

Анализ EXAFS спектров в условиях сильной корреляции между структурными параметрами

В.В. Срабионян, Л.А. Авакян, В.В. Прядченко, Ю.Ю. Дмитриев,

Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Предложена методика определения параметров локальной атомной структуры в окрестности поглощающего атома при наличии различных типов координирующих атомов в условиях сильных корреляций между структурными параметрами. Методика применяется для получения структурных параметров из ряда тестовых сигналов, моделирующих EXAFS спектры наночастиц состоящих из атомов платины и серебра. На основе результатов проведенных исследований сделан вывод об улучшении по сравнению с общепринятым Фурье-анализом точности определяемых амплитудных параметров.

Ключевые слова: протяжённая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения, EXAFS, многомерная оптимизация, корреляция между подгоняемыми параметрами, биметаллические наночастицы, локальная атомная структура.

1. Введение

Благодаря своим уникальным по сравнению с соответствующими объемными образцами физическим и химическим свойствам наноматериалы находят все более широкое применение. Для развития методов получения, а также для понимания зависимости свойств наноматериалов от условий их синтеза большое внимание уделяется задачам получения информации о локальной атомной структуре наночастиц [1-4]. Для такого структурного анализа рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) представляется многообещающей, поскольку экспериментальные спектры наночастиц чувствительны к изменяющимся внешним воздействиям или условиям синтеза наночастиц, а также отличаются от экспериментальных спектров соответствующих объемных образцов. Интерпретация этих отличий в спектрах и их численный анализ позволяют получить требуемую структурную информацию. Однако, наличие в образце различных типов окружения поглощающего атома делает такую интерпретацию и

сопутствующий количественный анализ затруднительными, поскольку использование сложных моделей локального окружения в задаче определения атомной структуры наноматериалов, а также любых других соединений, по спектрам рентгеновской абсорбционной спектроскопии требует введения достаточно большого количества параметров, которые сильно коррелируют друг с другом. Такие корреляции на фоне присутствия в экспериментальном сигнале частот (межатомных расстояний), неучтенных в используемой для фитинга модели структуры ближнего окружения поглощающего атома, приводят к неустойчивостям получаемых значений структурных параметров по отношению к выбору стартовых значений, выбору используемой для анализа области экспериментального спектра и весовых функций, и, как следствие, к неоднозначностям в выборе сопоставляемых моделей строения материала. Поэтому, как правило, исследования материалов с помощью EXAFS спектров ограничиваются получением характеристик локальной атомной структуры наночастиц, усредненных по всем поглощающим атомам. Между тем, неуклонно растет интерес к получению более детальной информации о локальном строении внутренней области наночастиц, их приповерхностного слоя [5, 6].

В настоящей работе, в рамках Фурье-анализа EXAFS спектров, разрабатывается техника получения параметров локальной структуры в окрестности атомов, имеющих различный характер ближнего окружения в материале, в условиях сильной корреляции параметров осциллирующей части $\chi(k)$ (где k – волновое число фотоэлектрона) EXAFS сигнала. Предлагаемая техника тестируется на ряде примеров, моделирующих локальную структуру в окрестности поглощающих атомов в биметаллических материалах состава PtAg.

2. Методика Фурье-анализа EXAFS спектров

Рентгеновские спектры поглощения вещества вблизи края поглощения, соответствующему энергии ионизации электронов атомного остова демонстрируют сложную структуру, представляющую собой резкий скачок (белую линию) и следующие за ним осцилляции (тонкую структуру) коэффициента поглощения, представляющие собой EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure — протяжённая тонкая структура спектров поглощения) $\chi(k)$. Как оказалось, природа этих осцилляций связана с рассеянием выбитого фотоном электрона (с волновым числом k) на атомах, окружающий поглощающий. Этот факт позволяет получать информацию о ближайших соседях атома в веществе [7], в частности, число соседей, располагающихся на одинаковом расстоянии (N), расстояние до этих соседей (R) и фактор Дебая-Валлера (σ^2), характеризующий температурную и структурную разупорядоченность. Идея Фурье-анализа заключается в подборе таких параметров, чтобы добиться наилучшего описания Фурье-преобразованного (ФП) экспериментального спектра $\chi(R)$, при этом, качество фитинга Фурье-образов экспериментальных спектров, например, в R -пространстве, оценивается, как правило, по величине R -фактора или по величине среднеквадратичной невязки χ_v^2 . В некоторых случаях, а именно при наличии существенных корреляций между параметрами, поиск минимума невязки, может привести к неверным параметрам. Причиной этого является то, что ошибки модели локального окружения атомов в соединении компенсируются отклонением параметров от истины. Как правило, погрешности в определении расстояний составляют 0.01 Å, а амплитудных характеристик (координационных чисел N) – 10 %. При изучении металлических сплавов и многокомпонентных наночастиц, координационные числа, предоставляющие ценную информацию о структуре материала,

определены ещё хуже, иногда они выходят даже в нефизическую отрицательную область значений, коррелируя друг с другом и с факторами Дебая-Валлера.

