

LATVIJAS UNIVERSITĀTES
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**REŽĢA DINAMIKAS ANIZOTROPIJAS PĒTĪJUMI
METĀLOS, IZMANTOJOT RENTGENSTARU
ABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJU**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Vitalijs Dimitrijevs**

Studenta apliecības Nr.: vd19013

Darba vadītāji: *Dr. Phys.* Aleksejs Kuzmins

Dr. Chem. Agris Bērziņš

RĪGA

2024

ANOTĀCIJA

Režģa dinamikas anizotropijas pētījumi metālos, izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju. Dimitrijevs. V., darba vadītāji Dr. Phys. Aleksejs Kuzmins, Dr. Chem. Agris Bērziņš. Maģistra darbs, 84 lappuses, 52 attēli, 6 tabulas, 83 literatūras avoti, 27 pielikumi. Latviešu valodā.

Šajā darbā tika pētītā metālu ar heksagonālu blīvā sakārtojuma (titāns, kobalts, cirkonijs, cinks, kadmijs un hroms) un telpiski centrētu kubisku (hroms un molbdēns) kristālisko režģi režģa dinamikas anizotropija plašā temperatūras apgabalā. Izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju un apgrieztā Monte-Karlo metodi tika iegūtas pilnas un parciālas radiālā sadalījumā funkcijas un vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes metāls-metāls atompāriem.

RENTGENSTARU ABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJA, APGRIEZTĀ MONTE-KARLO METODE, VIDĒJA KVADRĀTISKĀ RELATĪVĀ NOVIRZE, REŽĢA DINAMIKAS ANIZOTROPIJA.

ABSTRACT

Investigation of lattice dynamics anisotropy in metals using x-ray absorption spectroscopy. Dimitrijevs V., supervisors Dr. Phys Alekejs Kuzmins, Dr. Chem. Agris Bērziņš. Master's thesis, 84 pages, 52 figures, 6 tables, 83 literature references, 27 appendixes. In Latvian.

In this thesis, the lattice dynamics anisotropy of metals with hexagonal close-packed (titanium, cobalt, zirconium, zinc, cadmium and chromium) and body-centered cubic (chromium and molybdenum) crystal lattices was investigated over a wide temperature range. Total and partial radial distribution functions and mean-square relative displacements for metal-metal atomic pairs were obtained using x-ray absorption spectroscopy combined with reverse Monte Carlo method.

X-RAY ABSORPTIONS SPECTROSCOPY, REVERSE MONTE CARLO, MEAN-SQUARE RELATIVE DISPLACEMENT, ANISOTROPY OF LATTICE DYNAMICS.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	7
IEVADS	8
1. LITERATŪRAS APSKATS	10
1.1. Anizotropija metālos	10
1.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija	13
1.3. Apgrieztā Monte-Karlo metode	21
1.4. Režģa dinamika	24
2. EKSPERIMENTĀLA DAĻA	27
2.1. Pētāmie paraugi	27
2.2. Rentgenstaru difrakcijas eksperiments	28
2.3. Rentgenstaru absorbcijas eksperiments un datu apstrāde	28
2.4. Apgrieztā Monte-Karlo simulācijas	29
2.5. MSRD iegūšana	33
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	37
3.1. Rentgenstaru difrakcijas rezultātu analīze	37
3.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopijas un Apgrieztā Monte-Karlo rezultāti	39
3.3. MSRD iegūšanas metožu salīdzināšana	53
3.4. Radiālo sadalījumu funkciju un MSRD analīze	59
SECINĀJUMI	75
IZMANTOTA LITERATŪRA	76
PATEICĪBAS	85
PIELIKUMI	86
1. pielikums	86
Dalība konferences un vasaras skolas	86
2. pielikums	87
Dalība sinhrotrona eksperimentos	87
3. pielikums	88
datu analīzes skripta programmas kods Python valodā (komentāri ar paskaidrojumu sākas ar # un ir rakstīti treknrakstā)	88
4. pielikums	93
Uzrakstītas atomu koordinātu datu analīzēs programmas darbības shēma un aprakstīts algoritms	93

5. pielikums	94
Metāliskās molibdēna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	94
6. pielikums	95
Metāliskās molibdēna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	95
7. pielikums	97
Metāliskās bcc hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	97
8. pielikums	98
Metāliskās bcc hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	98
9. pielikums	100
Metāliskās hcp hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	100
10. pielikums	101
Metāliskās hcp hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	101
11. pielikums	103
Metāliskās titāna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	103
12. pielikums	104
Metāliskās titāna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	104
13. pielikums	106
Metāliskās kobalta folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	106
14. pielikums	107
Metāliskās kobalta folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	107
15. pielikums	109
Metāliskās cirkonija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	109
16. pielikums	110
Metāliskās cirkonija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	110
17. pielikums	112
Metāliskās cinka folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	112
18. pielikums	113
Metāliskās cinka folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	113
19. pielikums	115
Metāliskās kadmija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT	115
20. pielikums	116
Metāliskās kadmija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT	116
21. pielikums	118
Hcp hroma parauga A veida parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras	118

22. pielikums	119
Hep hroma parauga B veida parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras	119
23. pielikums	120
Kobalta parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras.....	120
24. pielikums	121
Kobalta parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras.....	121
25. pielikums	122
Titāna parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras	122
26. pielikums	123
Cinka parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras	123
27. pielikums	124
Cirkonija parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras.....	124

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

- bcc – telpiski centrēta kubiska (*body-centered cubic*);
- BFT – apgriezta Furjē transformācija (*Back Fourier Transform*);
- DCF – novirzes korelāciju funkcija (*Displacement Correlation Function*);
- EXAFS – izstieptā rentgenabsorbcijas sīkstruktūra (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*);
- hcp – heksagonāla blīvā sakārtojuma (*hexagonal close-packing*);
- HL - Hedin-Lundgvista (*Hedin-Lungquist*);
- FT - Furjē transformācija (*Fourier Transform*);
- MSD – vidējā kvadrātiskā novirze (*Mean-Square Displacement*);
- MSRD – vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze (*Mean-Square Relative Displacement*);
- RDF – radiālā sadalījuma funkcija (*Radial Distribution Function*);
- RMC – apgrieztā Monte-Karlo metode (*Reverse Monte Carlo*);
- WT – veivletu transformācija (*Wavelet transform*);
- XANES – rentgenabsorbcijas spektra pie-malas struktūra (*X-Ray Absorption Near-Edge Structure*);
- XAS – rentgenstaru absorbcijas spektroskopija (*X-Ray Absorptions Spectroscopy*);
- XRD – rentgenstaru difrakcija (*X-Ray Diffraction*);
- 3D – trisdimensionāls (*three-dimensional*).

IEVADS

Materiālu režģa dinamikas pētījumi ir mūsdienās aktuāla pētījumu sfēra vairākās fizikas un ķīmijas apakšnozarēs. Režģa dinamika ir pētīta dažādos materiālos, kā piemēram, feromagnētikos,^{1,2} svīna savienojumos,³ f elementu hidrīdos.⁴ Tas ir tikai maza daļa no materiāliem, kuros pēta režģa dinamiku. Paralēli ar veiktiem eksperimentiem attīstās metodes režģa dinamikas noteikšanai un paredzēšanai no datorsimulācijām.⁵⁻⁷ Režģa dinamikas dati varētu būt pielietoti modeļu un potenciālu pārbaudei.^{8,9} Anizotropisku struktūru režģa dinamikas pētījumi ir veicami, tomēr tie bieži ir komplicētāki, nekā izotropiskām struktūrām.^{10,11}

Pēdējos piecpadsmit gados zinātnieki sāka aktīvi veidot un pētīt vidējās un augstās entropijas sakausējumus.¹² Tie ir sakausējumi, kuri sastāv no trim-četriem (vidējas entropijas sakausējumi) vai vairākiem (augstās entropijas sakausējumi) metāliem, kuri, atšķirībā no klasiskiem sakausējumiem, ir līdzīgās atomu proporcijās.¹³ Lai labāk izprastu šo sakausējumu dabu ir vērts pētīt arī to veidojošus komponentus – metālus.

Struktūras un saistīto ar to parametru izpētē ir pielietojamas rentgenmetodes, jo rentgenstarojuma viļņu garums ir salīdzināms ar atomu izmēriem.¹⁴ Materiāla līdzsvarotu struktūru ir iespējams noteikt no rentgenstaru difrakcijas,¹⁵ savukārt saistītus ar režģa dinamiku parametrus, kā piemēram, vidēju kvadrātisku relatīvu novirzi, var izpētīt, izmantojot rentgenabsorbcijas spektroskopiju vai izstieptas rentgenabsorbcijas sīkstruktūras (EXAFS) spektroskopiju.¹⁶

Kā vienu no galvenajām problēmām EXAFS spektroskopijā var izcelt to, ka EXAFS spektra aprakstošo vienādojumu ir sarežģīti atrisināt skaitliski ar nepieciešamo precīzītāti.¹⁷ Tā kā parametri, no kuriem ir atkarīgs EXAFS spektrs ir saistīti ar parauga momentāno struktūru, var izmantot atomkustību modelējošas metodes, lai izanalizētu EXAFS spektru. Šī darba ietvaros tika izmantota apgrieztā Monte-Karlo metode, kura balstās uz nejaušo strukturālo izmaiņu ieviešanu analizējamā struktūrā, un šis struktūras parametru salīdzināšanu ar eksperimentāajiem datiem.¹⁸

Pētījumam tika izvēlēti astoņi metāliski paraugi, no kuriem pieciem (Zr, Ti, Cd, Zn, Co) ir heksagonāla blīvā sakārtojuma struktūra, diviem (Cr, Mo) ir telpiski centrēta kubiskā struktūra, savukārt pēdējam paraugam, kas ir hroma folija uz organiskas pamatnes, ir sagaidāms, ka struktūra nesakrītīs ar kubisko hroma paraugu.

Darba mērķis: noteikt struktūru uz pamatnes izaudzēta hroma paraugam ar rentgenstaru difrakciju un izpētīt lokālas režģa dinamikas anizotropiju visiem pētāmajiem paraugiem, izmantojot modificēto ar apgrieztas Monte-Karlo metodi EXAFS spektroskopiju.

Darba uzdevumi:

- apskatīt un izanalizēt pieejamo literatūrā informāciju par pētāmajiem paraugiem un metālu anizotropiju;
- izpētīt literatūru par pielietotajām metodēm un teorijām;
- noteikt izaudzēta uz organiskas pamatnes hroma struktūru, izmantojot rentgendifrakciju;
- veikt rentgenstaru absorbcijas mērījumus pētāmajiem paraugiem plašā temperatūras diapazonā un izanalizēt iegūtos EXAFS spektrus, izmantojot apgrieztā Monte-Karlo metodi;
- izanalizēt no apgrieztā Monte-Karlo metodes iegūtos lokālas režģa dinamikas datus un veikt secinājumus par to anizotropiju visiem analizētajiem materiāliem.

Autora ieguldījums: šī darba autors piedalījās rentgenstaru absorbcijas (DESY sinhrotronu centrā) un rentgenstaru difrakcijas eksperimentos, veica rentgenabsorbcijas spektru apstrādi, apgrieztā Monte-Karlo metodes simulācijas, radiālā sadalījuma funkciju analīzi, kā arī rakstīja programmas kodu datu analīzes skriptam.

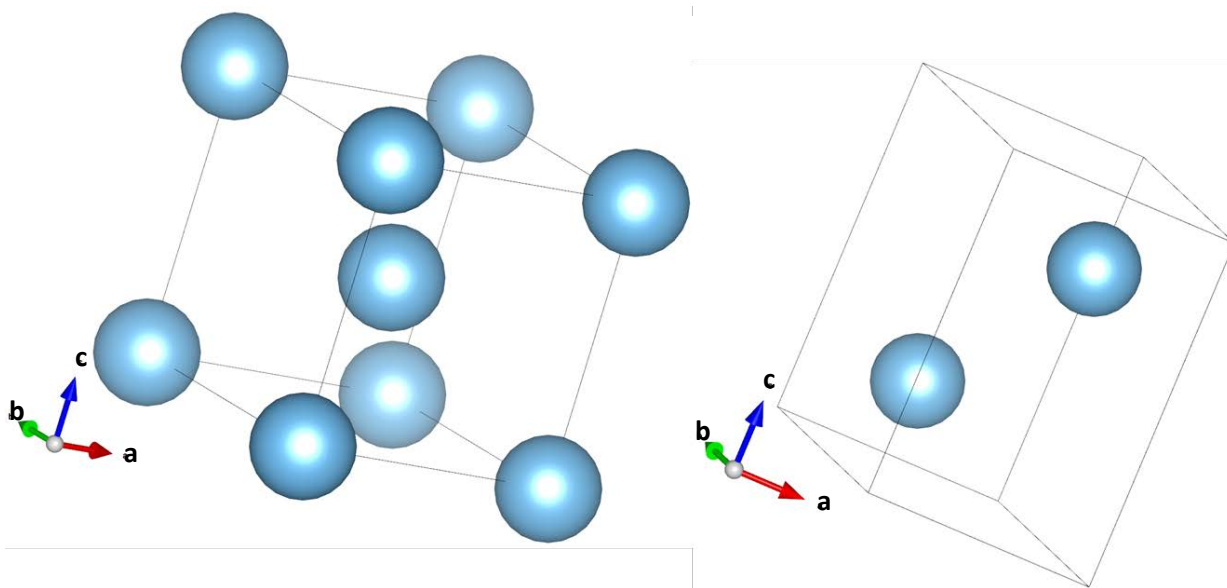
1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Anizotropija metālos

Šajā sadaļā ir aprakstīta metālu struktūra ar hcp un bcc kristālografiskiem režģiem un šo struktūru anizotropija.

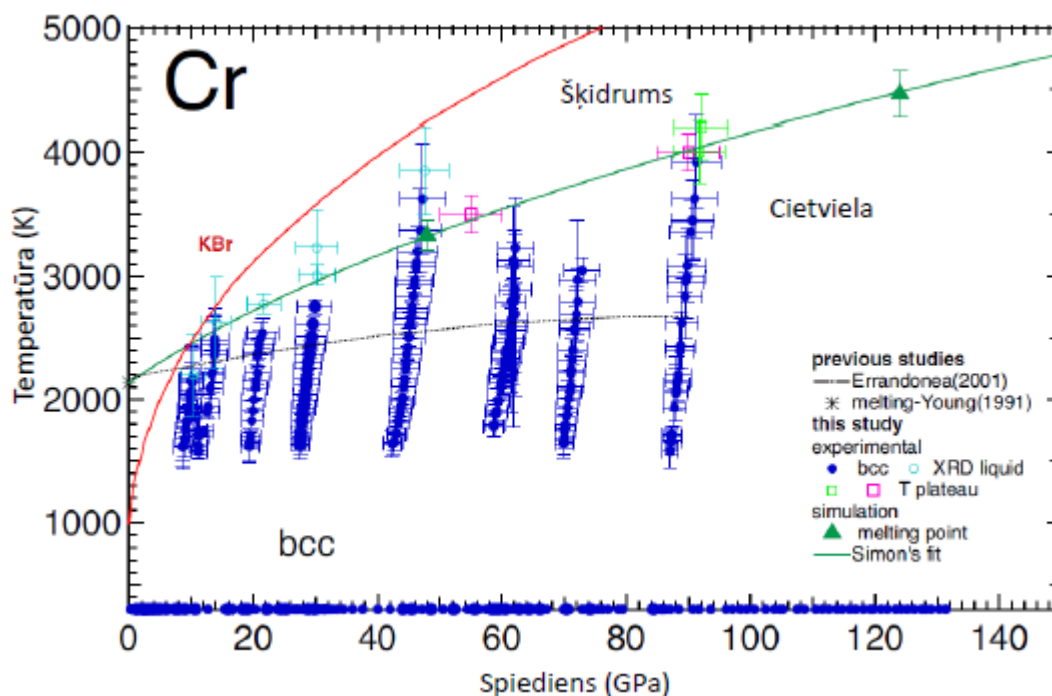
Anizotropija ir parādība, kas apraksta objekta un objekta fizikālo parametru dažādību atkarībā no objekta izvietojuma telpā vai apskatītā parametra darbības virziena. Anizotropija ir plaši izplatīta parādība gan mikro, gan makro pasaulē.¹⁹ Anizotropiju var veidot gan dažādi vērsti atomu spini, gan citas fāzes klātbūtne, gan materiāla singonija.^{20–23}

Šī darba ietvaros materiālu anizotropija ir balstīta uz dažādām primitīvajām šūnām: telpiski centrētā kubiska (bcc) struktūra ir simetriskāka un izotropiskāka nekā heksagonāla blīva sakārtojuma (hcp) struktūra, kurā ir izteikta anizotropija kristālografiskās c ass virzienā. Atkarībā no spiediena un temperatūras var mainīties materiāla primitīvā šūna. Viens no metāliem, kuriem ir zināma fāzes pāreja starp hcp (zemas temperatūras) un bcc (augstas temperatūras) fāzēm ir titāns, kuram parēja notiek pie 883 °C.²⁴ Titāna bcc un hcp struktūras ir parādītas 1.1. attēlā.



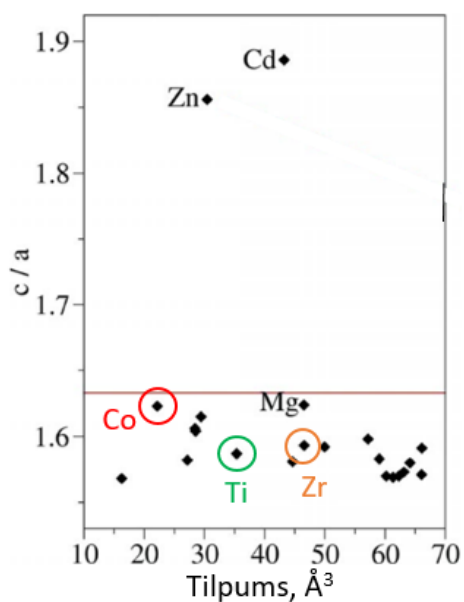
1.1. att. Metāliskajā titāna primitīvās šūnas: bcc (pa kreisi) un hcp (pa labi)²⁵

Metāliskajam hromam nav zināma no temperatūras un spiediena atkarīga fāzes pāreja. Plašā temperatūras un spiediena diapazonā veiktie mērījumi rāda, ka kamēr hroms ir cietviela, tam ir bcc struktūra, kas ir parādīts 1.2. attēlā.²⁶ Literatūrā ir pieminēts gadījums, kad tika iegūts hroms ar hcp struktūru: tajā eksperimentā hroms tika izaudzēts uz monokristāliskā rutēnija (0001). Tomēr tajā darbā pieminētais hroma slāņa biezums nepārsniedza 20 Å.²⁷



1.2.att. Hroma fāžu diagramma; zilie apli (bcc Cr), tukši zilie apli (šķidrums), zaļie tukši kvadrāti un rozā tukši kvadrāti atbilst literatūrā eksperimentāli iegūtiem datiem; zaļie trijstūrī un zaļa līnija (fāzes pārejā no bcc cietvielas uz šķidrumu) ir no pirmsākumiem izrēķināti dati; melnā līnija – spekle-interferometriski iegūti dati; sarkanā līnija – KBr fāzes pāreja (no cietvielas uz šķidrumu)

Hcp struktūru apraksta ar c/a attiecību, kas ir primitīvās šūnas parametru attiecība. Šī parametra vērtības dažādiem metāliem ir parādītas 1.3. attēlā. Ideālā hcp struktūrā c/a attiecība ir vienāda ar 1,633 un ir parādīta ar brūno līniju. Magnijam c/a attiecība ir vienāda ar 1,623, kas ir vistuvākā ideālajai c/a attiecībai vērtība hcp metālos. Var pamanīt, ka gandrīz visiem elementiem c/a attiecība ir ne vairāk par 4% mazāka, nekā ideāla c/a attiecības vērtība, tomēr ir divi izņēmumi: Zn un Cd, kuriem c/a attiecību vērtības ievērojami pārsniedz ideālo vērtību (aptuveni par 15%).²⁸



1.3. att. hcp metālu c/a attiecību vērtības; brūna līnija – ideāla c/a attiecība; ar krāsainiem aplīem ir apzīmēti dati par hcp metāliem, kas tika pētīti šī darbā²⁸

Svarīgāki strukturālie un ķīmiskie parametri analizētiem paraugiem ir norādīti 1.1. tabulā. Parametru c/a attiecību ir vērts norādīt tikai hcp metāliem, jo kubiskās struktūras gadījumā šis parametrs vienmēr ir vienāds ar 1.

1.1. tabula

Darba ietvaros pētīto materiālu svarīgāki ar struktūru saistīti parametri^{29,30}

Paraugs	Mo	Cr	Ti	Zr	Co	Zn	Cd
Struktūra	bcc	bcc	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp
a un b, Å	3,15	2,88	2,95	3,23	2,51	2,66	2,98
c, Å			4,69	5,15	4,07	4,95	5,62
c/a	-	-	1,59	1,59	1,62	1,86	1,89
α un β , °	90	90	90	90	90	90	90
γ , °			120	120	120	120	120
M, g/mol	95,95	52,00	47,87	91,22	58,93	65,38	112,41
Debāja T, K	377	424	380	237	386	250	221

1.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija

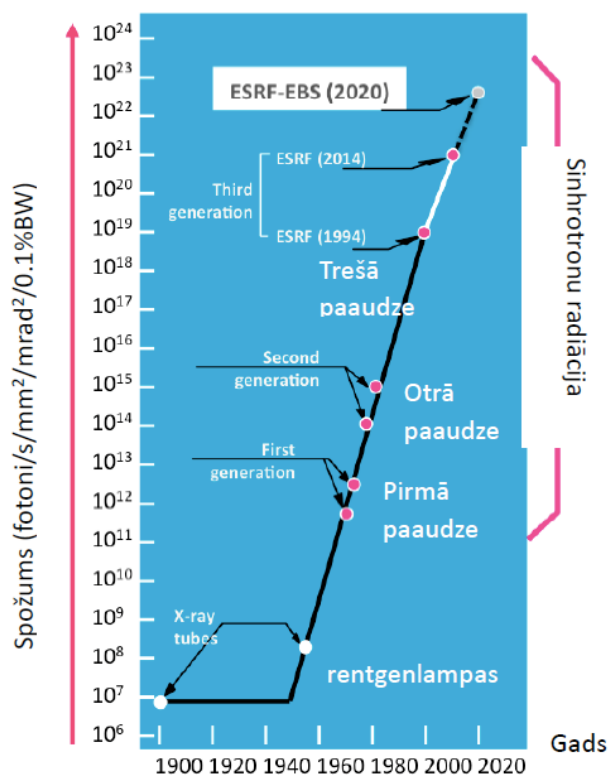
Šajā sadaļā ir aprakstīti rentgenstaru absorbcijas pamatprincipi, sinhrotronu uzbūve, rentgenabsorbcijas spektra iegūšana un sastāvdaļas, izstieptas rentgenabsorbcijas sīkstruktūras uzbūve, tuvinājums, Furjē transformācija un analīzes iespējas.

Rentgenstarojums ir augstas enerģijas elektromagnētiskais starojums, kas tika atklāts 1895. gadā profesora Vilhelma Rentgena eksperimentā.³¹ Rentgenstarojuma enerģētiskais diapazons ir aptuveni no 200 eV līdz 1 MeV.³² Rentgenstarojums ir bieži pielietots strukturālajos un elementanalīzes pētījumos, jo tā viļņu garuma vērtības ir tuvas atomu izmēriem.¹⁴

Rentgenstarojuma absorbcijas spektroskopija (XAS) ir strukturālās analīzes metode, kas balstās uz rentgenstarojuma mijiedarbību ar analizējamā parauga elektroniem un šo mijiedarbību rezultātā veidoto parādību detektēšanu. Mijiedarbības rezultātā analizējamā parauga iekšējās orbitāles elektrons tiek ierosināts un pāriet brīvā stāvoklī virs Fermi līmeņa. Atkarībā no orbitāles, no kuras tiek ierosināts elektrons, tiek noteikts, kurai absorbcijas malai atbilst šī pāreja. XAS eksperimentos pamatā tiek analizētas K, L₁, L₂ un L₃ malas. Lielais burts atbilst galvenajam kvantu skaitlim: K atbilst $n = 1$, L – $n = 2$. Indeksi pie burta precizē, no kuras orbitāles notika pārvešana: L₁ atbilst pārvešanai no 2s orbitāles, L₂ – no 2p_{1/2}, L₃ – no 2p_{3/2}.³³

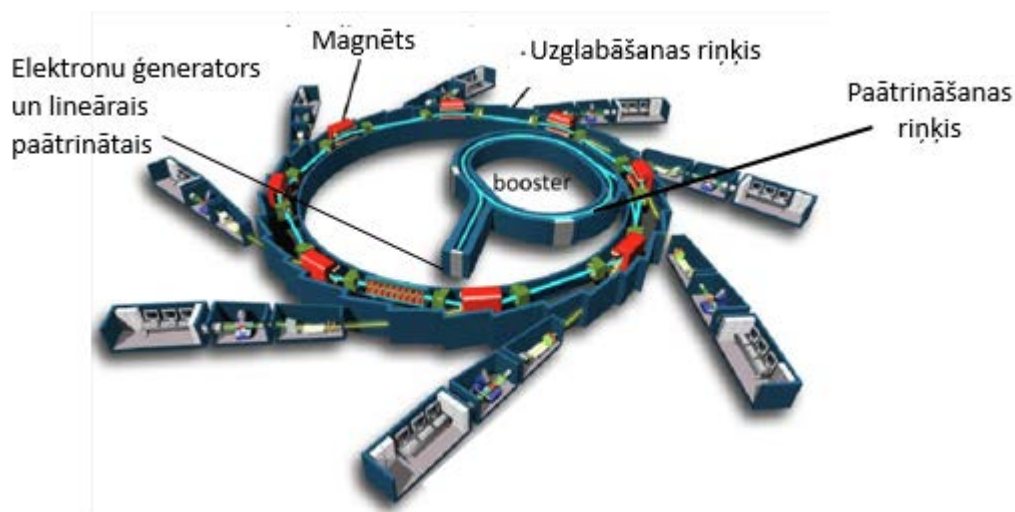
Kvalitatīvam XAS mērījumam ir nepieciešama augsta rentgenstarojuma intensitāte, kura nodrošina labāko eksperimenta statistiku.³⁴ Rentgenstarojuma intensitāti bieži apraksta ar starojuma plūsmu vai ar plūsmai proporcionālu lielumu – spožumu. Dažādu starojuma avotu spožums ir parādīts 1.4. attēlā, un no tā var secināt, ka sinhrotronu spožums pārsniedz rentgenlampu spožumu par vairākām kārtām.³⁵ Otra nozīmīga sinhrotrona priekšrocība ir iespēja veikt vairākus paralēlus eksperimentus. Ņemot vērā aprakstītās sinhrotrona priekšrocības un neskatoties uz ievērojami lielajām izmaksām sinhrotronu būvniecībai, sinhrotroni ir galvenais rentgenstarojuma avots XAS eksperimentiem.

Saskaņā ar pildītajām funkcijām var izdalīt trīs sinhrotrona daļas: starojuma avots, kur notiek rentgenstarojuma ģenerēšana, optiskā sistēma, kur notiek starojuma fokusēšana, un parauga un datu reģistrēšanas daļa, kur notiek starojuma mijiedarbība ar paraugu.



1.4. att. Sinhrotronu un rentgenlampu spožuma salīdzināšana³⁵

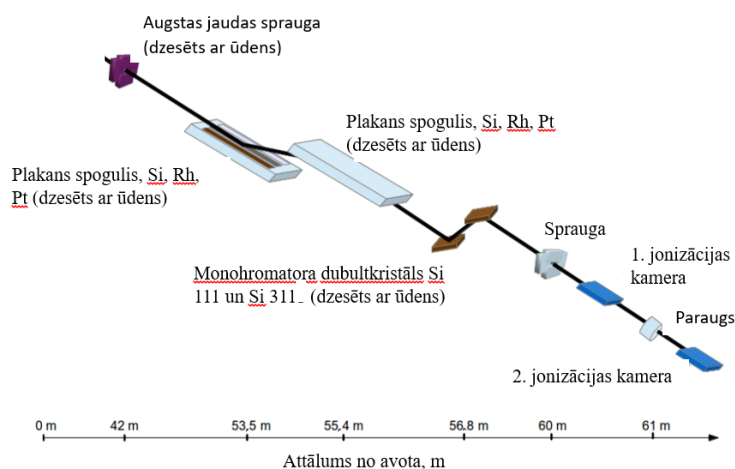
Sinhrotrona uzbūves shēma ir parādīta 1.5. attēlā. No elektronu ģenerators elektroni nonāk lineārajā paātrinātājā un tālāk paātrināšanas riņķī, kur sasniedz ātrumu, kas ir aptuveni 99,97% no gaismas ātruma. Pēc vēlām ātruma sasniegšanas elektroni tiek ievadīti uzglabāšanas riņķī, kur ar magnētu palīdzību tiek ģenerēts plaša diapazona rentgenstarojums – sinhrotrona starojums.³⁶



1.5. att. Sinhrotrona starojuma avota daļas vienkāršots uzbūves piemērs³⁷

Klasiskajā magnētiskajā sistēmā magnētu funkcija ir izliekt elektronu trajektoriju, lai tā veidotu horizontālu riņķa līniju. Šāda izvietojuma dēļ rentgenstarojums tika ģenerēts tikai lielos pagriezienos, kuri izvietoti pa riņķa līniju. Lielu iegūstamā spožuma pieaugumu nodrošināja ondulatoru izveide. Ondulatori ir magnētiskā sistēma, kura modificē elektronu trajektoriju tā, lai elektroni lidotu par sinusoīdveida ceļu. Rezultātā rentgenstarojums tiek ģenerēts katrā sinusoīdas minimumā un maksimumā tangenciāli pret orbītu, nodrošinot ievērojami lielāku starojuma intensitāti interferences efekta dēļ.^{38,39}

Sinhrotrona optiskās sistēmas un parauga un datu reģistrēšanas daļas uzbūves shēma ir parādīta 1.6. attēlā. Optiskā sistēma sastāv no divām galvenajām daļām: monohromatoriem, kas atdala noteiktas enerģijas rentgenstarojumu, un spoguļiem, kas virza un fokusē rentgenstarojumu uz paraugu. Shēmā redzamais monohromators ir Si dubultkristāls, savukārt rentgenspoguļi ir izgatavoti no silīcija un var būt pārklāti ar platīnu vai rodiju, lai novērstu harmoniku ietekmi uz iegūto spektru.⁴⁰



1.6. att. Vienkāršots sinhrotrona optiskās sistēmas un parauga un datu reģistrēšanas daļas uzbūves piemērs⁴⁰

Vienkāršākā parauga un datu reģistrēšanas daļa sastāv no divām jonizācijas kamerām, kurās notiek rentgenstarojuma intensitātes mērījumi, un starp tām novietota parauga turētāja. Šāds sastāvdaļu izvietojums atbilst mērīšanai caurejošā režīmā jeb absorbcijas mērījumiem. Nedaudz modificējot konfigurāciju, ir iespējams detektēt absorbcijai proporcionālus lielumus: fluorescenci, optisko luminiscenci vai kopējo sekundāro elektronu iznākumu. Bieži caurejošam režīmam atbilstoša konfigurācija ir modificēta ar otro parauga turētāju, kas ir novietots pēc otras jonizācijas kameras, un tam sekojošu trešo jonizācijas kameru. Šāda pieeja dod iespēju vienlaikus mērīt gan

pētāmo paraugu (pirmajā paraugu turētājā), gan references paraugu (otrajā paraugu turētājā). Atkarībā no veiktā eksperimenta konfigurācijai ir iespējams pievienot kriostatu vai karsēšanas kameru, lai veiktu temperatūras atkarīgus mērījumus, dimanta šūnu, lai veiktu spiediena atkarīgus mērījumus, un citas apstākļus modificējošas sastāvdaļas.³⁸

Eksperimenta rezultātā tiek iegūts rentgenabsorbcijas spektrs, ko parasti uzsāk mērīt dažu simtu elektronvoltage attālumā pirms absorbcijas malas un beidz līdz 2000 eV pēc absorbcijas malas. Uzņemtais spektra enerģijas diapazons ir atkarīgs no vairākiem apstākļiem, piemēram, pētāmā parauga dabas un eksperimenta mērķa.

