chi(k) \varphi(a(k-b)) dk$$

- Basis functions  $\varphi$  – nonzero in short ranges of arguments

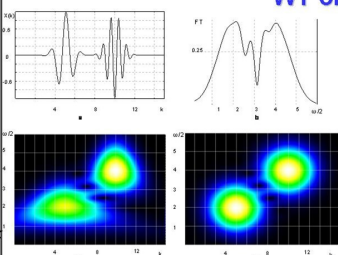
- Morlet WT:  $\varphi(k) = e^{i\omega k} e^{-k^2}$

- Parameter  $\omega$  – the closer it is to the studied signal frequency, the better resolution ->

- modified WT

$$w(a, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{a} \chi(k) e^{-i\omega^2(k-b)} e^{-a^2(k-b)^2} dk$$

## WT of harmonic signal

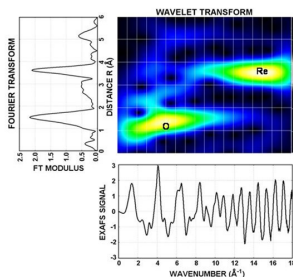


$$\text{Model signal } \chi(k) = \sin(4k)e^{-(k-5)^2} + \sin(8k)e^{-(k-10)^2}$$

Initial signal (a), modulus of its Fourier transform (b), modulus of its Morlet wavelet transform (c), modulus of modified wavelet transform (d). Signal is very similar to the EXAFS signal in system with two coordination shells, if the first shell consists of the atoms of light element (for example, oxygen) and the second shell consists of the atoms of heavier element (for example, rhenium).

- It can be seen:
- Both techniques (FT and WT) allow determining the number of components (i.e., number of atomic shells)
  - Both techniques allow obtaining frequencies of components
  - The Fourier transform does not provide any information about location of components in k-space. Both types of wavelet transform, in turn, allow evaluating the duration of signal components, their location.
  - After applying of traditional Morlet wavelet transform, we obtain function with two maximums, but they, however, have not similar shapes any more (Fourier transform in this case has two symmetric maximums). The result of modified wavelet transform, in turn, is not deformed.

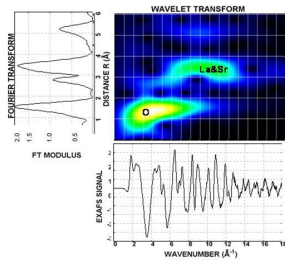
## WT of $\text{ReO}_3$ EXAFS signal



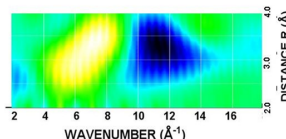
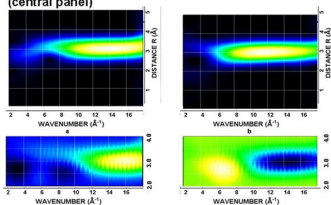
The Re L3-edge EXAFS signal (bottom panel) in polycrystalline  $\text{ReO}_3$  [3] at room temperature, its Fourier transform (left panel) and modified Morlet wavelet transform (central panel)

- EXAFS equation 
$$\chi(k) = \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{k^2} \sin(2kR_j + \Phi_j(k)) e^{-2R_j^2} e^{-4k^2\sigma_j^2}$$
- $N$  – number of the possible paths of photoelectron,  $S$  – scattering amplitude (in first approach proportional to the number of atoms in this atomic shell),  $F$  – member, which mostly depends on the type of scattering atom,  $\Phi$  – phase shift, which arises in scattering processes,  $\sigma$  – Debye-Waller factor, which describes the damping of EXAFS signal due to the thermal motion of atoms and other processes of energy loss,  $R$  – interatomic distance.
- In order to obtain value of  $R$ , spectroscopic analysis methods can be used – Fourier transform, wavelet transform etc. All methods provide the value of total phase, not directly interatomic distances.
- Heavy atoms (like rhenium) usually have large scattering amplitudes at larger values of wave number than light atoms (like oxygen) – both types of atoms have their maximal influence on the EXAFS signal in different ranges of wave numbers – it is useful to obtain information about localization of different signal components also in k-space, which traditional Fourier transform does not provide
- Wavelet transform, in turn, clearly allows distinguishing the atoms of different types.

## WT of $\text{SrLaCoO}_3$ EXAFS signal



Left: the Co K-edge EXAFS signal (bottom panel) in polycrystalline  $\text{SrLaCoO}_3$  [4] at room temperature, its Fourier transform (left panel) and modified Morlet wavelet transform (central panel)



Left: wavelet transform of modeled EXAFS signals, corresponded to paths Co-La (a), Co-Sr (b) and their phase-shift analysis (c and d) in previous correspondence

Top: phase-shift analysis of experimental  $\text{SrLaCoO}_3$  EXAFS signal

- If the central atom is cobalt, lanthanum and strontium are located practically in the same distances, and they both have similar scattering properties – maximums of their influence correspond to the similar ranges of wave-numbers.
- In the sinus function in EXAFS equation are included not only towards interatomic distances sensible member  $2kR$ , but also atom-specific phase shift function. Therefore even if two atoms are located at the identical distance from central atom and their scattering amplitudes are the same, they can be distinguished by simple phase shift analysis
- If such phase shift analysis is applied directly to the initial complex signal with wide range of frequencies presented, it would not be possible to act only on the one monochromatic component.
- It is suggested therefore firstly to carry out wavelet transform.
- In order to illustrate the suggested method, before they were applied to an experimental EXAFS signal, wavelet transform and phase shift analysis were carried out for the theoretical model of EXAFS signal components that corresponded to the Co-La and Co-Sr scattering paths. It can be seen, their phase difference is close to  $180^\circ$ . As a result, also in the case of experimental data two components can clearly be distinguished.