Ключевой идеей преодоления ограничений, налагаемых наличием корреляций, является использование результатов Фурье-анализа, полученные с использованием различных k -весов при ФП, либо различных интервалов ФП, поскольку влияние неточности модели зависит от выбранного k -веса при Фурье преобразовании. Анализ такого распределения неучтенного вклада по варьируемым параметрам в зависимости от k -веса позволяет добиться минимизации его влияния на значения варьируемых параметров.

Таким образом, предлагаемая методика состоит из нескольких шагов:

1) выбираются k -интервалы из условия минимальности квадратов отклонений для каждого варьируемого параметра в совокупности.

2) на каждом k -интервале выбирается один параметр из числа варьируемых, (желательно, не структурный и наименее устойчивый), для пошагового варьирования с целью минимизации квадратов отклонений для совокупности оставшихся варьируемых параметров.

Шаг 2) повторяется до тех пор, пока не будут достигнуты устойчивые значения варьируемых параметров (дисперсия $\sim 1\%$).

По отличиям в значениях структурных параметров, полученных вышеописанным способом на разных k -интервалах, можно судить о полноте структурной модели локального окружения поглощающего атома и о справедливости получаемых параметров атомной структуры.

Для реализации этой схемы была написана компьютерная программа на основе CUDA, выполняющая 10 миллионов двухвкладовых фитингов в час, на компьютере оборудованном двумя видеокартами nvidia, производительностью 5.5 TFLOPS.

Тестирование алгоритма и программы проводилось с помощью теоретических Pt L₃-EXAFS спектров, полученных методом полного многократного рассеяния [8] на атомных muffin-tin потенциалах [9] с помощью программы FEFF [10]. При этом, полученный сигнал содержал большее число вкладов, чем в подгоняемой модели атомного окружения. Атомная структура в первом и третьем тесте содержит лишь две координационные сферы, состоящих из атомов Pt и Ag. Тесты отличаются величинами координационных чисел (см. Таблицу № 1). Во втором тесте спектр рассчитан для идеального ГЦК кластера, в котором половина атомов Pt была случайным образом заменена на Ag.

Результаты анализа тестовых сигналов, представленные в Таблице 1, проведён на k -интервале 5-14 Å⁻¹, поскольку заметный вклад в область малых k дают вклады от процессов рассеяния на легких атомах стабилизирующей среды, учёт которых сильно усложняет задачу [11]. Как можно видеть из Таблицы 1, точность определения координационных чисел с использованием предложенной методики превосходит точность, получаемую при применении общепринятой методики.

Таблица № 11

Результаты применения различных подходов анализа EXAFS спектров

Тест	Рассеиватель	Параметр	«Истинные» значения параметров	Применение стандартного подхода	Применение разрабатываемого подхода
1	Pt	N	9.6	8.70	9.46
		$\sigma^2, \text{Å}^2$	0.008	0.0072	0.0082
		R, Å	2.772	2.766	2.764
	Ag	N	2.40	1.98	2.5
		$\sigma^2, \text{Å}^2$	0.0085	0.0066	0.0090
		R, Å	2.812	2.801	2.820
2	Pt	N	6.64	6.45	6.52
		R, Å	2.850	2.839	2.845
		Ag	N	3.29	2.91
		R, Å	2.800	2.785	2.785
3	Pt	N	3.60	3.09	3.2
		$\sigma^2, \text{Å}^2$	0.0080	0.0070	0.0085



	R, Å	2.762	2.767	2.763
Ag	N	8.40	7.77	8.39
	$\sigma^2, \text{Å}^2$	0.0085	0.0080	0.0087
	R, Å	2.802	2.794	2.800

Заключение

Разработана методика Фурье-анализа EXAFS спектров, позволяющая уменьшить влияние корреляции между амплитудными параметрами на определяемые значения. Методика реализована в виде высокоэффективной параллельной программы CUDA. Тестирование методики на теоретических спектрах показало ее применимость для анализа структуры биметаллических Pt-Ag наночастиц с достаточно высокой точностью определения координационных чисел, в ряде случаев достигающей 5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета.

