

Фазы и амплитуды рассеяния электронов для задач определения локальной атомной структуры методом EXAFS-спектроскопии

Л.А. Авакян, Н.В. Булат, Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: В работе представлены результаты разработки и тестирования программного комплекса HFampl, предназначенной для расчёта фаз и амплитуд рассеяния из первых принципов с использованием точного обменного потенциала Хартри-Фока (ХФ). Разработка с использованием компиляторов с открытым исходным кодом позволяет запускать программу в любых совместимых операционных системах (Windows, Linux, Mac). Тестирование комплекса на металлах, оксидах и железосодержащих водных сульфатных растворах показало хорошую применимость рассчитываемых фаз и амплитуд рассеяния для проведения высокоточного структурного анализа. Разработанное программное обеспечение предназначено для использования при проведении научных исследований атомного строения неупорядоченных, аморфных структур, нанобъектов, а также в учебном процессе для изучения современных методов структурного анализа сложных, многокомпонентных соединений.

Ключевые слова: рассеяние фотоэлектрона, протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения, метод Хартри-Фока, межатомное расстояние, обработка экспериментальных данных

1. Введение

Метод EXAFS-спектроскопии применяется для изучения структуры на атомном уровне самых разных объектов: активных центров катализаторов [1, 2], фотосинтезирующих систем [3], металлсодержащих растворов [4], аморфных материалов [5] и многих других. Успешное проведение структурного анализа неупорядоченных, аморфных материалов и нанокomпозитов с помощью спектров рентгеновского поглощения требует наличия разработанных алгоритмов и программного обеспечения для расчета надежных значений фаз и амплитуд рассеяния электронов атомами изучаемого вещества [6]. Важным условием для расчета рассеивающих свойств атомов в веществе является использование по возможности более точной модели потенциала, которая, в то же время, должна быть достаточно универсальной для обеспечения трансферабельности фаз и амплитуд

рассеяния электронов на атомах в разных материалах.

Существующие подходы анализа EXAFS [7-9] используют фазы и амплитуды рассеяния, полученные в рамках самосогласованного межатомного потенциала с обменной частью, аппроксимируемой потенциалом Хедина-Лунквиста. Использование процедуры самосогласования приводит к проявлению зависимости не только от радиуса координационной сферы, но и от координационных чисел и симметрии расположения атомов, что приводит к необходимости пересчета рассеивающих характеристик в процессе анализа. В некоторых случаях [9] при проведении структурного анализа с фазами и амплитудами рассеяния, полученными с обменным потенциалом Хедина-Лунквиста, значения фактора неупругих потерь фотоионизации S_0^2 (спектроскоп-фактора) оказываются больше 1, что, вообще говоря, является не физическим результатом.

Альтернативный подход был сформулирован в работе [10], в которой изучалось формирование EXAFS спектров в оксидах титана. В этом подходе не использовалась процедура самосогласования межатомного потенциала, а в качестве обменного потенциала использовался точный Хартри-Фоковский обмен, что позволяло получать более разумные значения S_0^2 . В настоящей работе расширен круг объектов, для которых показана применимость подхода расчета фаз и амплитуд рассеяния. Было проведено усовершенствование программного обеспечения, а также сформированы базисные конфигурации большинства атомов периодической системы. Используемый в работе метод построения потенциала, в котором движется фотоэлектрон, основан на том, что потенциал многоатомной системы можно представить в виде суммы локального кулоновского потенциала и нелокального обменного оператора [11]. Задача построения потенциала для получения трансферабельных фаз рассеяния решается при использовании

двух приближений. Первое состоит в переходе к МТ-аппроксимации [12] для потенциала многоатомной системы. Второе приближение заключается в использовании дополнительного предположения относительно обменной части ХФ-потенциала, состоящего в том, что его можно рассчитывать независимо в разных атомных центрах. Результаты расчетов как околопороговой (XANES), так и протяженной (EXAFS) областей спектров рентгеновского поглощения атомов в кристаллических и аморфных соединениях, обладающих различными физическими свойствами [13-15], убедительно свидетельствуют об адекватности такого приближения.