## CONCLUSIONS

- The WT provides information not only about the location of atoms, but also about their type and scattering properties
- The WT provides especially good results, if the sample involves atoms of very different types (heavy and light)
- After WT is applied, information about phases of signal components is still available and can be used for advanced identification of atoms and study of their properties

## References

1. Funke, H., Scheinost, A. C., Chukalina, M. *Phys. Rev. B* 71, 094110 (2005).
2. Muñoz, M., Argoul, P. and Farges, F. *Am. Mineral.* 88, 694 (2003).
3. Purans, J. et al., *AIP Conf. Proc.* 882, 422 (2007).
4. Efimov, V. et al., *Phys. stat. sol. (c)* 4, 805 (2007)

# ISOTOPIC EFFECT IN SECOND AND THIRD COORDINATION SHELLS OF GERMANIUM

J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans

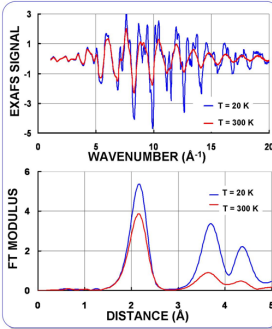
Institute of Solid State Physics, University of Latvia, LV-1063 Riga, Latvia

E-mail: timoshenkojanis@inbox.lv

## Abstract

Recently we have shown that isotopic effect in polycrystalline germanium can be successfully probed by the extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) technique with femtometer accuracy [1]. The analysis of the first coordination shell in two powders  $^{70}\text{Ge}$  and  $^{76}\text{Ge}$  has evidenced [1] the effect of isotopic mass difference on the amplitude of relative atomic vibrations, reflected in the temperature dependence of the difference of Debye-Waller (DW) factors. In this work we extend our analysis of the available Ge K-edge EXAFS data [1] to the second and third coordination shells, where a contribution of so-called multiple-scattering (MS) effects into EXAFS signal is expected.

## Temperature dependence of the DW factor



• EXAFS equation:

$$Z(k) = \sum_j \frac{S_j}{k R_j^2} \sin(2kR_j + 2\delta_j(k) + \Phi_j(k, R_j)) e^{-2\sigma_j^2(k) k^2}$$

$n$  is the number of scattering paths of the photoelectron,  $S$  is the scattering path degeneracy,  $2\delta_j(k)$  is the absorbing atom phase shift,  $F(k, R)$  and  $\Phi_j(k, R)$  are the scattering amplitude and phase depending on the type of scattering atom,  $\sigma$  is the Debye-Waller factor and  $R$  is the interatomic distance.

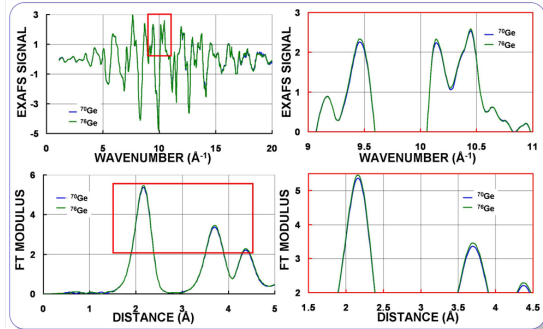
• DW factor  $\sigma$  describes the damping of EXAFS signal due to the thermal motion of atoms and static disorder.

• Temperature dependence of the DW factor can be described by the Einstein model:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right)$$

where  $\omega_E$  is the Einstein frequency.

## DW factors and isotopic effect



• Einstein frequency increases, when the atomic mass decreases:

$$\omega_E = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad k - \text{effective bond-stretching force constant.}$$

• Expected difference between Einstein frequencies due to isotopic effect:

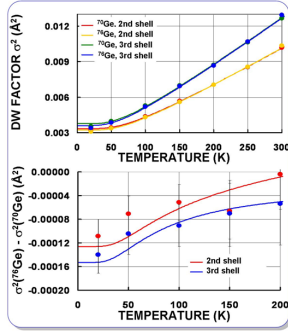
$$\frac{\omega_E(^{70}\text{Ge}) - \omega_E(^{76}\text{Ge})}{\omega_E} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu(^{70}\text{Ge})}} - \sqrt{\frac{\mu}{\mu(^{76}\text{Ge})}} \approx 4.1\%$$

- this value should be the same for all coordination shells.

• For the first coordination shell [1]:

$$\omega_E(^{70}\text{Ge}) = 7.70 \pm 0.02 \text{ THz} \quad \omega_E(^{76}\text{Ge}) = 7.39 \pm 0.02 \text{ THz} \quad \frac{\omega_E(^{70}\text{Ge}) - \omega_E(^{76}\text{Ge})}{\omega_E} \approx 4.1\%$$

## Results: isotopic effect in second and third coordination shell



• Data treatment

• Program FEFFIT [2] has been used and the values of DW factors have been obtained from experimental data via best fit procedure.

• Only DW factors ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ) for single-scattering contributions from the first, second and third coordination shells were considered as independent. The DW factors for multiple-scattering contributions were evaluated as linear combinations of these three variables.

• Signal for fitting was obtained from experimental data via Fourier transform and inverse Fourier transform. The contributions with length of photoelectron path in the range from  $2R_1$  to  $2.4.5 R_1$  have been taken into account. Different values for  $R_1$  have been used in order to include or exclude the influence of first coordination shell.

