

07;12

Применение вариационного принципа с целью определения осцилляций дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения

© М.Д. Шарков, К.Ю. Погребницкий, С.Г. Конников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mischar@mail.ru

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2006 г.)

Разработан новый метод определения плавной и осциллирующей составляющих спектров дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS). Предложена форма функционала, минимизируемого искомой плавной функцией. Проведен анализ ряда EXAFS-спектров. Указан способ оптимизации решения. Представлены результаты применения предложенного метода к экспериментальным спектрам.

PACS: 61.10.Ht

Введение

Одним из наиболее чувствительных методов определения атомной структуры вещества является спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения — EXAFS (extended x-ray absorption fine structure). EXAFS наблюдается как осцилляции коэффициента поглощения при энергиях, превышающих край поглощения рентгеновских фотонов веществом. Эти осцилляции (χ) содержат информацию об атомной структуре в окрестности атома-поглотителя. Задачей данной работы является выделение осциллирующей функции χ из спадающего спектра поглощения. Чтобы решить эту задачу, надо смоделировать плавный (неосциллирующий) компонент μ_0 рассматриваемого спектра. В этом состоит одна из основных задач обработки EXAFS-спектров. Известны несколько разных способов получения μ_0 и χ [1–5]. Например, плавный компонент EXAFS может быть описан с помощью полиномиального приближения [1–3]. Кроме того, можно рассматривать наборы узлов (E_j, μ_j) в интервалах определенной ширины. Тогда средние значения функции μ относительно средних аргументов E образуют плавную функцию μ_0 [4]. Однако при использовании этого метода сложно выбрать подходящую ширину интервала. Узкие диапазоны приводят к решениям неправильного вида. При широких интервалах возникают существенные ошибки вблизи границ усреднения. Другой подход к определению μ_0 связан с построением сплайна. В этом случае выбирают набор точек (E_j, μ_j), через которые проводится аппроксимационная функция (например, кубический сплайн) [1,5].

Также при обработке EXAFS можно применять вариационный принцип. Задача состоит в построении из физических соображений функционала, удобного для обработки данных EXAFS.

Предлагаемый метод

Для выделения плавной части EXAFS можно предложить функционал, который принимал бы минимальное значение при искомом μ_0 . Этот функционал должен зависеть и от μ , и от μ_0 , причем μ_0 должно быть функцией достаточно плавной и близкой к μ . Также есть смысл ввести дополнительное условие, чтобы определенный интеграл от $(\mu - \mu_0)$ по интервалу $[E_1, E_2]$, на котором определено μ_0 , был равен нулю. Таким образом, вводится функционал

$$\Phi[\mu_0] = \int_{E_1}^{E_2} dE \left[\alpha (\mu(E) - \mu_0(E))^2 + (1 - \alpha) \left(\frac{d\mu_0}{dE} \right)^2 + \beta (\mu(E) - \mu_0(E)) \right],$$

где α и β — варьируемые параметры, α всегда расположено между 0 и 1.

Искомое μ_0 может быть получено посредством решения уравнения Эйлера–Лагранжа для рассматриваемого функционала относительно μ_0 :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mu_0} = \frac{d}{dE} \frac{\partial \Phi}{\partial (d\mu_0/dE)}.$$

Для данного функционала уравнение Эйлера–Лагранжа имеет вид

$$\left(\frac{d^2}{dE^2} - C^2 \right) \mu_0 = C^2 (A - \mu).$$

Здесь параметры A и C равны $C = \sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}}$, $A = \frac{\beta}{2\alpha}$. Эти два параметра должны также удовлетворять дополнительному условию

$$\int_{E_1}^{E_2} (\mu(E) - \mu_0(E)) dE = 0.$$

Пара граничных условий дополняет текущую задачу до однозначно определенной. В данном случае имеет смысл рассматривать пару граничных условий 1-го рода

$$\mu_0(E_1) = \mu(E_1),$$

$$\mu_0(E_2) = \mu(E_2).$$

Во-первых, разработанный метод прост и эффективен при реализации, позволяет быстрые вычисления, физически и математически обоснован.

Во-вторых, данная методика приводит к качественным результатам. Метод был проверен на трех спектрах Cu и Cr, и сравнение его результатов с литературными данным показало, что применение данной методики допустимо.

В-третьих, данный способ содержит два варьируемых параметра, что позволяет модифицировать решение.

Результаты

Три проанализированных EXAFS-спектра показаны на рис. 1 и 2. Эти спектры получены для *K*-краев Cu и Cr соответственно. Значения энергии порога фотоионизации были выбраны 8.995 eV для края поглощения Cu и 5.977 — для Cr. В верхней части рис. 1 приведена EXAFS *K*-края Cu, взятая из литературы [1]. Спектр, показанный в нижней части рис. 1, получен на лабораторной установке MAXIM (Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon, South Korea). Там же был получен спектр *K*-края Cr. Два последних спектра предоставлены проф. Ю.Н. Юрьевым и У.К. Cho.