2. Схема работы программы HFampl

Программный комплекс состоит из нескольких компонент, взаимосвязь между которыми проиллюстрирована на Рисунке 1. В него входят: программа расчета волновых функций и логарифмических производных в произвольном энергетическом интервале ELWF; программа расчета характеристик рассеивания для пар атомов XAFSS в заданном интервале энергий; программа формирования выходных файлов в различных форматах DataMaker. Сложность взаимодействия между отдельными частями компенсируется наличием графической оболочки HFampl, настраивающей и запускающей отдельные модули в нужном порядке. Такая архитектура позволяет проводить расчет фаз и амплитуд рассеяния в полуавтоматическом режиме без изменения стандартных значений параметров.

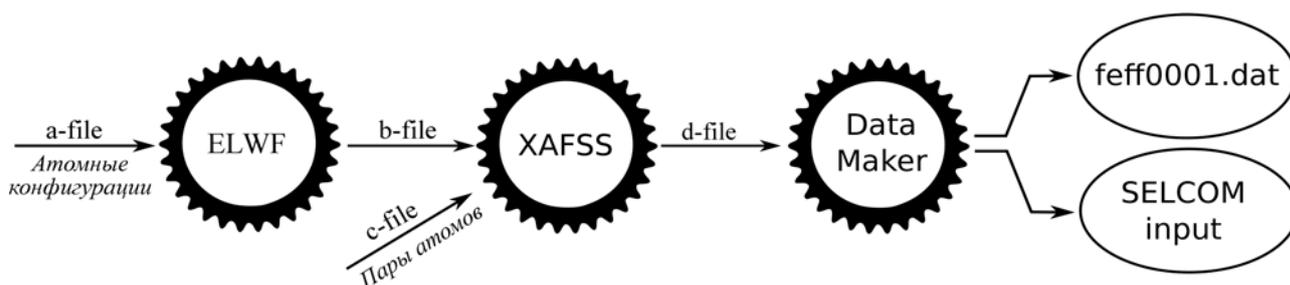


Рис. 1. Схема взаимодействий между отдельными модулями программного комплекса HFampl.

В первом модуле, а именно, в программе ELWF, расчет волновых функций электронов и соответствующих логарифмических производных осуществляется для изолированного атома, что соответствует ситуации внутри МТ-сферы, после перехода к системе атомов.

Входными параметрами, передаваемые через текстовые а-файлы для каждого энергетического интервала, являются: 1) тип обменно-корреляционного взаимодействия; 2) Радиус МТ-сферы (R_{MT}), на границе которой рассчитывается логарифмическая производная; 3) выбор величины среднего межатомного потенциала – т.н. МТ-нуля (E_{MT}); 4) электронные конфигурации поглощающего и рассеивающих атомов в веществе.

В случае произвольно выбранных значений радиусы атомных сфер (R_{MT}) и E_{MT} возможно возникновение скачка межатомного потенциала (Рис. 2) на поверхности МТ-сфер, что приводит к появлению не физического надбарьерного рассеяния, сильно искажающего структуру спектра в области энергий в несколько десятков электрон-вольт за краем поглощения. Чтобы избежать этого эффекта следует выбирать R_{MT} так, чтобы, с одной стороны, обеспечить достаточное перекрытие потенциалов соседних атомов, а с другой – сделать одинаковыми величины скачков на поверхностях всех МТ-сфер. В таком случае, подобрав единым образом энергию МТ-нуля (E_{MT}) относительно вакуумного уровня (V.L.) атомов (Рис. 2), можно устранить скачки МТ-потенциала на поверхностях всех атомных сфер.

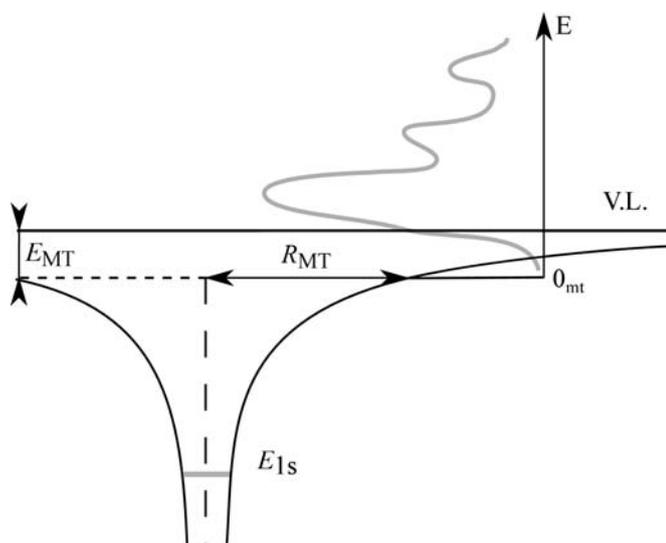


Рис. 2. Схематическое изображение энергетического скачка в потенциале атома, устраняемого в разработанном программном обеспечении выбором величин $E_{MT} = -V(R_{MT})$ при расчете фаз рассеяния фотоэлектронных волн.