• The upper limit of the wavenumber  $k$  was set to  $18.0 \text{ \AA}^{-1}$ , the lower limit was varied from  $k_1$  to  $k_2$ , with a step  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . The result, used in the further analysis, was obtained by averaging the values of DW factors, obtained for each interval of wavenumbers. Different values for  $k_1$  and  $k_2$  have been used, in order to minimize the influence of (i) larger noise at high values of wavenumber, (ii) imperfections in the EXAFS theory at small values of wavenumbers and (iii) multiple-scattering contributions.

• The values of DW factors, obtained for different sets of fitting parameters, were averaged. As there were at least two experimental spectra for each temperature, the values of DW factors, corresponding to different spectra, were also averaged.

• The obtained temperature dependencies of DW factors were approximated by the Einstein model. The values of the corresponding Einstein frequencies were estimated through the best fit procedure.

## Conclusions

• Temperature dependence of the DW factors in the second and third coordination shells of crystalline germanium can be well described by the Einstein model.

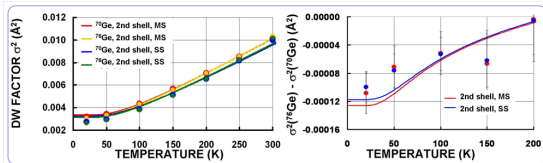
• Differences in DW factors for the two isotopic samples ( $^{70}\text{Ge}$  and  $^{76}\text{Ge}$ ) have been successfully observed and correspond approximately to that predicted by the Einstein model.

• The expected difference (4.1%) between the Einstein frequencies due to isotopic effect agree well with that observed in both second (4.5%) and third (4.0%) coordination shells.

• The Einstein frequencies for the second and third coordination shells predicted for natural germanium ( $^{72.62}\text{Ge}$ ) agree well with that available in the literature.

• The absolute values of DW factors are different in cases, when multiple scattering effects were or were not included in the model. Therefore, it can be concluded that MS effects are not negligible for interpretation of the EXAFS signal from crystalline germanium. However, the isotopic effect – the difference between DW factors for different isotopes – has approximately the same value for both models.

## Results: influence of multiple scattering



• To estimate the importance of multiple scattering (MS) effects, the fit of experimental EXAFS signals for two isotopes has been also performed in the single-scattering (SS) approximation taking into account the contributions from the first, second and third coordination shells. The obtained temperature dependencies of the DW factors were used to evaluate the values of the Einstein frequencies, which are reported below.

• The values of the Einstein frequencies, obtained from the models with and without MS contribution, were used to calculate the effective bond-stretching force constants  $k$  and, further, the Einstein frequencies for natural germanium, having the atomic mass equal to  $72.62 \text{ a.u.}$  The last result agree within the error bar with that obtained in reference [3] within the harmonic approximation.

	$\omega_E(^{70}\text{Ge})$ , THz		$\omega_E(^{76}\text{Ge})$ , THz		$\frac{\omega_E(^{70}\text{Ge}) - \omega_E(^{76}\text{Ge})}{\omega_E}$		Predicted $\omega_E$ for natural Ge, THz		Experimental $\omega_E$ for natural Ge (SS), THz [3]	
	SS	MS	SS	MS	SS	MS	SS	MS	Harmonic	Anharmonic
2nd shell	4.55	4.29	4.35	4.10	4.5%	4.5%	4.37	4.12	$4.27 \pm 0.20$	$3.90 \pm 0.11$
3rd shell	4.02	3.81	3.86	3.66	4.1%	4.0%	3.87	3.67	$3.84 \pm 0.20$	$3.48 \pm 0.22$

## References

- J. Purans, N. D. Afify, G. Dalba, R. Gisenli, S. De Panfilis, A. Kuzmin, V. I. Ozhigin, F. Rocca, A. Sanson, S. I. Tituniukov, P. Fornasini, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 055901.
- M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern, Y. Yacoby, *Physica B* 208&209 (1995) 154.
- G. Dalba, P. Fornasini, M. Grazioli, F. Rocca, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11034.



# MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF EXAFS IN GERMANIUM

J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans

Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

E-mail: timoshenkojanis@inbox.lv

## Abstract

Classical molecular dynamics (MD) simulations of the Ge K-edge EXAFS have been performed with the aim to estimate the thermal effects within the first three coordination shells and their influence on the single-scattering and multiple-scattering contributions. The effect of the isotopic mass has been also evaluated.

## Introduction

The accurate analysis of the Ge K-edge EXAFS in germanium is a long standing problem due to the presence of multiple-scattering (MS) contributions, which strongly influence the "classical" EXAFS analysis, based on the single-scattering (SS) approach [1]. Our previous analysis [2] of thermal effects in two isotopes of <sup>70</sup>Ge and <sup>76</sup>Ge within the first three coordination shells has been performed using both SS and MS models. We found that while the ratio of the Einstein frequencies for the second and third shells agrees well for the two models, the absolute values of Einstein frequencies are slightly overestimated in the SS model [2]. Unfortunately, the MS EXAFS analysis is limited by two factors: the simplified description of thermal effects within the MS model and a large number of correlated model parameters required.

In this work we present for the first time the classical molecular dynamics (MD) simulation of the Ge K-edge EXAFS using recently developed approach [3].

