

01;12

Вариационный принцип в применении к анализу дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения

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

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: mischar@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 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 EXAFS-спектра меди. Указан способ оптимизации решения. Представлены результаты применения предложенного метода к экспериментальным спектрам.

PACS: 61.10.Ht

1. 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. Преимущества этого подхода состоят в том, что он имеет под собой физическую основу, поэтому он может быть применен к широкому классу веществ — как при изучении конденсированных сред, так и в случае жидкостей, газов, молекулярных объектов. Также данный подход допускает вариацию метода по параметру (т.е. обеспечивает гибкость методики) и не требует дополнительных громоздких операций (таких, как определение ряда промежуточных узлов).

2. Предлагаемый метод. Для выделения плавной части EXAFS мы можем 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 и α всегда расположено между 0 и 1.

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

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

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

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

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

Разработанный метод прост и эффективен при реализации, позволяет быстрые вычисления, физически и математически обоснован. Как показано ниже, данная методика приводит к качественным результатам. Наконец, данный способ содержит два варьируемых параметра, что позволяет модифицировать решение.

3. Результаты. Проанализированный EXAFS-спектр показан на рис. 1, *a*. Он соответствует K -краю Cu . Значение энергии порога фотоионизации было выбрано равным 8.995 eV. Данный EXAFS-спектр взят из литературы [1].

Определение плавного компонента указанного спектра было проведено согласно разработанному методу. Параметр C варьировался от 0 до значений, примерно равных $25/\Delta E$, где ΔE — ширина диапазона определения μ_0 . Фурье-образы функций χ для различных значений C показаны на рис. 1, *b*.

Жирной линией на рис. 1, *b* показан результат определения $FT(k\chi)$ в случае обработки EXAFS-спектра (рис. 1, *a*) посредством усреднения данных [5] по диапазону, ширина которого составила 40% от полного диапазона энергий ΔE обрабатываемых данных. Рис. 1, *b* показывает, что применение одного из общепризнанных методов обработки EXAFS

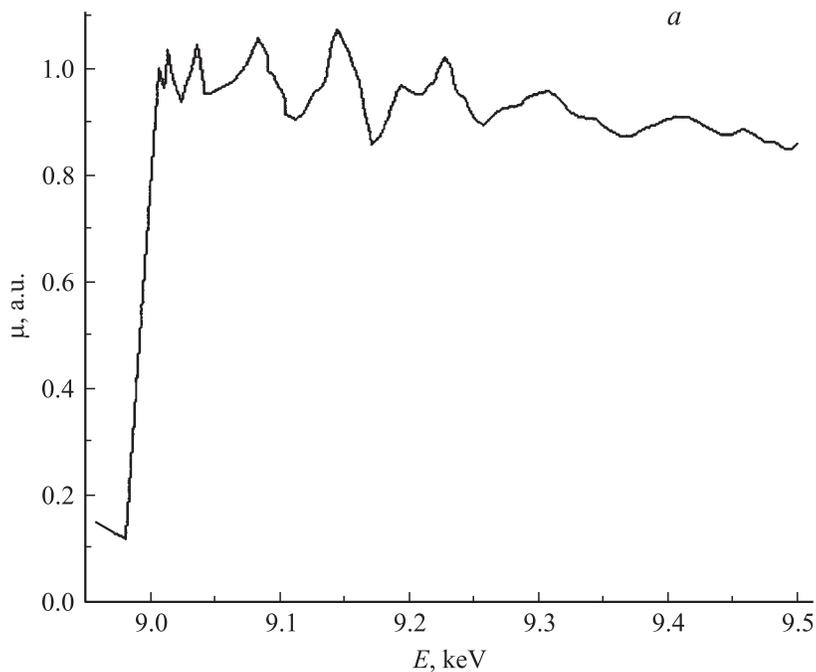


Рис. 1. *a* — K -край EXAFS Cu, взятый из литературы [1]; *b* — Фурье-образы осцилляций EXAFS K -края Cu (*a*) для различных значений параметра C .