Pēdējos gados strauji ir attīstījusies arī XAS laboratorijā. Šādiem eksperimentiem piemērots spektrometrs pēc izmēra un izmaksām ir līdzīgs rentgenstaru difraktometram. Tomēr laboratorijas rentgenstarojuma avota spožums ir ievērojami zemāks nekā sinhrotronā, tādēļ iegūto spektru kvalitāte ir zemāka.⁴¹

Rentgenabsorbcijas spektru var matemātiski aprakstīt no dažādiem skatupunktiem. Vienādojumos 1.1 un 1.2 ir parādīti svarīgākie rentgenabsorbcijas spektra matemātiskie apraksti:

$$\mu_x(E) = \ln \left(\frac{I(E)}{I_0(E)} \right), \quad (1.1)$$

$$\mu_x(E) = \mu_0(E)(1 + \chi(E)) + \mu_b(E), \quad (1.2)$$

kur $\mu_x(E)$ – rentgenabsorbcijas koeficients paraugam ar biezumu x ;

$I(E)$ – starojuma intensitāte otrajā jonizācijas kamerā (pēc parauga);

$I_0(E)$ – starojuma intensitāte pirmajā jonizācijas kamerā (pirms parauga);

$\mu_0(E)$ – rentgenabsorbcijas koeficients izolētām atomam;

$\mu_b(E)$ – fona rentgenabsorbcijas koeficients;

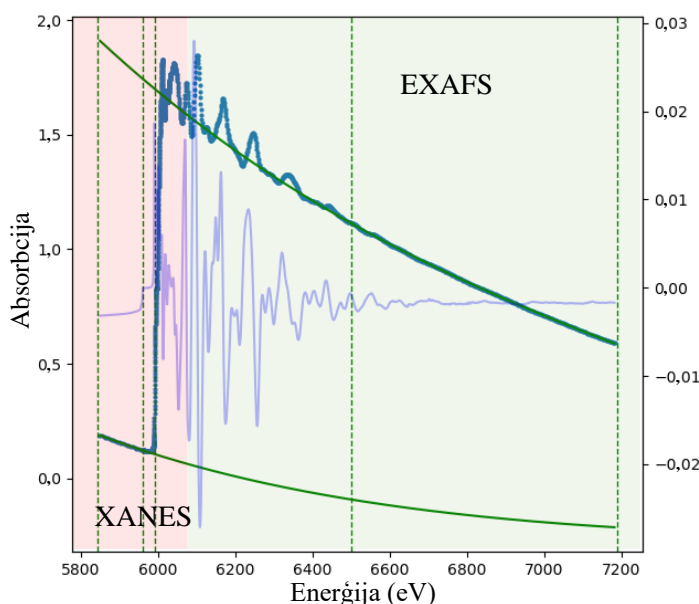
$\chi(E)$ – izstieptā rentgenabsorbcijas sīkstruktūra (EXAFS).⁴²

Vienādojumā 1.1 ir parādīts, kā rentgenabsorbcijas spektrs tiek iegūts no eksperimentāliem datiem, savukārt vienādojumā 1.2 ir parādītas fizikālas parādības, kuras notiek paraugā rentgenstarojuma absorbcijas laikā un ietekmē absorbēta rentgenstarojuma daudzumu.⁴²

Rentgenabsorbcijas spektrs tiek uzņemts enerģiju diapazonā ap kāda paraugā esoša elementa absorbcijas malu. Absorbcijas mala ir minimāla enerģija, kura ir nepieciešama, lai ierosinātu elektrona pāreju no noteiktas orbitāles uz brīvo stāvokli. Grafiski tas parādās kā straujš absorbcijas vērtības pieaugums. Absorbcijas malas enerģiju nosaka starojumu absorbējošais elements. Salīdzinot analizējamā elementa absorbcijas malas vērtību paraugā ar vērtību metāla folijā, var

noteikt elementa oksidācijas pakāpi. Absorbcijas malas nobīde ir saistīta ar elektronu saites enerģijas izmaiņām, elementam oksidējoties vai reducējoties.⁴³

Vēsturiski ir pieņemts izdalīt divas rentgenabsorbcijas spektra daļas: rentgenabsorbcijas piemalās struktūru (XANES) un EXAFS. Šo divu daļu aptuveni diapazoni relatīvi pret absorbcijas malu ir parādīti 1.7. attēlā. EXAFS apgabals atrodas pēc absorbcijas malas un ir līdz 2 KeV garš. Absorbcijas procesā ierosinātam elektronam piemīt kinētiskā enerģija, kura ir vienāda ar starpību starp rentgenstarojuma enerģiju un elektrona saites enerģiju. Šādu elektronu var aprakstīt kā sfērisko vilni. Sfēriskais vilnis izkliedējas uz citu atomu elektroniem un veidojas interference, kas izraisa EXAFS veidošanos.⁴⁴



1.7. att. Hroma K-malas rentgenabsorbcijas spektrs; zilie punkti – XAS eksperimentāli dati (x ass – enerģija, eV, y ass – absorbcija); violeta līnija – rentgenabsorbcijas spektra pirmais atvasinājums (x ass – enerģija, eV, y ass – rentgenabsorbcijas spektra pirmais atvasinājums, otra ordināta); zemāka neraustīta zaļa līnija - μ_b , augstāka neraustīta zaļa līnija - μ_0 ; raustītas vertikālas zaļas līnijas – enerģētiskas vērtības, kuras nosāka enerģētisko diapazonu robežas (piem., spektra sākums, absorbcijas mala, spektra beigas) (autora attēls)

Daudzkārtējās izkliedes teorijas formālismā EXAFS spektru $\chi(E)$ var aprakstīt ar vienādojumu 1.3:

$$\chi(k) = \sum_{i=2}^n \chi_i(k) = \sum_{i=2}^n \sum_j A(k, R_j) \sin(2kR_j + \Phi(k, R_j)), \quad (1.3)$$

kur χ_i – EXAFS i -tās kārtas izkliedes procesam;

i – izkliedes kārtā;

j – izkliedes ceļš;

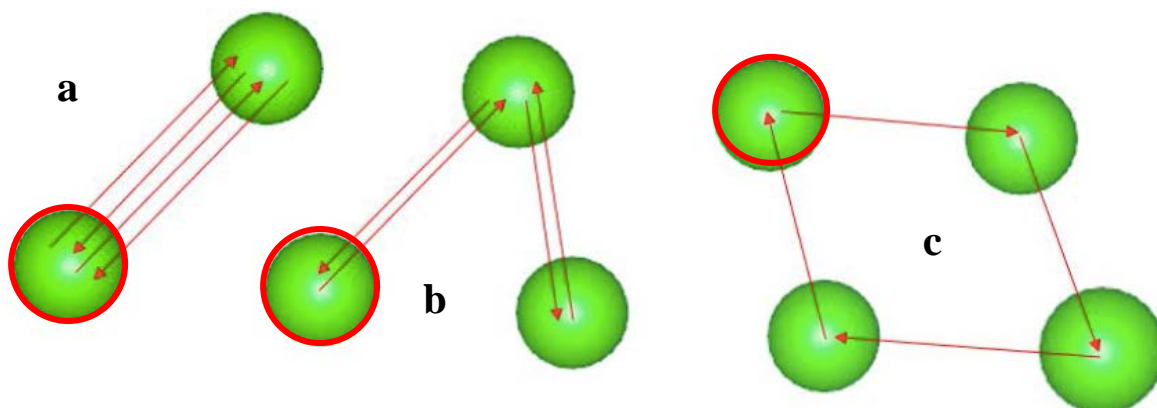
$A(k, R_j)$ – kopējā izkliedes amplitūda;

$\Phi(k, R_j)$ – kopējā izkliedes fāze;

k – viļņu skaitlis;

R_j – izkliedes ceļa j garums.⁴⁵

Izkliedes procesa kārtā atbilst izklienēšanas skaitam vienā procesā. Tā kā izklienēšanai jābūt vienai un tajā pašā atomā, minimālā izkliedes kārtas vērtība ir 2. Procesos ar augstāku izkliedes kārtu, vairākas izklienēšanas var beigties vienā un tajā pašā atomā. Iespējamie izkliedes ceļi 4. kārtas izkliedes procesam ir parādīti 1.8. attēlā.



1.8.att. Ceturtās kārtas izkliedes procesi; ar sarkano apli ir apvilktas atomi, kurās sākas izklienēšana; a – ceturtās kārtas izkliedes process ar diviem atomiem; b – ceturtās kārtas izkliedes process ar trim atomiem; c – ceturtās kārtas izkliedes process ar četriem atomiem

Maksimālo izkliedes kārtu ierobežo elektrona vidējais brīvā ceļa garums un Debaja-Vallera faktors. Palielinoties izkliedes kārtai, ieguldījums EXAFS spektrā samazināsies, līdz ar ko analizē netiek ņemti vērā bezgalīgi augstas kārtas izkliedes procesi. Maksimālo izmantoto izkliedes kārtu nosaka pētāma materiāla daba.

EXAFS otras kārtas izkliedes procesam $\chi_2(k)$ tiek definēts ar vienādojumu 1.4:

$$\chi_2(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j f_j(k, R_j)}{k R_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \sin(2kR_j + \Phi(k, R_j)) e^{-2k^2 \sigma_j^2}, \quad (1.4)$$

kur N_j – vienādu izkliedes ceļu i skaits, kas otras kārtas izkliedes procesam ir vienāds ar attiecīgās koordinācijas sfēras koordinācijas skaitli;

R_j – izkliedes ceļa j garums;

k – viļņu skaitlis;

S_0^2 – amplitūdas samazināšanas faktors, kas ir nepieciešams daudzelektronu procesu ietekmes novērtēšanai;

$f_j(k, R_j)$ – izkliedes amplitūda;

$\Phi(k, R_j)$ – kopējā izkliedes fāze;

$\lambda(k)$ – elektrona vidējais brīvā ceļa garums;

σ_j^2 – vidējā kvadrātiskā relatīva novirze (MSRD).¹⁶

Aprakstītajā vienādojumā var izdalīt trīs neatkarīgus parametrus, kas ir saistīti ar pētāma parauga struktūru: izkliedes ceļa garums, kas ir saistīts ar starpatomu attālumu, vienādu izkliedes ceļu skaits, kas ir saistīts ar koordinācijas skaitli, un MSRD, kas ir saistīts ar parauga termisko un statisko nesakārtotību.

EXAFS spektru ir iespējams izdalīt no rentgenabsorbcijas spektra, izmantojot vienādojumu 1.2. un parejot no enerģijas atkarības uz atkarību no elektrona viļņu skaitļiem, ko ir iespējams paveikt, izmantojot vienādojumu 1.5:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E_{fotona} - E_0)}{\hbar^2}}, \quad (1.5)$$

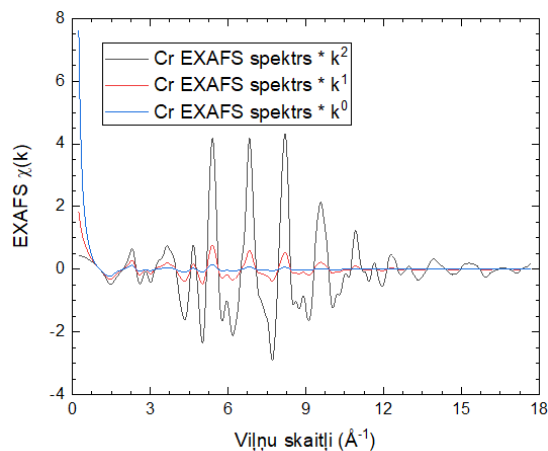
kur m_e – elektrona masa;

E_{fotons} – ienākošā rentgenstarojuma fotona enerģija;

E_0 – ienākošā rentgenstarojuma fotona enerģija, pie kuras ierosinātā elektrona kinētiskā enerģija ir vienāda ar 0;

\hbar – reducētā Planka konstante.⁴⁶

Bieži EXAFS spektrs tiek reizināts ar k^n , kur n ir vienāds ar 1 vai 2, lai palielinātu spektra pārskatāmību pie lielām k vērtībām. EXAFS spektra izmaiņas atkarībā no n vērtības ir parādīts 1.9. attēlā.



1.9.att. Hroma EXAFS spektri; melns – reizināts ar k^2 , sarkans – reizināts ar k^1 , zils – reizināts ar k^0 , jeb 1 (autora attēls)

Kā redzams no vienādojumiem 1.3. un 1.4., EXAFS spektrs pēc būtības ir sinusoīdu summa. Bieži šādu spektru analīzē tiek izmantota Furjē transformācija (FT) un apgrieztā Furjē transformācija (BFT), kuras tiek definētas ar vienādojumiem 1.6 un 1.7 attiecīgi:

$$F(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k \min}^{k \max} W(k)\chi(k)e^{-2ikR}k^n dk, \quad (1.6)$$

$$\chi(k) = \frac{1}{k^n W(k)} \int_{R \min}^{R \max} F(R)e^{2ikR} dR, \quad (1.7)$$

kur $F(R)$ – EXAFS spektra FT;

$k \min$ un $k \max$ – EXAFS spektra diapazons;

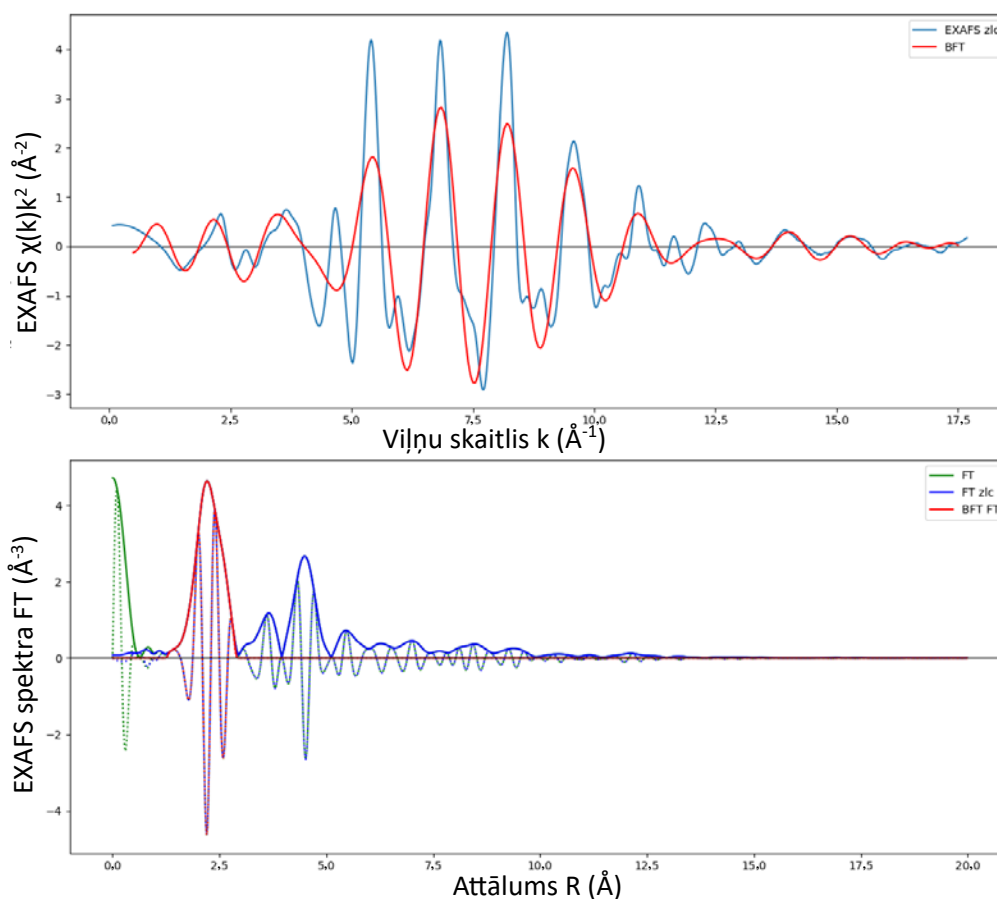
$W(k)$ – loga funkcija;

$R \min$ un $R \max$ – EXAFS spektra FT diapazons.⁴⁷

EXAFS spektrs attēlo tā saucamo k telpu (atkarība no viļņu skaitļiem k), savukārt EXAFS spektra FT attēlo R telpu (atkarība no attāluma R). Izmantojot BFT ir iespējams izdalīt noteiktu diapazonu (koordinācijas sfēru) EXAFS spektra FT un iegūt attiecīgā diapazona ieguldījumu kopējā EXAFS spektrā, kas ir parādīts 1.10. attēlā.

Izdalīto koordinācijas sfēru ir iespējams modelēt, ja ir zināma parauga struktūra. Modelēšanas rezultātā tiek iegūti pirms tam pieminētie trīs strukturālie neatkarīgie parametri: starpatomu attālums (R), koordinācijas skaitlis (N) un MSD (σ^2). Skaitliskā atrisinājuma iegūšana tālākajām koordināciju sfērām kā arī pilnam EXAFS spektram ar vēlamu precizitāti ir sarežģīta,

līdz ar ko analītiskā aprēķina vietā izmanto atomistiskās simulācijas, kā piemēram, apgrieztā Monte-Karlo (RMC) metodi.



1.10.att. Hroma EXAFS spektrs (augšā) un EXAFS spektra FT (apakšā); augšā: zila līnija – hroma EXAFS spektrs; sarkana līnija – FT izdalītas koordināciju sfēras ieguldījums hroma EXAFS spektrā; apakšā: zaļa līnija – hroma EXAFS spektra FT; zila līnija – hroma EXAFS spektra FT pēc nultas līnijas korekcijas; sarkana – FT izdalīta koordinācijas sfēra (autora attēls)

1.3. Apgrieztā Monte-Karlo metode

Šajā sadaļā ir aprakstīta apgrieztas Monte-Karlo metodes vēsture, pamatprincipi, algoritmi un modificēšanas iespējas, kā arī radiālā sadalījuma funkcija.

RMC ir iteratīvs algoritms, kura pamatā ir nejašu strukturālu izmaiņu ieviešana, lai uzlabotu sakrītību starp simulētiem un eksperimentālajiem datiem.¹⁸ Pirmo reizi RMC tika izmantota 1968.

gadā selēna struktūras analīzei,⁴⁸ bet EXAFS spektru analīzei RMC pirmo reizi tika pielietota 1990. gadā, kad tika analizētas silīcija un broma K malas AgBr materiālā.⁴⁹ Metode attīstījās salīdzinoši lēni, jo viens no galvenajiem parametriem, kas ietekmē metodes efektivitāti, ir datoru jauda, kas uz metodes izveidošanas laiku bija nepietiekama.⁵⁰ Kopš tā laika gan datoru jauda, gan potenciāli pielietojamie algoritmi ir pietiekami attīstījušies, lai RMC tiktu efektīvi pielietota.

Katra RMC iterācija ietver kāda simulēta no struktūras atkarīga parametra salīdzināšanu ar attiecīgo eksperimentāli iegūto parametru. EXAFS spektroskopijas gadījumā par šādu parametru kalpo EXAFS spektrs vai kāda EXAFS spektra transformācija. Klasiskajā RMC jauna struktūra tiek pieņemta, balstoties uz Metropolis algoritmu, kas tiek aprakstīts ar vienādojumu 1.8:

$$B = p \wedge r = e^{\left(\frac{\xi_{jauns} - \xi_{vecs}}{T}\right)} \wedge r, \quad (1.8)$$

Kur B – parametrs, kas apraksta, vai jaunā struktūra tiek pieņemta;

p – varbūtība, ka jaunā struktūra tiks pieņemta;

r – nejaušs skaitlis no 0 līdz 1;

ξ_{jauns} – jaunās modelētās struktūras kļūda attiecībā pret eksperimentālajiem datiem;

ξ_{vecs} – vecās modelētās struktūras kļūda attiecībā pret eksperimentālajiem datiem;

T – mērogošanas parametrs.⁵¹

B var būt vienāds ar 0, kad $p < r$, kas nozīmē, ka jaunā struktūra nav pieņemta, vai arī ar 1, kad $p > r$, kas nozīmē, ka jaunā struktūra ir pieņemta. Gadījumā, kad jaunās struktūras kļūda ir mazāka par vecās struktūras kļūdu, Eilera skaitlis tiek pacelts pozitīvajā pakāpē, kas nozīmē, ka p visos gadījumos būs lielāks par 1 un, loģiski secinot, arī par r , līdz ar ko jaunā struktūra tiks pieņemta. Gadījumā, kad vecās struktūras kļūda ir mazāka par jaunās struktūras kļūdu, Eilera skaitlis tiek pacelts negatīvajā pakāpē, līdz ar ko p būs vienāds ar kādu vērtību diapazonā no 0 līdz 1, un tikai daļā no gadījumiem būs lielāks par r . Līdz ar to pat ja jaunajai struktūrai ir lielāka kļūda nekā vecajai, pastāv iespēja, ka jaunā struktūra tiks pieņemta. Ar šādu paņēmieni tiek nodrošināts, ka simulācija neiestrēgst kādā lokālā minimumā.⁵¹

RMC var tikt modificēts ar dažādiem algoritmiem. Šī darba ietvaros tika izmantots RMC paveids, kas ir modificēts ar evolucionāro algoritmu.⁵² Evolucionārais algoritms ir plaši izplatīts programmēšanā mākslīgā intelekta jomā un tika izveidots, balstoties uz bioloģiskās evolūcijas darbības principiem.⁵³ Šāda algoritma izmantošana ievērojami palielina RMC efektivitāti, ļaujot izmantot precīzākus tuvinājumus, kas ietver daudzelektronu izkliedes efektus un augstākas kārtas izkliedes procesus.

Evolucionārā algoritmā pamatā ir trīs procesi, kas atkārtojas katrā iterācijā un kā objektu izmanto pētāmo struktūru:

- mutācija – analizējamais objekts tiek nejauši mainīts. Šis process ir raksturīgs visām RMC metodēm;
- selekcija – no vairākiem paralēli simulētiem objektiem tiek atlasīti tie, kas labāk sakrīt ar vēlamajām vērtībām;
- krustošanās (*crossover*) – notiek informācijas apmaiņa starp atlasītajiem objektiem. RMC gadījumā tas nozīmē atomu apmaiņu starp simulētajām struktūrām. Ar šo procesu tiek noskaidrots, kuru atomu vai atomu kopu novietojums dod lielāko ieguldījumu kļūdas samazināšanā,⁵²

Šajā darbā salīdzināšanai ar eksperimentāliem datiem tika izmantota EXAFS spektra veivleta transformācija (WT). WT ir 3D grafiks, kur uz x ass ir attēloti viļņu skaitļi, uz y ass – attālums, un uz z ass – EXAFS spektra WT vērtības. Galvenā transformācijas priekšrocība ir vienlaicīga analīze k un R telpā. Tika izmantots WT paveids, ko sauc par Morle veivletu $\omega(k, R)$, un to definē ar vienādojumu 1.9:

$$\omega(k, R) = \sqrt{\frac{R}{R_0}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k') \varphi \frac{R}{R_0} (k - k') dk', \quad (1.9)$$

kur $\varphi = e^{-2iR_0k} e^{-\sigma_0^2 k^2}$, tā saucamais mātes veivlets,⁵⁴

R_0, σ_0 – parametri, ar kuru palīdzību var samazināt izšķirtspēju vienā telpā un palielināt citā.

Vēl viena izmantotās programmas priekšrocība, kura nav aktuāla šajā darbā, bet ir noderīga citos gadījumos, ir vienlaicīga vairāku malu pielāgošana ar RMC metodi. Gadījumā, kad paraugā ir vairāki elementi, kuriem ir uzņemti EXAFS spektri, ir iespējams vienas simulācijas laikā pārbaudīt sakrītību ar visām uzņemtu EXAFS spektru WT, kas garantē, ka simulācija dos labu sakrītību ne tikai viena elementa apkārtnei, bet arī visam paraugam.⁵⁵

Pēc RMC simulācijas tiek iegūta struktūra jeb atomu koordinātu kopa, kuras EXAFS spektra WT vislabāk sakrīta ar eksperimentāla EXAFS spektra WT. No atomu koordinātēm var izrēķināt vairākus strukturālus parametrus, piemēram, radiālā sadalījuma funkciju (RDF) $g(R)$. RDF parāda varbūtību atrast atomu noteiktā attālumā R no nosacīti centrāla atoma. Integrējot RDF kādā diapazonā $[a; b]$, var iegūt informāciju par koordinācijas skaitli N , kā tas parādīts vienādojumā 1.10:

$$N = \int_a^b g(R) dR. \quad (1.10)$$

1.4. Režģa dinamika

Šajā sadaļā ir aprakstīti režģa dinamikas pamatprincipi, tajā skaitā līdzsvara un momentāna struktūra, likumsakarības, kuras sasaista vidēju kvadrātisku novirzi un vidēju kvadrātisku relatīvu novirzi, harmonisku tuvinājumu un Einšteina modeli.

Režģa dinamika ir viena no veiksmīgākajām teorijām cietvielu fizikā. Šīs teorijas pamatā ir daļiņu korelēta un nekorelēta svārstība, kā arī svārstību mijiedarbība ar elementārām daļiņām.⁵⁷ Izmantojot režģa dinamiku, tika izskaidrotas agrāk novērotas, bet neizskaidrotas īpašības, kā arī uzlabota vispārēja izpratne par kristālu struktūru. Šīs teorijas ietvaros tika ieviesti divi arī šī darba kontekstā svarīgi struktūras veidi – līdzsvara un momentānā struktūra. Līdzsvara struktūra ir visa parauga vidējā struktūra, kurā visi atomi atrodas savās līdzsvara pozīcijās kristāliskās šūnas režģa punktos. Savukārt, apskatot atomu izvietojumu reālajā paraugā, ir iespējams secināt, ka atomi nejaušā virzienā ir novirzījušies no savām līdzsvara pozīcijām, tam atbilstot momentānai struktūrai.⁵⁸

Atomu novirze no līdzsvara pozīcijām notiek termisko svārstību dēļ. Atomu termiskās svārstības raksturojošais laiks ir diapazonā no 10^{-14} līdz 10^{-13} sekundēm, savukārt XAS eksperimentā ierosinātā elektrona dzīves laiks ir diapazonā no 10^{-16} līdz 10^{-15} sekundēm. No tā var secināt, ka rentgenabsorbcijas spektrā novēro vidējo aritmētisko no iesaldētām struktūrām, kas nesakrīt ar vidējo visa parauga struktūru.⁵⁹

Vienkāršotā režģa dinamikas teorijas tuvinājumā atomus var uztvert kā lodītes, kas ir savstarpēji saistītas ar atsperi, kurai ir noteikts stinguma koeficients. Izmantojot šo tuvinājumu, var apgalvot, ka atomu nobīde no līdzsvara pozīcijas ir maza un proporcionāla spēkam, kas darbojas uz atomiem. Šo modeli sauc par harmonisko tuvinājumu, un to definē ar vienādojumu 1.11:

$$m * u(n) = \sum_{n'} a(n - n')u(n'), \quad (1.11)$$

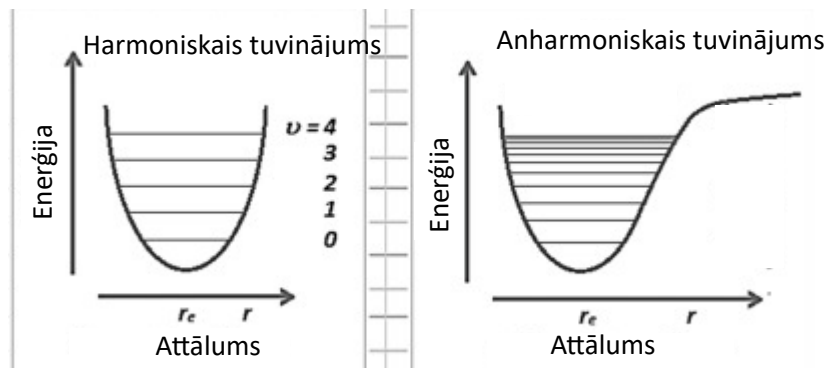
kur m – daļiņas masa;

$u(n)$ – daļiņas ar rādiusu n novirze no savas līdzsvara pozīcijas;

a – atsperes stinguma koeficients.⁶⁰

Harmoniskais tuvinājums ar labu precizitāti darbojas nelielai novirzei no līdzsvara pozīcijas, kur starpatomu mijiedarbības potenciāls tiek aprakstīts ar parabolu un sadalījuma funkcija ar Gausa funkciju. Tomēr gadījumos, kad harmoniskais tuvinājums darbojas neprecīzi, piemēram, augstās

temperatūrās, tiek izmantots anharmoniskais tuvinājums. Šajā gadījumā vienādojumā 1.4 ir nepieciešams ieviest korekciju, lai ņemtu vērā potenciāla un sadalījuma asimetriskumu. Šī asimetriskuma dēļ rodas termiskās izplešanās efekts. Atomu mijiedarbības potenciāli harmoniskajā un anharmoniskajā tuvinājumā ir redzami 1.11. attēlā.



1.11.att. Atomu mijiedarbības potenciāls harmoniskā (pa kreisi) un anharmoniskā tuvinājumā (pa labi)⁶¹

Novirzes var apskatīt no diviem skatupunktiem: atoma novirzi no savas līdzsvara pozīcijas raksturo vidējā kvadrātiskā novirze (MSD), savukārt atoma novirzi attiecībā pret citu atomu apraksta vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze (MSRD) jeb Debaja-Vallera faktors. MSD biežāk tiek iegūta no rentgenstaru difrakcijas (XRD) eksperimenta, savukārt MSRD var noteikt no EXAFS spektra.^{62,63} MSD un MSRD ir savstarpēji saistīti ar vienādojumu 1.12:

$$MSRD(AB) = MSD(A) + MSD(B) - DCF(AB), \quad (1.12)$$

kur A un B – atomi atompāri $A-B$, kuru apraksta MSRD;

$DCF(AB)$ – novirzes korelācijas funkcija atompārim $A-B$.

Lielos attālumos korelācijas funkcija tiecas uz nulli, jo šajos attālumos starp atomiem nav tiešas mijiedarbības. Gadījumā, kad A un B ir ķīmiski un fizikāli vienādi (tas ir, tie ir vienādi elementi ar vienādu oksidēšanas pakāpi un vienādu lokālo apkārtni), tad šo atomu MSD ir vienāds. No šiem pieņēmumiem var izvest likumsakarību, kas ir parādīta vienādojumā 1.13:

$$MSRD(AB) = MSD(A) + MSD(B) = 2MSD(A) \quad (1.13)$$

Anizotropām struktūrām ir pieņemts izdalīt MSD un MSRD dažādos kristalogrāfiskās šūnas virzienos. Paraugiem ar hcp struktūru izdala divas dažādas MSRD: $MSRD_c$ apraksta novirzi, kas ir vērsta kristalogrāfiskās koordinātes c virzienā, savukārt $MSRD_a$ apraksta atomu novirzi ab plaknē.⁶⁴

Visvienkāršākais veids, kā var apskatīt atomu svārstības, ir Einšteina modelis, kas ir aprakstīts ar vienādojumu 1.14:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right) + \sigma_{st}^2, \quad (1.14)$$

kur \hbar – reducētā Planka konstante;

μ – atompāra reducēta masa;

ω_E – Einšteina frekvence;

k_B – Bocmaņa konstante;

T – temperatūra;

σ_{st}^2 – statistiskā nesakārtotība.⁶⁵

Einšteina frekvence raksturo atsperes, ar kuru ir sasaistīti divi atomi, stingumu.⁶⁶ Einšteina frekvences vietā bieži pielieto Einšteina temperatūru vai efektīvo spēka konstanti. Matemātiskas likumsakarības, kuras izmanto, lai pārietu starp šiem parametriem, ir norādītas 1.15. vienādojumā:

$$\omega_E = \sqrt{\frac{k_0}{\mu}} = \frac{k_B \theta_E}{\hbar}, \quad (1.15)$$

kur k_0 – efektīva spēka konstante;

θ_E – Einšteina temperatūra.⁶⁷

2. EKSPERIMENTĀLA DAĻA

2.1. Pētāmie paraugi

Šajā sadaļā ir aprakstīti pētāmo materiālu svarīgāki parametri.

Šī darba ietvaros tika pētītas komerciāli pieejamas augstas tīrības metāliskās folijas. Lielākais uzsvars būs veidots uz divām hroma folijām, galvenā atšķirība starp kurām ir pamatne: plānākai folijai ir poliestera pamatne, savukārt biezākai tādas pamatnes nav. Tā kā no literatūras ir zināms, ka pamatnes esamība var izmainīt folijas slāņa struktūru, tika pieņemts lēmums veikt rentgenstaru difrakcijas (XRD) eksperimentu ar mērķi noteikt parauga struktūru. Arī šajā darbā tika pētītas metāliskas folijas ar hcp (Ti, Co, Zr) struktūru un izmantoti dati no bakalaura darba, kur tika pētītas hcp (Cd un Zn) un bcc (Mo) struktūras metāliskas folijas.⁶⁸ Informācija par pētāmajiem paraugiem ir apkopota 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Pētāmo metālisko foliju fizikāli parametri^{69,70}

Paraugš	Biezums, μm	Tīrība, %	Pamatne	Struktūra
Hroma folija ar pamatni	2	99,99	0,125 mm poliesteris	Nav zināma
Hroma folija bez pamatnes	5	99,99	nav	bcc
Titāna folija	4	99,6+	Nav	hcp
Cirkonija folija	20	99,2	nav	hcp
Kobalta folija	4	99,9	nav	hcp
Cinka folija	5	99,9	nav	hcp
Kadmija folija	25	99,7	nav	hcp
Molibdēna folija	15	99,9	nav	bcc

2.2. Rentgenstaru difrakcijas eksperiments

Šajā sadaļā ir aprakstīts veiktais rentgenstaru difrakcijas eksperiments, kas tika veikts paraugam ar nezināmo struktūru.

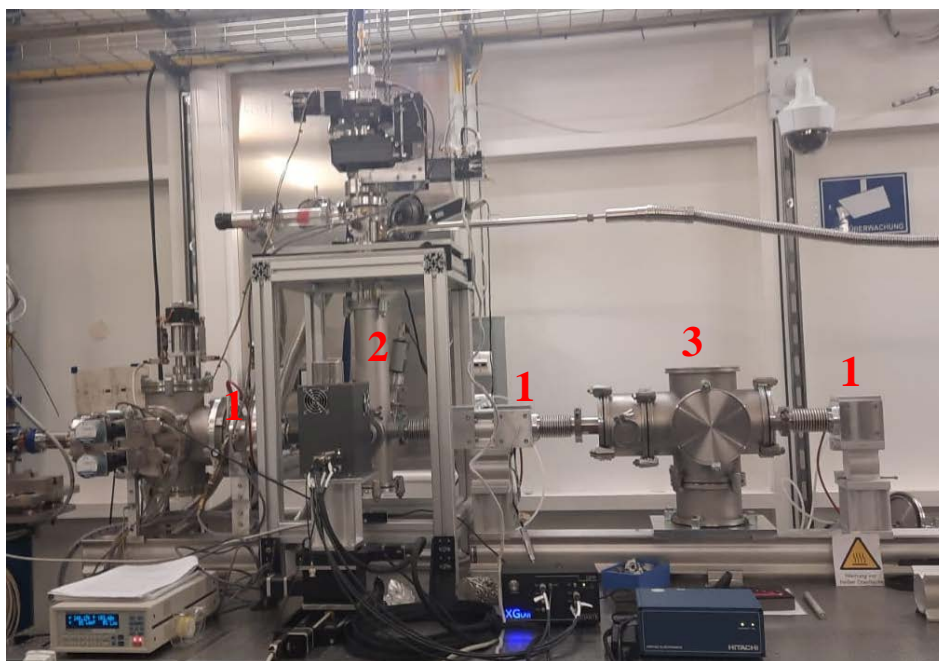
XRD eksperiments tika veikts hroma paraugam ar polimēra pamatni, izmantojot Rigaku MiniFlex 600 difraktometru: Cu rentgenlampa 600 W (K_{α} starojums ar $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), pieliktais spriegums 40 V, strāvas stiprums 15 mA, detektors – D/tex Ultra 1D high-speed Si detektors. Paraugs pie paraugu turētāja tika piestiprināts ar līmlenti no divām pretējām pusēm tādā veidā, ka parauga apstarošanas laikā rentgenstarojums neietu cauri parauga daļām ar līmlentes gabalu. Eksperiments tika veikts 2θ diapazonā no 35 līdz 140 grādiem. Pēc tam paraugs tika sagriezts divās daļās un abas daļas tika karsētās: viena līdz 200 °C acetona, otra līdz 160 °C gaisā. Abi paraugi pēc karsēšanas tika atdzesināti un izmantoti XRD eksperimentos ar tādiem pašiem parametriem.

Iegūtās rentgendifraktogrammas tika analizētas ar Ritvelda metodi,⁷¹ izmantojot programmu *Profex*.⁷² Rezultātā tika iegūta informācija par materiāla struktūru, kura tika izmantota turpmākajās RMC simulācijās.

2.3. Rentgenstaru absorbcijas eksperiments un datu apstrāde

Šajā sadaļā ir aprakstīti veikti rentgenstaru absorbcijas eksperimenti un iegūto spektru apstrāde.

XAS mērījumi tika veikti DESY PETRA III P65 sinhrotrona līnijā (Vācijā, Hamburgā) caurejošā režīmā. Analizējamo paraugu piestiprināja pie paraugu turētāja ar Kaptona līmlenti. Kaptons ir materiāls, ko plaši izmanto eksperimentos, kuros izmanto rentgenstarojumu, jo tam piemīt augsta rentgenstarojuma caurlaidība, stabilitāte plašā temperatūras diapazonā un augsta tīrība.⁷³ Paraugs tika novietots paraugu turētājā starp pirmo un otro jonizācijas kameru. Eksperimenta laikā zemo temperatūru sasniegšanai tika izmantots hēlija kriostāts "Janis" (ražotājs "Lake Shore Electronics"⁷⁴). Kriostāta temperatūras diapazons ir no 4 līdz 300 K.⁴⁰ Eksperimenta uzstādījums ir parādīts 2.1. attēlā.



2.1.att. DESY P65 sinhrotronu līnijas rentgensorbciņas eksperimenta uzstādījums; 1 – jonizācijas kameras; 2 – parauga turētājs ar kriostatu; 3 – references parauga paraugu turētājs (autora attēls)

Mērījumi tika veikti septiņās temperatūrās: 10 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K un 300 K. Katram paraugam katrā temperatūrā tika veikti trīs mērījumi, un turpmākajā analizē tika izmantots vidējais aritmētiskais no katros apstākļos iegūtajiem spektriem, lai samazinātu troksni.