## Molecular Dynamics (MD) Simulations

Interatomic forces:  $F_i = -\nabla V(r_1, r_2, \dots, r_n, \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m)$

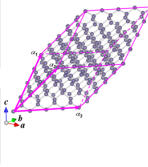
Tersoff potential [4]:

$$V_{\text{Tersoff}} = \sum_{i,j} \left[ \frac{1}{2} \sum_{k \neq i,j} f_{ij} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right) \left( 1 - \sqrt{1 - c \left[ \frac{r_{ik}}{r_{ik}^0} + \frac{r_{jk}}{r_{jk}^0} - r_{ij}^0 \right]^2} \right) \right] - \sum_{i,j,k} \frac{1}{6} \sum_{l \neq i,j,k} f_{ijkl} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right) \left( \frac{r_{ik}}{r_{ik}^0} \right) \left( \frac{r_{jl}}{r_{jl}^0} \right) \left( 1 - \sqrt{1 - c \left[ \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} + \frac{r_{ik}}{r_{ik}^0} + \frac{r_{jl}}{r_{jl}^0} - r_{ij}^0 \right]^2} \right) \right]$$

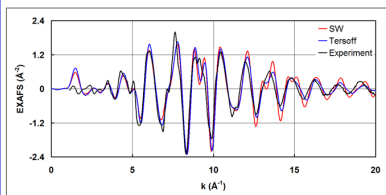
Stillinger-Weber (SW) potential [5]:

$$V_{\text{SW}} = \sum_{i,j} \left[ \frac{1}{2} \sum_{k \neq i,j} \left[ \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \right] + \frac{1}{3} \sum_{k,l \neq i,j,k,l} \left[ \frac{C}{r_{ijkl}^{18}} - \frac{D}{r_{ijkl}^3} \right] \right]$$

Supercell 5 x 5 x 5



## Force-field models: SW vs. Tersoff



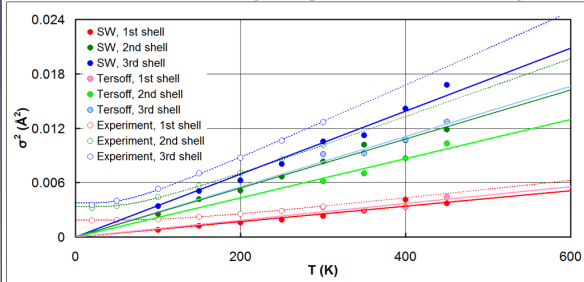
Experimental (T = 300 K) and configuration-averaged (T = 300 K, up to 6.5 Å) EXAFS spectra  $\chi(k)k^2$  and their Fourier transforms for two different force-field models:

- 1) Stillinger-Weber (SW)
- 2) Tersoff.

The contribution from the 2nd and 3rd shells (peaks at ~3.7 and ~4.4 Å) are overestimated in the case of the Tersoff potential model.

The SW potential gives EXAFS signal being in better agreement with the experiment and will be used further.

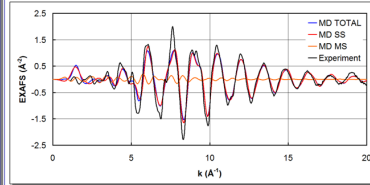
## Parallel MSDR (Debye-Waller factors)



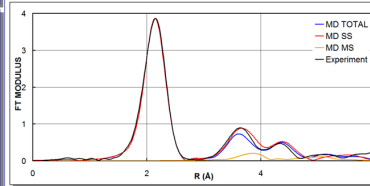
## References

- 1. J. Purans, N. D. Afify, G. Dalba, R. Grisenti, S. De Panfilis, A. Kuzmin, V. I. Ozogin, F. Rocca, A. Sanson, S. I. Tiutiunnikov, P. Fornasini, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 055901.
- 2. J. Purans, J. Timoshenko, A. Kuzmin, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, N. D. Afify, F. Rocca, S. De Panfilis, I. Ozogin, and S. I. Tiutiunnikov, *J. Phys.: Conf. Series* 190 (2009) 012063 (6pp).
- 3. A. Kuzmin, R. A. Evarestov, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 055401.
- 4. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 39, 5566 (1989).
- 5. K. Ding and H. C. Andersen, *Phys. Rev. B* 34, 8987 (1986).

## MD-EXAFS vs. Experiment



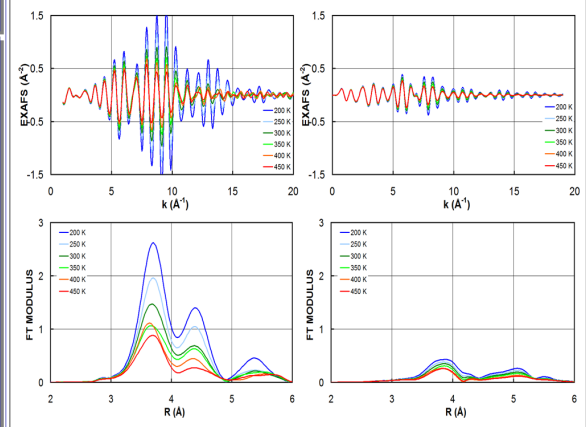
Experimental (T = 300 K) and configuration-averaged (T = 350 K, up to 6.5 Å) EXAFS spectra  $\chi(k)k^2$  and their Fourier transforms.



The single-scattering (SS) and multiple-scattering (MS) contributions are also shown.

The MS effects contribute mainly under the second peak at 3.8 Å.