приводит к результатам, схожим с результатами обработки EXAFS способом, представленным в данной статье.

Чтобы определить наиболее подходящую функцию μ_0 , необходим критерий оптимизации. В качестве такого критерия следует выбрать экстремальное значение положения или амплитуды главного пика функции $FT(k\chi)$. Зависимости этих величин от C приведены на рис. 2, *a* и *b*. Для каждой из величин наблюдается один максимум. Для оптимизации плавного и осциллирующего компонентов EXAFS следует выбрать такое условие, чтобы положение или амплитуда главного пика $FT(k\chi)$ имели наибольшее значение.

Другой способ определения наиболее подходящего значения параметра C состоит в применении вклада низких частот W в функцию

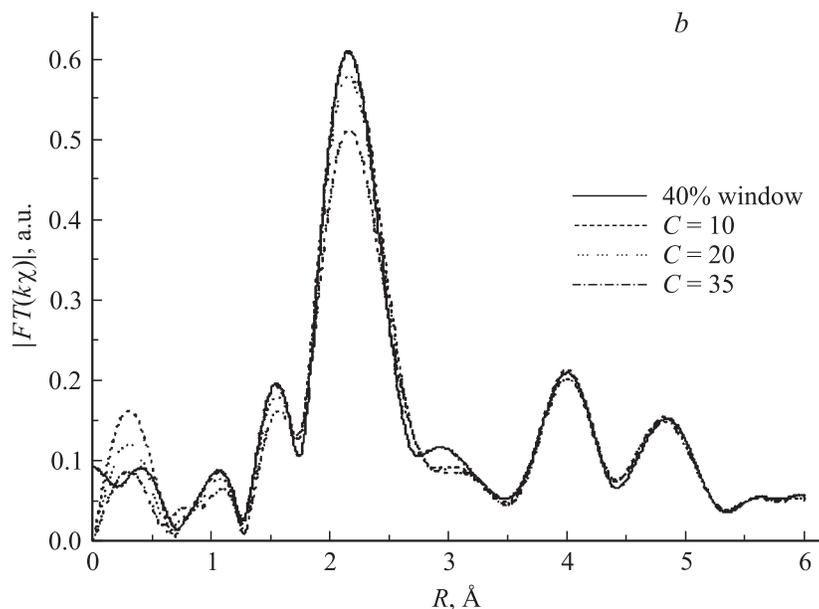


Рис. 1 (продолжение).

$FT(k\chi)$. Этот вклад определяется как определенный интеграл функции $FT(k\chi)$ в диапазоне от 0 до последнего минимума перед главным пиком. Зависимость W от параметра C (для EXAFS K -края Cu , взятой из литературы) приведена на рис. 3. Как показано на этом рисунке, W падает с ростом C . Такой характер зависимости W от C означает, что большие 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 осцилляциям функции μ_0 . Эти два обстоятельства ограничивают область выбора C . Характерной величиной, определяющей выбор диапазона допустимых значений C , является обратный период осцилляций функции $\mu_0(E)$. Для рассмотренного здесь EXAFS-спектра K -края Cu эта величина составляет примерно 10 keV^{-1} . Когда C существенно больше этой величины, функция μ_0 содержит собственные осцилляции, что делает