Iegūtie rentgenabsorbciņas spektri tika turpmāk analizēti ar programmu *XAESA*:⁷⁵ no iegūtiem spektriem tika izdalīts EXAFS spektrs, pielāgojot vērtības, kas ir aprakstītas pie attēla 1.7.. Pēc EXAFS spektra izdalīšanas diapazons k un R telpā tika noteikts, balstoties uz iegūtu EXAFS spektru un tā FT kvalitāti.

2.4. Apgrīztā Monte-Karlo simulācijas

Šajā sadaļā ir aprakstīti galvenie RMC simulāciju parametri, veiktais E_0 pielāgošana un simulāciju sēriju lielums.

RMC algoritmā katra atoma EXAFS spektra aprēķinam tika izmantota palīgprogramma FEFF8.5. Vienu reizi simulācijas sākumā, izmantojot *muffin-tin* tuvinājumu, līdzsvara struktūrai tika izrēķināti izkliedes potenciāls un izkliedes fāzes nobīde. Potenciāla izmaiņas, kuras veidojas

termisko svārstību dēļ, netika ņemtas vērā maza ieguldījuma dēļ. Visos aprēķinos tika izmantota daudzkārtējas izkliedes teorija ar maksimālo izkliedes kārtu, kas nepārsniedz sesto kārtu. Fotoelektrona neelastiskā mijiedarbība tika aprakstīta ar viena plazmona tuvinājumu, izmantojot Hedin-Lungvista (HL) apmaiņas potenciālu. Izkliedes amplitūdā tika iekļauts amplitūdas samazināšanas faktors $S_0^{2,76}$

RMC simulācijas tika veiktas, izmantojot programmu *EvAX*.⁷⁷ Parametrus, kuri ir nepieciešami, lai veiktu RMC simulāciju, nosacīti var sadalīt trīs grupās:

- parametri, kuri apraksta pētāmo struktūru – visiem paraugiem, izņemot hcp hromu, šie parametri tika iegūti no *Crystallography Open Database*,⁷⁸ savukārt hcp hroma kristalogrāfisku parametru noteikšana, izmantojot XRD, tika aprakstīta sadaļā 2.2.;

- parametri, kuri apraksta eksperimentālo EXAFS spektru – visu paraugu XAS spektru uzņemšana un datu apstrāde tika aprakstīta 2.3. sadaļā;

- parametri, kuri apraksta RMC programmas darbības algoritmu – šie parametri uzskaitīti 2.2. tabulā un aprakstīti šajā sadaļā.

Superšūnas izmērs ir parametrs, kas apraksta analizētās atomu kopas izmēru. Šo parametru parasti raksturo trīs skaitļi, kas atspoguļo primitīvo šūnu skaitu katras koordinācijas ass virzienā. Bieži superšūna ir pietuvināta kubam, kas nozīmē, ka kubiskajai struktūrai šis parametrs būs vienāds ar (x; x; x), kur x ir jebkurš vesels skaitlis. Hcp struktūras gadījumā šo parametru bieži var aprakstīt ar vispārīgo shēmu (x; x; y), kur $\frac{x}{y} \approx \frac{c}{a}$. Attālumam no superšūnas centra līdz tuvākajai superšūnas robežai jābūt ne mazākam par parametru maksimālais attālums RDF.

Maksimālais attālums RDF apraksta maksimālu atļauto starpatomu attālumu atompārim, kas tiek izmantoti FEFF8.5 programmas darbības laikā. Šī vērtība bieži tiek uzstādīta kā 0.5 Å lielāka nekā R telpas diapazona augšējā robeža, jo EXAFS spektra FT ir nobīdīta mazo attālumu virzienā attiecībā pret RDF. Tas notiek, jo EXAFS spektra FT ņem vērā EXAFS spektra fāzi.

Diapazons R telpā atbilst EXAFS spektra FT diapazona vērtībām, kuru robežās tiks salīdzināti eksperimentālā EXAFS spektra FT ar aprēķinātā EXAFS spektra FT. Augšējo diapazona vērtību ir pieņemts izvēlēties tā, lai EXAFS spektra FT vērtība attiecīgajā punktā atbilstu kādam lokālam minimumam.

Diapazons k telpā atbilst EXAFS spektra diapazona vērtībām, kuru robežās notiks eksperimentālā EXAFS spektra salīdzināšana ar aprēķināto EXAFS spektru. No apakšējās robežas puses atļautās vērtības ir ierobežotas ar izmantoto teoriju EXAFS spektra aprēķinam, kas neprecīzi

apraksta EXAFS spektru mazām k vērtībām. Augšējās robežas ierobežojumu nosaka signāla un trokšņa attiecība, kas ir mazāka pie lielām k vērtībām.

2.2. tabula

Svarīgāki pētāmo materiālu RMC modelēšanas parametri

Parametrs	Cr bcc un hcp	Zr	Ti	Mo	Cd	Co	Zn
Superšūnas izmērs	5x5x5	7x7x4	7x7x4	5x5x5	6x6x4	6x6x4	6x6x4
Maksimālais attālums RDF	7,0	9,0	8,0	7,5	7,5	6,5	7,0
Diapazons R telpā, Å	1,4 – 6,5	1,4 – 8,5	1,4 – 7,5	1,8 – 7,0	1,4 – 7,0	1,4 – 6,5	1,4 – 6,5
Diapazons k telpā, Å ⁻¹	2,5 – 15,0	2,8 – 11,5	2,8 – 15, 0	3,7 – 18,0	2,8 – 15,0	2,8 – 11,5	2,8 – 11,5
Maksimālā atoma novirze, Å	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Maksimālā atoma novirze vienā iterācijā, Å	0,005						
Maksimālā izkliedes kārtā	4	5	5	4	4	4	4
FEFF kritērijs	0,5						
Ceļu grupēšanas precizitāte, Å	0,5						
Stāvokļu skaits	20						
S_0^2	1						

Maksimālā atoma novirze nosaka, cik tālu no savas līdzsvarotas pozīcijas atoms var pārvietoties RMC modelēšanas laikā. Visās simulācijās tika izmantotas vērtības 0,3 vai 0,4, jo no

vienas puses šis attālums ir lielāks par atoma novietojumu termisko efektu dēļ, un no otras puses tas ierobežo atomu pārāk lielu nobīdi no savas līdzsvaru pozīcijas.

Parametrs maksimālā atoma novirze vienā iterācijā saistās ar izvēli starp precizitāti un efektivitāti. Ja šī vērtība ir pārāk liela, tad ar lieliem attāluma soļiem lokāla minimuma atrāšana nebūs precīza, un gala struktūra varētu būt neatbilstoša. Pretēji, ja šī vērtība ir pārāk maza, atomu novirze vienā iterācijā būs ļoti neliela, kas var palielināt nepieciešamo iterāciju skaitu un modelēšanas laiku. Parasti parametra vērtība 0,005 Å darbojas labi gandrīz vienmēr, nodrošinot līdzsvaru starp precizitāti un efektivitāti.

Pieaugot izkliedes kārtai, palielinās ceļu skaits, un samazinās šo ceļu ieguldījums kopējā EXAFS spektrā. Maksimālās izkliedes kārtas vērtība dažādiem paraugiem sākotnēji tika manuāli uzstādīta diapazonā no 6 līdz 8, tomēr pēc FEFF aprēķiniem tā visiem paraugiem automātiski tika samazināta līdz 4 vai 5, atkarībā no parauga.

FEFF kritērijs nosaka minimālo izkliedes ceļu ieguldījumu kopējā EXAFS spektrā, lai tas tiktu ņemts vērā EXAFS spektra aprēķināšanā. Parasti ceļu grupas iekļaušanai spektra aprēķinā par efektīvu tika uzskatīta parametra vērtība 0,5 un tā reti tika mainīta.

Katra ceļa pārbaude, vai tā ieguldījums pārsniedz nepieciešamo minimumu, ir laikietilpīgs process. Lai izvairītos no lieka laika patēriņa, visi ceļi tika grupēti. Parametrs ceļu grupēšanas precizitāte nosaka maksimālo starpību starp divu ceļu garumiem, lai tie varētu tikt pieskaitīti pie vienas grupas. Lai apvienotu ceļus vienā grupā, tika ņemts vērā ne tikai ceļa garums, bet arī izkliedes leņķis – tam arī jāsakrīt kļūdas robežās.

Stāvokļu skaits ir parametrs, kas apraksta paralēli modelēto superšūnu skaitu. Lai modelēšanu veiktu efektīvi, šī parametra vērtībai nav vēlams pārsniegt datora vai datoru klastera kodolu skaitu.

S_0^2 ir parametrs, kas atbilst S_0^2 1.4. vienādojumā un kas apraksta daudzelektronu efekta ietekmi uz EXAFS spektru. No praktiska skatu punkta, EXAFS spektra amplitūda var samazināties parauga nehomogenitātes dēļ. Šajā darbā tika pētītas metāliskas folijas, kurām ir augsta homogenitāte, līdz ar ko šī parametra vērtība tika pieņemta par 1.

Sakārtotā struktūrā visi atomi atrodas savās līdzsvara pozīcijās, līdz ar ko MSRD vērtības atompāriem ir vienādas ar nulli. Tas komplicē RMC simulācijas pirmo posmu, līdz ar ko simulācija tika uzsākta ar struktūru, kurā visi atomi ir nedaudz nobīdīti no savām līdzsvara pozīcijām.

Pirms pilnvērtīgām RMC simulācijām katram paraugam tika veikta E_0 pielāgošana. XAS spektru analīze tika veikta, izmantojot E_0 vērtības, kas sakrīt rentgenabsorbcijas spektra pirmā

atvasinājuma maksimumu, kā arī izmantojot E_0 vērtības, kas ir par 2 eV lielāka un kas ir par 2 eV mazāka par šo lielumu. No katras analīzes tika iegūts EXAFS spektrs, kas tika izmantots RMC simulācijā. Par korektu tika uzskatīts tas EXAFS spektrs, izmantojot kuru iegūta labāka sakritība starp eksperimentālo un modelēto EXAFS spektru.

Katram paraugam tika veikta simulāciju sērija, kas ietvēra no 56 līdz 70 simulācijām: 8 līdz 10 simulācijas katrā temperatūrā. Katrā simulāciju sērijā tika izmantoti vienādi parametri, ar vienu atšķirību: katrai simulācijai tika mainīta nejaušības sēkla, kas nosaka pseidonējaušo skaitļu ģeneratora darbību. Par pseidonejaušu skaitļu ģeneratoru kalpoja algoritms MT19937, kas ir viens no populārākiem pseidonejaušu skaitļu ģeneratoriem.⁷⁹

2.5. MSRD iegūšana

Šajā sadaļā ir aprakstīta iegūto no RMC koordināšu kopu analīze, izmantojot pilnas un parciālas radiālās sadalījuma funkcijas un atomu koordināšu analīzi.

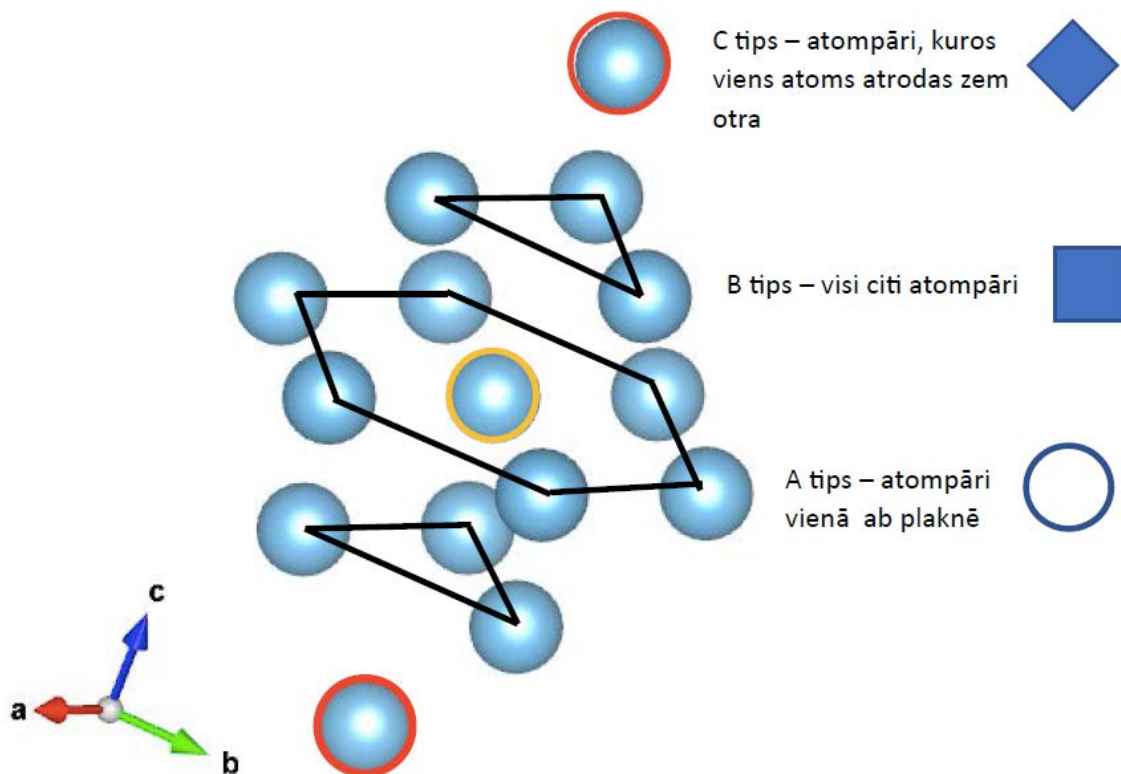
No RMC iegūtajām atomu konfigurācijām ir iespējams iegūt MSRD vērtības. Metāliem ar augstu struktūras anizotropiju (hcp Cr, Zr Ti, Cd, Co, Zn) MSRD vērtības tika iegūtas trīs veidu atomu pāriem. Šis sadalījums ir redzams 2.2 attēlā.

Ar oranžo apli ir apzīmēts nosacīti centrālais atoms (turpmāk saukts par “centrālo” atomu). Reālajā paraugā nav centrāla atoma, un izkliedes process var sākties no jebkura atoma, tomēr šis jēdziens ir nepieciešams atompāru tipu būtības izskaidrošanai. “Centrālais” atoms piedalās visos atompāros un atrodas koordinātēs (0; 0; 0).

Jebkurš atoms, kas veido sešstūri, kopā ar "centrālo" atomu, veido A tipa atompāri, jo tie atrodas vienā kristālogrāfiskajā šūnā abās plaknēs. Koordinātu izteiksmē pie A tipa atompāriem pieder atomi, kuriem ir vienāda z koordināte (koordināte, kas atrodas c ass virzienā). Šāda veida atompāri turpmāk tiks apzīmēti ar tukšiem apliem.

Jebkurš atoms, kas ir apzīmēts ar sarkanu apli, kopā ar “centrālo” atomu veido C tipa atompārus, jo tie atrodas viens virs otra c ass virzienā. Šo atomu x un y koordinātes (koordinātes, kuras ir virzītas attiecīgi a un b ass virzienos) sakrīt savā starpā. Turpmāk šie atompāri tiks apzīmēti ar krāsainiem rombiem

Visi atompāri, kuri neatbilst iepriekšējos paragrāfos minētajiem nosacījumiem, ir pieskaitīti pie B tipa atompāriem. Šādus atompārus kopā ar “centrālo” atomu veido jebkurš no atomiem, kuri veido divus trijstūrus. Atomiem, kuri veido B tipa atompāri, vienlaicīgi nesakrīt z koordināte un vismaz viena no x un y koordinātēm.



2.2. att. Atompāru tipu piemēri un turpmāk lietotais apzīmējums; ar oranžo apli ir apvilkti nosacīti centrālais (turpmāk “centrālais”) atoms; sešstūri veidojoši atomi ar “centrālo” atomu veido A tipa atompārus, kuri turpmāk būs apzīmēti ar tukšiem apliem; divus trijstūrus veidojošie atomi kopā ar “centrālo” atomu veido B tipa atompārus, kuri būs apzīmēti ar kvadrātiem; atomi, kuri apvilkti ar sarkano apli, kopā ar “centrālo” atomu veido C tipa atompārus un būs apzīmēti ar rombiem

Veidojot secinājumus, lielāks uzsvars tiks likts uz A un C tipa atompāriem, jo starpība starp šo atompāru MSRD reprezentē strukturālās anizotropijas efektu. Kā tika minēts sadaļā literatūras apskats, hcp struktūrai ir raksturīga anizotropija, kas ir vērsta *c* ass virzienā. Tādēļ C tipa atompāriem anizotropijas efekts būs visizteiktākais, savukārt A tipa atompāriem nevajadzētu būt struktūras anizotropijas ietekmētiem.

Atompāra pieskaitīšanu pie kāda tipa ir nepieciešams modificēt, jo analīzei tika izmantota no RMC iegūta iesaldētā struktūra, kurā visi atomi ir novirzīti no savas sākotnējās pozīcijās. Tādēļ nosacījums, ka diviem atomiem, kuri atrodas vienā ab plaknē, z koordināte ir vienāda, neizpildīsies. Šo iemeslu dēļ koordinātu nosacījumus nepieciešams pielāgot. Pie A tipa tiks iekļauti atomi, kuru z koordinātes ir gandrīz vienādas, bet pie C tipa – atomi, kuru x un y koordinātes gandrīz sakrīt. Šāda definīcija atbilst A veidam. Praktiski tas tika realizēts, izmantojot sekojošu tuvinājumu:

$$c_1 = c_2, \quad \text{ja } c_2 = c_1 \pm x,$$

kur c_1 un c_2 – vienāda (piemērām, z) koordināte diviem atomiem, kuri tiek pārbaudīti;

x – pieļaujams novietojums attiecīgas koordinātes virzienā.

Šī darba ietvaros tika izmantots arī cits atompāru tipa definīcijas veids – B veids. Pēc B veida definīcijas, pie A tipa atompāriem ir pieskaitīti visi atompāri, kuru atomu z koordinātes sakrīt līdzsvara struktūrā, bet pie C tipa atompāriem – visi atompāri, kuru atomu x un y koordinātes sakrīt līdzsvara struktūrā.

No iegūtās atomu koordinātu kopas MSRDR vērtības var iegūt dažādos veidos. Šī darba ietvaros tika pielietotas divas metodes: pirmā – MSRDR iegūšana no atomu koordinātēm, izmantojot vienādojumu 2.1:

$$MSRD = \frac{1}{N} \sum_k^N (R_k - \bar{R})^2, \quad (2.1)$$

kur N – neizslēgto atompāru skaits;

R_k – ceļa k garums.⁸⁰

Otrā MSRDR iegūšanas metode ir RDF konstruēšana un to aprakstīšana ar Gausa funkcijām. Bcc metāliem ir pielietota pilnas RDF analīze, savukārt hcp metālu analīze tika veikta, izmantojot trīs parciālās RDF, kuras atbilst A, B vai C atompāru tipam.

Lai realizētu pirmo metodi, šī maģistra darba ietvaros tika izstrādāts algoritms, kas tika realizēts skripta veidā, izmantojot Python programmēšanas valodu (sk. 3. un 4. pielikumu).

Lai izveidotu failu ar informāciju, kurus atompārus analizēt šajā pieejā, tika izmantota līdzsvara struktūra. Analizējot to, bija iespējams noteikt, kurās faila rindiņās ir pierakstīta informācija par katru no atomiem un pie kuras koordinācijas sfēras pieder katrs no atompāriem. Šī atompāru definīcija atbilst B veidam.

Lai realizētu otro metodi, tika izmantotas divas pieejas RDF veidošanā, bet RDF tālākajā analīze palika nemainīga. Pirmajā pieejā tika izmantota A veida atompāru definīcija. Šīs definīcijas ietvaros nav garantēts, ka visi atomi, kuri ir izmantoti RDF konstruēšanā, ietilpst analizētajā

koordinācijas sfērā. Potenciāli ir iespēja, ka B tipa atompāris divu atomu nobīdes dēļ tiek pieskaitīts pie A vai C tipa atompāriem. Otrajā pieejā, kurā izmanto B veida atompāru definīciju, šāda problēma nevar rasties, jo atompāri tiek noteikti no līdzsvara struktūras. To, vai šis neprecizitātes efekts ir būtisks, ir iespējams noteikt, salīdzinot pēc abām pieejām noteiktās MSRD vērtības.

Iegūtās RDF tika analizētas, izmantojot programmu Origin. RDF maksimumu modelēšanai tika izmantotas Gausa funkcijas. Turpmākajā RDF analizē tiks izmantots jēdziens "komponente", kas atbilst atompāru kopai, kuru apraksta ar vienu Gausa funkciju. Mazos attālumos komponente sakrītīs ar koordinācijas sfēru, tomēr lielos attālumos koordināciju sfēras var stipri pārklāties, un to analīze ar divām dažādām Gausa funkcijām neizskatīsies ticama. Komponentu aprakstīšanai lietoto Gausa funkciju $y(x)$ matemātiskā forma dota 2.2 vienādojumā:

$$y(x) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.2)$$

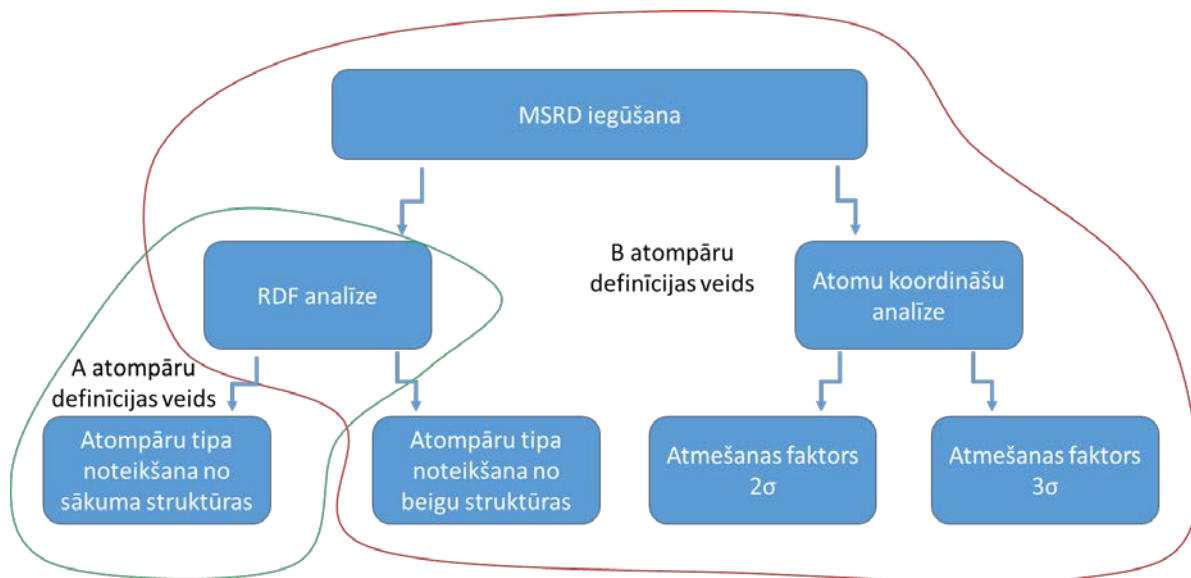
kur x - komponentes starpatomu attālums;

A – laukums zem komponentes, kas atbilst atomu skaitam komponentē;

x_c – komponentes vidējais starpatomu attālums;

σ^2 – MSRD.⁸¹

Darbā izmantoto MSRD iegūšanas metožu apkopojums ir attēlots 2.3. attēlā.



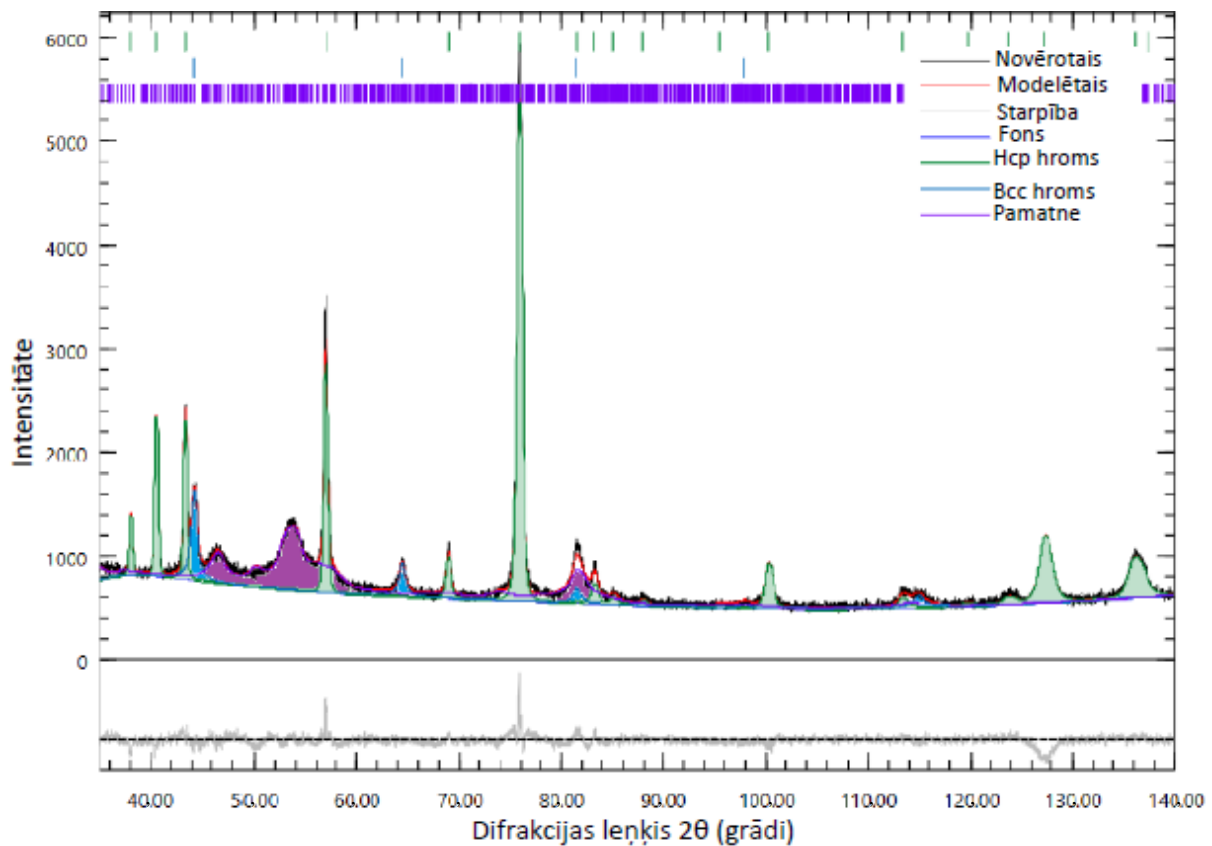
2.3.att. MSRD iegūšanai izmantotās metodes

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Rentgenstaru difrakcijas rezultātu analīze

Šajā sadaļā ir aprakstīti iegūta no rentgenstaru difrakcijas informācija par hroma paraugastruktūru.

Plānāka hroma folijas parauga ar biezumu 2 μm difraktogramma pirms karsēšanas, kā arī veikta ar *Rietveld* metodi analīze ir parādīta 3.1. attēlā.



3.1.att. Hroma folijas ar pamatni rentgendifraktogramma; melna līnija – uzņemta rentgendifraktogramma; sarkana līnija – nomodelēta ar Rietvelda metodi rentgendifraktogramma; pelēkā līnija – starpība starp modelēto un uzņemto difraktogrammām; tumši zila līnija – eksperimentālais fons; zaļā līnija un iekrāsots zaļā laukums zem tas – refleksi, kuri atbilst hcp hromam; gaiši zila līnija un iekrāsots laukums zem tas – refleksi, kuri atbilst bcc hromam; violeta līnija un iekrāsots laukums zem tas – refleksi, kuri atbilst pamatnei

No Ritvelda analīzes ir redzams, ka paraugā ir divas hroma fāzes: hcp fāze ir pārākumā (86%) un bcc fāze, kuras ir ievērojami mazāk paraugā (14%). Vēl difraktogrammā ir redzami refleksi no poliestera pamatnes. Literatūrā nav XRD vai struktūras datu pētītām paraugam. Tuvākais esošais literatūrā paraugs ir izaudzēts uz rutēnija virsmas dažu nanometru biezs hroma slānis. Ņemot vērā literatūras datus²⁷ var izvirzīt hipotēzi, ka fāžu attiecība tādos materiālos varētu būt atkarīga no elementa (vai savienojuma) slāņa biezuma. Struktūras parametri šī darbā pētītām paraugam un izaudzētam uz rutēnija paraugam ir norādīti 3.1. tabulā.

3.1. tabula

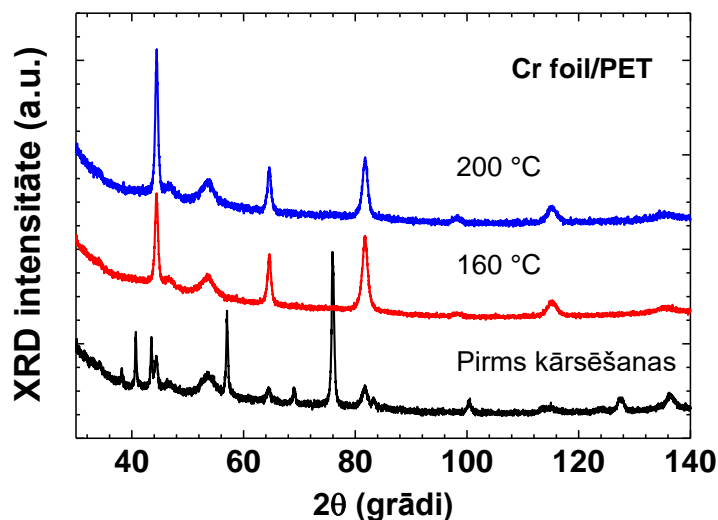
Šī darbā iegūtie un literatūrā zināmie hcp hroma strukturāli parametri

Parametrs	Literatūras dati	Šī darbā iegūti dati
a un b, Å	2,714	2,72189 ± 0,00001
c, Å	4,41	4,43751 ± 0,00001
c/a	1,62	1,63030
α un β, °	90	90
γ, °	120	120

Iegūtas struktūras c/a attiecība ir tuva ideālajai c/a attiecībai, kas ir vienāda ar 1,633.²⁸ Kā tika minēts sadaļā 2.1. rentgendifraktogramma tika uzņemta arī paraugam pēc karsēšanas un salīdzināta ar datubāzi vizuāli, lai saprastu, vai hroms pilnībā pārgāja bcc fāzē. Iegūtas difraktogrammas hroma paraugam pirms un pēc karsēšanas ir parādītas 3.2. attēlā.

Ir redzams, ka pēc termiskās apstrādes paraugs atgriezās bcc fāzē. Visticamāk tādā veidā uz paraugu iedarbojas organiska pamatne, kas arī inducēja hroma fāzes maiņu.

Iegūta hcp hroma struktūra tika izmantota tālākas RMC simulācijas.



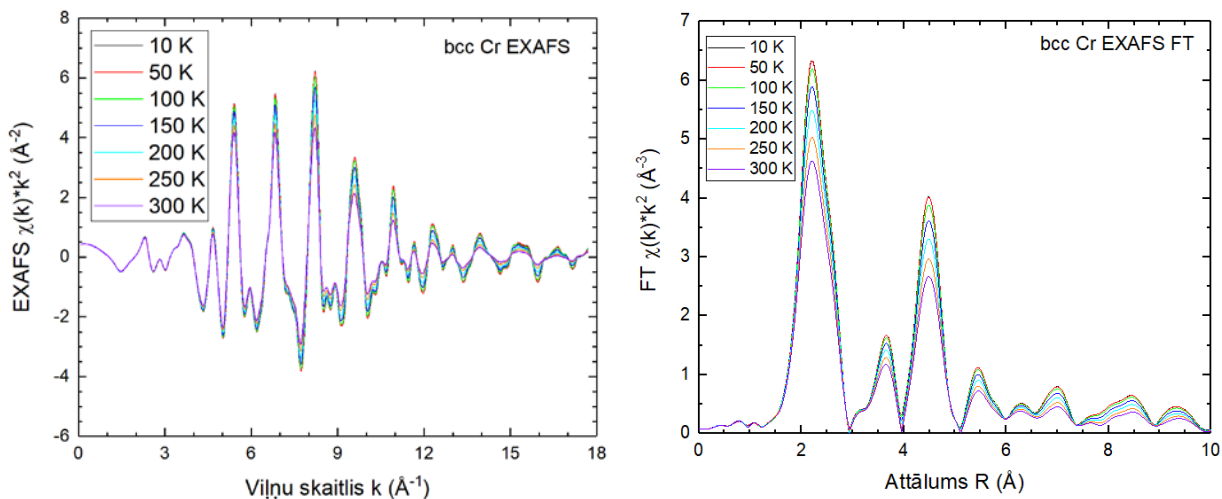
3.2. att. rentgenstaru difraktogrammas hroma paraugam ar pamatni; melnā krasā difraktogramma paraugam pirms kārsēšanas; sarkanā krasā difraktogramma parauga daļai, kas tik kārsēta līdz 160 °C gaisā; zilā krasā difraktogramma parauga daļai, kas tika kārsēta līdz 200 °C acetona klātbūtnē.

3.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopijas un Apgrieztā Monte-Karlo rezultāti

Šajā sadaļā ir apskatīti iegūti EXAFS spektri un to FT, kā arī ir novērtēta RMC metodes ietvaros veiktu simulāciju sakritība ar eksperimentāliem datiem.

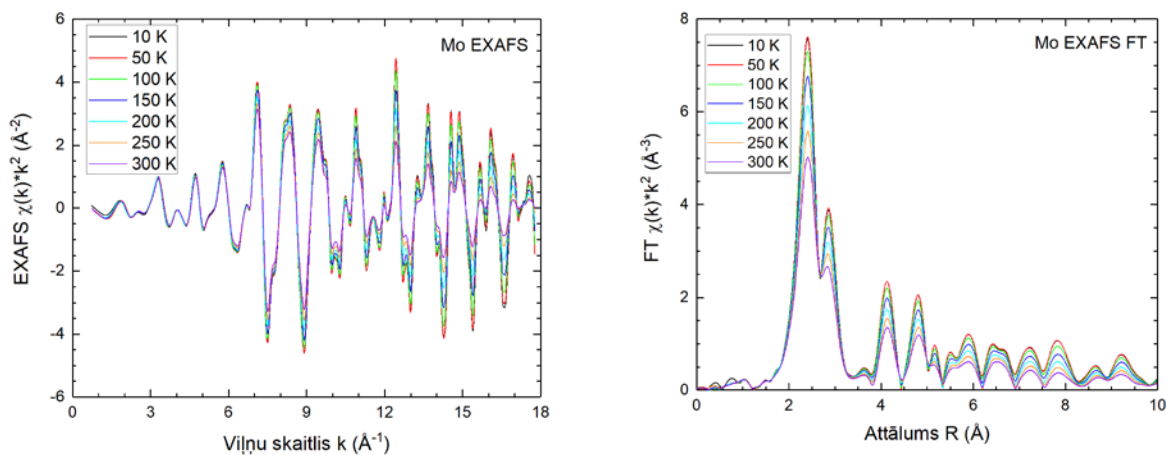
Šajā un tālākajās sadaļās, kad būs apskatīti iegūti rezultāti, tie būs apskatīti trīs dažādos veidos: vai nu tiks atspoguļoti dati 10 K mērījumiem (zemāka temperatūra), vai nu 300 K (250 K temperatūra Cd paraugam) mērījumiem (augstāka temperatūra), vai nu visām temperatūrām vienlaicīgi. Pārējo temperatūru dati nebūs apskatīti atsevišķi, jo nevienam paraugam nav sagaidāma fāžu pāreja, kura izmainītu struktūras parametrus spēcīgāk, nekā termiska nesakārtotība, kura pieaug kopā ar temperatūru. Šī likumsakarība nozīmē, ka vērtīgāk būs salīdzināt savā starpā maksimālas un minimālas temperatūras mērījumus un modelēšanu. Cītu temperatūru eksperimentu un simulāciju dati ir pievienoti pielikuma.