При выборе электронных конфигураций поглощающего и окружающего атома, для расчета волновых функций и фаз рассеяния электрона учтен перенос экранирующего электронного заряда на поглощающий атом, содержащий основную дырку, обусловленный процессами сверхатомной релаксации. В металлах и ковалентных соединениях такой процесс ведет к увеличению на единицу числа валентных электронов на ионизируемом атоме с основной дыркой. Для атомов окружения используются конфигурации нейтральных атомов.

Программный пакет HFamp1 содержит предварительно сформированные входные файлы ELWF для большинства элементов периодической системы, так что пользователю достаточно выбрать нужный элемент из списка (Рис. 3а).

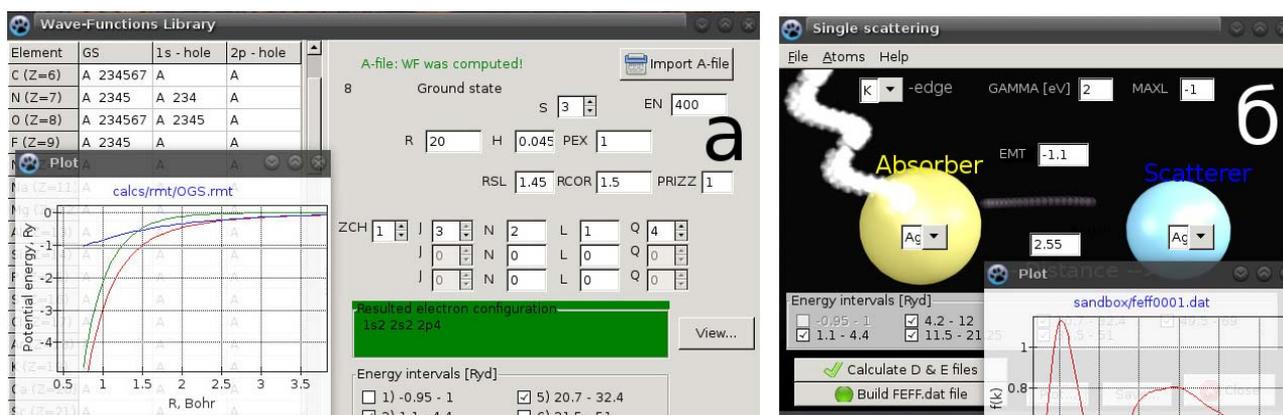


Рис. 3. Экранные снимки программы-оболочки HFamp: а) окно атомного расчёта; б) главное окно – сборка файла фаз и амплитуд рассеяния.

В основе используемой модели МТ-потенциала с ХФ-обменом между фотоэлектроном и остовными электронами рассеивающих атомов лежит идея о том, что вычисленные на радиусах МТ-сфер логарифмические производные радиальной волновой функции, которые определяют энергетическое поведение фаз рассеяния электрона, сдвигаются как целое по энергии, практически не меняя своей формы при переходе от изолированного атома к атому в молекуле или твёрдом теле. Такой подход открывает возможность определения функций из ХФ-расчёта для изолированного атома, а полученные функции используются затем при построении кристаллического МТ-потенциала для расчета фаз рассеяния, которые определяются из условия “сшивки” на радиусе МТ-сферы атомных волновых функций с волновыми функциями в постоянном потенциале области между сфер. На основе выбранных приближений, параметров изучаемой системы и электронных конфигураций атомов рассчитываются фазы и амплитуды рассеяния электронов на атомах изучаемого соединения (Рис. 3б).

3. Тестирование программного обеспечения.