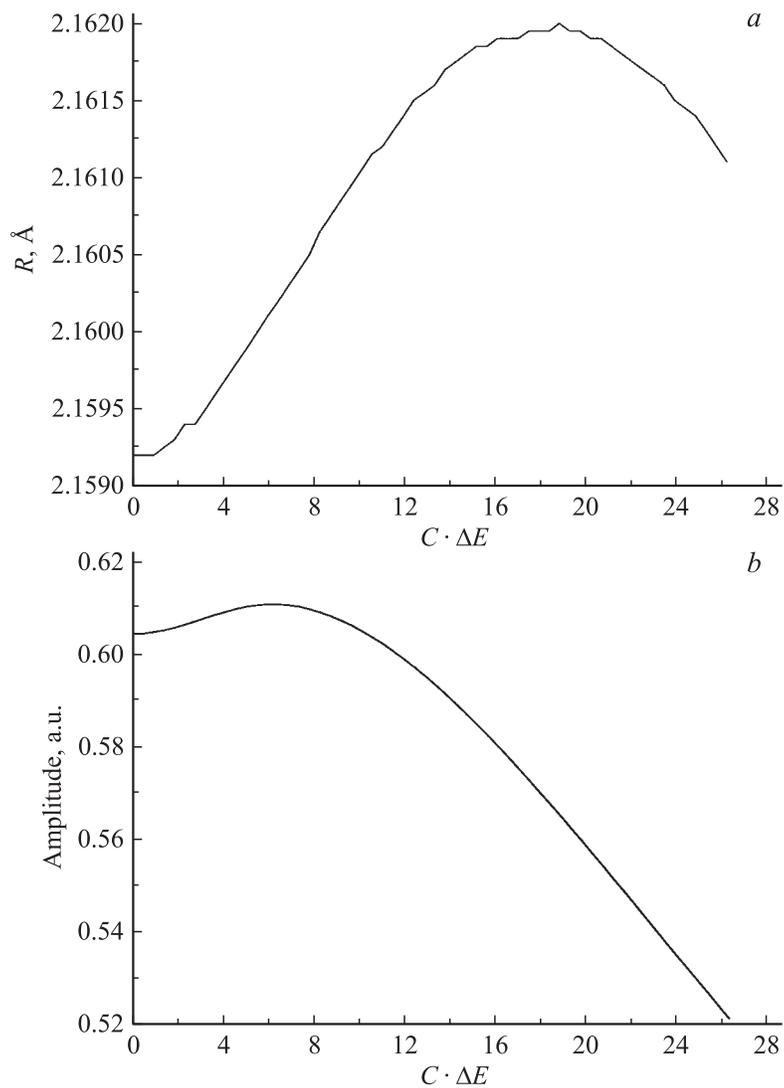


Рис. 2. *a* — положение главного пика $FT(k\chi)$ для различных значений параметра C ; *b* — амплитуда главного пика $FT(k\chi)$ для различных значений параметра C .

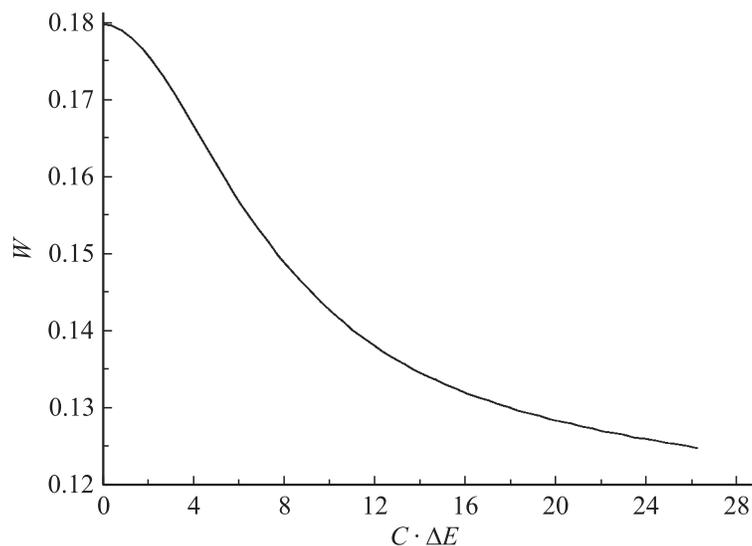


Рис. 3. Вклад низкочастотных составляющих W относительно значений C .

результаты определения χ менее качественными. Если C существенно меньше этой величины, μ_0 не имеет собственных осцилляций, но существенно возрастает доля низкочастотных составляющих в распределении межатомных расстояний $FT(k\chi)$. В данном случае (см. рис. 3) при $C = 8$ эта доля составляет 0.15, а при $C = 4$ возрастает до 0.17 (в то время как при $C = 14$ она равна всего лишь 0.135).

4. 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 данной 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 образца меди (Cu), показывает хорошее согласие с литературными данными.

Список литературы

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