Bcc hroma dažādu temperatūru EXAFS spektri un EXAFS spektru FT ir parādīti 3.3. attēlā. No attēla ir redzams, ka gan EXAFS spektru, gan EXAFS spektru FT amplitūda samazinās, kad pieaug temperatūra. Tas ir saistīts ar termiskas nesakārtotības pieaugumu un ir sagaidāms efekts.



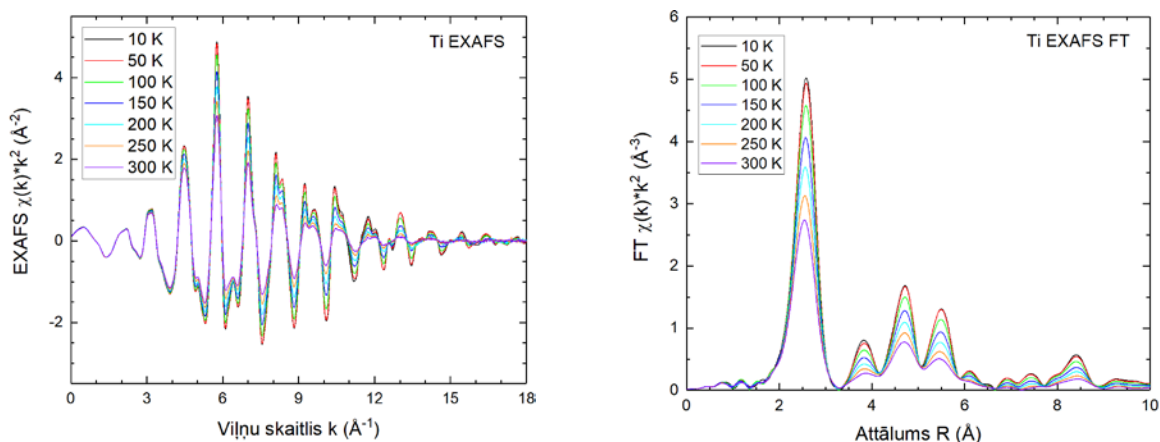
3.3. att. Hroma parauga ar bcc struktūru EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Otrā bcc metāla, molibdēna, EXAFS spektri un to FT parādīti 3.4. attēlā. Visas Debaja temperatūras, par kurām ir runa tika norādītas 1.1. tabulā un ir ņemtas no literatūras avotiem. Mo EXAFS spektru un tā FT amplitūdas samazināšanas tendence ir līdzīga bcc hroma tendencei, kas tika pamanīta bcc hromā, tomēr jāatzīmē, ka molibdēna EXAFS spektra relatīva amplitūdas samazināšana ir lielāka (samazinās stiprāk), nekā hroma paraugam. Tas varētu būt saistīts ar 50 K atšķirību šo metālu Debaja temperatūrā. Jo lielāka ir Debaja temperatūra, jo mazāk samazinās EXAFS spektru amplitūda, kad palielinās temperatūra.



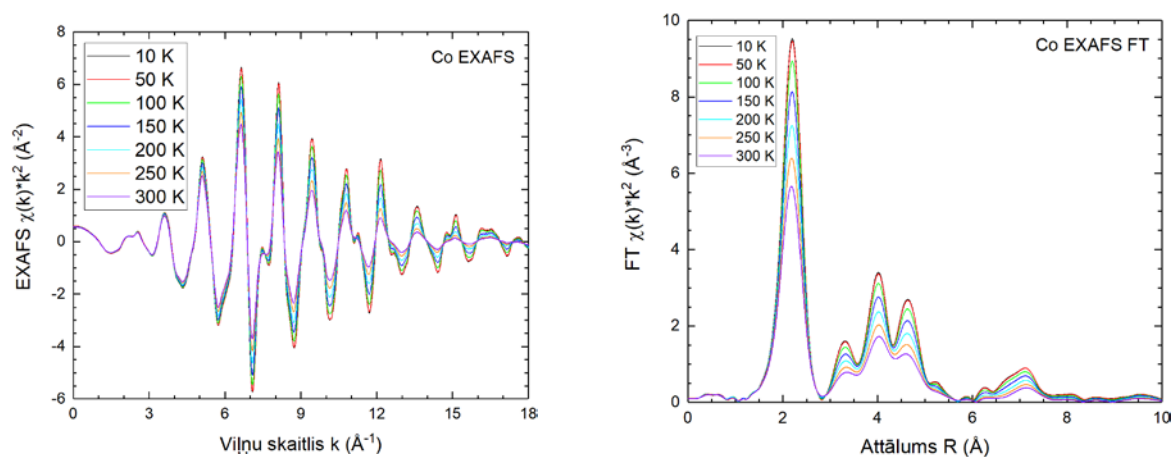
3.4. att. Molibdēna EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Titāna EXAFS spektri un to FT dažādās temperatūras ir attēloti 3.5. attēlā. Titāna Debaja temperatūra ir tuva molibdēna Debaja temperatūrai. Ar to saskan arī līdzīgi relatīvi EXAFS spektru amplitūdas samazinājumi, pieaugot temperatūrai.



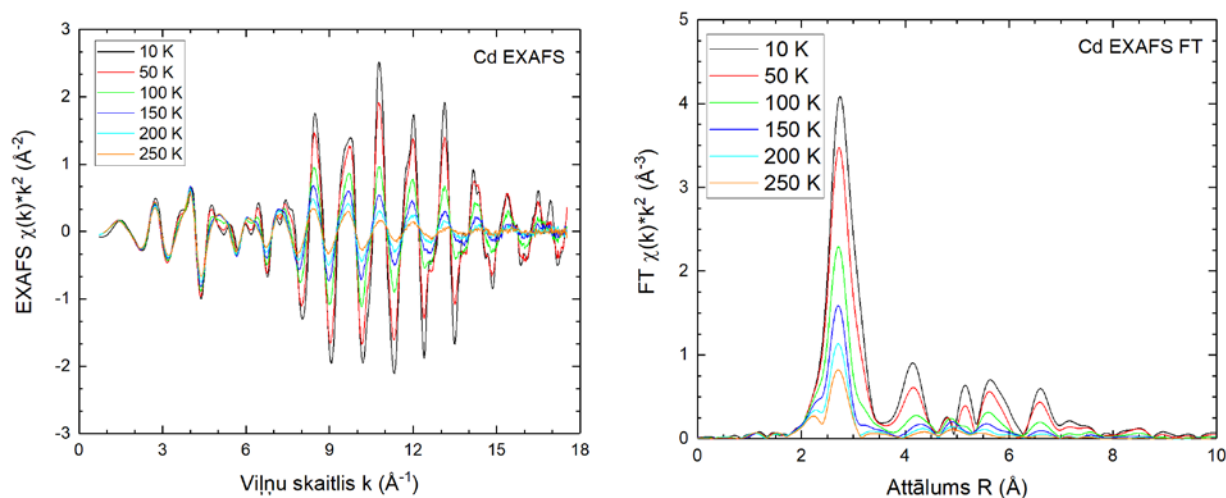
3.5. att. Titāna EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

EXAFS spektri un to FT dažādās temperatūras kobaltam ir parādīti 3.6. attēlā. EXAFS spektra amplitūdas izmaiņa, tapāt kā Debaja temperatūra, kobaltam ir līdzīga attiecīgiem parametriem titānam.



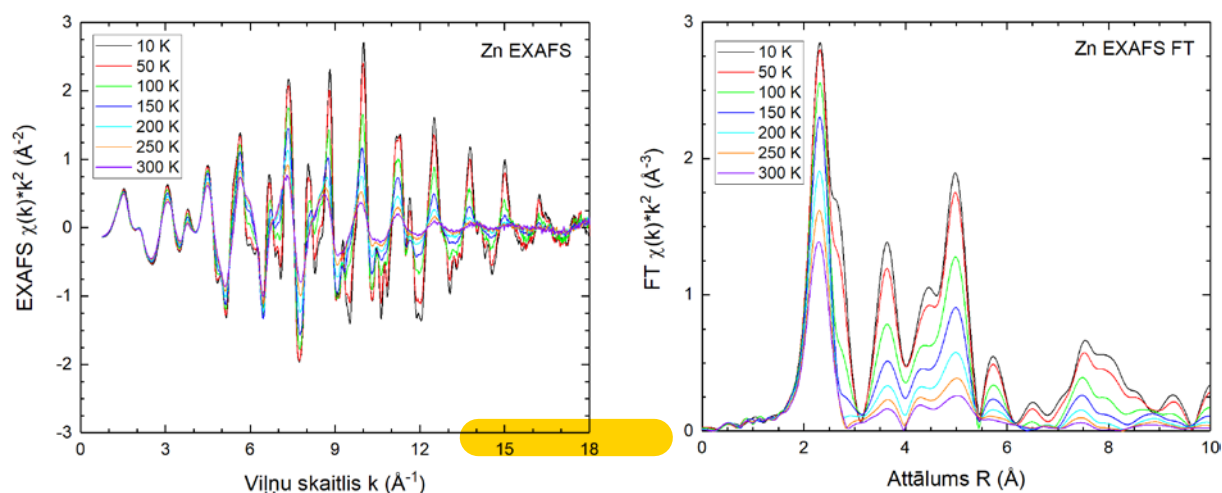
3.6. att. Kobalta EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

No rentgenabsorbcijas spektroskopijas iegūtie kadmija EXAFS spektri un to FT ir parādīti 3.7. attēlā. Kobaltam spektri kā augstākā temperatūra ir attēloti 250 K. Kadmijam ir ievērojami mazāka Debaja temperatūra, kas nosāka lielāko EXAFS spektru amplitūdas samazinājumu. Gan te, gan iepriekšējiem paraugiem ir redzams, ka amplitūdas samazinājums notiek pie lielākām k vērtībām. Tas ir viens no iemesliem, kāpēc no temperatūras atkarīgus mērījumus ir nepieciešams veikt lielākā viļņu skaitļu (un enerģijas) apgabalā. Citādi starpība starp dažādām temperatūrām nebūs pamanāma un veikti no tāda mērījuma secinājumi nebūs ticami.



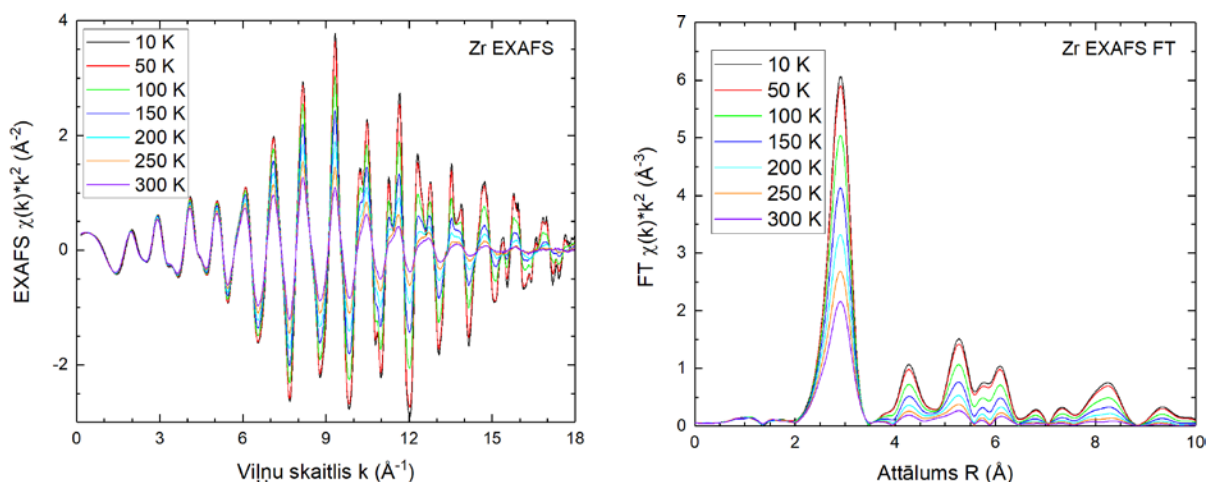
3.7. att. Kadmija EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Cinka EXAFS spektri un to FT dažādās temperatūrās ir attēloti 3.8. attēlā. Līdzīgi kobaltam cinkam ir salīdzinoši maza Debaja temperatūra, kuras efekts ir redzams lielā EXAFS spektru amplitūdas samazinājumā.



3.8. att. **Cinka EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K**

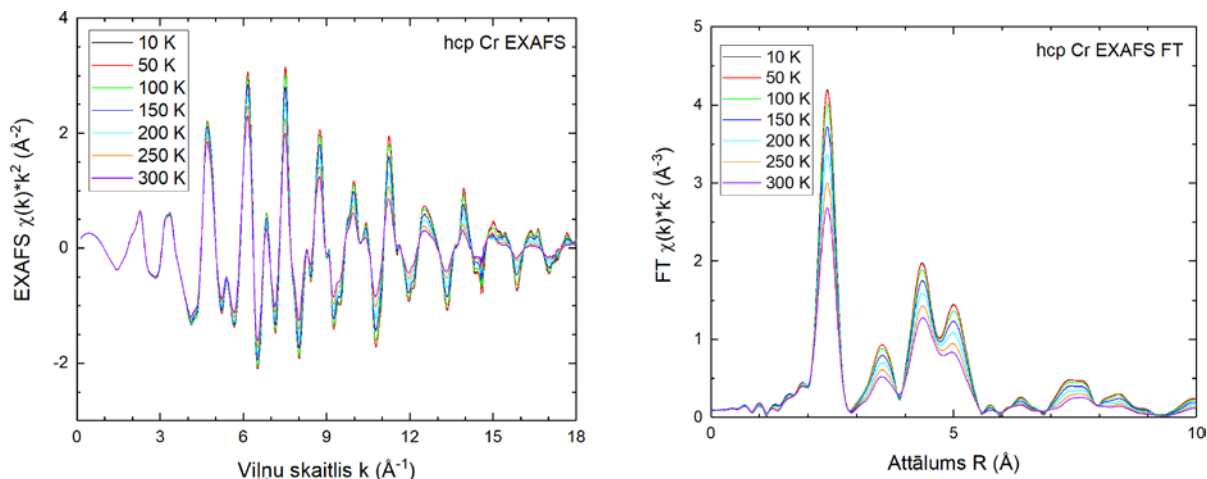
EXAFS spektri un to FT cirkonija paraugam ir parādīti 3.9. attēlā. Līdzīgi kā diviem iepriekšējiem paraugiem, cirkonijam ir salīdzinoši maza Debaja temperatūra, kas nosaka lielu EXAFS spektra amplitūdu samazinājumu, palielinot eksperimenta temperatūru.



3.9. att. **Cirkonija EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K**

Hroma parauga ar hcp struktūru EXAFS spektri un to FT ir parādīti 3.10 attēlā. Iepriekšējos paraugus ar hcp struktūru var nosacīti sadalīt divas grupas: ar salīdzinoši augstu Debaja temperatūru (ap 380 K), pie kuras atbilst titāns un kobalts, un ar salīdzinoši zemu Debaja

temperatūru (ap 240 K), pie kuras pieder cinks, kadmijs un cirkonijs. Debaja temperatūra hcp hromam nav zināma, tomēr, apskatot EXAFS spektra amplitūdas samazinājumu, var secināt, ka hcp hroms drīzāk ir līdzīgs augstas Debaja temperatūras grupas paraugiem.



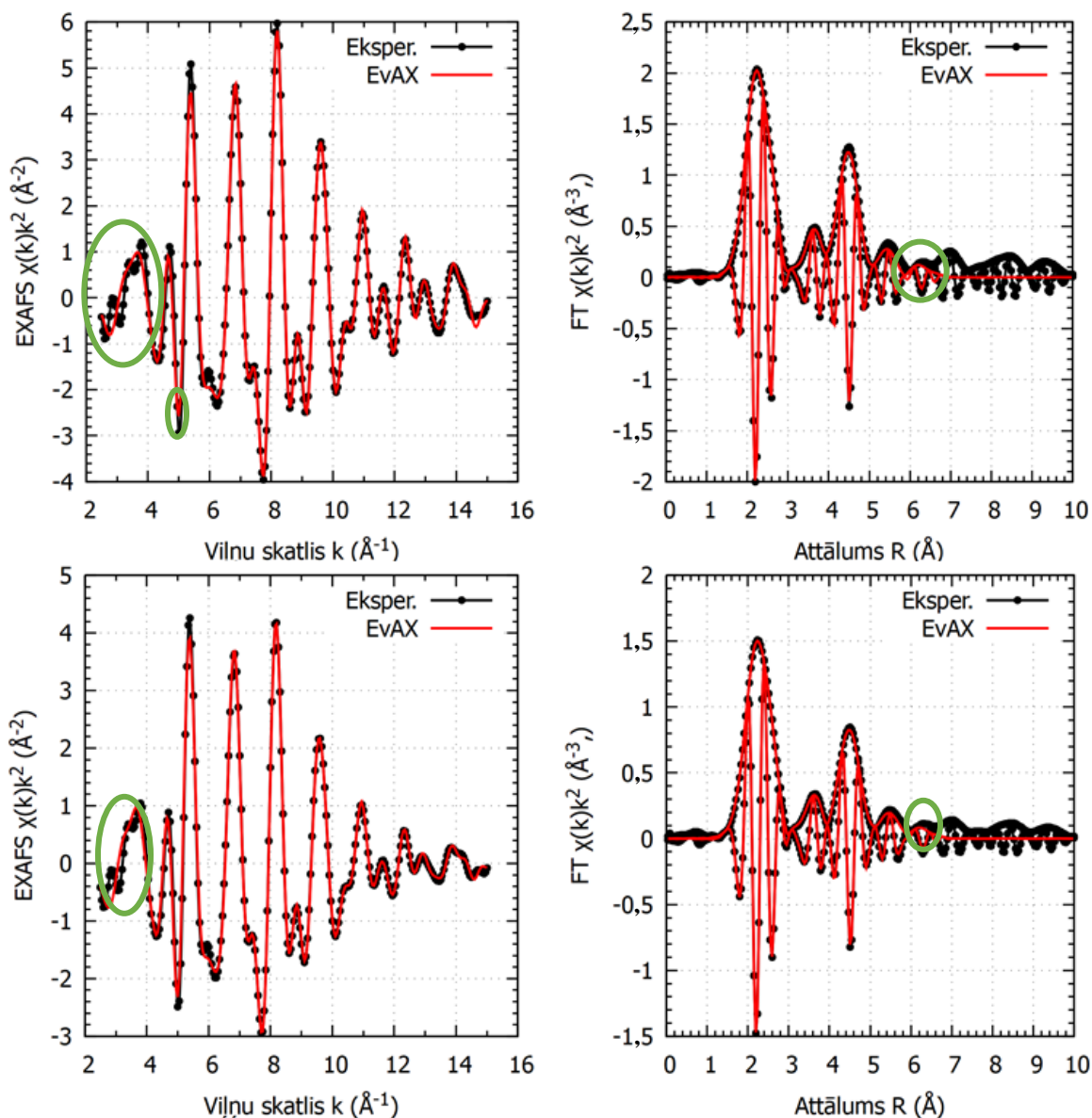
3.10. att. Hcp hroma EXAFS spektri (pa kreisi) un EXAFS spektru FT (pa labi) dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krasā 50 K, zaļā krasā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krasā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Kopsummā var pateikt, ka visi XAS eksperimenti tika izpildīti veiksmīgi un redzamas saistītās ar amplitūdu likumsakarības to pierada.

Katram paraugam katrā temperatūrā tika veikta simulāciju sērija, kas sastāv no 8 līdz 10 RMC simulācijām. Tā kā starpība starp vienas sērijas simulācijām ir tikai statistiska (ieviesta ar psejdonejaušu skaitļu ģeneratoru), starpība starp dažādam vienas sērijas simulācijām neattēlo izmaiņas fizikālos un ķīmiskos parametros, līdz ar ko no katras sērijas darbā vai pielikumos būs attēlota informācija tikai par vienu no simulācijām. Darba ietvaros būs parādīti simulēti un eksperimentāli EXAFS spektri un EXAFS spektru FT, savukārt pielikumos būs iespējams atrast arī veivlēta transformācijas attiecīgām simulācijām.

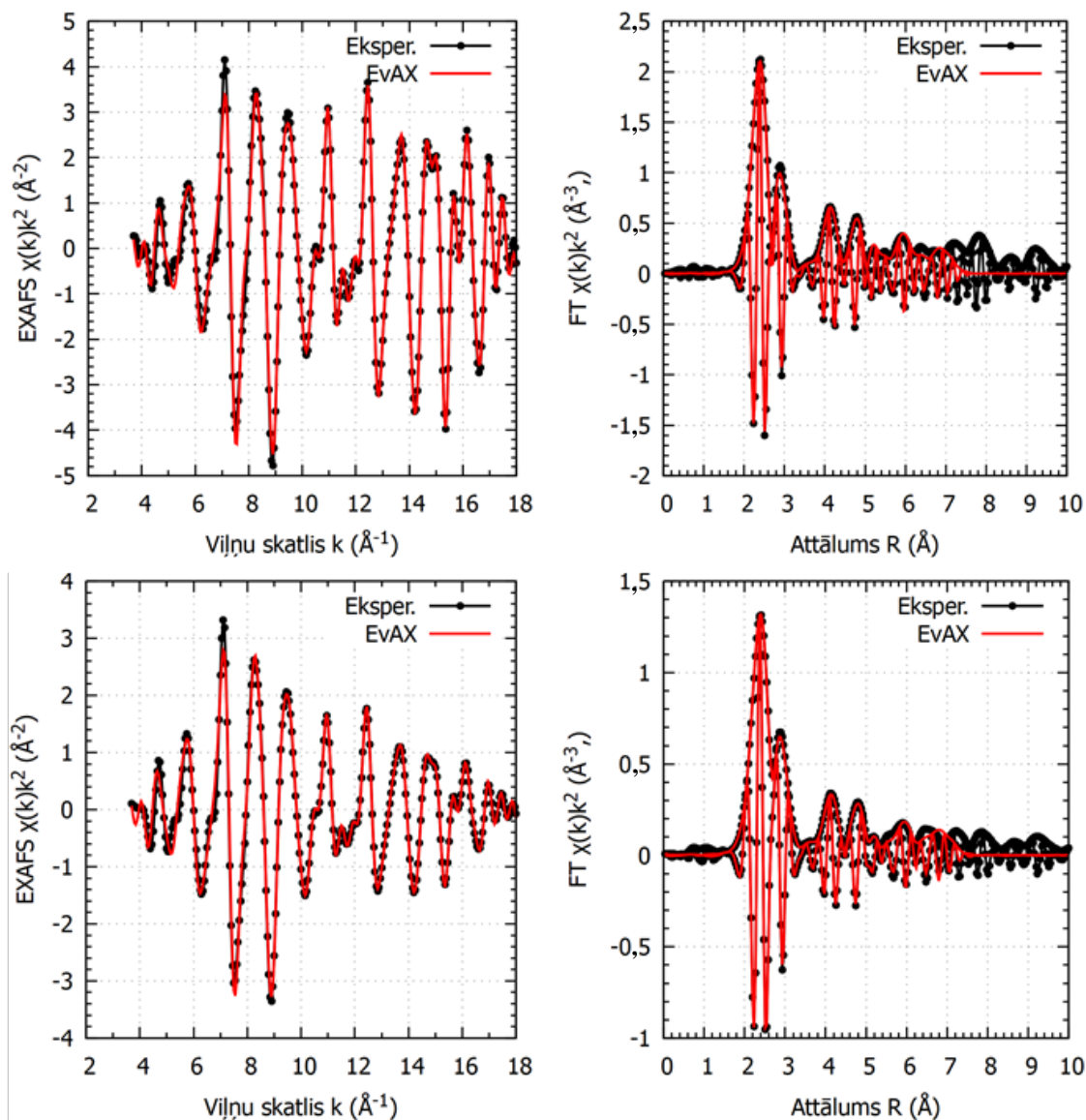
No simulācijām un eksperimentiem iegūto EXAFS spektru un EXAFS spektru FT salīdzinājums bcc hromam ir parādīts 1.11. attēlā. EXAFS spektrā ir vairākas eksperimenta un simulācijas nesakritības vietas. Visas tādas vietas atrodas spektru sākumā, kas ir saistīts ar teorijas neprecizitāti EXAFS spektra aprēķinā RMC iegūtajai struktūrai un augstākas kārtas izkliedes ceļu izslēgšanu pirms EXAFS spektra aprēķina. Tādas nesakritības bija sagaidāmas un pēc sava izmēra ir nelielas, līdz ar ko tikai nedaudz ietekmē rezultātu. EXAFS spektra FT nesakritība starp eksperimentu un simulāciju ir saistīta ar EXAFS spektra FT modelēšanas diapazona izvēli. Arī šī

neprecizitātē neievieš lielu kļūdu iegūtajā rezultātā. Var secināt, ka RMC tika veiksmīgi pielietota bcc hroma paraugam. Skaitliskais simulāciju precizitātes novērtējums būs parādīts tabulā visiem paraugiem kopā pēc visu paraugu spektru vizuāla salīdzinājuma. Tādas nesakritību vietas kā bcc hromam ir raksturīgas lielāki RMC rezultātu daļai un nenes lielu ieguldījumu datu kvalitātē, līdz ar ko turpmākajiem paraugiem tādas neprecizitātes nebūs atzīmētas grafikos ar zaļiem ovāliem un plaši diskutētas, savukārt uzmanība būs vērsta uz cita iemesla dēļ redzamām nesakritībām.



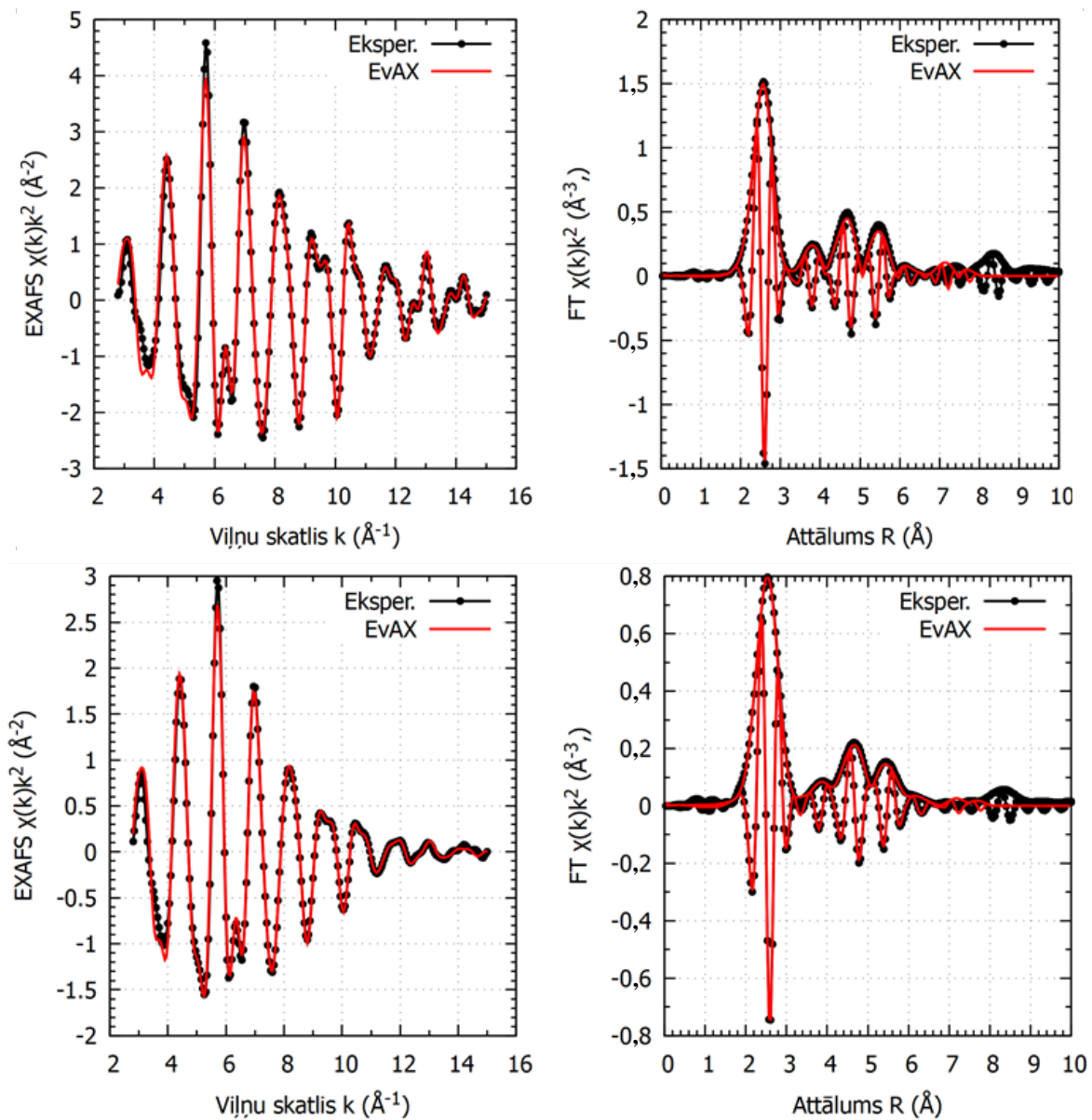
3.11. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) bcc hroma EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā; galvenās nesakritības vietas apvilktas ar zaļiem ovāliem

Molibdēna eksperimentālo un simulētu spektru salīdzinājums ir parādīts 3.12. attēlā. Izņemot nesakrītību vietas, kas ir izraisītas ar teorijas neprecizitāti un R telpas robežu izvēli, salīdzinājumā nav redzamas lielas atšķirības. Var pateikt, ka simulācija tika paveikta ar labu precizitāti.



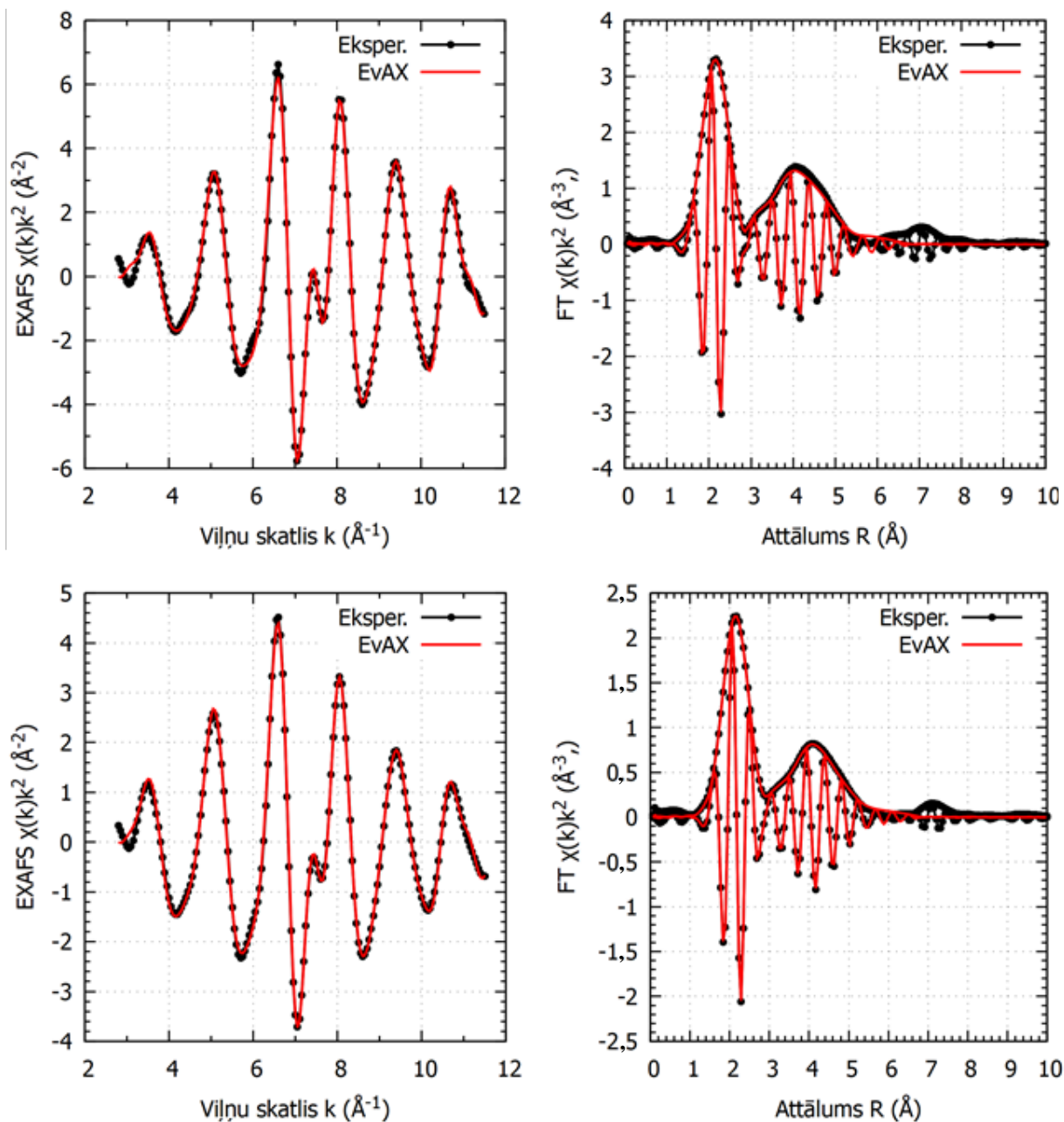
3.12. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) molibdēna EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā

Titānam, kā arī citiem paraugiem, ir neprecizitātes EXAFS spektrā, kas ir saistītas ar teorijas trūkumiem. Tas ir redzams 3.13. attēlā.. Vispārīgi apskatot EXAFS spektru un to FT salīdzinājumu starp eksperimentu un simulāciju, var pateikt, ka simulācija notika veiksmīgi.