Три указанных спектра обрабатывались согласно разработанному методу. Параметр *S* варьировался от 0 до значений, примерно равных $25/\Delta E$, где ΔE — ширина диапазона определения μ_0 . Фурье-образы функций χ для проанализированных спектров показаны на рис. 3.

Зависимости рис. 3, *a* (для EXAFS *K*-края Cu, взятая из литературы) и рис. 3, *b* (для EXAFS *K*-края Cu, полученной на MAXIM) существенно различаются, хотя относятся к одному и тому же веществу. Это может быть объяснено разным происхождением образцов. Фурье-образ χ для EXAFS *K*-края Cr, приведенный на рис. 3, *c*, содержит два близких главных пика. Эта ситуация характерна для вещества с ОЦК-решеткой (таких, как хром), поскольку у таких веществ две первые координационные сферы атомов близки по радиусу.

Рассмотрим EXAFS Cu, взятую из литературы. Чтобы определить наиболее подходящую функцию μ_0 , необходимо критерий оптимизации. В качестве такого критерия можно выбрать экстремальное значение положения или амплитуды главного пика функции $FT(k\chi)$. Зависимости этих величин от *S* приведены на рис. 4. Для каждой из величин наблюдается один максимум. Для оптимизации плавного и осциллирующего компонентов EXAFS можно выбрать такое условие, чтобы положение или амплитуда главного пика $FT(k\chi)$ имели наибольшее значение.

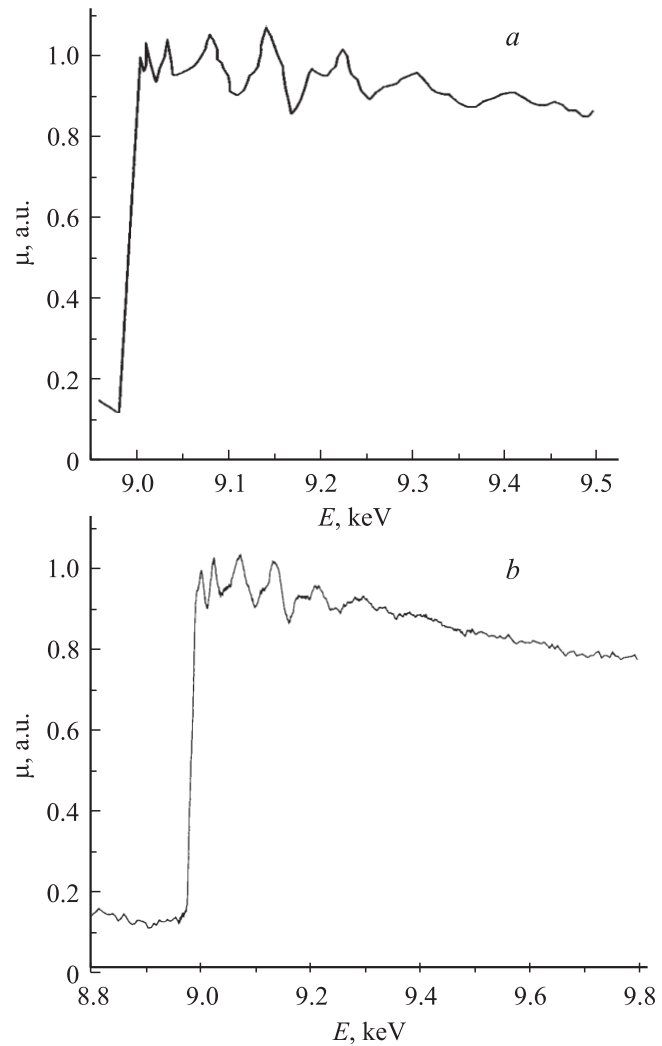


Рис. 1. *K*-край EXAFS Cu, взятый из литературы (вверху) и измеренный на установке 'MAXIM' в Южной Корее (внизу).