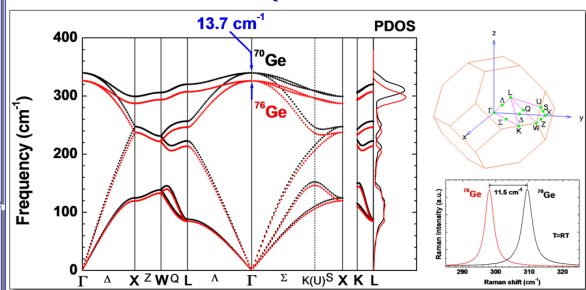
## MD-EXAFS: Temperature dependence of the multiple-scattering contribution



Configuration-averaged EXAFS spectra  $\chi(k)k^2$  (upper left panel) and their Fourier transforms (FTs) (lower left panel), calculated in the temperature range from 200 K to 450 K. Multiple-scattering contributions to EXAFS spectra (upper right panel) and their FTs (lower right panel).

The MS effects are less sensitive to the thermal disorder.

## Isotopic effect



This work was supported by ESF Projects 2009/0202/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/IAA/141, 2009/0202/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/IAA/044 and Latvian Government Research Grant No. 09.1518.



# PROBING NiO NANOCRYSTALS STRUCTURE BY EXAFS SPECTROSCOPY

A. Anspoks, A. Kuzmin, A. Kalinko, J. Timoshenko

Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

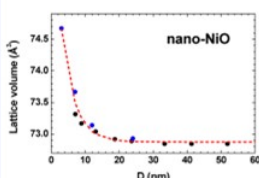
E-mail: aanspoks@cfi.lu.lv



## Abstract

The structure relaxation in nanocrystalline NiO (nano-NiO) has been studied by x-ray absorption spectroscopy at the Ni K-edge at room temperature. Conventional single-scattering analysis of the EXAFS signals suggests a lattice expansion by about 1% and the Ni-O bond contraction by about 0.5% in nano-NiO in comparison with microcrystalline NiO. A more sophisticated approach, based on a combination of classical molecular dynamics (MD) and *ab initio* multiple-scattering EXAFS theory, allowed us to interpret both static relaxation and lattice dynamics in nano-NiO.

## Introduction



The reduction in size of nanoparticles is generally followed by the atomic structure relaxation, leading to compression or expansion of nanoparticle volume. The former effect is common for metal nanoparticles, whereas the latter one is observed in most metal-oxide nanocrystals [1].

In particular, the lattice expansion has been found recently by x-ray diffraction [2] in NiO nanocrystals, having a size below about 30 nm (see figure at the left).

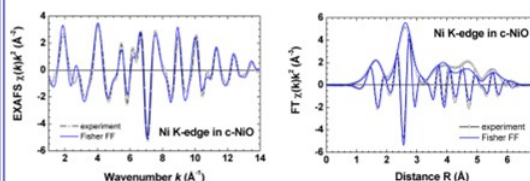
While different models have been proposed in the past to explain size-induced changes in the lattice volume of metal-oxide nanocrystals, the phenomenon is still not clearly understood [3].

In this work we present x-ray absorption spectroscopy study of the structure relaxation in NiO nanocrystals, having a size of about 13 nm.

The Ni K-edge EXAFS signals of green polycrystalline (c-NiO, Aldrich, 99%) and black nanocrystalline (nano-NiO) powders were measured in transmission mode at the HASYLAB DESY C1 beamline at 300 K.

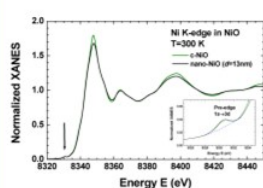
## Force-field model and MD simulations for c-NiO

The force-field (FF) model was taken from [5] and includes Ni-O and O-O pair interactions, described by a sum of the Buckingham and Coulomb terms.



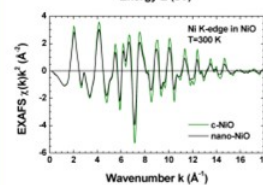
The agreement between our MD-EXAFS model and experiment for c-NiO is good, especially taking into account the simplicity of model and the absence of any fitting parameters.

## Conventional EXAFS analysis



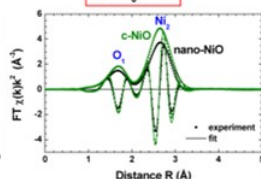
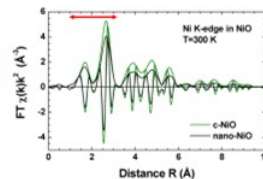
- FEFF8.2
- Single-scattering approximation
- 2 shells (O<sub>1</sub> and Ni<sub>2</sub>)
- Parameters: N, R, σ<sup>2</sup>
- Fit range: k=2-15 Å<sup>-1</sup>

	1 shell	2 shell	
	c-NiO		
N	6±0.2	12±0.4	
R (Å)	2.070	2.949	±0.003
σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	0.0057	0.0067	±0.0005
a <sub>0</sub>	4.1705 Å, V <sub>0</sub> =72.54 Å <sup>3</sup>		

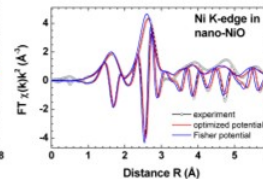
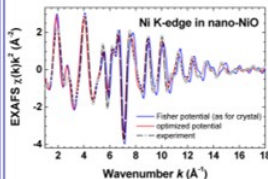


	nano-NiO		
N	5.8±0.2	11.3±0.4	
R (Å)	2.061	2.961	±0.003
σ <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	0.0077	0.0082	±0.0005
a	4.1875 Å, V=73.43 Å <sup>3</sup>		

$$\Delta V/V_0 \approx 1\%$$



## Results for nano-NiO

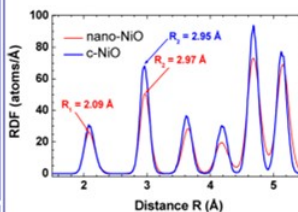


In experiment we see expansion of the lattice for nano materials.