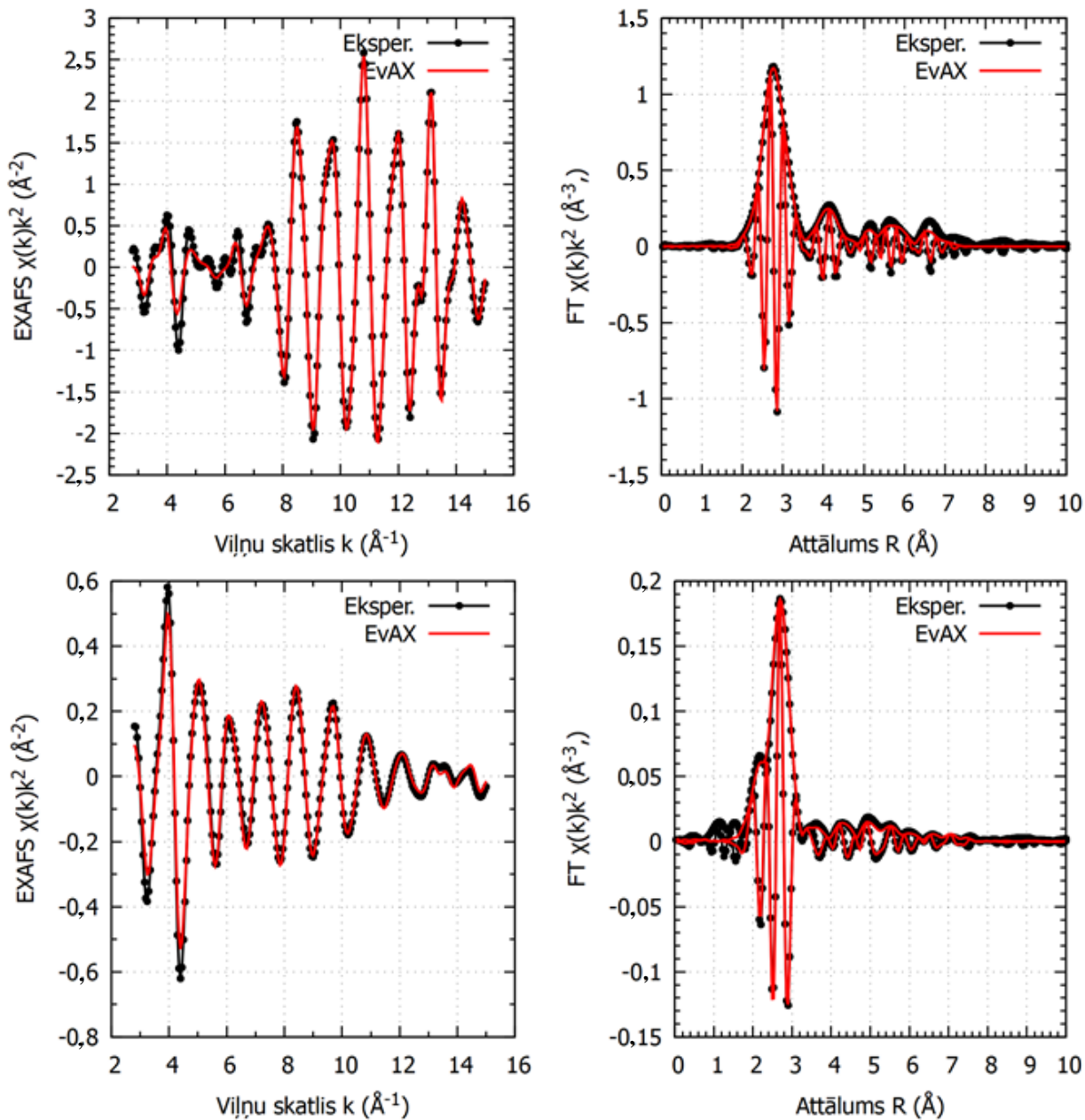
3.13. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) titāna EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā

Kobaltam, kā ir redzams 3.14. attēlā, ir laba sakritība starp eksperimentāli iegūtiem un simulētiem ar RMC metodi EXAFS spektriem un to FT.



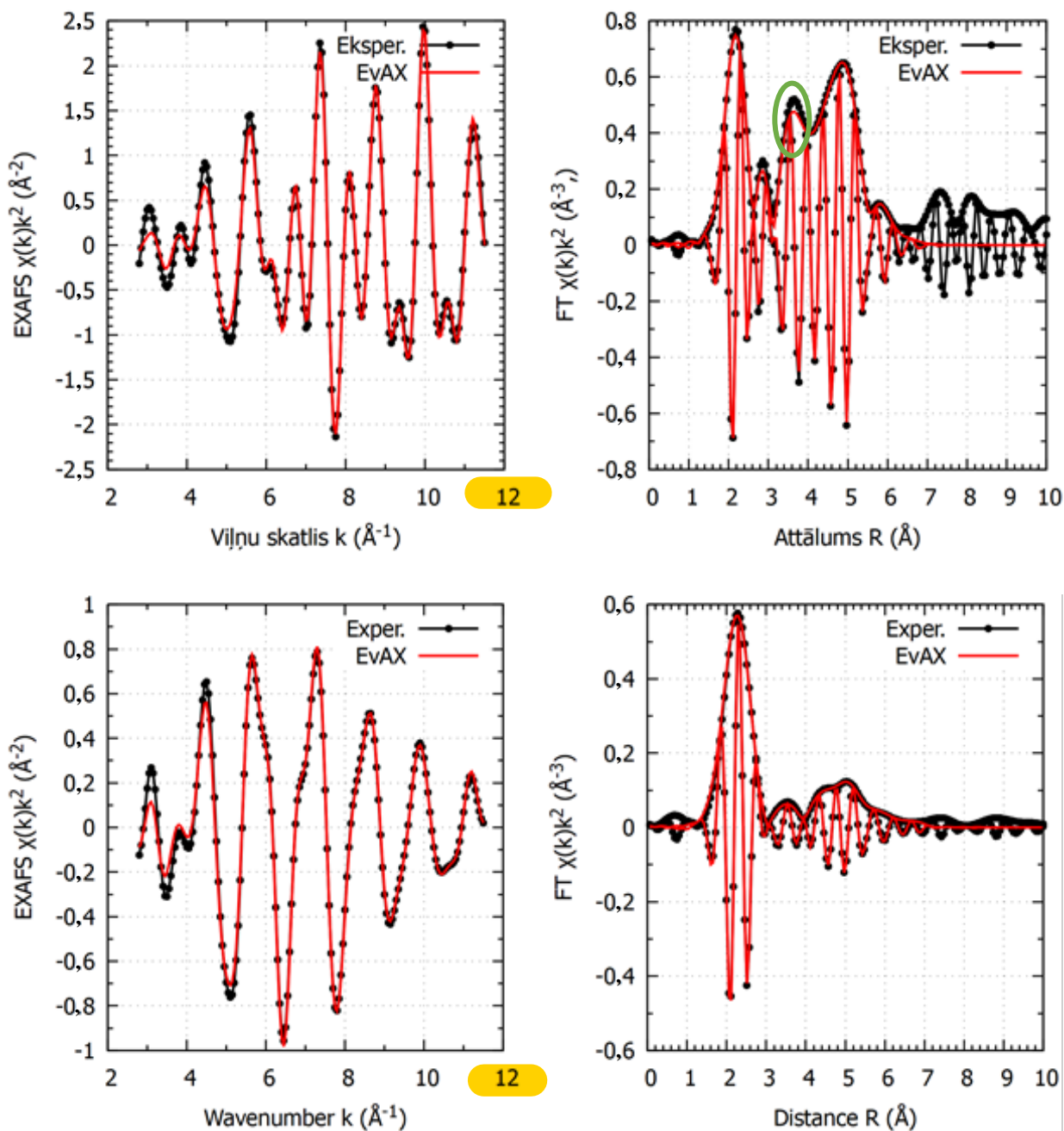
3.14. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) kobaltam EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā

No 3.15. attēla ir redzams, ka no RMC simulācijām iegūtie EXAFS spektri un EXAFS spektru FT kadmijam labi sakrīt ar eksperimentāli iegūtiem EXAFS spektriem un to FT.



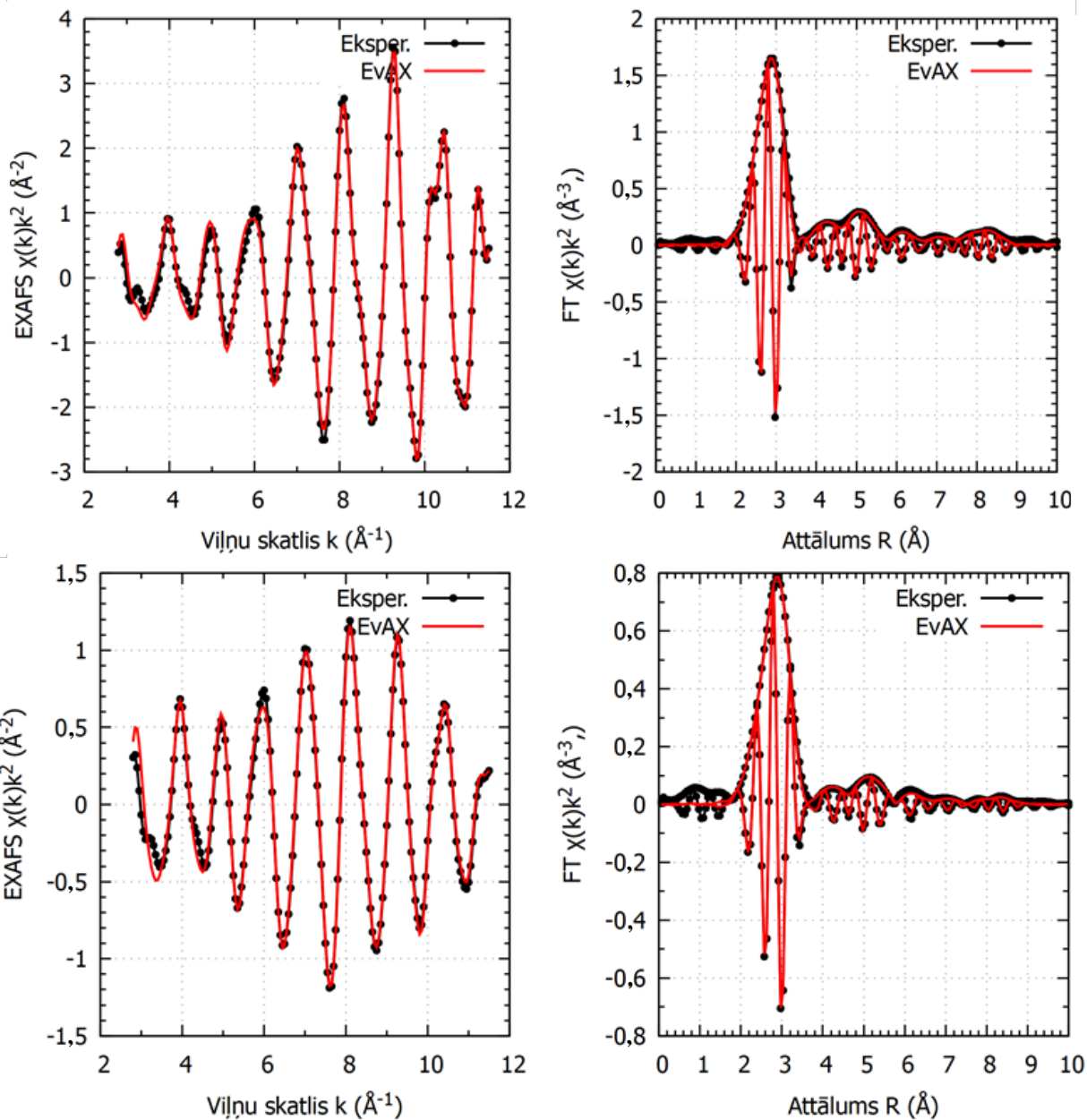
3.15. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) kadmija EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā

Cinka eksperimentālo un simulēto ar RMC EXAFS spektru un to FT salīdzinājums ir attēlots 3.16. attēlā. Cinka EXAFS spektra FT ir redzama amplitūdas nesakritība pie 10 K ap 3.5 Å attālumā. Pēc sava izmēra šī nesakritība ir neliela, bet pamanāma. Ir sagaidāms, ka šī nesakritība neietekmēs RDF un atomu koordinātu analīzi, tomēr jāpatur prātā, ka tas varētu ieviest kļūdu.



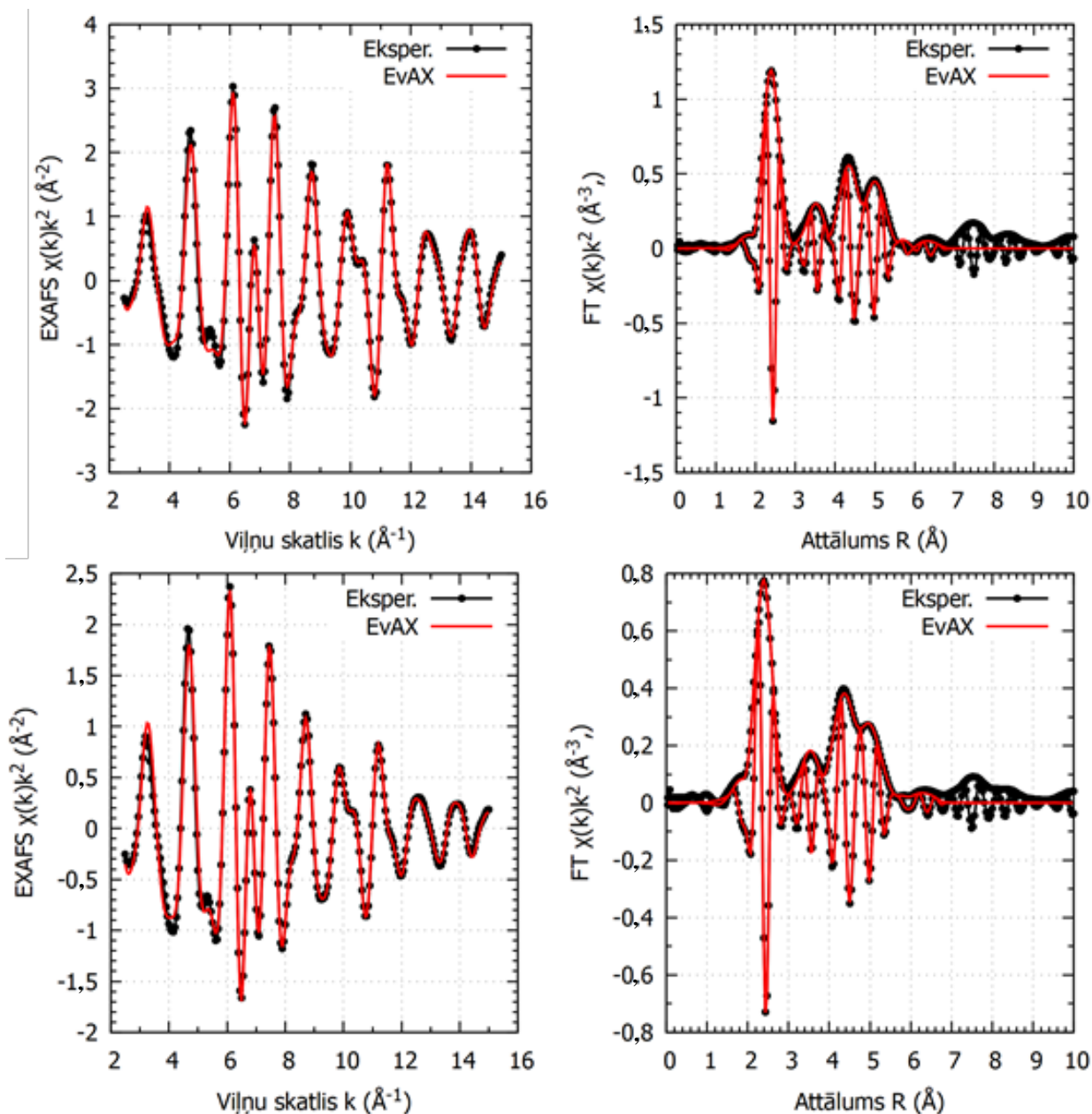
3.16. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) cinka EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā

Kā ir redzams 3.17. attēlā, sakritība starp cirkonija simulētiem un eksperimentāli iegūtiem EXAFS spektriem un to FT ir augsta. Kā arī pārējiem paraugiem, lielāka nesakritība ir EXAFS spektru sākumā, kas ir saistīts ar teorijas ierobežojumiem un augstākās kārtas izkliedes ceļu izslēgšanu.



3.17. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) cirkonija EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā

Hroma parauga ar hcp struktūru eksperimentāli EXAFS spektri un to FT labi sakrīt ar no RMC iegūtiem EXAFS spektriem un EXAFS spektra FT, kas ir parādīts 3.18. attēlā. Tas ir pierādījums tam, ka no *Rietveld* analīzes iegūta struktūra atbilst parauga struktūrai XAS eksperimenta laikā.



3.18. att. Eksperimentālais (melna līnija) un modelētais (sarkana līnija) hcp hroma EXAFS spektrs (pa kreisi) un EXAFS spektra FT (pa labi) 10 K (augšā) un 300K (apakšā) temperatūrā

Visu paraugu spektri tika veiksmīgi un ar labu sakritību nosimulēti ar RMC metodi. To pašu var secināt no skaitliskā sakritības novērtējuma, kas ir parādīts 3.2. tabulā. Iegūtie skaitļi atspoguļo EXAFS spektra veivleta transformāciju sakritību eksperimentāliem un simulētiem datiem. Jo mazāks ir skaitlis, jo lielāka ir sakritība. Šī parametra vērtība ap 0.1 un zemāk ir uzskatīta par labu. Tabulā attēloti dati tika iegūti kā vidējais aritmētiskais no vienas sērijas simulācijām, savukārt kā kļūda ir norādīts drošību intervāls. Standartnovirzes aprēķinā tika izmantota $\alpha = 0.95$.

RMC modelēšanas kļūdas

Temperatūra, K	Molibdēns	Bcc hroms	Hcp hroms	Titāns
10	0,1104 ± 0,0018	0,1123 ± 0,0011	0,1132 ± 0,0009	0,147 ± 0,004
50	0,1055 ± 0,0012	0,1115 ± 0,0006	0,1138 ± 0,0010	0,144 ± 0,005
100	0,1072 ± 0,0013	0,1077 ± 0,0007	0,1100 ± 0,0016	0,135 ± 0,005
150	0,1063 ± 0,0008	0,1079 ± 0,0009	0,1078 ± 0,0013	0,125 ± 0,005
200	0,1124 ± 0,0010	0,1023 ± 0,0013	0,101 ± 0,002	0,115 ± 0,006
250	0,1116 ± 0,0009	0,1044 ± 0,0007	0,1047 ± 0,0013	0,110 ± 0,008
300	0,1156 ± 0,0018	0,0978 ± 0,0010	0,1022 ± 0,0016	0,100 ± 0,006
Temperatūra, K	Kobalts	Cirkonijs	Cinks	Kadmījs
10	0,065 ± 0,004	0,0880 ± 0,0017	0,104 ± 0,004	0,112 ± 0,008
50	0,065 ± 0,004	0,0878 ± 0,0011	0,091 ± 0,005	0,101 ± 0,002
100	0,054 ± 0,003	0,0871 ± 0,0012	0,0844 ± 0,0013	0,125 ± 0,002
150	0,050 ± 0,003	0,0869 ± 0,0018	0,085 ± 0,002	0,120 ± 0,004
200	0,043 ± 0,003	0,086 ± 0,002	0,0828 ± 0,0014	0,150 ± 0,005
250	0,039 ± 0,003	0,090 ± 0,004	0,084 ± 0,003	0,149 ± 0,004
300	0,038 ± 0,002	0,0097 ± 0,003	0,085 ± 0,005	-

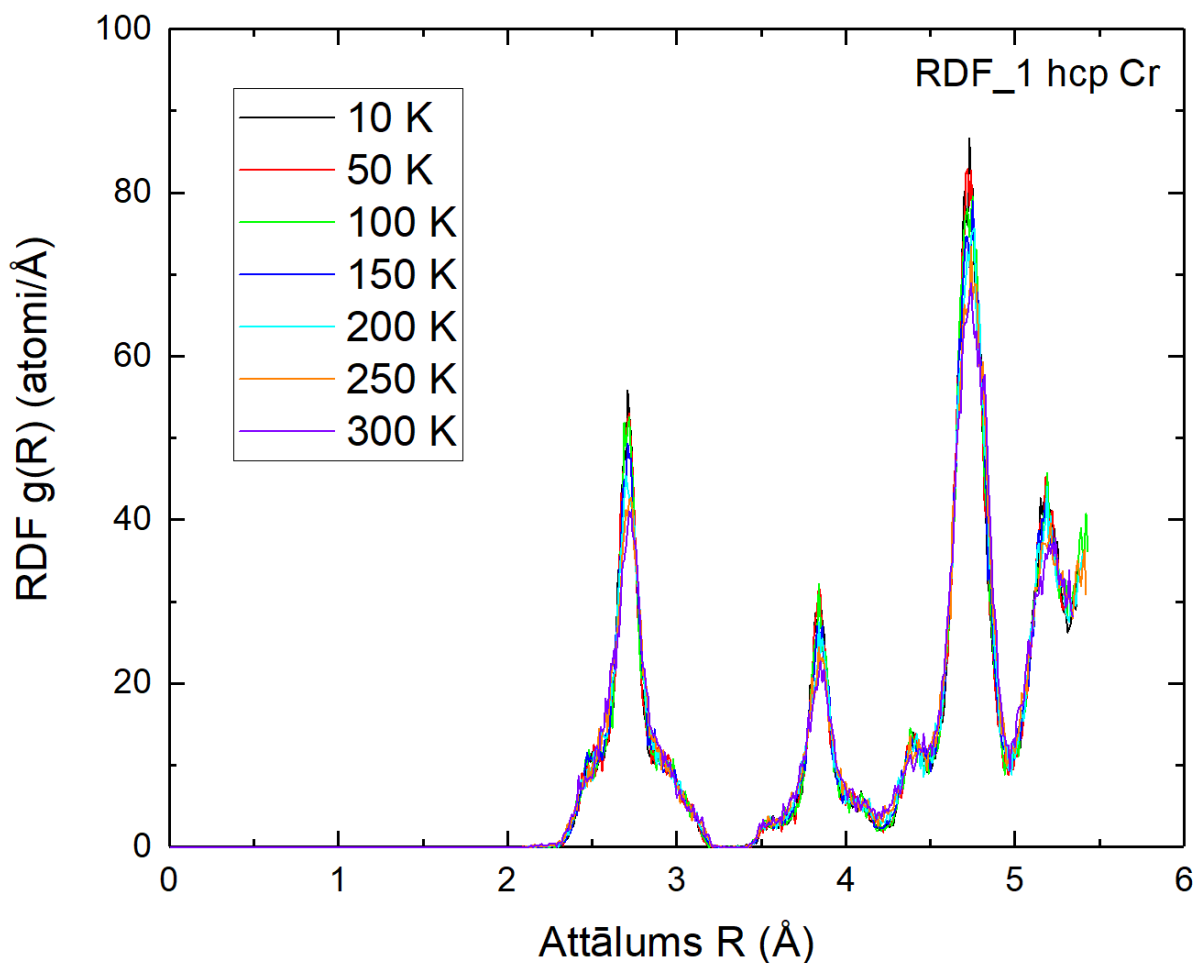
Gandrīz visas kļūdas ir pieļaujamas robežās. Kā izņēmumu var izdalīt titānu, kuram zemās temperatūrās kļūda ir aptuveni 0,15, un kadmijs, kam ir tādas pašas kļūdas augstās temperatūrās. Šo kļūdu lielums būs ņemts vērā, ja RDF analizē parādīsies neprecizitātes, tomēr apskatot problēmspektrus netika pamanītas kādas būtiskas nesakrītības.

3.3. MSRD iegūšanas metožu salīdzināšana

Šajā sadaļā būs salīdzinātas savā starpā četras MSRD iegūšanu metodes. Visu MSRD iegūšanas metožu salīdzināšanai tika izmantots hcp hroms.

Lai veiktu metožu salīdzināšanu no iegūtām no RMC simulācijām atomu konfigurācijām tika konstruētas RDF. RDF konstruēšanai tika pielietotas divi dažādi atompāru definīcijas veidi, kuras ir aprakstītas 2.5. sadaļā.

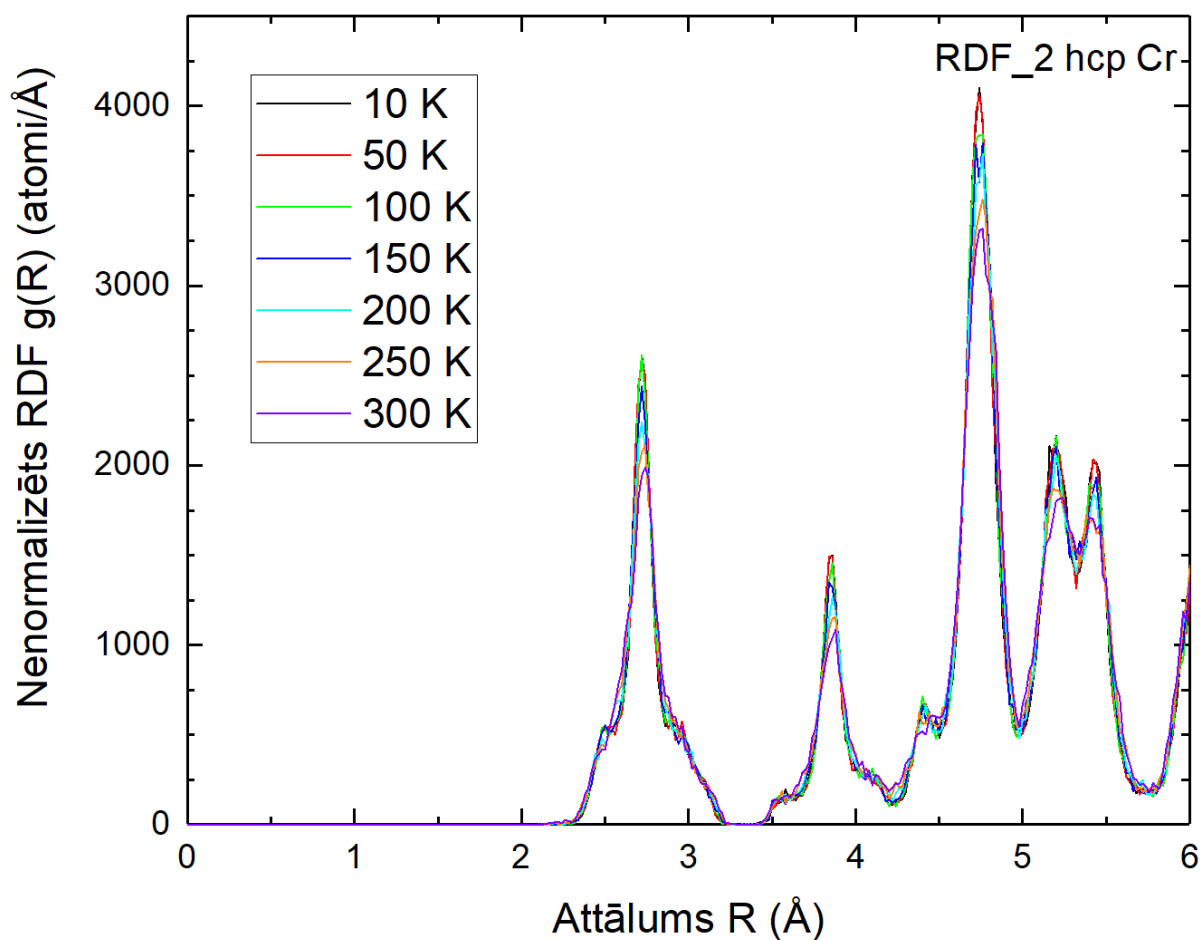
Hroma ar hcp struktūru veidots, izmantojot A veida atompāru definīciju, RDF dažādās temperatūrās ir parādīts 3.19. attēlā. Metāliem ar hcp struktūru nav korekti veikt secinājumus par komponentu pārklāšanu no pilnas RDF, jo analīzes laikā tiek atsevišķi apskatītas parciālas RDF, tomēr, lai apskatītu vispārīgas likumsakarības pietiek ar pilnas RDF analīzi. Šī gadījumā ir redzams, ka pieaugot temperatūrai, palielinās arī komponentu platums, un tāpēc palielināsies MSRD vērtības un samazinās augstums. Novērots efekts nav liels, tomēr ir redzams.



3.19. att. hcp hroma veidotā ar A veida atompāru definīciju pilna RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K

Attēlā 3.20. ir redzama pilna RDF hcp hromam, kas tika konstruēta, izmantojot B veida atompāru definīciju. Šajā gadījumā RDF nav normalizēta, jo tika izmantota cita programma. Tas

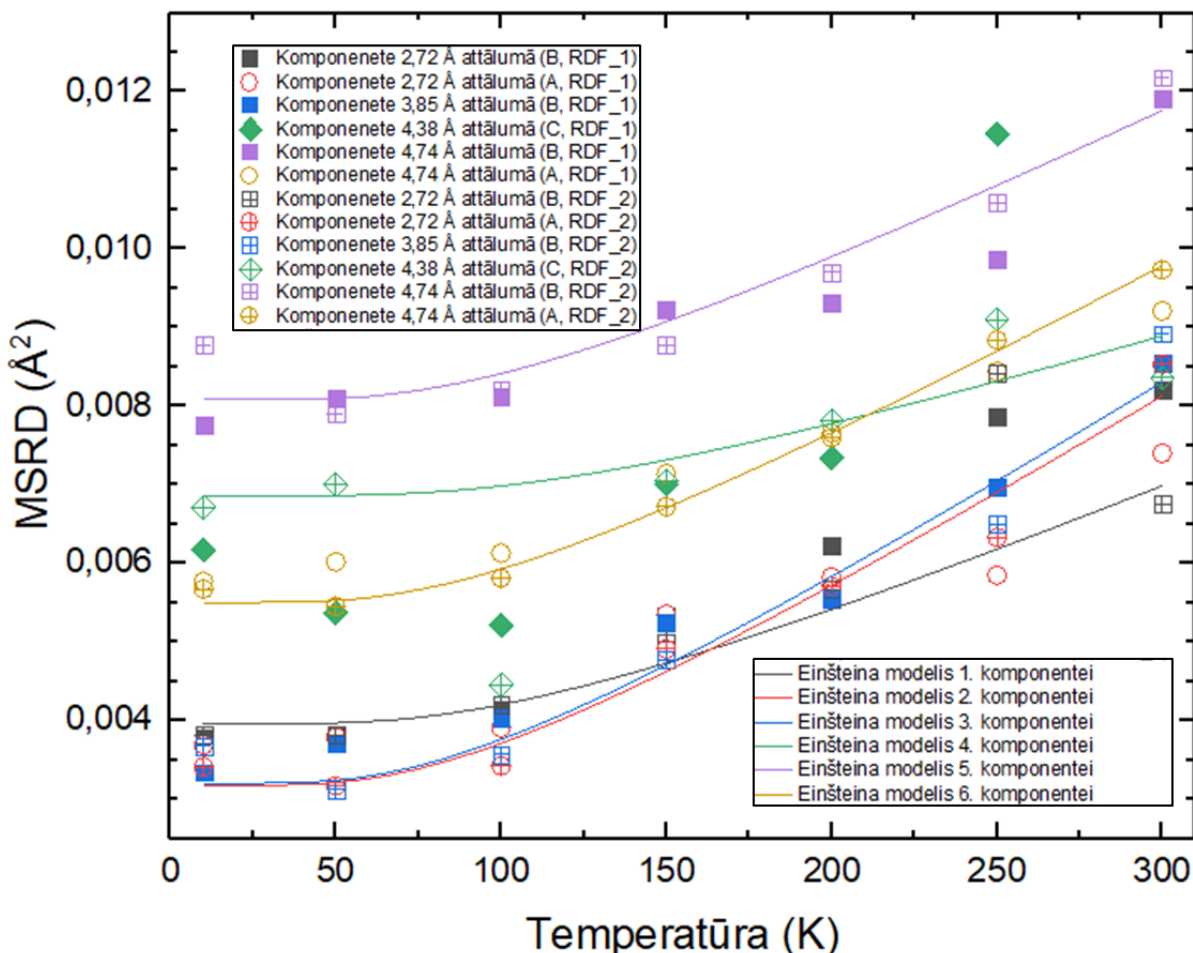
ietekmē tikai komponentes laukuma jeb koordinācijas skaitļa vērtību. Tā kā lielākais uzsvars šajā darbā tika veikts uz MSRD vērtībām, kas nemainās atkarībā no normalizācijas, var vienlīdzīgi analizēt datus, kuri ir iegūti no normalizētām un nenormalizētām RDF. Vizuāli 3.20. attēlā parādīts RDF ir gludāks par RDF, kas ir redzama 3.19. attēlā. Tas ir saistīts ar x ass soli, kad tika rēķinātas RDF. Pirmās RDF gadījumā tika izmantots solis 0,01 Å, savukārt otras RDF gadījumā – 0,02 Å.



3.20. att. hcp hroma veidotā ar B veida atompāru definīciju pilna RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K

Pirmkārt, savā starpā tika salīdzinātas abas RDF aprēķinu pieejas, kas parādīts attēlā 3.21., kurā ar pilnībā aizpildītiem kvadrātiem un rombiem un ar pilnībā tukšiem apliem ir apzīmēti dati, kuri ir iegūti, izmantojot A atompāru tipa definīcijas veidu (atompāris ir pieskaitīts pie kāda tipa, balstoties uz atomu pozīcijām beigu failā), bet ar tukšiem kvadrātiem, rombiem un apliem ar

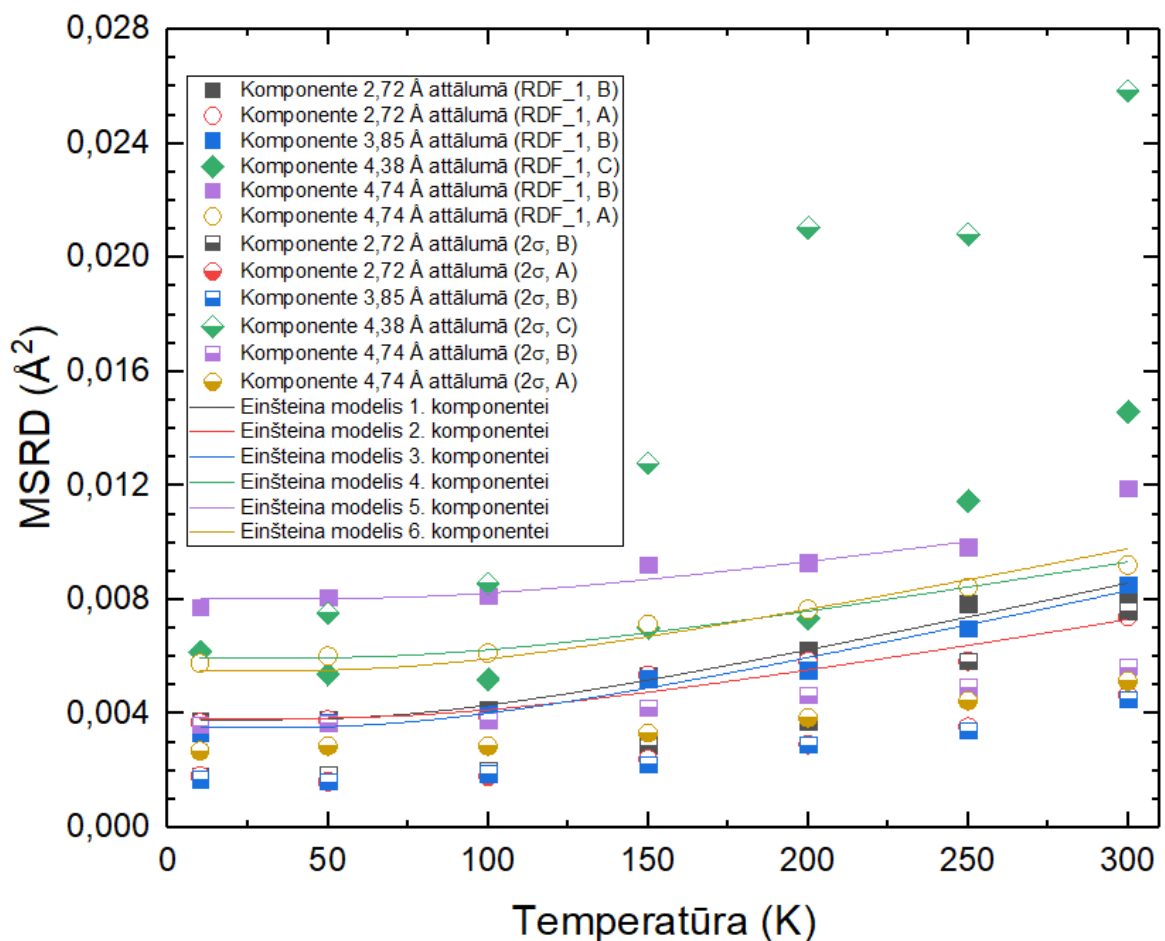
ievilkto krustu ir apzīmēti dati, kuri ir iegūti, izmantojot B atompāru tipa definīcijas veidu (atompāru tips ir noteikts no līdzsvara struktūras).