Тестирование программного комплекса осуществлялось путем

выполнения Фурье-анализа экспериментальных EXAFS спектров соединений с известной структурой, такие как металлические медь, серебро и никель; объемный оксид цинка (ZnO); а также водные сульфатные растворы железа с различной степенью окисления (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Особый интерес представляют именно водные растворы, поскольку, с одной стороны, они наиболее важны с точки зрения практического применения в медицине и биологии, а с другой стороны их экспериментальное изучение затруднительно и ограничивается рентгеновской спектроскопией [16, 17] и ЯМР методами. Наноразмерный оксид цинка является перспективным материалом для детекторов газов [18]. Экспериментальные спектры были получены из открытых источников (Cu, ZnO), а также измерены на российских и европейских синхротронных центрах (Ni, Ag, Fe-aqua). Предварительная обработка большинства спектров и выделение осциллирующей EXAFS функции $\chi(k)$ проводилась стандартным образом, с помощью программы Athena [19]. В случае Fe K-XAFS спектров энергетический интервал ограничен 120 эВ над краем поглощения, что делает стандартный подход неприменимым. В этом случае использовался оригинальный подход, описанный в работе [20]. Фурье-преобразование и последующий фитинг теоретических и экспериментальных кривых проводился с помощью программы Larch [21], с использованием фаз и амплитуд рассеяния рассчитанных в HFamp1 для пар атомов, находящихся на расстоянии, отличающимся от дифракционного не более чем на 0.1 Å.

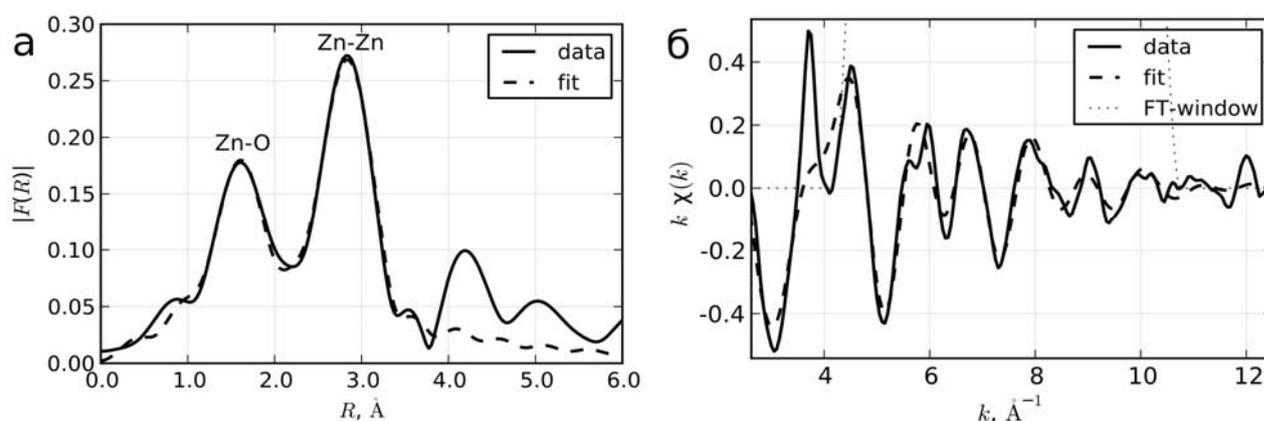


Рис. 4. Сопоставление модулей экспериментальных (сплошные кривые) и теоретических кривых (пунктир), полученных в результате Фурье-анализа Zn K-EXAFS оксида цинка: а) Фурье-образы $|F(R)|$ функции $\chi(k)$; б) функции $\chi(k)$ с k -весом 1.

Таблица 1. Значения структурных параметров первой координационной сферы атомов, полученных в результате Фурье-анализа EXAFS спектров модельных соединений.

Соединение	Путь рассеяния	Литературные данные [14]		Фитинг EXAFS спектров		
		N	$R, \text{Å}$	S_0^2	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$R, \text{Å}$
Ag	Ag-Ag	12	2.892	0.5	0.0083	2.885
Ni	Ni-Ni	12	2.489	0.8	0.0071	2.493
ZnO	Zn-O	4	1.979	0.9	0.0067	1.997
	Zn-Zn	12	3.229		0.0126	3.212
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq.})$	Fe-O	6	2.150*	0.7	0.0041	2.158
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq.})$	Fe-O	6	1.946*	0.6	0.0040	2.023

*Данные соответствуют кристаллической фазе

Согласие теоретических и экспериментальных кривых, полученных в результате фитинга, иллюстрируется на Рисунке 4 для случая серебряной фольги. Результаты Фурье-анализа, представленные в Таблице 1, демонстрируют хорошее согласие полученных данных с дифракционными, что позволяет сделать вывод об адекватности сделанных приближений и

применимости получаемых фаз амплитуд рассеяния для анализа структуры материалов.