Using c-NiO potential parameters for nano-NiO does not lead to correct structure relaxation.

We used EXAFS to optimize potential parameters, which resulted in good agreement with experiment.

From MD data we can find structural parameters which are in good agreement with conventional EXAFS analysis for the first two coordination shells.



Buckingham potential parameters are:			
Interaction	A (eV)	ρ(Å)	C (eV Å <sup>6</sup> )
c-NiO [5]			
Ni <sup>2+</sup> -O <sup>2-</sup>	754.92	0.3277	0.0
O <sup>2-</sup> -O <sup>2-</sup>	22764.3	0.1450	27.89
nano-NiO			
Ni <sup>2+</sup> -O <sup>2-</sup>	754.92	0.3310	0.0
O <sup>2-</sup> -O <sup>2-</sup>	22764.3	0.1505	27.89

We used program GULP 3.1 with Buckingham and Coulomb potentials with formal ion charges. For MD we used NVT ensemble with T=300K, time step 0.5 fs, and supercell 4x4x4 for c-NiO, and 6x6x6 particle (1728 atoms) for nano-NiO.

## Conclusions

- Lattice expansion in nano-NiO has been observed in agreement with other studies by EXAFS [6] and XRD [2].
- A contraction of the Ni-O bond has been also found in agreement with [6].
- The force-field (FF) model and MD-EXAFS simulations for c-NiO and nano-NiO are in good agreement with experiment and reflect thermal effects.
- The whole experimental EXAFS signal can be used for optimization of the FF model.
- MD-EXAFS simulations require less parameters than conventional EXAFS analysis.
- The same FF potential parameters cannot be used for crystal and nanocrystalline materials.

## References

1. G. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, L. Li, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 2059.
2. L. Li, L. Chen, R. Qihe, G. Li, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 134102.
3. A.I. Gusev, Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. (FIZMATLIT, Moscow, 2007).
4. A. Kuzmin, R.A. Evarestov, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 055401.
5. C.A.J. Fisher, Scripta Materialia 50 (2004) 1045.
6. A. Kuzmin, J. Purans, A. Rodionov, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 6979.

This work was supported by ESF Project 2009/02021/DP/1.1.2.0/09/APIA/VIAA/141 and Latvian Government Research Grant No. 09.1518.



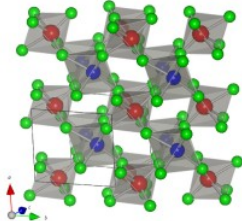
# EXAFS Study of $\text{ZnWO}_4$ on the W $L_3$ and Zn K Edges

Aleksandr Kalinko, Alexei Kuzmin, Janis Timoshenko  
Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia  
e-mail: akalink@latnet.lv

## Objective

Local atomic structure and dynamics in wolframite-type  $\text{ZnWO}_4$  polycrystals were studied using extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy.

## $\text{ZnWO}_4$ crystal structure



## Experiment

$\text{ZnWO}_4$  polycrystals were synthesized by co-precipitation technique:  
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnWO}_4(\text{solid}) + 2\text{NaNO}_3(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$   
and post-annealed at 900°C.

X-ray absorption measurements were performed in transmission mode at the HASYLAB DESY C1 bending-magnet beamline in the temperature range of 10-300 K at Zn K (9659 eV) and W  $L_3$  (10207 eV) edges. The storage ring DORIS III operated at  $E=4.44$  GeV and  $I_{\text{max}}=140$  mA in a 5 bunches mode with a lifetime of 4h. The higher-order harmonics were effectively eliminated by detuning of the monochromator Si(111) crystals to 60% of the rocking curve maximum, using the beam-stabilization feedback control. The x-ray beam intensity was measured by three ionization chambers filled with argon and krypton gases. The Oxford Instruments liquid helium flow cryostat was used to maintain the required sample temperature. The powder sample was deposited on Millipore filter and fixed by Scotch tape. It was measured in a single run covering long energy interval from 9500 eV to 11300 eV.

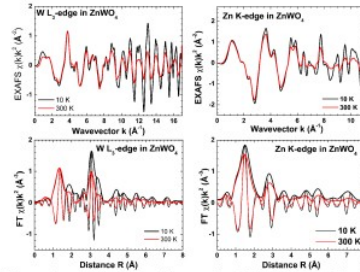


HASYLAB DESY C1 beamline XAFS experiment with He cryostat.

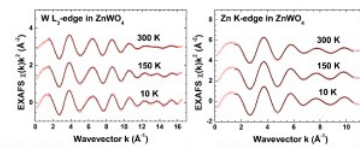
## Data analysis

X-ray absorption spectra were analyzed using the EDA software package [1]. The PEF8.2 [2] code was used for generating reference signal and  $E_0$  position in experimental signals was set according to theoretically calculated signal.  $E_0$  position was set to 10210 eV for W  $L_3$ -edge and to 9654 eV for Zn K-edge. The Zn-O and W-O radial distribution functions were obtained by regularization-like technique [3].

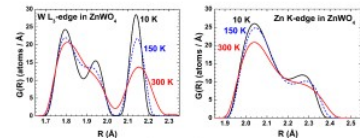
## Results



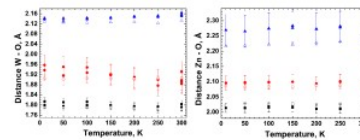
Temperature dependence of the experimental W  $L_3$ -edge and Zn K-edge EXAFS spectra and their Fourier transforms. Both modulus and imaginary parts are shown.



Best fits (red circles) of the experimental EXAFS signals of the first coordination shell (full lines) at different temperatures using model-independent RDF approach.