3.21.att. Ar abām RDF aprēķinu pieejām iegūto MSRD salīdzinājums atkarībā no temperatūras; leģendā iekavās ir norādīts atompāru tips (A, B vai C) un izmantotā pieeja (RDF_1 – aprēķins no beigu struktūras, RDF_2 – no līdzsvara struktūras); ar līnijām ir parādīta pētāmo komponentu MSRD vērtību pielāgošana ar Einšteina modeli

Katras komponentes MSRD vērtības, kuras tika iegūtas ar abām pieejām, sakrīt savā starpā kļūdu robežās, izņemot C komponenti 250 un 300 K temperatūrā. Visticamāk tas ir saistīts ar attiecīgas komponentes zemo statistiku un lieliem pleciem. Hec hroma gadījumā B veida atompāru definīcija dod iespēju izanalizēt komponenti ar lielākām problēmvietaš, savukārt parasto komponentu dati sakrīt kļūdas robežās. Var secināt, ka B veida atompāru definīciju RDF funkcijas izveidei jāizmanto problēmsituācijās, savukārt vienkāršākos gadījumos var pielietot jebkuru no metodēm ar vienādu kvalitātes līmeni.

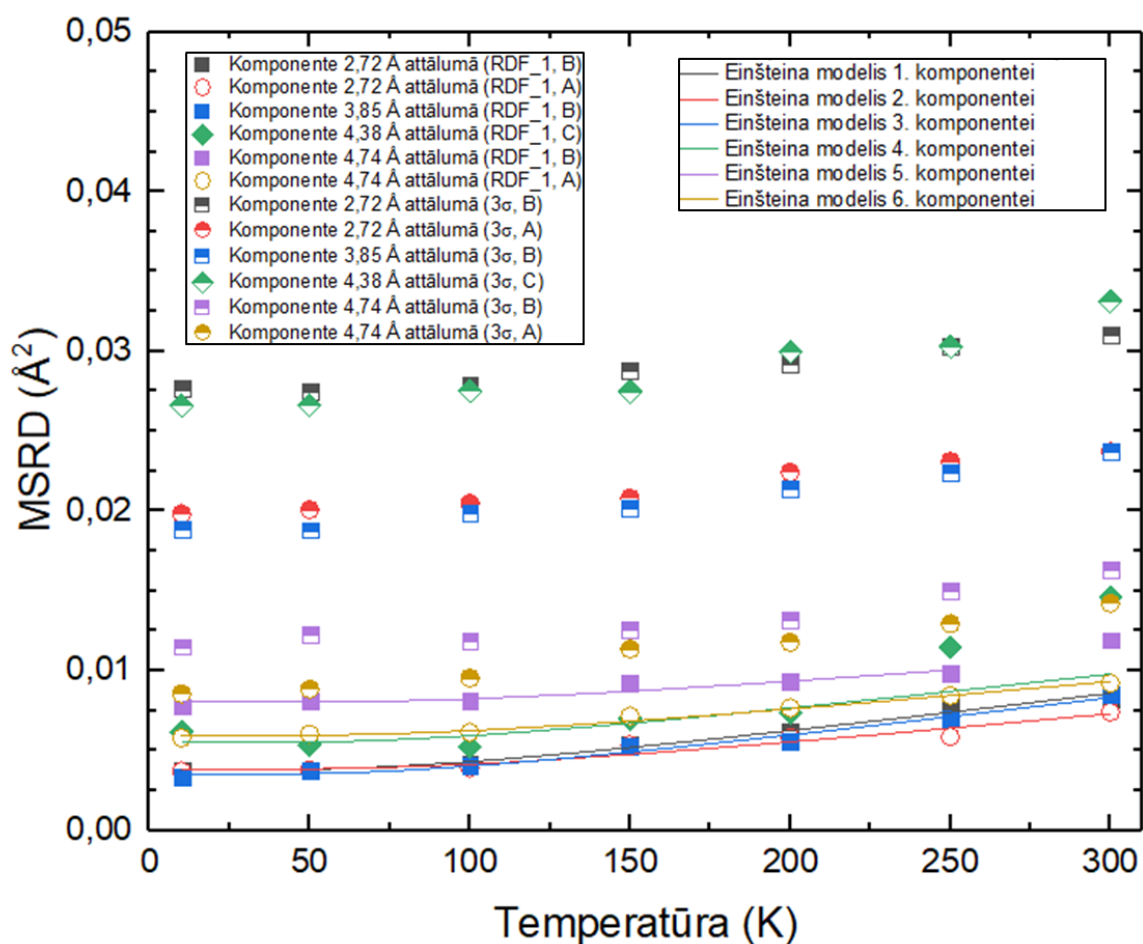
Pēc tam tika salīdzinātas MSRD iegūšanas metodes no RDF modelēšanas ar MSRD vērtībām, kuras tika iegūtas no atomu koordināšu analīzes ar datu atmešanas kritēriju 2σ (parādīts 3.22. attēlā) un 3σ (parādīts 3.23. attēlā)



3.22.att. Ar divām metodēm iegūto MSRD salīdzinājums atkarībā no temperatūras; leģendā iekavās ir norādīts atompāru tips (A, B vai C) un izmantotā metode (RDF_1 – MSRD iegūšana no RDF modelēšanas, DA_2σ – MSRD iegūšana no atomu koordinātēm ar datu atmešanas kritēriju 2σ); ar līnijām ir parādīta pētāmo komponentu MSRD vērtību pielāgošana ar Einšteina modeli

Ar pilnībā tukšiem apļiem un pilnībā aizpildītiem kvadrātiem un rombiem ir apzīmēti dati, kuri ir iegūti no RDF analīzes, savukārt ar pustukšiem (augšēja daļa tukša, apakšēja daļa aizpildīta) simboliem ir apzīmēti dati no koordināšu analīzes ar datu atmešanas kritēriju 2σ . Gandrīz katras komponentes MSRD vērtības, kas iegūtas no koordināšu analīzes ir zemākas, nekā tās, kas iegūtas no RDF analīzes. Divi izņēmumi ir vienīga C tipa komponente un pirmā B tipa komponente. Tas ir saistīts ar lieliem pleciem kurus nesanāca pilnībā atņemt, izmantotot koordināšu analīzi ar atmešanas faktoru 2σ . Koordinātu analīze ar atmešanas kritēriju 2σ dod neprecīzas absolūtas

MSRD vērtības, jo ir atmests ne tikai troksnis, bet arī daļa no noderīgiem datiem, līdz ar ko turpmāk tā netiks pielietota.



3.23.att. Ar divām metodēm iegūto MSRD salīdzinājums atkarībā no temperatūras; leģendā iekavās ir norādīts atompāru tips (A, B vai C) un izmantotā metode (RDF_1 – MSRD iegūšana no RDF modelēšanas, DA_3σ – MSRD iegūšana no atomu koordinātēm ar datu atmešanas kritēriju 3σ); ar līnijām ir parādīta pētāmo komponentšu MSRD vērtību pielāgošana ar Einšteina modeli

Ar pilnībā tukšiem apļiem un pilnībā aizpildītiem kvadrātiem un rombiem ir apzīmēti dati, kuri ir iegūti no RDF analīzes, savukārt ar pustukšiem (augšējā daļa aizpildīta, apakšējā daļa tukša) simboliem ir apzīmēti dati no koordināšu analīzes ar datu atmešanas kritēriju 3σ. Visām komponentēm visās temperatūrās MSRD vērtības, kuras ir iegūtas no RDF analīzes, ir zemākas, nekā MSRD vērtības, kuras ir iegūtas no koordināšu analīzes. Var secināt, ka koordinātu analīzes laikā ne viss troksnis tika atmests. Koordinātu analīze ar atmešanas kritēriju 3σ netiks izmantota turpmāk.

Pēc metožu salīdzināšanas par efektīvākām metodēm var atzīt RDF analīzi. RDF, kas ir konstruēts no sākotnējās struktūras dod priekšroku problēmsituāciju analīzē, savukārt visos citos gadījumos abas metodes ir līdzīgas. Hcp Cr datu analīzei būs pielietotā RDF analīze ar B veida atompāru definīciju, savukārt visu pārējo metālu analīzei tiks pielietota RDF analīze ar A veida atompāru definīciju.

3.4. Radiālo sadalījumu funkciju un MSRD analīze

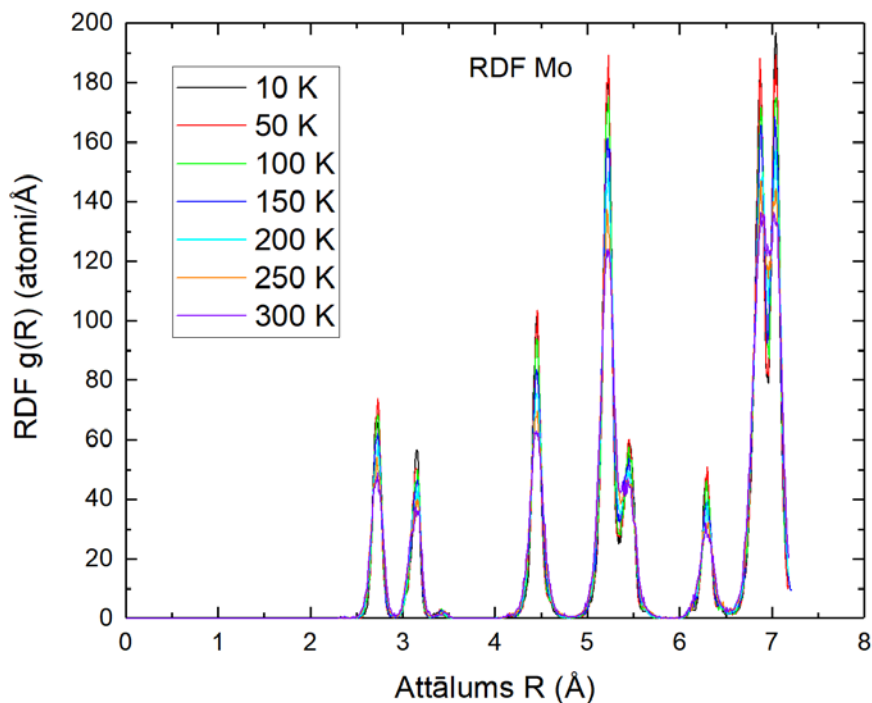
Šajā sadaļā ir veikta pilna no RDF, MSRD un Einšteina modeļa iegūtu rezultātu un likumsakarību analīze.

Bcc metālu RDF analīzē tika izmantotas pilnas RDF, savukārt hcp metālu analīzē tika izmantotas parciālas RDF, kuras atbilst atomiem vienā plaknē, atomiem, kuri ir izvietoti c ass virzienā, un visiem pārējiem atomiem. Plašāk par atompāru veidu un parciālam RDF tika aprakstīts 2.5.sadaļā. Ar vārdu komponente šajā sadaļā būs saukta atomu grupa, kura ir modelēta ar vienu Gausa funkciju.

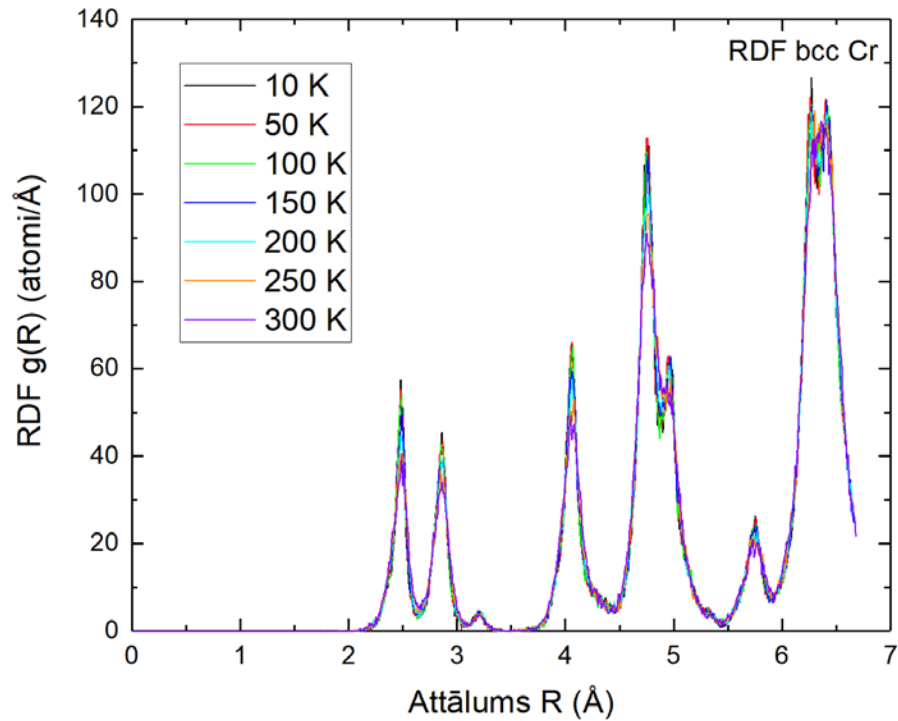
Molibdēna RDF dažādās temperatūrās ir parādīts 3.24. attēlā. Palielinoties temperatūrai, palielinās materiāla termiskā nesakārtotība. Šī fakta dēļ notiek komponentu platuma palielināšana. Tā kā platums palielinās, bet laukums zem komponentes paliek nemainīgs, komponentes augstums samazinās. Tas ir sagaidāms rezultāts visiem pētāmiem materiāliem. Molibdēnā ir redzama šī likumsakarība, kas palielina modelēšanas kļūdu augstās temperatūras: komponentu platuma palielināšanas dēļ pieaug arī komponentu pārklāšana, kas var ietekmēt iegūto rezultātu precizitāti. Molibdēna gadījumā tas varētu būt aktuāls 4. un 5. komponentei, tomēr pārklāšana ir salīdzinoši maza, lai netraucētu analīzei. Divas komponentes ap 7 Å nebūs ņemtas vērā MSRD analīzē.

Attēlā 3.25. ir parādīta bcc hroma RDF atkarība no temperatūras. Līdzīgi kā bija molibdēna RDF gadījumā, komponentu platums ietekmēs 4. un 5. komponentes analīzi, tomēr hromam pārklāšana ir lielāka, kas liek pievērst lielāko uzmanību attiecīgo MSRD vērtību analīzē. Zemās temperatūrās 5. komponente ir redzama kā atsevišķs pīķis, savukārt 300 K temperatūrā jau izskatās līdzīgāk 4. komponentes plecam. Tapāt kā molibdēna gadījumā, vistālākās parādītās komponentes (ap 6.5 Å) nebūs analizētas lielas pārklāšanas dēļ.

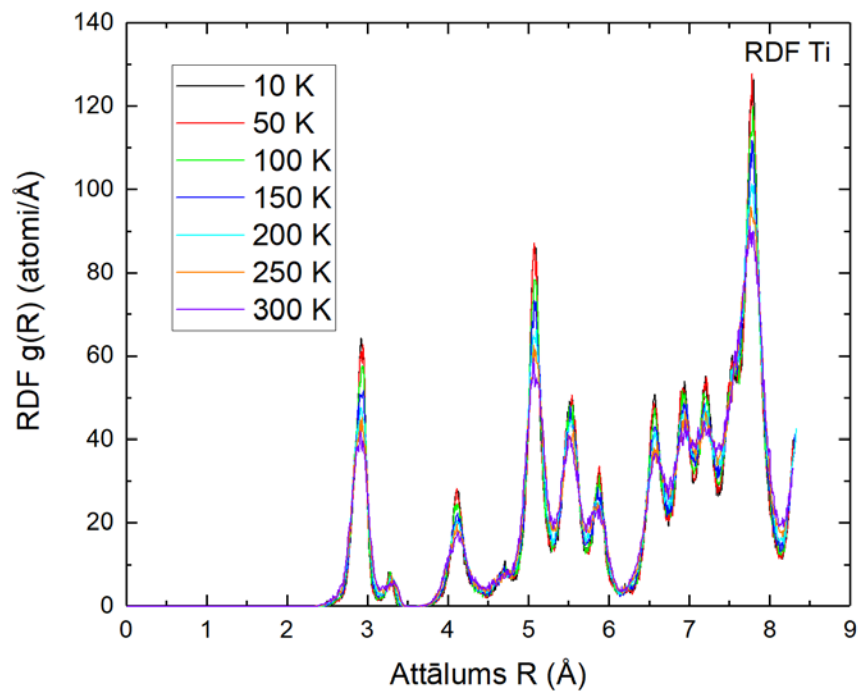
Titāna pilna RDF dažādās temperatūrās ir parādīta 3.26. attēlā. Kā tika minēts sadaļā 3.3., hcp metāliem nedrīkst no pilnas RDF viennozīmīgi pateikt, vai viena tipa atompāru komponentes pārklāsies, tomēr var veikt secinājumu, vai parciālu RDF pielietošana ir vērtīga. Lielākais uzlabojums, ko ievieš parciālas RDF titāna RDF analizē ir pirmās komponentes analīze, jo pilnajā RDF gan A, gan B tipa tuvāko komponenti veidojošs atompāris atrodas 2,92 Å attālumā, līdz ar ko komponentes pilnībā pārklājas un pilnās RDF pirmās komponentes analīze vairs nav korekta.



3.24. att. Molibdēna RDF dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K



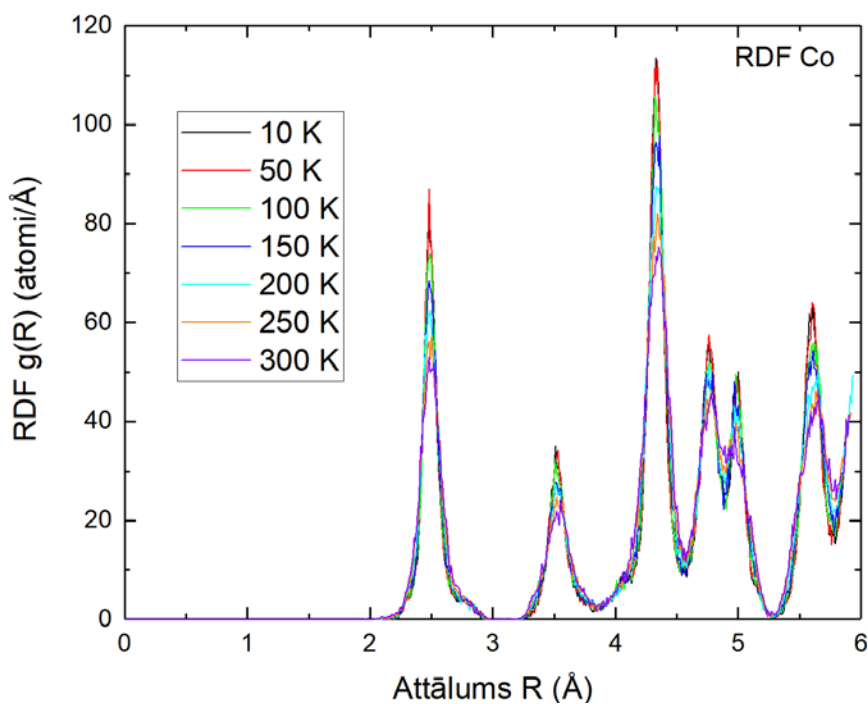
3.25. att. Bcc hroma RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K



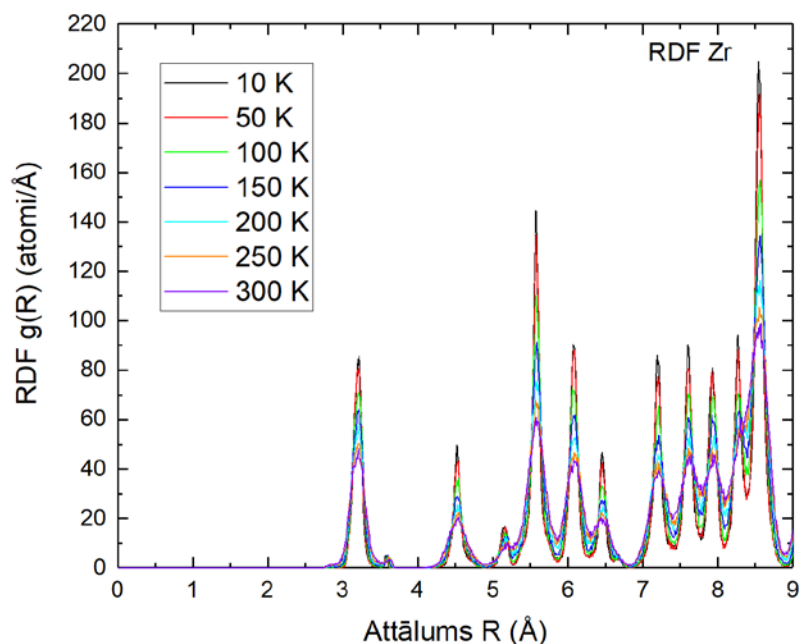
3.26. att. Titāna RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K

Kobalta pilna RDF ir attēlota 3.27. attēlā. Tapāt kā titānam galvenais uzlabojums, ko ievieš parciālu RDF pielietošana ir iespēja izanalizēt pirmo komponenti, kas hcp struktūras anizotropijas dēļ nebūtu korekti veikt pilnajā RDF.

Tā kā c/a attiecība titānam un cirkonijam ir gandrīz vienāda, cirkonija pilnas RDF (skat. 3.28. att.) analīze ir apgrūtināta to pašu iemeslu dēļ – pirmā pilnas RDF komponente sastāv no diviem nevienādiem cirkonija atomu grupām. Pirmā atomu grupa ir izvietota vienā ab plaknē, savukārt otra grupa veido divus trijstūrus virs un zem nosacīti centrāla atoma. Tā kā hcp struktūras anizotropija ir vērsta c ass virzienā, šo atomu grupas tas ietekmē dažādi, līdz ar ko pirmās komponentes analīzē pilnā RDF nebūs korekta.

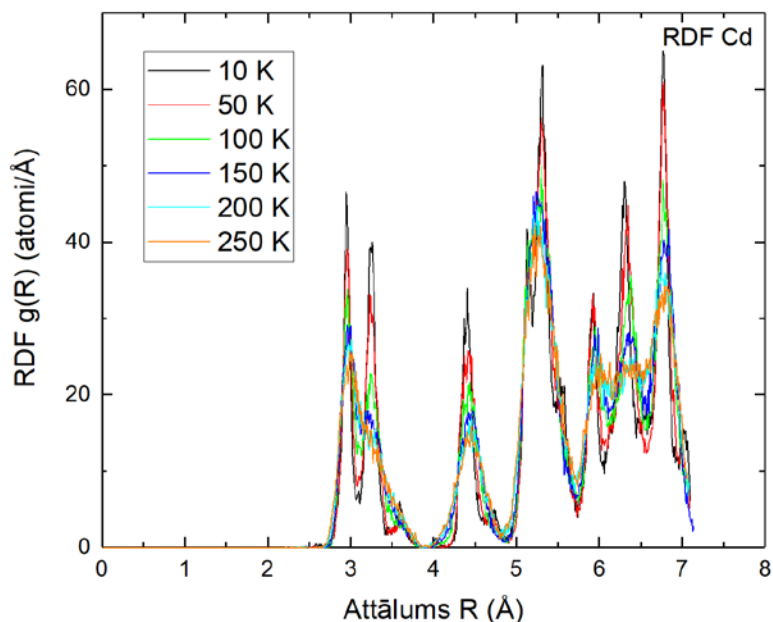


3.27. att. Kobalta RDF dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

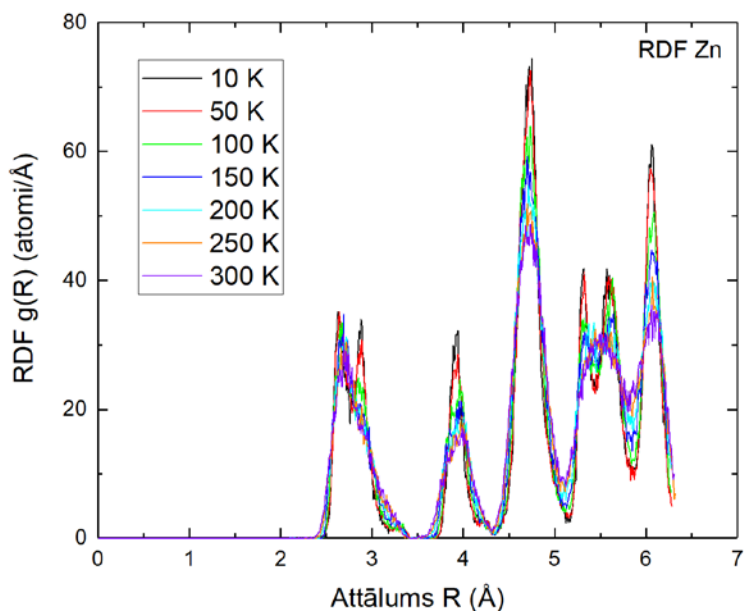


3.28. att. Cirkonija RDF dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Kadmija un cinka pilnas RDF (skat. 3.29. un 3.30. attēlu attiecīgi) analīze ir līdzīga, jo tiem ir līdzīga c/a attiecība. Abiem materiāliem Ir salīdzinoši labi atdalāmas pirmo un otra komponente zemās temperatūrās (pirmā un otra komponente pieder pie dažādiem atompāru tipiēm), tomēr augstās temperatūrās notiek liela komponentu pārklāšana, kas traucē veikt pilnvērtīgo analīzi.



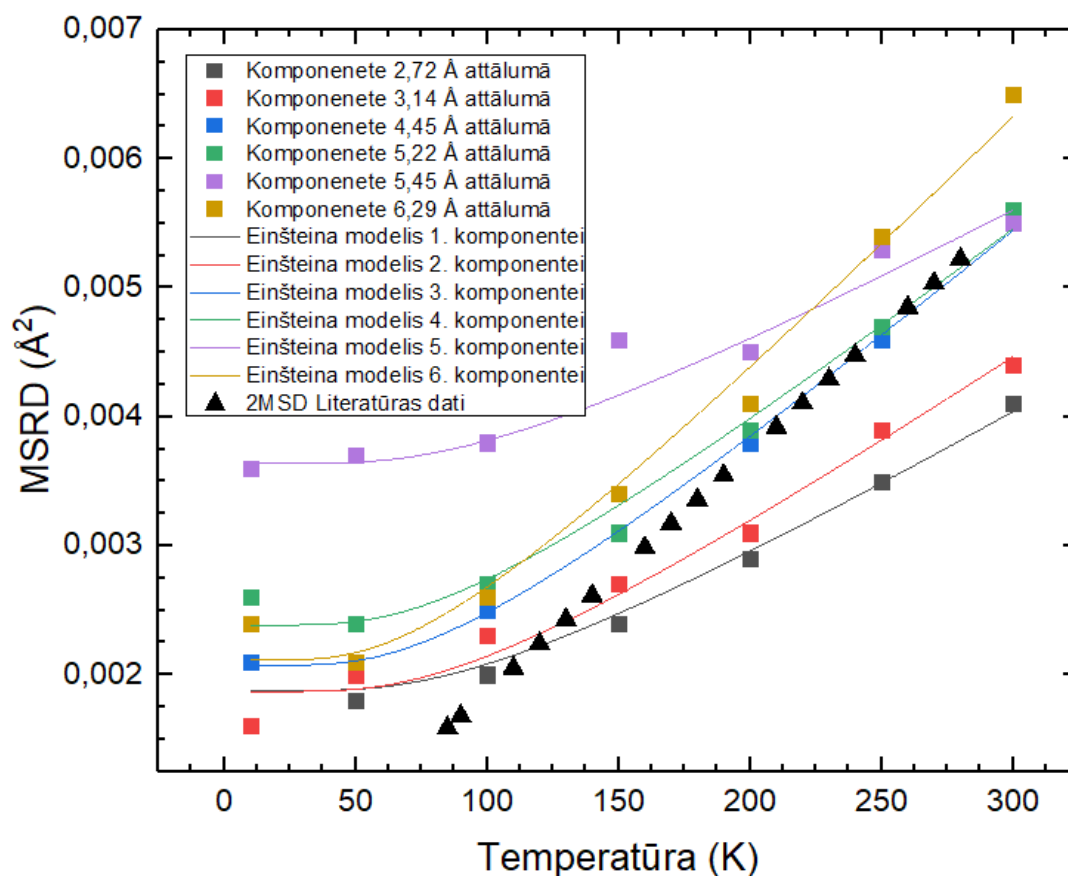
3.29. att. Kadmija RDF dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K un oranžā krasā 250 K



3.30. att. **Cinka RDF dažādās temperatūrās:** melnā krasā 10 K, sarkanā krasā 50 K, zaļā krasā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krasā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

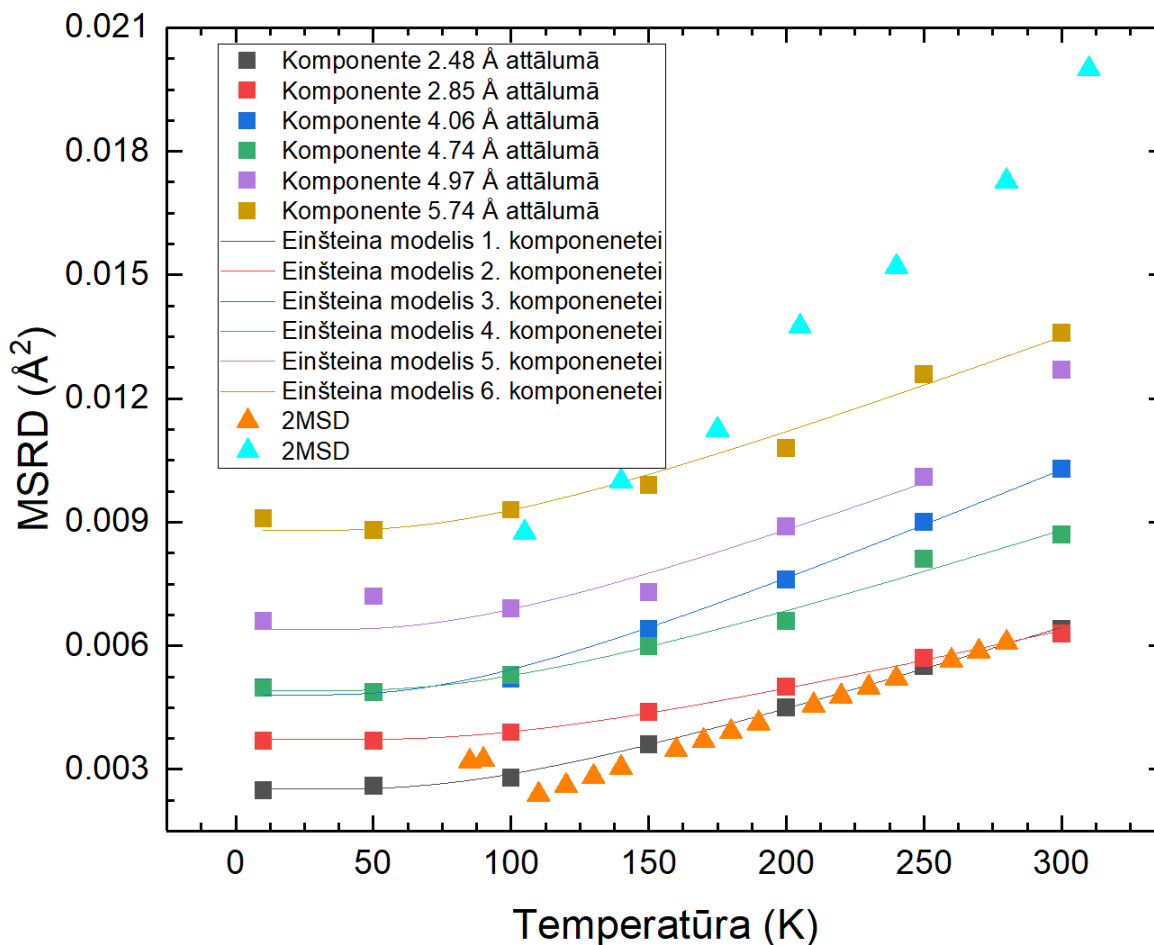
Hcp hroma pilnas RDF tika parādītas un diskutētas sadaļā 3.3., līdz ar ko tas netiks atkārtoti diskutēts šajā sadaļā. Ar parciālām RDF MSRД vērtības hcp metāliem tika veiksmīgi iegūtas. Gadījumā, kad arī parciālās RDF vairākas komponentes pārklājas tādā veidā, ka komponentu analīze nebija korekta, attiecīgo komponentu MSRД vērtības netika izmantotas turpmākā analīzē.