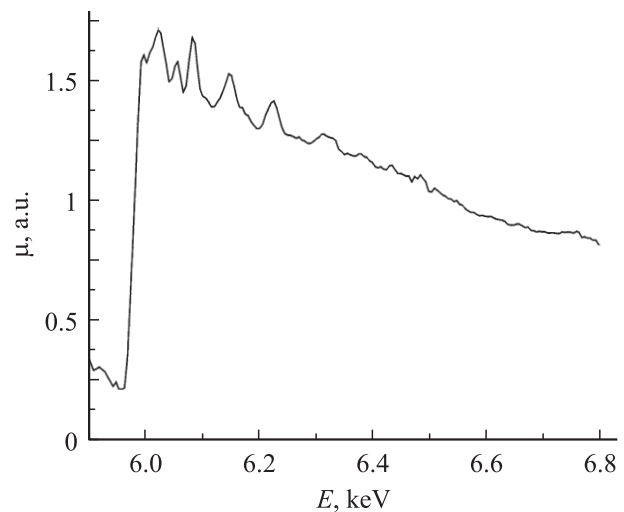


Рис. 2. *K*-край EXAFS Cr.

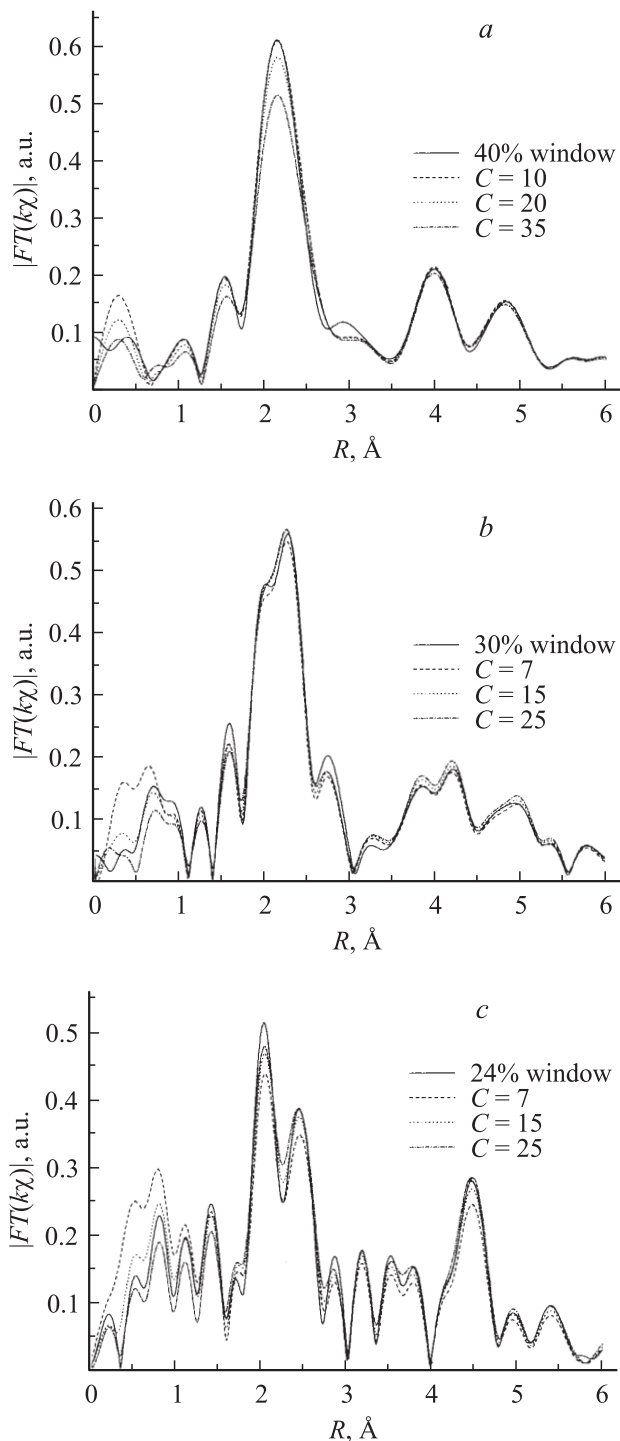


Рис. 3. Фурье-образы оцилляций EXAFS.

Другой способ определения наиболее подходящего значения параметра C состоит в применении вклада низких частот W в функцию $FT(k\chi)$. Этот вклад определяется как определенный интеграл функции $FT(k\chi)$ в диапазоне от нуля до последнего минимума перед главным пиком. Зависимость W от параметра C (для EXAFS K -края Cu , взятой из литературы) приведена на рис. 5. Как показано на этом рисунке, W падает с

ростом C . Такой характер зависимости W от C означает, что бóльшие значения C предпочтительны перед меньшими, поскольку низкочастотные гармонические компоненты функции χ не обусловлены рассеянием фотоэлектронов на атомах. С другой стороны, выбор высоких значений C , как выясняется, приводит к собственным оцилляциям функции μ_0 . Эти два обстоятельства ограничивают область выбора C .