Reconstructed RDFs  $G(R)$  for the first coordination shell at various temperatures. RDFs corresponding to the W  $L_3$ -edge show three different oxygen groups at 1.80, 1.95, 2.13 Å. At high temperatures, the RDF peaks become broader, and the first two peaks strongly overlap. At the Zn K-edge the RDF peaks are broad and strongly overlap due to short EXAFS spectrum. Diffraction experiments [4, 5] show three different Zn-O distances, which cannot be resolved in our RDFs.

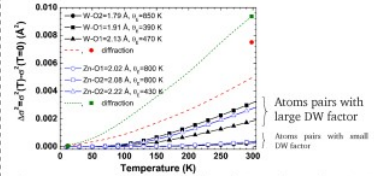


The temperature dependence of the R(W-O) and R(Zn-O) interatomic distances (solid symbols) obtained by a decomposition of RDF functions into a set of three Gaussians. Diffraction data (open symbols) from [4] are shown for comparison.

## References

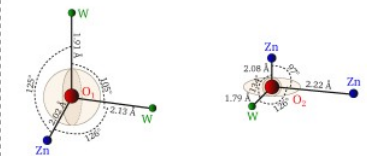
- [1] A. Kuzmin, *Physica B* 208/209 (1995) 175
- [2] J.J. Rehr & R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 621-654
- [3] A. Kuzmin and J. Purans, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 1959
- [4] D. M. Trots, A. Senyshyn, L. Vasylychko et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 325402
- [5] H. Kraus, V. B. Mikhailik, L. Vasylychko, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)* 204 (2007) 730-736

## Results (cont.)



The temperature dependence of the relative Debye-Waller (DW) factor for the Zn-O and W-O atom pairs. The best fits of the experimental DW factors by the Einstein model are shown. The green and red lines [4] and dots [5] show the diffraction DW factors for Zn and W atoms, respectively.

## Discussion



Schematic view of "thermal ellipsoids" for oxygen atoms proposed from the values of the relative DW factors. There are two non equivalent oxygen atoms leading to the three different W-O and Zn-O distances.

For the first oxygen atom (O1), the thermal vibrations are restricted in the direction to Zn atom located at 2.02 Å, whereas they have larger amplitude in the direction to both W atoms located at 1.91 Å and 2.13 Å. This results in the "thermal ellipsoid" compression in the direction of Zn atom and expansion in the direction of W atoms (left sketch).

The second oxygen atom (O2) share two Zn atoms located at 2.08 and 2.22 Å and one W atom at 1.79 Å. In this case, the thermal vibrations are restricted towards W and nearest Zn atoms, but the vibration has larger amplitude in the direction to distant Zn atom at 2.22 Å. This results in the "thermal ellipsoid" is compressed in two directions and expanded in one direction (right sketch).

## Conclusions

The temperature dependent x-ray absorption spectroscopy at the Zn K-edge and W  $L_3$ -edge was performed. Radial distribution functions for the first coordination shells were obtained by regularization-like technique. Temperature dependence of interatomic distances and DW factors was obtained from the RDF decomposition into three Gaussians, corresponding to 3 groups of oxygen atoms in the first coordination shell of Zn and W atoms. Temperature dependence of the Zn-O RDF is weaker than that for W-O. Thermal disorder effect in the W-O RDF is most significant for the middle and longest tungsten - oxygen bonds. The model of thermal vibrations is proposed based on the relative DW factors temperature dependence.

## Acknowledgements

This work was supported by ESF Project 2009/0202/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/141 and Latvian Government Research Grant No. 09.1518. The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 226716 (Project I-20090071 EC).





## Wavelet data analysis of EXAFS spectra

J. Timoshenko\*, A. Kuzmin

*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga street 8, LV-1063 Riga, Latvia*

### ARTICLE INFO

*Article history:*  
Received 5 August 2008  
Received in revised form 21 November 2008  
Accepted 12 December 2008  
Available online 24 December 2008

*PACS:*  
61.05.cj  
78.70.Dm

*Keywords:*  
X-ray absorption spectroscopy  
Structure  
Oxides  
Wavelet analysis

### ABSTRACT

The application of wavelet transform to the analysis of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) from perovskite-type compounds is presented on the example of the Re  $L_{3}$ -edge in  $\text{ReO}_3$  and Co K-edge in  $\text{LaCoO}_3$ . We propose a modified wavelet transform procedure, which allows better discrimination of the overlapped contributions into the EXAFS signal.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Wavelet transform (WT) is a powerful method for the analysis of complex time-frequency signals [1], which has been widely used in different fields and applications such as sound and image processing, data compression and signal de-noising. Opposite to well-known Fourier transform (FT), the WT allows to obtain a two-dimensional representation of the periodic signal with simultaneous localization in time and frequency space domains. The use of WT for the analysis and interpretation of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra is continuously expanding during the last ten years [2–14]. It is believed that the WT can be useful for the EXAFS signal extraction, noise reduction, including the removal of the local deformations in the EXAFS signal as in de-glitching procedure, and a discrimination of atoms by their elemental nature in case of overlapping contributions.

The EXAFS signal extraction from the X-ray absorption coefficient based on the multi-resolution signal decomposition has been proposed in [2,5]. The approach uses the ability of WT to decompose a given signal into the high and low frequency parts, corresponding to the EXAFS signal and the background contribution, respectively. It has been successfully applied to the analysis of the Cu K-edge in copper [2,5] and the Si K-edge in a 6H a-SiC thin film [4].