Iegūto Mo-Mo atompāru MSRД vērtību atkarība no temperatūras ir parādīta 3.31. attēlā. Balstoties uz MSRД vērtībām var secināt, ka molibdēnam nav novērota strukturāla anizotropija, jo pieaugot komponentes attālumam, pieaug arī MSRД vērtības. Vienīgais izņēmums ir 5. komponente, kura daļēji pārklājas ar 4. komponenti, kas izraisa MSRД vērtību pieaugumu. Einšteina modelis pamatā tika izmantots lai noteikt minimālo vērtību kļūdu: no teorijas ir zināms, ka MSRД vērtību atkarībai no temperatūras jā sastāv no divām daļām. Sākumā ir taisns horizontāls posms, jo zemās temperatūrās nav termiskas nesakārtotības. Pēc tam seko taisns pieauguma posms, kad termiskā nesakārtotība sāk pieaugt. Iegūti MSRД dati ir labā sakrītībā ar pieejamiem literatūrā 2MSD datiem.⁸²



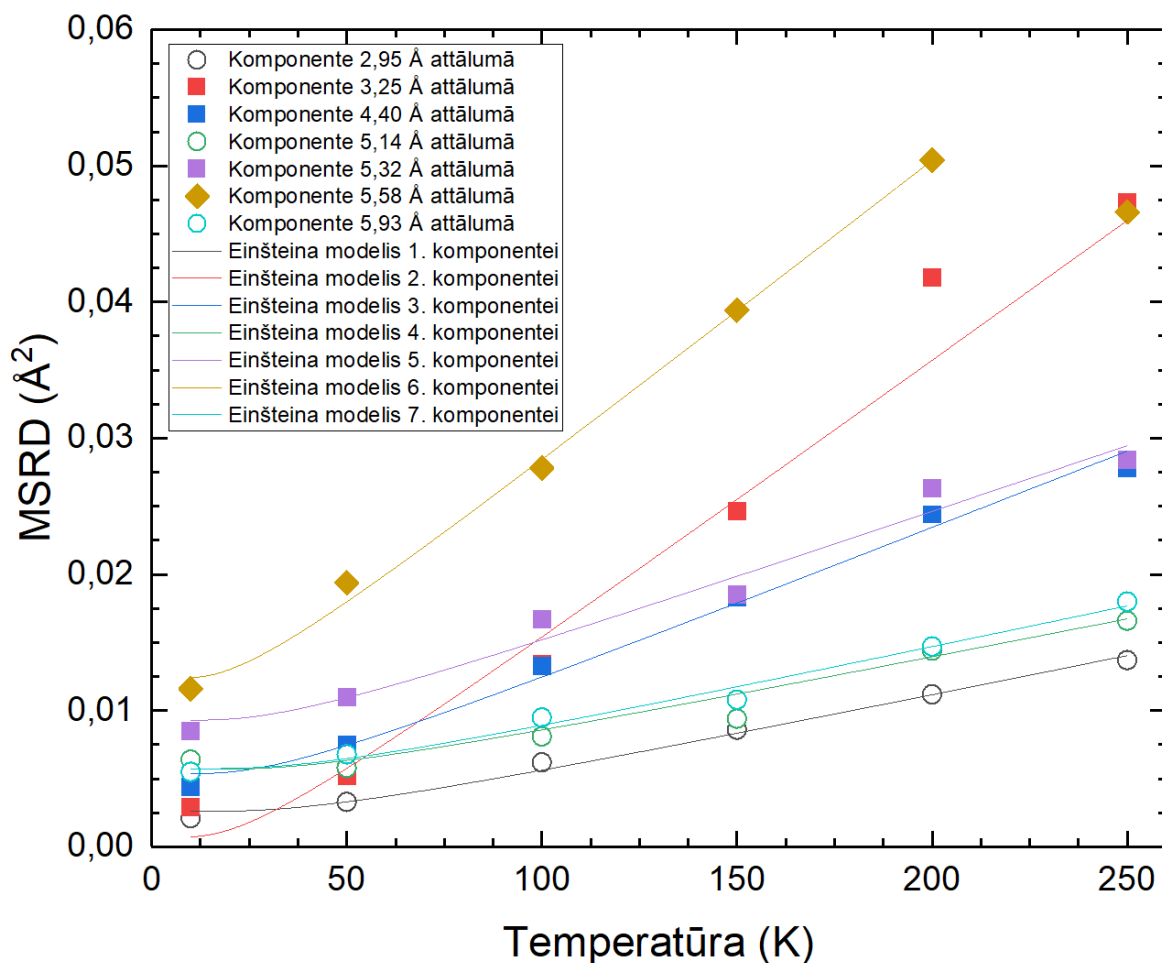
3.31. att. Metāliskas molibdēna folijas Mo-Mo atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti), Einšteina modelis analizētam komponentēm (krāsainas līnijas) un 2MSD literatūras dati (melni trijstūri);⁸² kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,0005 \text{ \AA}^2$

Bcc hroma parauga struktūra arī ir izotropiskā, ko var secināt no redzamas 3.32. attēlā Cr-Cr atompāru MSRD vērtību atkarībās no temperatūras. Pielietojot Einšteina modeļi ne vienmēr tika ņemtas visa temperatūras apgabala MSRD vērtības. Tas varēja notikt, ja bija redzams, ka MSRD vērtība ir stipri nobīdītā no Einšteina modeļa līnijas. Tāds gadījums notika ar 50 un 300 K MSRD vērtībām 5. komponentei. Grafīkā pielietotā mērogā MSRD vērtības var izskatīties labi aprakstāmas ar Einšteina modeli, tomēr pietuvinot ir redzams, ka daļa no datiem ir ar lielu nobīdi no modeļa līnijas. Hromam ar bcc struktūru tika atrastas MSD vērtības no rentgendifrakcijas (gaiši zilie trijstūri)⁸³ un elektronu difrakcijas (oranžie trijstūri).⁸² Elektronu difrakcijas dati neizskatās ticami: parejot 100 K robežu ir pamanāma 2MSD vērtību samazināšana, kas nav sagaidāmā, jo hromam nav fāzes pārejā attiecīgajā temperatūrā. Ar rentgendifrakcijas datiem šī darbā iegūti dati ir labā sakritībā kļūdas robežās.



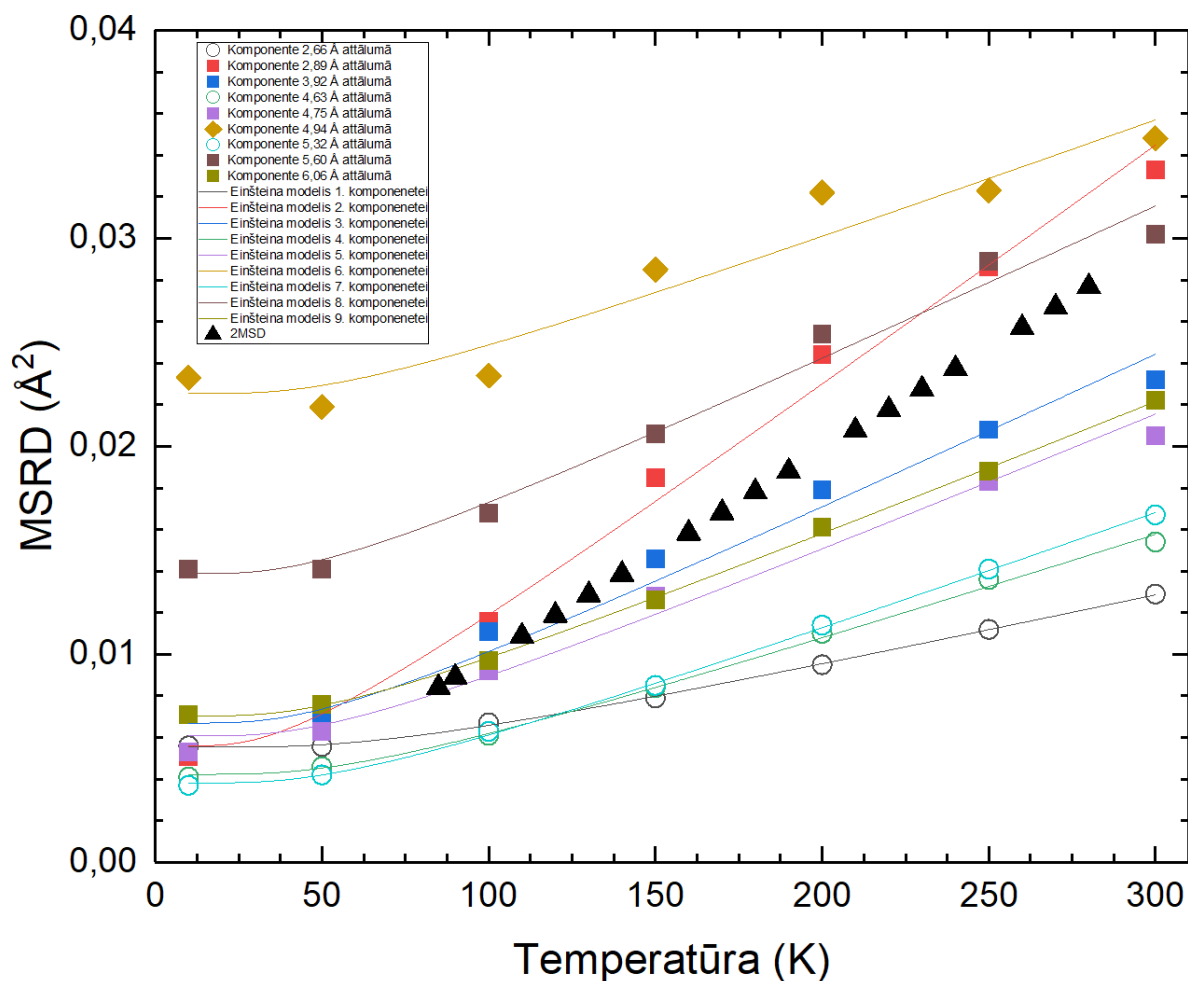
3.32. att. Metāliskas bcc hroma folijas Cr-Cr atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti), Einšteina modelis analizētam komponentēm (krāsainas līnijas) un literatūras dati 2MSD vērtībām (krāsaini trijstūri);^{82,83} kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,0005 \text{ \AA}^2$

Kadmija parauga Cd-Cd atompāru MSRD vērtības ir attēlotas 3.33. attēlā. Kadmijam ir redzama izteikta anizotropija: mazākas MSRD vērtības ir izvietotiem vienā *ab* plaknē atompāriem (tukši apli), savukārt atompārim, kas ir izvietots *c* ass virzienā (iekrāsots rombs) MSRD vērtības ir vislielākās. Anizotropija ir labi redzama, jo *c/a* attiecība kadmijam ir 1,89, kas stipri pārsniedz ideālo vērtību, līdz ar ko kadmija atomiem ir vairāk brīvas vietas pārvietoties *c* ass virzienā, nekā *ab* plaknē. Einšteina modeļa pielietojumam tika izmantoti visas MSRD vērtības, izņemot 6. komponenti 250 K temperatūrā. Ir redzams, ka attiecīgas komponentes MSRD vērtība ir stipri novietota no modeļa līnijas.



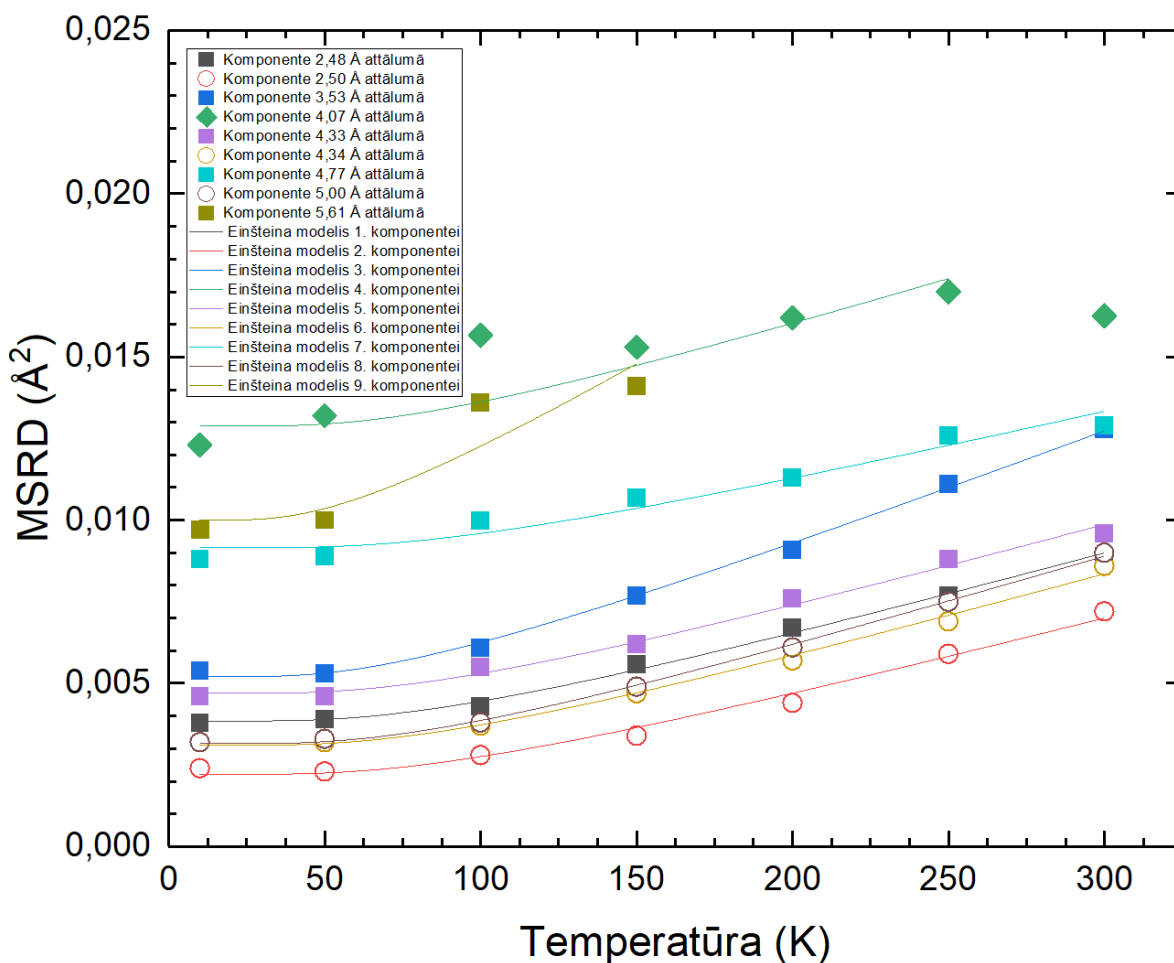
3.33. att. Metāliskas kadmija folijas Cd-Cd atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti un rombi un tukši apli) un Einšteina modelis analizētam komponentēm (krāsainas līnijas); kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,005 \text{ \AA}^2$

Cinka Zn-Zn MSRD vērtības ir parādītas 3.34. attēlā. Šī parauga MSRD vērtību anizotropija izskatās līdzīgi kadmija MSRD vērtību anizotropijai: ir skaidri redzama A atompāru tipu grupa, kurai ir zemākas MSRD vērtības, savukārt augstāka MSRD vērtības ir C tipa atompārim. Galvenais iemesls šim ir tuvas c/a attiecības vērtībās diviem metāliem. Var arī pamanīt, ka katram atsevišķam atompāru tipam MSRD vērtības ir izotropiskās – jo lielākā attālumā atrodas atompāris, jo lielāka ir MSRD vērtība. Šī likumsakarība ir pamanāma, tomēr nevar to pateikt viennozīmīgi, jo, piemēram, A tipa atompāru MSRD starpība dažādām komponentēm ir tuva kļūdas vērtībai. Iegūtu MSRD datu sakritība ar literatūras datiem nav laba.⁸² Literatūras datiem jāsakrīt ar A tipa atompāru MSRD vērtībām, savukārt ir redzams, ka tas drīzāk atbilst B tipa atompāriem. Kļūdas var nākt no abiem darbiem un pētījuma sarežģītību ietekmē pētāma materiāla anizotropija.



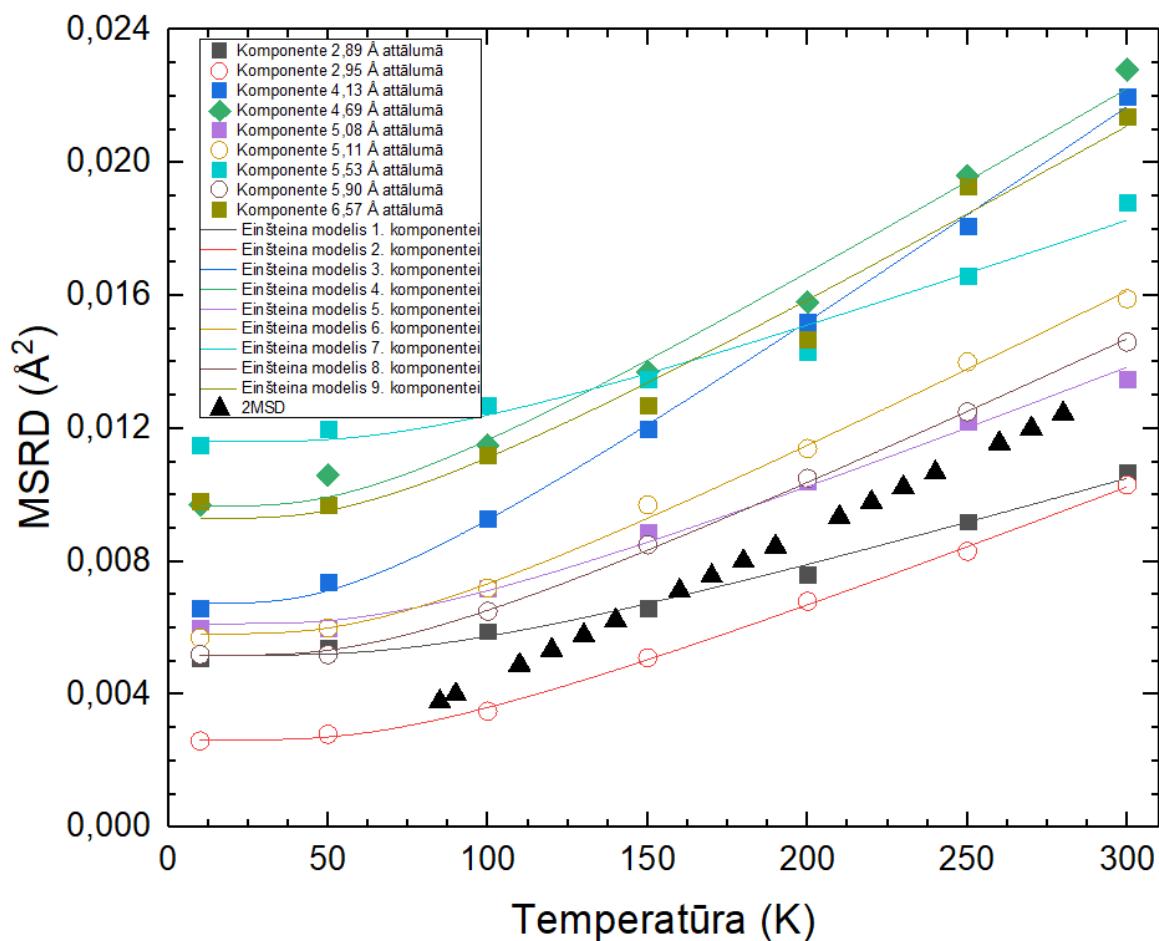
3.34. att. Metāliskas cinka folijas Zn-Zn atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti un rombi un tukši apli), Eiņšteina modelis analizētam komponentēm (krāsainas līnijas) un 2MSD literatūras dati (melnie trijstūri);⁸² kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,002 \text{ \AA}^2$

No kobalta parauga Co-Co MSRD vērtībām, kas ir attēlotas 3.35. attēlā, var pamanīt, ka metālam piemīt līdzīga kadmijam un cinkam anizotropija. Var pamanīt, ka MSRD vērtības A tipa atompāriem nedaudz pārklājas ar MSRD vērtībām B tipa atompārim. Tas ir saistīts ar to faktu, ka kobaltam ir ievērojami zemāka c/a attiecībā, līdz ar ko svārstības c ass virzienā ir mazākas nekā kadmijam un cinkam.



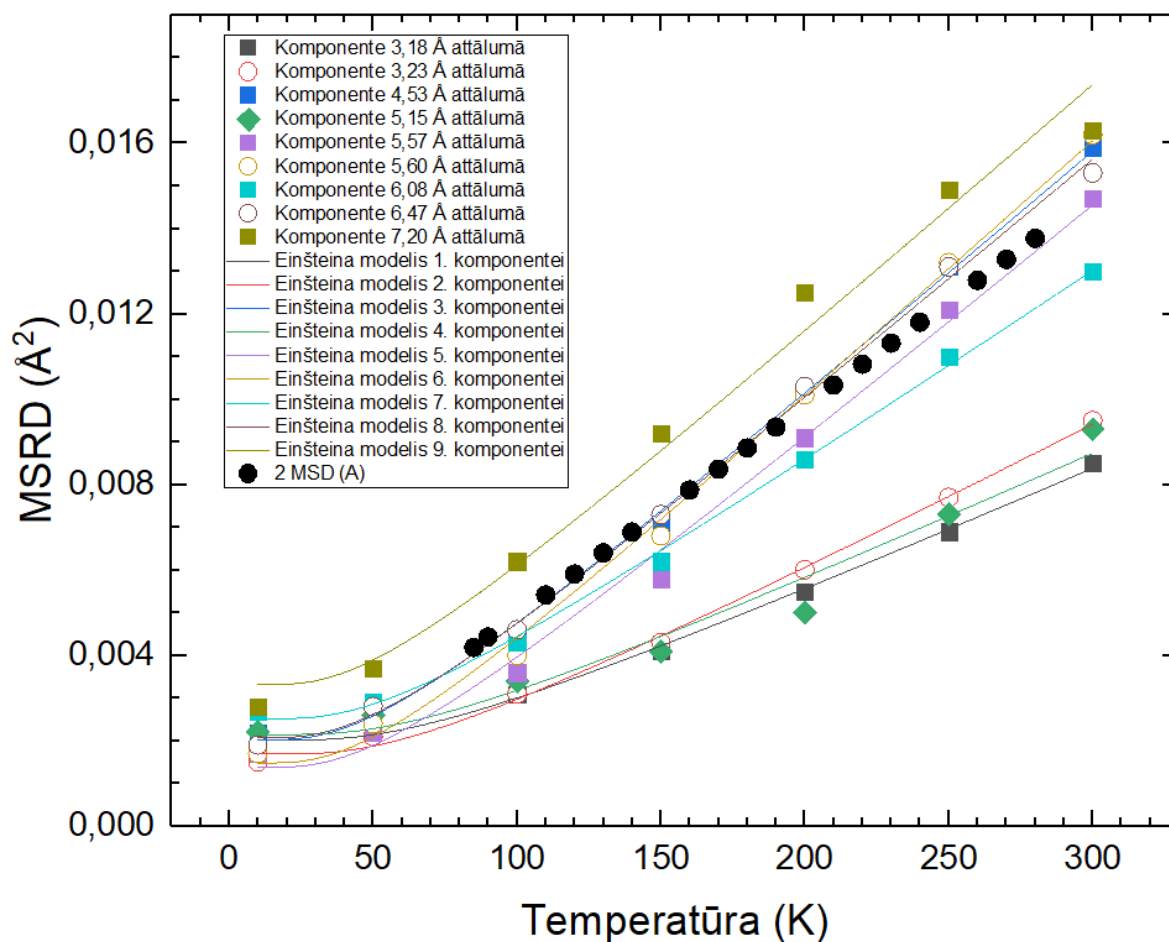
3.35. att. Metāliskas kobalta folijas Co-Co atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti un rombi un tukši apli) un Einšteina modelis analizētām komponentēm (krāsainas līnijas); kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,002 \text{ \AA}^2$

Kā ir redzams 3.36. attēlā, titāna MRD vērtību anizotropija ir vēl nedaudz mazāk izteikta nekā kobaltā: A tipa atompāru MSRD jau ievērojami pārklājas ar B tipa atompāru MSRD vērtībām. Titāna c/a attiecība ir par aptuveni trīs simtdaļām mazāka par kobalta c/a attiecību, kas atbilst anizotropijas izteiktības atšķirībām. A tipa atompāru MSRD vērtības ir labā sakritībā ar pieejamiem literatūrā 2MSD vērtībām.⁸²



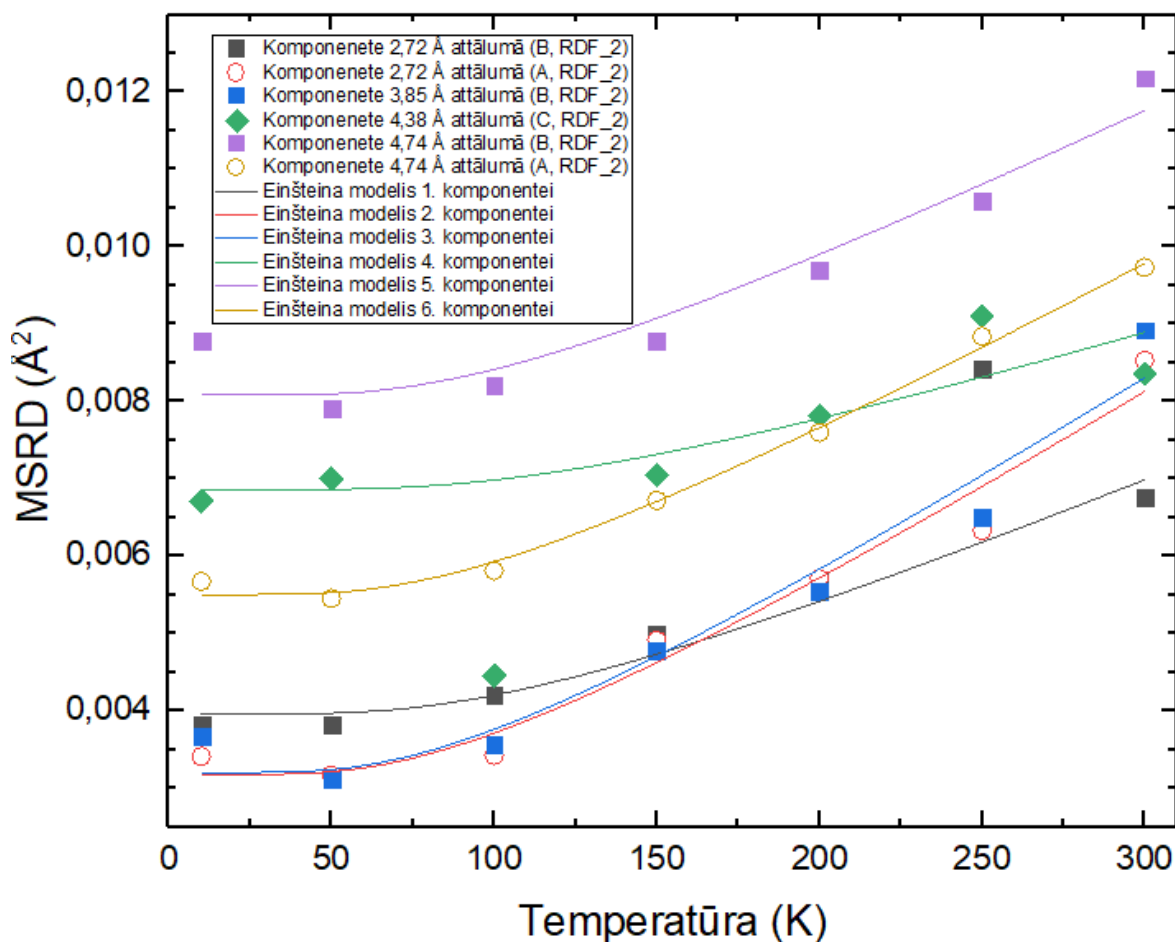
3.36. att. Metāliskas titāna folijas Ti-Ti atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti un rombi un tukši apli), Einšteina modelis analizētam komponentēm (krāsainas līnijas) un 2MSD literatūras dati (melnie trijstūri);⁸² kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,001 \text{ \AA}^2$

Cirkonijam Zr-Zr atompāru MSRD vērtību atkarībā no temperatūras (skat. 3.37. attēlu) parāda, ka šim paraugam ir novērota pretēja anizotropija. Šim paraugam zemākas MSRD vērtības ir atompāriem, kas ir izvietoti c ass virzienā, savukārt lielākas vērtības atbilst atompāriem, kas ir izvietoti vienā *ab* plaknē. Neskatoties uz līdzīgo titānam *c/a* attiecību anizotropija nav līdzīga. Tas ir saistīts ar to, ka cirkonija molārā masa ir ievērojami lielāka par titāna molāro masu, kas pamanāmi ietekmē MSRD vērtības. Iegūtas MSRD vērtības A tipa atompāriem ir ar labu sakritību ar literatūrā pieejamiem datiem.⁸²



3.37. att. Metāliskas cirkonija folijas Zr-Zr atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti un rombi un tukši apli), Einšteina modelis analizētam komponentēm (krāsainas līnijas) un literatūras dati (melni apli); kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,001 \text{ \AA}^2$

Cr-Cr atompāru MSRD vērtības ir parādītas 3.38. attēlā novietotam uz organiskas pamatnes hroma folijas paraugam ar mazu biezumu ($2 \mu\text{m}$). Neskatoties uz to, ka citiem hcp struktūras metāliem anizotropija bija izteikta vienā vai otrā veidā, hromam, kas oriģināli nav hcp metāls, nav novērota MSRD vērtību anizotropija. Tā MSRD datu relatīvs novietojums izskatās līdzīgi bcc metāliem. Pēc absolūtām MSRD vērtībām hcp hroma režģa dinamika ir līdzīga bcc hroma režģa dinamikai.



3.38. att. Metāliskas hep hroma folijas Cr-Cr atompāru MSRD atkarība no temperatūras (krāsaini kvadrāti un rombi un tukši apli) un Einšteina modelis analizētam komponentēm (krāsainas līnijas); kļūda pa x ass ir ± 2 K, kļūda pa y ass ir $0,001 \text{ \AA}^2$

Iegūtas no Einšteina modeļa spēka konstantes ir apkopotas 3.3. tabulā. Kā kļūdas atrastajām spēka konstanšu vērtībām ir norādīta modelēšanas ar Einšteina modeli kļūda. Tā neietver sevī kļūdas, kas nāk no XAS eksperimenta, RMC simulācijām un modelēšanas ar Gausa funkcijām. Izotropās struktūrās spēka konstantei jāsamazinās kopā ar attāluma pieaugumu, savukārt, anizotropās struktūras spēka konstantes vērtība būs atkarīga ne tikai no starpatomu attāluma, bet arī no atomparu tipa. No spēka konstantēm ir redzama anizotropija kadmijā, cinkā, cirkonijā. Kobaltā un titānā no MSRD grafikiem bija redzams, ka anizotropija ir mazāk izteikta, kas ir redzams arī spēka konstanšu vērtībās. Hep hromā ir redzama negaidīta C tipa atompāra spēka konstantes vērtības samazināšana. Tas ir saistīts ar RDF redzamajiem pleciem, kuri ir vislielākie C tipa komponentei.

Pētīto materiālu komponentu efektīvas spēka konstantes no Einšteina modeļa

Paraugs	Attālums, Å	Atompāru tips	Spēka konstante, N/m	Paraugs	Attālums, Å	Atompāru tips	Spēka konstante N/m
Mo	2,72	-	114 ± 5	Bcc Cr	2,48	-	62,4 ± 0,8
	3,14		99 ± 5		2,85		84 ± 1
	4,45		79,9 ± 0,8		4,06		48 ± 1
	5,22		86 ± 4		4,74		63 ± 2
	5,45		123 ± 7		4,97		54 ± 4
	6,29		67 ± 3		5,74		54 ± 3
Cd	2,95	A	23,5 ± 0,9	Zn	2,66	A	29,3 ± 0,4
	3,25	B	6,7 ± 0,3		2,89	B	11,8 ± 0,4
	4,40	B	12,2 ± 0,6		3,62	B	18,3 ± 1,1
	5,14	A	24,2 ± 1,4		4,63	A	26,7 ± 0,5
	5,32	B	14,1 ± 1,1		4,75	B	20,6 ± 1,1
	5,58	C	6,2 ± 0,2		4,94	C	23 ± 2
	5,93	A	22,5 ± 1,2		5,32	A	24,1 ± 0,2
Zr	3,18	B	46,7 ± 0,7	Hcp Cr	2,72	B	53 ± 2
	3,23	A	39,5 ± 0,8		2,72	A	69 ± 7
	4,53	B	23,7 ± 0,4		3,85	B	53 ± 2
	5,15	C	45 ± 3	Hcp Cr	4,38	C	34 ± 5
	5,57	B	24,7 ± 0,8		4,74	B	64 ± 7
	5,60	A	22,6 ± 0,5		4,74	A	70 ± 3
	6,08	B	30,2 ± 0,5				
	6,47	A	24,1 ± 0,4				
	7,20	B	23,3 ± 1,2				

3.3. tabulas turpinājums

Paraugs	Attālums, Å	Atompāru tips	Spēka konstante, N/m	Paraugs	Attālums, Å	Atompāru tips	Spēka konstante N/m
Co	2,48	B	$51,7 \pm 1,2$	Ti	2,89	B	$48,3 \pm 1,6$
	2,50	A	55 ± 2		2,95	A	$36,2 \pm 0,4$
	3,53	B	$37,8 \pm 0,7$		4,13	B	$20,5 \pm 0,3$
	4,07	C	46 ± 5		4,69	C	$23,8 \pm 1,0$
	4,33	B	$51,5 \pm 1,8$		5,08	B	$35,8 \pm 1,1$
	4,34	A	$50,9 \pm 1,4$		5,11	A	$28,1 \pm 0,6$
	4,77	B	61 ± 5		5,53	B	40 ± 3
	5,00	A	$47,3 \pm 0,6$		5,90	A	$30,0 \pm 0,3$
	5,61	B	24 ± 5		6,57	B	$25,1 \pm 1,5$

SECINĀJUMI

Šajā darbā tika pētīta metālu ar hcp un bcc kristālisko režģi režģa dinamikas anizotropija plašā temperatūras apgabalā, izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju un apgrieztā Monte-Karlo metodi. Rezultātā tika iegūtas radiālā sadalījumā funkcijas (RDF) un vidējās kvadrātiskās relatīvās novirzes (MSRD) metāls-metāls atompāriem. Iegūtie rezultāti dod iespēju veikt sekojošus secinājumus:

1. RMC metodes pielietojums EXAFS spektru analīzē deva iespēju iegūt strukturālo informāciju par tālākām koordinācijas sfērām un lokālo režģa dinamiku hcp un bcc metāliem;
2. režģa dinamikas anizotropija hcp metāliem tika novērota no parciālām (RDF), kas tika iegūtas no EXAFS spektru analīzes, izmantojot RMC metodi;
3. režģa dinamikas anizotropija ir atkarīga no materiāla kristālografiskās struktūras, kas šajā darbā tika novērots, analizējot EXAFS spektrus metāliem ar hcp (Ti, Co, Zr, Cd, Zn) un bcc (Mo, Cr) struktūru;
4. darbā tika analizēta Cr hcp fāze, kurai pēc rentgendifrakcijas datiem tika noteikta c/a attiecība un kurai no EXAFS spektroskopijas rezultātiem, atšķirībā no pārējiem hcp metāliem, netika novērota režģa dinamikas anizotropija.

Iegūtie rezultāti parāda RMC-EXAFS metodes pielietojamību nākotnē analogiskajos materiālos, tajā skaitā ar sarežģītu struktūru, kā, piemēram, daudzkomponenšu sakausējumos.

IZMANTOTA LITERATŪRA

- (1) Du, L.; Tang, J.; Zhao, Y.; Li, X.; Yang, R.; Hu, X.; Bai, X.; Wang, X.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Shi, D.; Yu, G.; Bai, X.; Hasan, T.; Zhang, G.; Sun, Z. Lattice Dynamics, Phonon Chirality, and Spin–Phonon Coupling in 2D Itinerant Ferromagnet Fe₃GeTe₂. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (48), 1904734. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904734>.
- (2) Zahn, D.; Jakobs, F.; Windsor, Y. W.; Seiler, H.; Vasileiadis, T.; Butcher, T. A.; Qi, Y.; Engel, D.; Atxitia, U.; Vorberger, J.; Ernstorfer, R. Lattice Dynamics and Ultrafast Energy Flow between Electrons, Spins, and Phonons in a 3d Ferromagnet. *Phys. Rev. Res.* **2021**, *3* (2), 023032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.023032>.
- (3) Seiler, H.; Zahn, D.; Taylor, V. C. A.; Bodnarchuk, M. I.; Windsor, Y. W.; Kovalenko, M. V.; Ernstorfer, R. Direct Observation of Ultrafast Lattice Distortions during Exciton–Polaron Formation in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **2023**, *17* (3), 1979–1988. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06727>.
- (4) Auffermann, G.; Bronger, W. 2.21 - Complex Ternary Transition-Metal Hydrides and Hydridometalates. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*; Reedijk, J., Poeppelemeier, K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 583–599. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00225-4>.
- (5) Koçer, C. P.; Haule, K.; Pascut, G. L.; Monserrat, B. Efficient Lattice Dynamics Calculations for Correlated Materials with DFT+DMFT. *Phys. Rev. B* **2020**, *102* (24), 245104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.245104>.
- (6) Nikolov, S.; Wood, M. A.; Cangi, A.; Maillet, J.-B.; Marinica, M.-C.; Thompson, A. P.; Desjarlais, M. P.; Tranchida, J. Data-Driven Magneto-Elastic Predictions with Scalable Classical Spin-Lattice Dynamics. *Npj Comput. Mater.* **2021**, *7* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00617-2>.
- (7) Ning, J.; Furness, J. W.; Sun, J. Reliable Lattice Dynamics from an Efficient Density Functional Approximation. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (6), 2562–2568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03222>.