Преимущество выбранного потенциала ХФ иллюстрируется на примере анализа K -спектра поглощения меди в металлической меди. В Таблице 2 структурные параметры первой координационной сферы поглощающего атома меди в кристалле, полученные с помощью фаз и амплитуд рассеяния, рассчитанных на основе волновых функций электронов для разных форм обменно-корреляционного потенциала, сравниваются с известными дифракционными данными. Из представленных данных следует, что использование ХФ амплитуд позволяет получить более правильное значение амплитудных параметров (S_0^2 , N) по сравнению с традиционно используемым потенциалом Хедина-Лундквиста.

Таблица 2. Значения структурных параметров первой координационной сферы атома меди в металлической меди.

Потенциал / данные	Коорд. число N	Радиус коорд. сферы R , Å	Параметр Дебая-Валлера σ^2 , Å ²	Сдвиг в энергетической шкале e_0 , эВ
Литературные данные [19]	12	2.55	-	-
Точный ХФ обмен	11.8	2.54	0.0041	-0.97
$X\alpha$ -приближение Слэтера [20]	11.5	2.49	0.0037	-10.1
Потенциал Дирака-Хары [21]	12.5	2.53	0.0040	-5.14
Потенциал Хедина-Лундквиста [22]	12.6	2.54	0.0051	-1.57

4. Заключение

Разработан программный комплекс, позволяющий рассчитывать рассеивающие характеристики фотоэлектрона на атомах в соединении. Тестирование на металлах, оксидах и железосодержащих водных растворах показало применимость рассчитываемых фаз и амплитуд рассеяния для проведения высокоточного структурного анализа. Ошибка в определении межатомных расстояний составляет порядка 1 % при разумных физических



значениях спектроскоп фактора ($0 < S_0^2 < 1$) и параметра Дебая-Валлера ($\sigma^2 \sim 0.005 \text{ \AA}$).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Южного федерального университета 213.01-07.2014/10ПЧВГ.

Литература

1. Deng D., Chen X., Yu L., Wu X., Liu Q., Liu Y., Yang H., Tian H., Hu Y., Du P., Si R., Wang J., Cui X., Li H., Xiao J., Xu T., Deng J., Yang F., Duchesne P.N., Zhang P., Zhou J., Sun L., Li J., Pan X., Bao X. // Science Advances. 2015. V.1. P.e1500462
2. Ding K., Gulec A., Johnson A.M., Schweitzer N.M., Stucky G.D., Marks L.D., Stair P.C. // Science American. 2015. V. 350. pp.189-192.
3. Sun L. // Science. 2015.V.348. pp.635-636
4. Sadeghi O., Zakharov L.N., Nyman M. // Science. 2015. V.347 P.1359-1362
5. Gordon L.M., Cohen M.J., MacRenaris K.W., Pasteris J.D., Seda T., Joester D. // Science. 2015. V.347. pp.746-750.
6. Koningsberger D., Prins R. X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. New York:Wiley, 1988. 688 p.
7. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // Physical Review B. 1998. V.58. pp. 7565-7576.
8. Di Cicco A., Filipponi A. GNXAS Extended Suite of Programs for Advanced X-ray Absorption Data-analysis: Methodology and Practice. Task, 2009. 124 p.
9. Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D., Prange M.P., Jorissen K. // Physical Chemistry Chemical Physics 2010. V.12. pp. 5503-5513.
10. Bugaev L., Vedrinskii R., Levin I. // Physica B: Condensed Matter . 1989. V.158. pp. 378-382.
11. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой

механике. М.: Мир, 1969. 496 с.

12. Займан Д., Бонч-Брюевич В. Принципы теории твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 472 с.

13. Bugaev L.A., Gegusin I.I., Datsyuk V.N., Novakovich A.A., Vedrinskii R.V. // Physica Status Solidi (B) 1986. V.133. pp. 195-202.

14. Bugaev L.A., Shuvaeva V.A., Zhuchkov K.N., Rusakova E.B., Vedrinskii R.V. // Journal of Synchrotron Radiation 2001. V.8. pp. 308-310.

15. Bugaev L., Farges F., Rusakova E., Sokolenko A., Latokha Y., Avakyan L. // Physica Scripta 2005. V.115. pp. 215-217.

16. Положенцев О.Е., Гуда А.А., Сафонова О.В., Ван Бокховен Д.А. и Солдатов А.В. Методика in-situ исследования катализаторов с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения // Инженерный вестник Дона, 2013, №2 URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n2y2013/1649.