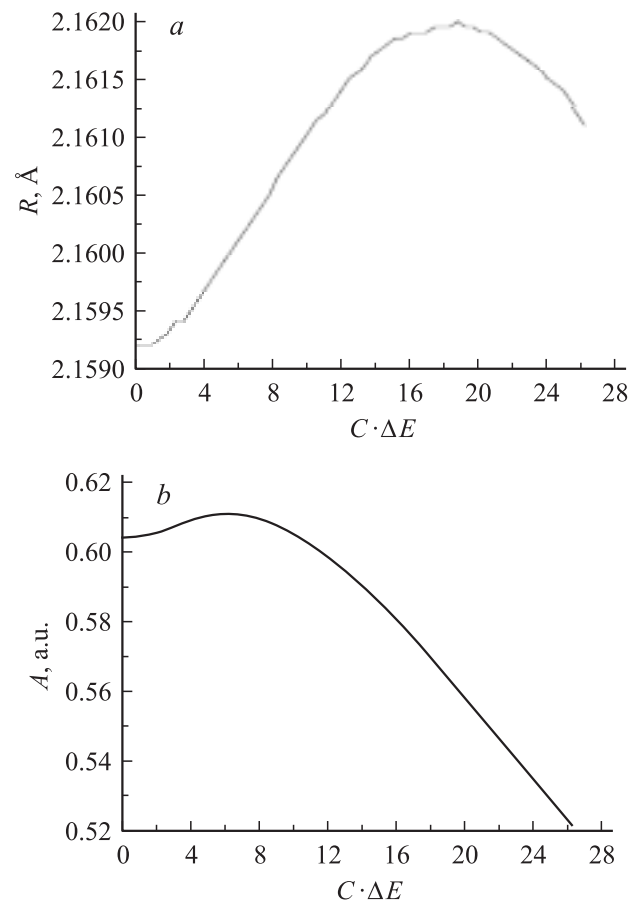


Рис. 4. Положение (a) и амплитуда (b) главного пика $FT(k\chi)$ для различных значений параметра C .

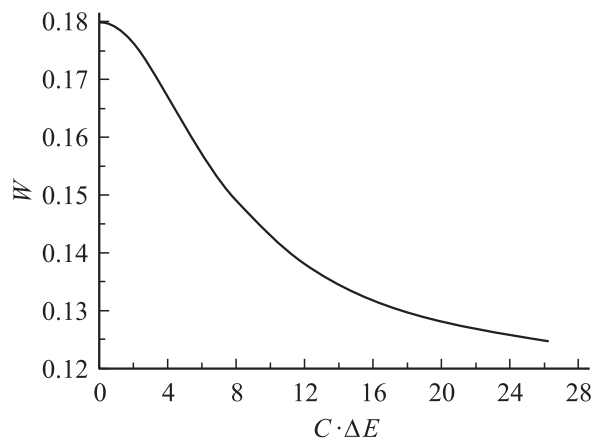


Рис. 5. Вклад низкочастотных составляющих W относительно значений C .

Выводы

1. Разработан физически и математически обоснованный метод определения плавной и осциллирующей составляющих EXAFS-спектров. Этот метод основан на решении вариационной задачи, эквивалентной дифференциальному уравнению второго порядка относительно плавной составляющей EXAFS-спектра при граничных условиях первого рода.

2. Проведено сравнение разработанной методики с общепринятыми методами выделения осциллирующей части EXAFS-спектров.

3. Развитый метод обработки EXAFS-спектров позволяет получать результаты, близкие к аналогичным результатам обработки EXAFS-спектров с помощью одной из распространенных методик — усреднения данных EXAFS-спектра по переменному массиву упорядоченных узлов.

4. Способ обработки EXAFS-спектров, описанный в настоящей работе, допускает вариацию по двум параметрам. Даже при наличии одного дополнительного подгоночного условия, наложенного на параметры метода, он остается достаточно гибким и позволяет выбирать модель плавной и осциллирующей составляющих EXAFS-спектра, наиболее подходящих под какой-либо критерий оптимизации.

5. Описанный способ обработки EXAFS-спектров, примененный к экспериментальным данным, полученным при исследовании образцов меди (Cu) и хрома (Cr), показывает хорошее согласие с литературными данными.

Список литературы

- [1] X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. Vol. 92 / Ed. by D.C. Koningsberger and R. Prins. Eindhoven; The Netherlands: John Wiley & Sons, 1988.
- [2] *Ravel B.* EXAFS Analysis with FEEF and FEFFIT. Part 2: Commentary (<http://feff.phys.washington.edu/~{ravel/>).
- [3] *Strutinsky V.M. and Ivanjuk F.A.* // Nucl. Phys. A. 1975. Vol. 255. P. 405.
- [4] *Krappe H.J., Rossner H.H.* // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 104 102.
- [5] *Ведринский P.B.* // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 79.