The reconstruction of the radial distribution function from noisy EXAFS signals of copper has been performed in [3] based on the wavelet-Galerkin regularization method. In this method, the integral equation, describing the EXAFS signal, is discretized by projection onto discrete Daubechies-type wavelet subspaces and is solved by iterative procedure [3].

Another wide use of WT in the EXAFS data analysis is concerned with an identification of overlapping contributions, in particular, coming from neighboring atoms of different type or scattering events of different order such as single and multiple-scattering. This problem has been addressed through the use of a continuous Cauchy WT in [6,9–11] and the Morlet WT in [7,12,14]. Recently, the use of a combined FEFM-Morlet wavelet has been proposed [13], that improves a resolution of the wavelet ridges in energy and real space. The method takes into account the scattering properties of the atoms as computed within the FEFM formalism [15] and provides better discrimination of different atoms at similar distances than the Morlet wavelet [13].

In this work the application of WT to the different stages of the analysis, i.e. for visualization of atomic contributions and discrimination of different atoms, is described on the example of perovskite-type compounds  $\text{ReO}_3$  [16] and  $\text{LaCoO}_3$  [17]. The peculiarity of these compounds is that they contain both heavy and light elements, and distances between some of them are close, that complicates the application of traditional analysis methods. Finally, we propose a modified WT, which provides with a better localization of the EXAFS signal and, thus, allows better discrimination of the overlapped contributions.

\* Corresponding author. Tel.: (+371) 67251691.  
E-mail address: timoshenkojanis@inbox.lv (J. Timoshenko).

## Femtometer accuracy EXAFS measurements: isotopic effect in the first, second and third coordination shells of germanium

J Purans<sup>1</sup>, J Timoshenko<sup>1</sup>, A Kuzmin<sup>1</sup>, G Dalba<sup>2</sup>, P Fornasini<sup>2</sup>, R Grisenti<sup>2</sup>, N D Afify<sup>2</sup>, F Rocca<sup>3</sup>, S De Panfilis<sup>4,5</sup>, I Ozhigin<sup>6</sup> and S I Tiutiunnikov<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga 8, LV-1063 Riga, Latvia

<sup>2</sup>Dip. di Fisica dell'Università di Trento, Via Sommarive 14, I-38050 Povo (Trento), Italy

<sup>3</sup>Istituto di Fotonica e Nanotecnologie del CNR, Sezione "FBK-CeFSA" di Trento, Povo (Trento), Italy

<sup>4</sup>Research Center Soft INFM-CNR, c/o Università di Roma La Sapienza, I-00185 Roma, Italy

<sup>5</sup>European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble cedex 9, France

<sup>6</sup>Institute of Molecular Physics, Russian Research Centre "Kurchatov Institute", 123182 Moscow, Russian Federation

<sup>7</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna, Moscow Region, Russian Federation

E-mail: purans@cfi.lu.lv

**Abstract.** The analysis of the EXAFS signals from <sup>70</sup>Ge and <sup>76</sup>Ge has evidenced the low-temperature effect of isotopic mass difference on the amplitude of relative atomic vibrations. This effect is reflected in the difference of the Debye-Waller factors of the first three coordination shells, and on the difference of nearest-neighbour average interatomic distances, evaluated with femtometer accuracy. The experimental results are in agreement with theoretical expectations.

### 1. Introduction

In the last years, the XAFS experimental techniques have undergone remarkable developments: experiments with unprecedented accuracy under extreme conditions of high pressure and temperature, that were not even conceivable just a few years ago, can nowadays be performed. New applications, stimulated by accurate experimental temperature-dependent XAFS measurements on Ge, Ag<sub>2</sub>O and ReO<sub>3</sub>, can be carried out [1-4]. In parallel with the experimental techniques, XAFS theory and data analysis [5-6] have made considerable progress. Femtometer accuracy in the determination of interatomic distances is now attainable, at least in particular cases [7-9]. Recently, Pettifer et al. [7-9] presented EXAFS measurements of atomic displacements at femtometer scale.

The accuracy of absolute distances evaluated from EXAFS spectra depends on the accuracy of calculated scattering amplitudes and phase shifts, and is typically not better than 0.01 Å. A much better accuracy can however be achieved from the relative comparison of distances, where scattering amplitudes and phase shifts cancel out. Subpicometer accuracy (routinely 10<sup>-3</sup> Å [2-4] and in some cases 10<sup>-4</sup> Å [1]) can be attained in thermal expansion studies performed with standard transmission measurements. Femtometer accuracy has been recently obtained with a dispersive spectrometer, without moving components [7-9].

One particularly interesting application is the study of isotopic effects. Recently, we measured temperature-dependent EXAFS on the two isotopes <sup>70</sup>Ge and <sup>76</sup>Ge [1]. The analysis

Maģistra darbs „Kristāliskā režģa dinamika: izotopiskais efekts” izstrādāts LU Fizikas un matemātikas fakultātē

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors : \_\_\_\_\_  
(paraksts)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai  
Darba vadītājs: Dr. fiz. Aleksejs Kuzmins \_\_\_\_\_  
(paraksts)

Recenzents: Dr. fiz. Ģirts Barinovs \_\_\_\_\_  
(paraksts)

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā \_\_\_\_\_ . \_\_\_\_\_ . 2010.

Studiju metodiķe: Ārija Deme \_\_\_\_\_  
(paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura/maģistra gala pārbaudījumu komisijas sēdē  
\_\_\_\_\_ . \_\_\_\_\_ . 2010. protokols \_\_\_\_\_ , vērtējums \_\_\_\_\_

Komisijas sekretārs: \_\_\_\_\_  
(paraksts)