17. Кочкина В.К., Положенцев О.Е., Мазалова В.Л. Синтез и спектроскопическое исследование структуры и окислительной способности наночастиц Fe₃O₄ магнитной жидкости // Инженерный вестник Дона, 2015, №1 URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2015/2576.

18. Пушкарев В.И., Лянгузов Н.В., Кайдашев Е.М. Низкотемпературный термический синтез наностержней оксида цинка из паров цинка без катализатора // Инженерный вестник Дона, 2013, №4 URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n4y2013/1884.

19. Ravel B., Newville M. // Journal of Synchrotron Radiation 2005. V.12. pp. 537-541.

20. Bugaev L.A., Bokhoven J.A., Khrapko V.V., Avakyan L.A., Latokha V.J. // Journal of Physical Chemistry B 2009. V.113. pp. 4614-4618.

21. Newville M. // Journal of Physics: Conference Series 2013. V.430. P. 012007.

References

1. Deng D., Chen X., Yu L., Wu X., Liu Q., Liu Y., Yang H., Tian H., Hu Y., Du P., Si R., Wang J., Cui X., Li H., Xiao J., Xu T., Deng J., Yang F., Duchesne P.N., Zhang P., Zhou J., Sun L., Li J., Pan X., Bao X. *Science Advances*. 2015. V.1. P.e1500462
2. Ding K., Gulec A., Johnson A.M., Schweitzer N.M., Stucky G.D., Marks L.D., Stair P.C. *Science American*. 2015. V. 350. pp.189-192.
3. Sun L. *Science*. 2015.V.348. pp.635-636
4. Sadeghi O., Zakharov L.N., Nyman M. *Science*. 2015. V.347 pp.1359-1362
5. Gordon L.M., Cohen M.J., MacRenaris K.W., Pasteris J.D., Seda T., Joester D. *Science*. 2015. V.347. pp.746-750.
6. Koningsberger D., Prins R. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. New York: Wiley, 1988. 688 p.
7. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. *Physical Review B*. 1998. V.58. pp. 7565-7576.
8. Di Cicco A., Filipponi A. *GNXAS Extended Suite of Programs for Advanced X-ray Absorption Data-analysis: Methodology and Practice*. Task, 2009. 124 p.
9. Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D., Prange M.P., Jorissen K. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. V.12. pp. 5503-5513.
10. Bugaev L., Vedrinskii R., Levin I. *Physica B: Condensed Matter*. 1989. V.158. pp. 378-382.
11. March N., Jang U., Sampanthar S. *Problema mnogih tel v kvantovoj mehanike [Many-body Problem in Quantum Mechanics]*. M.: Mir, 1969. 496 p.
12. Ziman J., Bonch-Bruевич V. *Principy teorii tverdogo tela: Per. s angl. [Principles of the Theory of Solids: Transl. from eng.]* M.: Mir, 1974. 472 p.
13. Bugaev L.A., Gegusin I.I., Datsyuk V.N., Novakovich A.A., Vedrinskii R.V. *Physica Status Solidi (B)*. 1986. V.133. pp. 195-202.
14. Bugaev L.A., Shuvaeva V.A., Zhuchkov K.N., Rusakova E.B., Vedrinskii R.V.



Journal of Synchrotron Radiation. 2001. V.8. pp. 308-310.

15. Bugaev L., Farges F., Rusakova E., Sokolenko A., Latokha Y., Avakyan L. Physica Scripta. 2005. V.115. pp. 215-217.

16. Polozhencev O.E., Guda A.A., Safonova O.V., Van Bokhoven D.A. and Soldatov A.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №2 URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n2y2013/1649.

17. Kochkina V.K. Polozhentsev O.E. Mazalova V.L. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №1 URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2015/2576.

18. Pushkariov V.I., Lyanguzov N.V., Kaidashev E.M. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №4 URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n4y2013/1884.

19. Ravel B., Newville M. Journal of Synchrotron Radiation. 2005. V.12. pp. 537-541.

20. Bugaev L.A., Bokhoven J.A., Khrapko V.V., Avakyan L.A., Latokha V.J. Journal of Physical Chemistry B. 2009. V.113. pp. 4614-4618.

21. Newville M. Journal of Physics: Conference Series. 2013. V.430. P. 012007.