Литература

1. Sanchez S.I., Menard L.D., Bram A., Kang J.H., Small M.W., Nuzzo R.G., Frenkel A.I., J. Am. Chem. Soc. 2009. V.131. pp.7040-7054.
2. Jagdeep S., Lamberti C., van Bokhoven J.A., Chem. Soc. Rev. 2010. V.39. pp.4754-4766.
3. Bordiga S., Groppo E., Agostini G., van Bokhoven J.A., Lamberti C., Chem. Rev. 2013. V.113. pp.1736-1850.
4. Беленов С.В., Гебретсадик В.И., Гутерман В.Е., Скибина Л.М., Лянгузов Н.В. Формирование массива наночастиц при электроосаждении платины на стеклоуглерод и дисперсный углеродный носитель // «Инженерный вестник Дона», 2014, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2461
5. Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V., Makhboroda A.V., Rusakova E.B., Avakyan L.A., Schneider R., Dubiel M., Bugaev L.A. // J. Non-Cryst. Sol. 2013. V.382. pp.24-31.

6. Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V., Avakyan L.A., van Bokhoven J.A., Bugaev L.A. // J. Phys. Chem. Sol. 2014. V.74. pp.470-476.
7. Боровский И.Б., Ведринский, Р.В., Крайзман В.Л., Саченко В.П. EXAFS-спектроскопия - новый метод структурных исследований // Успехи физических наук. 1986. Т.149. С. 275-324.
8. Gurman S.J, Binsted N., Ross I. A rapid, exact, curved-wave theory for EXAFS calculations. // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1986. V.19(11), pp.1845-1854.
9. Bugaev, L. A.; Vedrinskii, R. V.; Levin, I. G. & Airapetian, V. M. Crystalline potential for photoelectron scattering phase-shift calculations and X-ray absorption spectra of Ti in crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. 1991. V.3. pp.8967-8970
10. 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. V.58. pp.7565-7576.
11. Прядченко В.В., Срабионян В.В., Галустов А.Д., Авакян Л.А., Михейкина Е.Б., Зубавичус Я.В., Гутерман В.Е., Бугаев Л.А. Определение атомной структуры биметаллических наночастиц состава Pt-Ag в металлуглеродных катализаторах по данным спектроскопии рентгеновского поглощения // Инженерный вестник Дона. 2014, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2369

References

1. Sanchez S.I., Menard L.D., Bram A., Kang J.H., Small M.W., Nuzzo R.G., Frenkel A.I., J. Am. Chem. Soc. 2009. V.131. pp.7040-7054.
 2. Jagdeep S., Lamberti C., van Bokhoven J.A., Chem. Soc. Rev. 2010. V.39. pp.4754-4766.
-

3. Bordiga S., Groppo E., Agostini G., van Bokhoven J.A., Lamberti C., Chem. Rev. 2013. V.113. pp.1736-1850.
4. Belenov S.V., Gebretsadik V.I., Guterman V.E., Skibina L.M., Lyanguzov N.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2461
5. Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V., Makhaboroda A.V., Rusakova E.B., Avakyan L.A., Schneider R., Dubiel M., Bugaev L.A. // J. Non-Cryst. Sol. 2013. V.382. pp.24-31.
6. Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V., Avakyan L.A., van Bokhoven J.A., Bugaev L.A. // J. Phys. Chem. Sol. 2014. V.74. pp.470-476.
7. Borovskiy I.B., Vedrinskiy, R.V., Krayzman V.L., Sachenko Uspekhi fizicheskikh nauk, 1986, V.149, pp.275-324.
8. Gurman S.J, Binsted N., Ross I. A rapid, exact, curved-wave theory for EXAFS calculations. // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1986. V.19(11), pp.1845-1854.
9. Bugaev, L. A.; Vedrinskii, R. V.; Levin, I. G. & Airapetian, V. M. Crystalline potential for photoelectron scattering phase-shift calculations and X-ray absorption spectra of Ti in crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. 1991. V.3. pp.8967-8970
10. 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. V.58. pp.7565-7576.
11. V.V. Pryadchenko, V.V. Srabionyan, A.D. Galustov, L.A. Avakyan, E.B. Mikheykina, Ya.V. Zubavichus, V.E. Guterman, L.A. Bugaev Inženernyj vestnik Dona (Rus) – 2014 – №2.