- (8) Ryu, J.; Oda, T.; Tanigawa, H. Comparison and Validation of the Lattice Thermal Conductivity Formulas Used in Equilibrium Molecular Dynamics Simulations for Binary Systems. *Comput. Mater. Sci.* **2020**, *178*, 109615. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109615>.
- (9) Shapeev, A. V.; Bocharov, D.; Kuzmin, A. Validation of Moment Tensor Potentials for Fcc and Bcc Metals Using EXAFS Spectra. *Comput. Mater. Sci.* **2022**, *210*, 111028. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.111028>.
- (10) Zahn, D.; Hildebrandt, P.-N.; Vasileiadis, T.; Windsor, Y. W.; Qi, Y.; Seiler, H.; Ernstorfer, R. Anisotropic Nonequilibrium Lattice Dynamics of Black Phosphorus. *Nano Lett.* **2020**, *20* (5), 3728–3733. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00734>.
- (11) Li, Y.; Wang, Y.; Yao, S. Multipolar Resonance and Bandgap Formation Mechanism of Star-Shaped Lattice Structure. *Int. J. Mech. Sci.* **2021**, *193*, 106163. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.106163>.
- (12) George, E. P.; Curtin, W. A.; Tasan, C. C. High Entropy Alloys: A Focused Review of Mechanical Properties and Deformation Mechanisms. *Acta Mater.* **2020**, *188*, 435–474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>.
- (13) Tsai, M.-H.; Yeh, J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Mater. Res. Lett.* **2014**, *2* (3), 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- (14) Schmol David S. *Solid State Physics - From the Material Properties of Solids to Nanotechnologies*; Mercury Learning and Information, 2017.
- (15) Gundyrev, V. M.; Zel'dovich, V. I. X-Ray Diffraction Determination of Root-Mean-Square Displacements of Atoms in B2 and R Phases of Titanium Nickelide. *Phys. Met. Metallogr.* **2007**, *103* (5), 489–498. <https://doi.org/10.1134/S0031918X07050092>.
- (16) EXAFS Spectroscopy: A Powerful Tool for the Study of Local Vibrational Dynamics. *Microstructures* **2021**, *1* (1), null-null. <https://doi.org/10.20517/microstructures.2021.03>.
- (17) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Vila, F. D.; Newville, M. Theory and Analysis of XAFS. In *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces*; Iwasawa, Y., Asakura, K., Tada, M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 13–50. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43866-5_2.

- (18) Sánchez-Gil, V.; Noya, E. G.; Temleitner, L.; Pusztai, L. Reverse Monte Carlo Modeling: The Two Distinct Routes of Calculating the Experimental Structure Factor. *J. Mol. Liq.* **2015**, *207*, 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.044>.
- (19) Pearce, A. K.; Wilks, T. R.; Arno, M. C.; O'Reilly, R. K. Synthesis and Applications of Anisotropic Nanoparticles with Precisely Defined Dimensions. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5* (1), 21–45. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-00232-7>.
- (20) Ohnuma, M.; Herzer, G.; Kozikowski, P.; Polak, C.; Budinsky, V.; Koppoju, S. Structural Anisotropy of Amorphous Alloys with Creep-Induced Magnetic Anisotropy. *Acta Mater.* **2012**, *60* (3), 1278–1286. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.017>.
- (21) Zhou, H.; Yan, S.; Fan, D.; Wang, D.; Wan, X. Magnetic Interactions and Possible Structural Distortion in Kagome FeGe from First-Principles Calculations and Symmetry Analysis. *Phys. Rev. B* **2023**, *108* (3), 035138. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.035138>.
- (22) Gradmann, U. Monolayer Films: Magnetism. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow, K. H. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilschner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., Veyssi re, P., Eds.; Elsevier: Oxford, 2001; pp 5832–5837. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01014-7>.
- (23) Schmool, D. S.; Kachkachi, H. Chapter Four - Single-Particle Phenomena in Magnetic Nanostructures. In *Solid State Physics*; Camley, R. E., Stamps, R. L., Eds.; Academic Press, 2015; Vol. 66, pp 301–423. <https://doi.org/10.1016/bs.ssp.2015.06.001>.
- (24) Tegner, B. Phase Stability of Titanium Alloys : A First Principles Study, 2014.
- (25) Zemann, J. Crystal Structures, 2nd Edition. Vol. 1 by R. W. G. Wyckoff. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18* (1), 139–139. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65000361>.
- (26) Anzellini, S.; Errandonea, D.; Burakovsky, L.; Proctor, J. E.; Turnbull, R.; Beavers, C. M. Characterization of the High-Pressure and High-Temperature Phase Diagram and Equation of State of Chromium. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 6727. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10523-2>.
- (27) Albrecht, M.; Maret, M.; K hler, J.; Gilles, B.; Poinso t, R.; Hazemann, J. L.; Tonnerre, J. M.; Teodorescu, C.; Bucher, E. Ferromagnetic Hcp Chromium in Cr / Ru(0001) Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (25), 5344–5347. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5344>.

- (28) Wedig, U.; Nuss, H.; Nuss, J.; Jansen, M.; Andrae, D.; Paulus, B.; Kirfel, A.; Weyrich, W. Electronic Origin of the Structural Anomalies of Zinc and Cadmium. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639 (11), 2036–2046. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300091>.
- (29) Whittaker, E. J. W. (R. W. G.) Wyckoff Crystal Structures. Vol. 2. 2nd Edn, New York, London, Sydney (Interscience Publishers), 1964. Viii+588 Pp. Illus. Price : 180s. *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **1965**, 35 (271), 554–555. <https://doi.org/10.1180/minmag.1965.035.271.15>.
- (30) Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E. Thermal Conductivity of the Elements. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, 1 (2), 279–421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>.
- (31) Hessenbruch, A. A Brief History of X-Rays. *Endeavour* **2002**, 26 (4), 137–141. [https://doi.org/10.1016/S0160-9327\(02\)01465-5](https://doi.org/10.1016/S0160-9327(02)01465-5).
- (32) C Suryanarayana, autors. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach / C. Suryanarayana and M. Grant Norton.*; Plenum Press: New York London, 1998.
- (33) Jenkins, R.; Manne, R.; Robin, R.; Senemaud, C. IUPAC—Nomenclature System for x-Ray Spectroscopy. *X-Ray Spectrom.* **1991**, 20 (3), 149–155. <https://doi.org/10.1002/xrs.1300200308>.
- (34) Scott Calvin, autors. *XAFS for Everyone / Scott Calvin ; Illustrated by Kirin Emlet Furst.*; CRC Press: Boca Raton, 2013.
- (35) Ewen, B. Study of Charge Density Wave Materials under Current by X-Ray Diffraction, 2019.
- (36) van Bokhoven, J. A.; Lamberti, C. *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*; Wiley: New York, 2016; Vol. 1–2. <https://doi.org/10.1002/9781118844243>.
- (37) Robin, N. Epibioses of Fossil Decapod Crustaceans: Palaeoecological Insights, Identification of Palaeosymbioses and Evolution through Time, 2015.
- (38) *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*; Schnohr, C. S., Ridgway, M. C., Eds.; Springer Series in Optical Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015; Vol. 190. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44362-0>.

- (39) Narayanan Nair, M. Functionalization of Epitaxial Graphene by Metal Intercalation and Molecules. **2013**.
- (40) Welter, E.; Nemausat, R.; Herrmann, M. P65 – Beamline Set-up and First Results.
- (41) Zimmermann, P.; Peredkov, S.; Abdala, P. M.; DeBeer, S.; Tromp, M.; Müller, C.; van Bokhoven, J. A. Modern X-Ray Spectroscopy: XAS and XES in the Laboratory. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *423*, 213466. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213466>.
- (42) Evans, J. *X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*, 1st ed.; Wiley, 2018. <https://doi.org/10.1002/9781118676165>.
- (43) Guda, A. A.; Guda, S. A.; Martini, A.; Kravtsova, A. N.; Algasov, A.; Bugaev, A.; Kubrin, S. P.; Guda, L. V.; Šot, P.; van Bokhoven, J. A.; Copéret, C.; Soldatov, A. V. Understanding X-Ray Absorption Spectra by Means of Descriptors and Machine Learning Algorithms. *Npj Comput. Mater.* **2021**, *7* (1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00664-9>.
- (44) Yano, J.; Yachandra, V. K. X-Ray Absorption Spectroscopy. *Photosynth. Res.* **2009**, *102* (2), 241–254. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9473-8>.
- (45) Yamashita, H. XAFS Analysis and Applications to Carbons and Catalysts. In *Carbon Alloys*; Elsevier, 2003; pp 189–209. <https://doi.org/10.1016/B978-008044163-4/50012-7>.
- (46) Gurman, S. J. Amorphous Materials: X-Ray Absorption Spectroscopy. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier, 2001; pp 256–259. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00055-3>.
- (47) Parsai, N.; Parsai, R. Simplified Method of Analysis by Fourier Transform of XAFS Data and Bond Length Determination of Some Fe Compounds Using Mathcad. *E Valu Ation* **2017**, *5* (2).
- (48) Kaplow, R.; Rowe, T. A.; Averbach, B. L. Atomic Arrangement in Vitreous Selenium. *Phys. Rev.* **1968**, *168* (3), 1068–1079. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.168.1068>.
- (49) Gurman, S. J.; McGreevy, R. L. Reverse Monte Carlo Simulation for the Analysis of EXAFS Data. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2* (48), 9463–9473. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/48/001>.

- (50) Keen, D. A.; Pusztai, L.; Dove, M. T. The First Fifteen Years of Reverse Monte Carlo Modelling, Budapest, Hungary (9–11 October 2003). *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17* (5), E01. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/5/E01>.
- (51) Neagu, A. Chapter 8 - Postprinting Evolution of 3D-Bioprinted Tissue Constructs. In *Towards 4D Bioprinting*; Neagu, A., Ed.; Academic Press, 2023; pp 209–230. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818653-4.00009-7>.
- (52) Timoshenko, J.; Anspoks, A.; Kalinko, A.; Kuzmin, A. Local Structure of Cobalt Tungstate Revealed by EXAFS Spectroscopy and Reverse Monte Carlo/Evolutionary Algorithm Simulations. *Z. Für Phys. Chem.* **2016**, *230*, 551–568. <https://doi.org/10.1515/zpch-2015-0646>.
- (53) Slowik, A.; Kwasnicka, H. Evolutionary Algorithms and Their Applications to Engineering Problems. *Neural Comput. Appl.* **2020**, *32* (16), 12363–12379. <https://doi.org/10.1007/s00521-020-04832-8>.
- (54) Pan, Z.; Feng, Y.; Xie, Z.; Liu, Q.; Jiang, Y.; Ye, J.; Wu, Z.; Wei, S. Wavelet-XAFS Investigation for Mn:Si Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films. *Rendiconti Lincei* **2011**, *22* (1), 25–32. <https://doi.org/10.1007/s12210-011-0146-0>.
- (55) Smekhova, A.; Gaertner, D.; Kuzmin, A.; Buzanich, A. G.; Schuck, G.; Zizak, I.; Wilde, G.; Yusenko, K. V.; Divinski, S. Anomalies in the Short-Range Local Environment and Atomic Diffusion in Single Crystalline Equiatomic CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy. *Nano Res.* **2024**, *17* (6), 5336–5348. <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6443-6>.
- (56) Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilschner, B.; Kramer, E. J.; Mahajan, S. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. *MRS Bull.* **2004**, *29* (7), 512–512. <https://doi.org/10.1557/mrs2004.147>.
- (57) Wang, Y.; Shang, S.-L.; Fang, H.; Liu, Z.-K.; Chen, L.-Q. First-Principles Calculations of Lattice Dynamics and Thermal Properties of Polar Solids. *Npj Comput. Mater.* **2016**, *2* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2016.6>.
- (58) Dove, M. T. *Introduction to Lattice Dynamics*; Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry; Cambridge University Press: Cambridge, 1993. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511619885>.

- (59) Bauer, M.; Marienfeld, A.; Aeschlimann, M. Hot Electron Lifetimes in Metals Probed by Time-Resolved Two-Photon Photoemission. *Prog. Surf. Sci.* **2015**, *90* (3), 319–376. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2015.05.001>.
- (60) Fitzgerald, S. N. *Metal Matrix Composites: Focus on Alloys and Lattice Dynamics*; 2013; p 128.
- (61) Stephanos, J. J.; Addison, A. W. Chapter 12 - Partition Function of Independent Particles. In *Chemical Thermodynamics and Statistical Aspects*; Stephanos, J. J., Addison, A. W., Eds.; Elsevier, 2023; pp 439–472. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15295-5.00009-0>.
- (62) Dalba, G.; Fornasini, P. EXAFS Debye–Waller Factor and Thermal Vibrations of Crystals. *J. Synchrotron Radiat.* **1997**, *4* (4), 243–255. <https://doi.org/10.1107/S0909049597006900>.
- (63) Gallet, J.; Perez, M.; Guillou, R.; Ernould, C.; Le Bourlot, C.; Langlois, C.; Beausir, B.; Bouzy, E.; Chaise, T.; Cazottes, S. Experimental Measurement of Dislocation Density in Metallic Materials: A Quantitative Comparison between Measurements Techniques (XRD, R-ECCI, HR-EBSD, TEM). *Mater. Charact.* **2023**, *199*, 112842. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112842>.
- (64) Nuss, J.; Wedig, U.; Kirfel, A.; Jansen, M. The Structural Anomaly of Zinc: Evolution of Lattice Constants and Parameters of Thermal Motion in the Temperature Range of 40 to 500 K. *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* **2010**, *636* (2), 309–313. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900460>.
- (65) Sevillano, E.; Meuth, H.; Rehr, J. Extended X-Ray Absorption Fine Structure Debye–Waller Factors. I. Monatomic Crystals. *Phys. Rev. B* **1979**.
- (66) Lam, L. T.; Hung, V. V.; Hieu, H. K. High-Pressure High-Temperature EXAFS and Debye–Waller Factor of Platinum. *Vacuum* **2024**, *224*, 113137. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113137>.
- (67) Fornasini, P.; Grisenti, R. On EXAFS Debye–Waller Factor and Recent Advances. *J. Synchrotron Radiat.* **2015**, *22* (5), 1242–1257. <https://doi.org/10.1107/S1600577515010759>.
- (68) Dimitrijevs, V. Režģa dinamikas rentgenabsorbcijas spektroskopija metālos ar kubiskām un heksagonālām struktūrām. *X-ray absorption spectroscopy of lattice dynamics in metals with cubic and hexagonal structures* **2022**.

- (69) *Goodfellow - Supplier of materials for research and development*.
<https://www.goodfellow.com/> (accessed 2024-01-15).
- (70) *Foil Catalog*. Exafs Materials. <https://www.exafsmaterials.com/foil-catalogue> (accessed 2024-01-22).
- (71) Runčevski, T.; Brown, C. M. The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21* (9), 4821–4822.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854>.
- (72) *Profex – Open Source XRD and Rietveld Refinement*. <https://www.profex-xrd.org/> (accessed 2024-01-22).
- (73) Megusar, J. Low Temperature Fast-Neutron and Gamma Irradiation of Kapton® Polyimide Films. *J. Nucl. Mater.* **1997**, *245* (2–3), 185–190. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00012-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00012-3).
- (74) *Lake Shore Cryotronics, advancing science since 1968*. Default.
<https://www.lakeshore.com> (accessed 2024-05-27).
- (75) *Aleksandr Kalinko / xaesa · GitLab*. GitLab. <https://gitlab.desy.de/aleksandr.kalinko/xaesa> (accessed 2024-01-22).
- (76) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical Approaches to X-Ray Absorption Fine Structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72* (3), 621–654. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621>.
- (77) *EvAX*. <http://www.dragon.lv/evax/> (accessed 2024-01-22).
- (78) *Crystallography Open Database*. <https://www.crystallography.net/cod/> (accessed 2024-05-27).
- (79) Tan, Y. Chapter 10 - GPU-Based Random Number Generators. In *Gpu-Based Parallel Implementation of Swarm Intelligence Algorithms*; Tan, Y., Ed.; Morgan Kaufmann, 2016; pp 147–165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809362-7.50010-8>.
- (80) Mendenhall, W. *Mathematical Statistics with Applications / William Mendenhall, Richard L. Scheaffer, Dennis D. Wackerly.*, 3rd ed.; Duxbury Press: Boston, 1986.
- (81) Athanasiou, L. S.; Fotiadis, D. I.; Michalis, L. K. 5 - Plaque Characterization Methods Using Optical Coherence Tomography. In *Atherosclerotic Plaque Characterization Methods*

Based on Coronary Imaging; Athanasiou, L. S., Fotiadis, D. I., Michalis, L. K., Eds.; Academic Press: Oxford, 2017; pp 95–113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804734-7.00005-1>.

(82) Peng, L.-M.; Ren, G.; Dudarev, S. L.; Whelan, M. J. Debye–Waller Factors and Absorptive Scattering Factors of Elemental Crystals. *Acta Crystallogr. A* **1996**, *52* (3), 456–470. <https://doi.org/10.1107/S010876739600089X>.

(83) Singh, N.; Sharma, P. K. Debye-Waller Factors of Cubic Metals. *Phys. Rev. B* **1971**, *3* (4), 1141–1148. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1141>.

PATEICĪBAS

Šis darbs tika izstrādāts LZP-2022/1-0608 projektā ietvaros.

PIELIKUMI

1. pielikums

Dalība konferencēs un vasaras skolās

Dati, kas tika izmantoti šī maģistra darbā, bija prezentēti 5 zinātniskās konferencēs un 1 vasaras skolā:

1. Dimitrijevs. V., Kuzmin A. EXAFS study of lattice dynamics in metals with cubic and hexagonal structures using the reverse Monte Carlo method, *FM&NT-NIBS*; Riga, 3-6 July, 2022; poster.
2. Dimitrijevs. V., Kuzmin A. Study of lattice dynamics in metals with hexagonal structure by EXAFS spectroscopy combined with reverse Monte-Carlo simulations, *39th Scientific Conference of ISSP UL*; Riga, 28 February – 2 March, 2023; oral presentation.
3. Dimitrijevs. V., Kuzmin A. Exploring lattice dynamics of hexagonal titanium and zirconium by EXAFS spectroscopy and Reverse Monte Carlo simulations, *RAC International Summer School*; Lüneburg, 20-27 August, 2023; poster.
4. Dimitrijevs. V., Kuzmin A. The influence of lattice anisotropy on the local dynamics in hexagonal titanium and zirconium, *RMC-8(+1) conference*; Budapest, 21-23 September, 2023; oral presentation.
5. Dimitrijevs. V., Kuzmin A. EXAFS spectroscopy studies of lattice dynamics in metallic chromium, *82nd International Scientific Conference of the University of Latvia*; Riga, February – April, 2024; oral presentation.
6. Dimitrijevs. V., Kuzmin A. EXAFS spectroscopy studies of base-induced transformations in the structure and lattice dynamics of metallic chromium, *40th Scientific Conference of ISSP UL*; Riga, 5-7 March, 2024; oral presentation.

Maģistra darba rezultātus prezentēs konferencē:

1. Dimitrijevs. V., Kuzmin A. Exploring substrate-induced phase transition in metallic chromium foil using X-ray absorption spectroscopy, *Recent Advances and Future Trends in EXAFS Spectroscopy*, Riga, 13-14 June, 2024; oral presentation.

2. pielikums

Dalība sinhrotrona eksperimentos

Maģistratūras studiju laikā šī darba autors piedalījās 6 sinhrotronu eksperimentos DESY PETRA III P65 un P64 sinhrotrona līnijās (Hamburga, Vācija).

datu analīzes skriptā programmas kods Python valodā (komentāri ar paskaidrojumu sākas ar # un ir rakstīti treknrakstā)

```
import math
```

```
RDF = []
```

```
R_max = 6.5
```

```
for i in range(int(R_max * 50 + 1)):
```

```
    Ri = [i/50, 0]
```

```
    RDF.append(Ri)
```

#Making 2D array for RDF. The first parameter - Distance (R) with step 0.02Å, second is the number of pairs at that distance.

```
def obtain_coordinates (filename):
```

```
    coordinates_data = []
```

```
    with open(filename, "r") as input_file:
```

```
        input_file.readline()
```

```
        input_file.readline()
```

```
        for line in input_file:
```

```
            element, x, y, z = line.split()
```

```
            x = float(x)
```

```
            y = float(y)
```

```
            z = float(z)
```

```
            coordinates_data.append([x, y, z])
```

```
    return(coordinates_data)
```

#Read all atom coordinates obtained from the RMC file

```
def distance_calculation (coordination_set_1, coordination_set_2, distance_amount):
```

```
    distance = []
```

```
    for i_dist in range(distance_amount):
```

```
        Coordinate_distance = [coordination_set_1[0] - coordination_set_2[i_dist][0], coordination_set_1[1] -
coordination_set_2[i_dist][1], coordination_set_1[2] - coordination_set_2[i_dist][2]]
```

```
        distance.append (math.sqrt(Coordinate_distance[0] ** 2 + Coordinate_distance[1] ** 2 +
```

```
Coordinate_distance[2] ** 2))
```

```
        R_i = math.sqrt(Coordinate_distance[0] ** 2 + Coordinate_distance[1] ** 2 + Coordinate_distance[2] ** 2)
```

```
        R_index = int(R_i * 50 + 1)
```

```
        RDF[R_index][1] += 1
```

```

return(distance)
#Function gets information about central atom coordinates, coordinates of all atoms in coordination sphere
and coordination number and return distances + updates RDF

```

```

def average_from_list (Analyzed_list):
    total = 0.0
    for i_av in range (len(Analyzed_list)):
        total = total + Analyzed_list[i_av]
    average = total / len(Analyzed_list)
    return(average)

```

#Calculates average distance for set of distances

```

def MSRD_finding (Analyzed_distances):
    Distances_square_diviation = []
    Average_distance = average_from_list(Analyzed_distances)
    for i_dev in range(len(Analyzed_distances)):
        Distances_square_diviation.append = (Analyzed_distances[i_dev] - Average_distance) ** 2
    MSRD = average_from_list(Distances_square_diviation)
    return(MSRD)

```

#From a set of distances obtain the MSRD value

```

def obtain_task (file_name):
    with open(file_name, "r") as task_file:
        coordination_shell_amount = task_file.readline()
        coordination_shell_amount = int(coordination_shell_amount)
        coordination_shell_info = []
        atomic_lines = []
        Info_checker = []
        for line in task_file:
            Info_checker.append(line.split())
            if Info_checker[0][0] == "I":
                coordination_shell_info.append(Info_checker)
            else:
                atomic_lines.append(Info_checker)
            Info_checker = []
        done_centers = 0
        for i_shell in range (coordination_shell_amount):
            coordination_shell_info[i_shell][0][1] = int(coordination_shell_info[i_shell][0][1])
            coordination_shell_info[i_shell][0][2] = int(coordination_shell_info[i_shell][0][2])

```

```

central_atoms = coordination_shell_info[i_shell][0][1]
coordination_number = coordination_shell_info[i_shell][0][2]
for i_lines in range (central_atoms):
    for i_in_line in range (coordination_number + 1):
        atomic_lines[i_lines + done_centers][0][i_in_line] = int(atomic_lines[i_lines +
done_centers][0][i_in_line])
    done_centers = done_centers + central_atoms
return(coordination_shell_amount, coordination_shell_info, atomic_lines)

```

#Read from file information about which coordination sphere should be analyzed

```

def distance_analyzer (atomic_coordinates, amount_of_coordination_shells, task_instructions, line_numbers):
    actual_center = 0
    MSRD = []
    for i_shell in range (amount_of_coordination_shells):
        discarded_values = 1
        Distances_for_shell = []
        for i_centers in range (task_instructions[i_shell][0][1]):
            Coordinates_of_center = atomic_coordinates[line_numbers[actual_center][0][0] - 2]
            Coordinates_of_flangs = []
            for i_flangs in range (task_instructions[i_shell][0][2]):
                Coordinates_of_flangs.append(atomic_coordinates[line_numbers[actual_center][0][i_flangs + 1] - 2])
            Distances_for_center = distance_calculation(Coordinates_of_center, Coordinates_of_flangs,
task_instructions[i_shell][0][2])
            Distances_for_shell.append(Distances_for_center)
            actual_center = actual_center + 1
            discarded_values_for_shell = 0
        while discarded_values > 0:
            Amount_of_distances = 0
            Total_distance = 0
            Total_square_deviation = 0
            discarded_values = 0
            for i_centers in range (task_instructions[i_shell][0][1]):
                for i_flangs in range (task_instructions[i_shell][0][2]):
                    if Distances_for_shell[i_centers][i_flangs] > 0:
                        Amount_of_distances = Amount_of_distances + 1
                        Total_distance = Total_distance + Distances_for_shell[i_centers][i_flangs]
            average_distance = Total_distance / Amount_of_distances
            for i_centers in range (task_instructions[i_shell][0][1]):
                for i_flangs in range (task_instructions[i_shell][0][2]):

```

```

        if Distances_for_shell[i_centers][i_flangs] > 0:
            Total_square_deviation = Total_square_deviation + (average_distance -
Distances_for_shell[i_centers][i_flangs]) ** 2
            Potential_MSRD = Total_square_deviation / Amount_of_distances
            for i_centers in range (task_instructions[i_shell][0][1]):
                for i_flangs in range (task_instructions[i_shell][0][2]):
                    if Distances_for_shell[i_centers][i_flangs] > 0:
                        if (abs(average_distance - Distances_for_shell[i_centers][i_flangs])) > math.sqrt((4.52 *
Potential_MSRD)):
                            Distances_for_shell[i_centers][i_flangs] = 0
                            discarded_values = discarded_values + 1
                            discarded_values_for_shell += discarded_values
                            data = [average_distance, Potential_MSRD, discarded_values_for_shell]
                            MSRD.append(data)
            print(MSRD)
            return (MSRD)

```

#Script body, that from information about coordination shells and coordinates calculates MSRD (including sigma)

```

shell_amount, task, atom_line_numbers = obtain_task("atoms_to_analyze")
MSRD_values = []
Distance_values = []
Skipped_lines = []
MSRDs = []
for i_shell in range(shell_amount):
    MSRD_values.append(0)
    Distance_values.append(0)
    Skipped_lines.append(0)
with open("MSRD.txt", "w") as output_file:
    written_line = "average_distance MSRD discarded_value_amount\n"
    output_file.writelines(written_line)
    for i_finals in range(1, 11):
        written_line = "final_" + str(i_finals) + ".xyz"
        coordinates = obtain_coordinates(written_line)
        MSRD = distance_analyzer(coordinates, shell_amount, task, atom_line_numbers)
        MSRDs.append(MSRD)
        written_line += "\n"
        output_file.writelines(written_line)
    for i_shell in range (shell_amount):

```

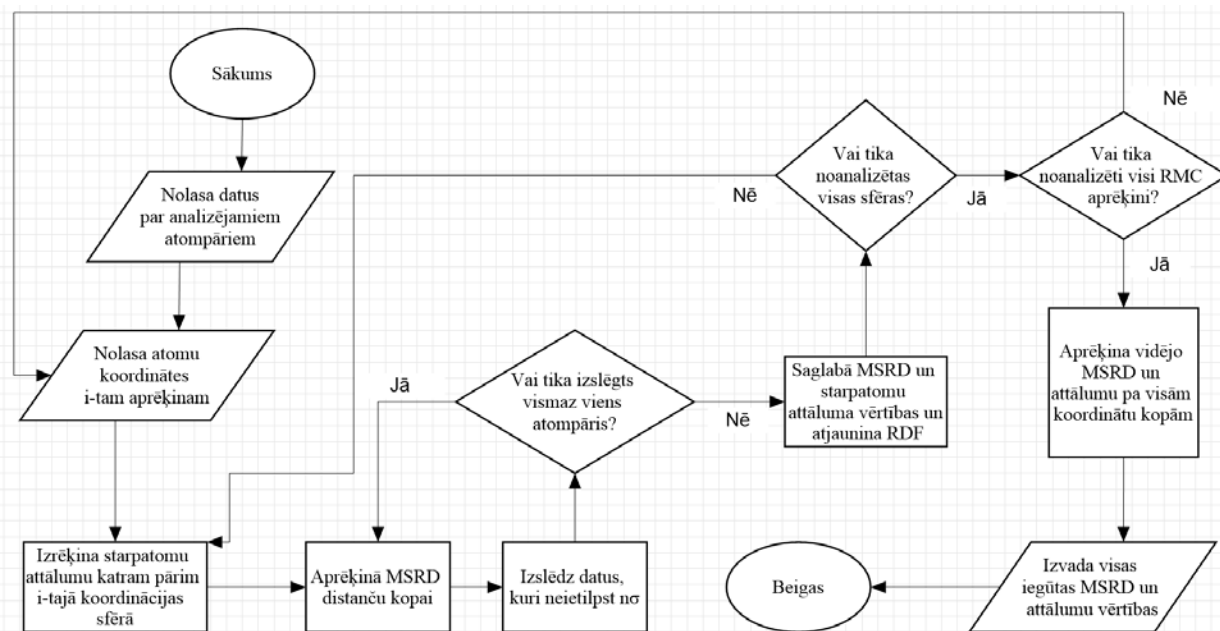
```

written_line = ""
Skipped_lines[i_shell] += MSRD[i_shell][2]
for i_pos in range (3):
    written_line += str(MSRD[i_shell][i_pos])
    written_line += " "
written_line += "\n"
output_file.writelines(written_line)
print(Skipped_lines)
print(MSRD_values)
print(Distance_values)
for i_struc in range (0, 10):
    for i_shell in range(shell_amount):
        MSRD_values[i_shell] += MSRDs[i_struc][i_shell][1] * (task[i_shell][0][1] * task[i_shell][0][2] -
MSRDs[i_struc][i_shell][2]) / (task[i_shell][0][1] * task[i_shell][0][2] * 10 - Skipped_lines[i_shell])
        Distance_values[i_shell] += MSRDs[i_struc][i_shell][0] * (task[i_shell][0][1] * task[i_shell][0][2] -
MSRDs[i_struc][i_shell][2]) / (task[i_shell][0][1] * task[i_shell][0][2] * 10 - Skipped_lines[i_shell])
    written_line = "Average\n"
    output_file.writelines(written_line)
for i_shell in range (shell_amount):
    print(MSRD_values[i_shell])
    written_line = str(MSRD_values[i_shell])
    written_line += " "
    written_line += str(Distance_values[i_shell])
    written_line += "\n"
    output_file.writelines(written_line)
with open ("RDF.txt", "w") as output_file:
    for i in range(int(R_max * 50 + 1)):
        written_line = str(RDF[i][0])
        written_line += ' '
        written_line += str(RDF[i][1])
        written_line += "\n"
        output_file.writelines(written_line)

```

#Code part for main function use. Reads information from file, calculates MSRD, writes information to file.

Uzrakstītas atomu koordinātu datu analizēs programmas darbības shēma un aprakstīts algoritms

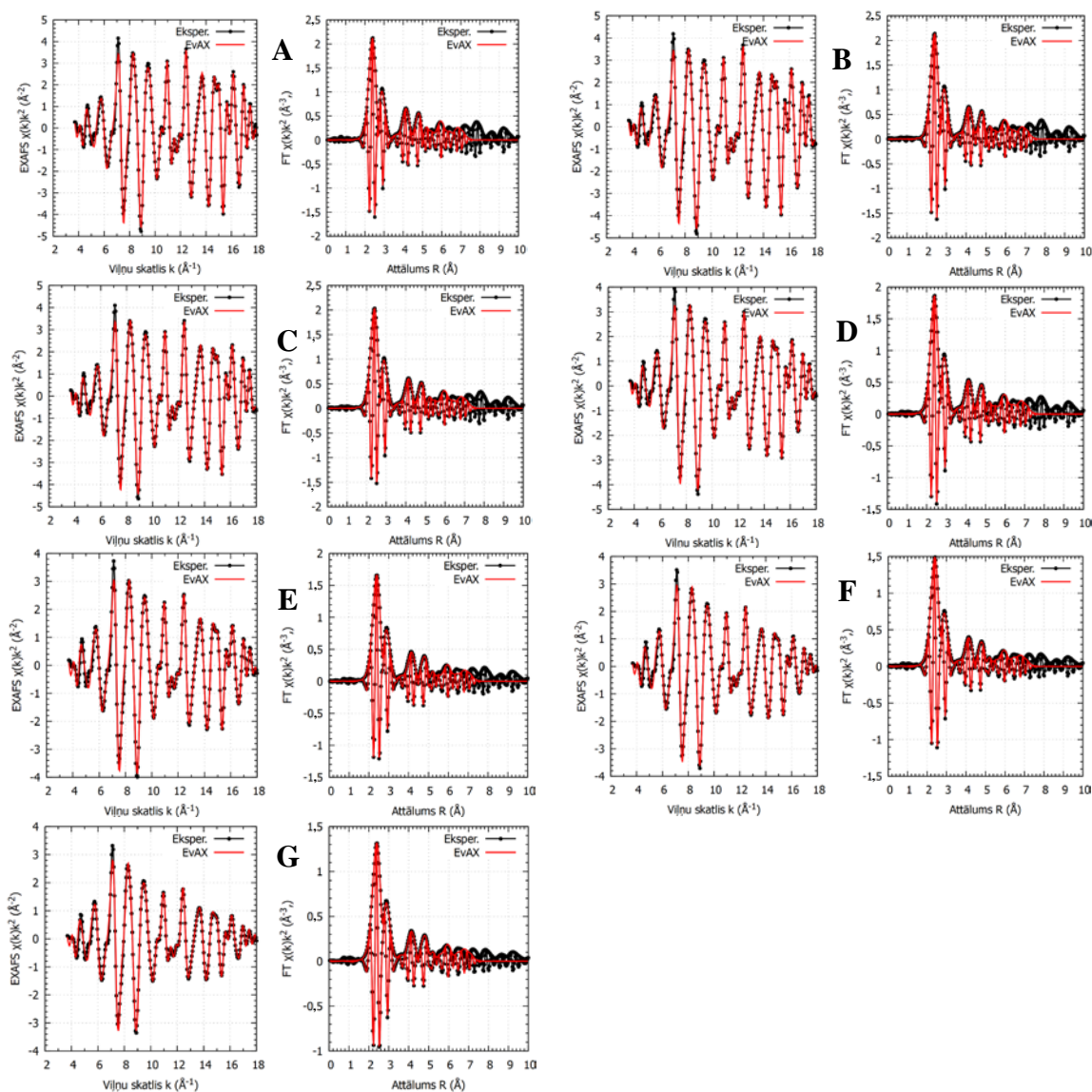


1. att. Uzrakstīta datu apstrādes algoritma darbības shēma: ovāli – sākums un beigas, paralelogrami – datu nolasīšana vai izvadīšana, taisnstūri – darbības ar datiem, rombi – loģiskā dakša

Algoritma ietvaros ir veiktas sekojošas darbības:

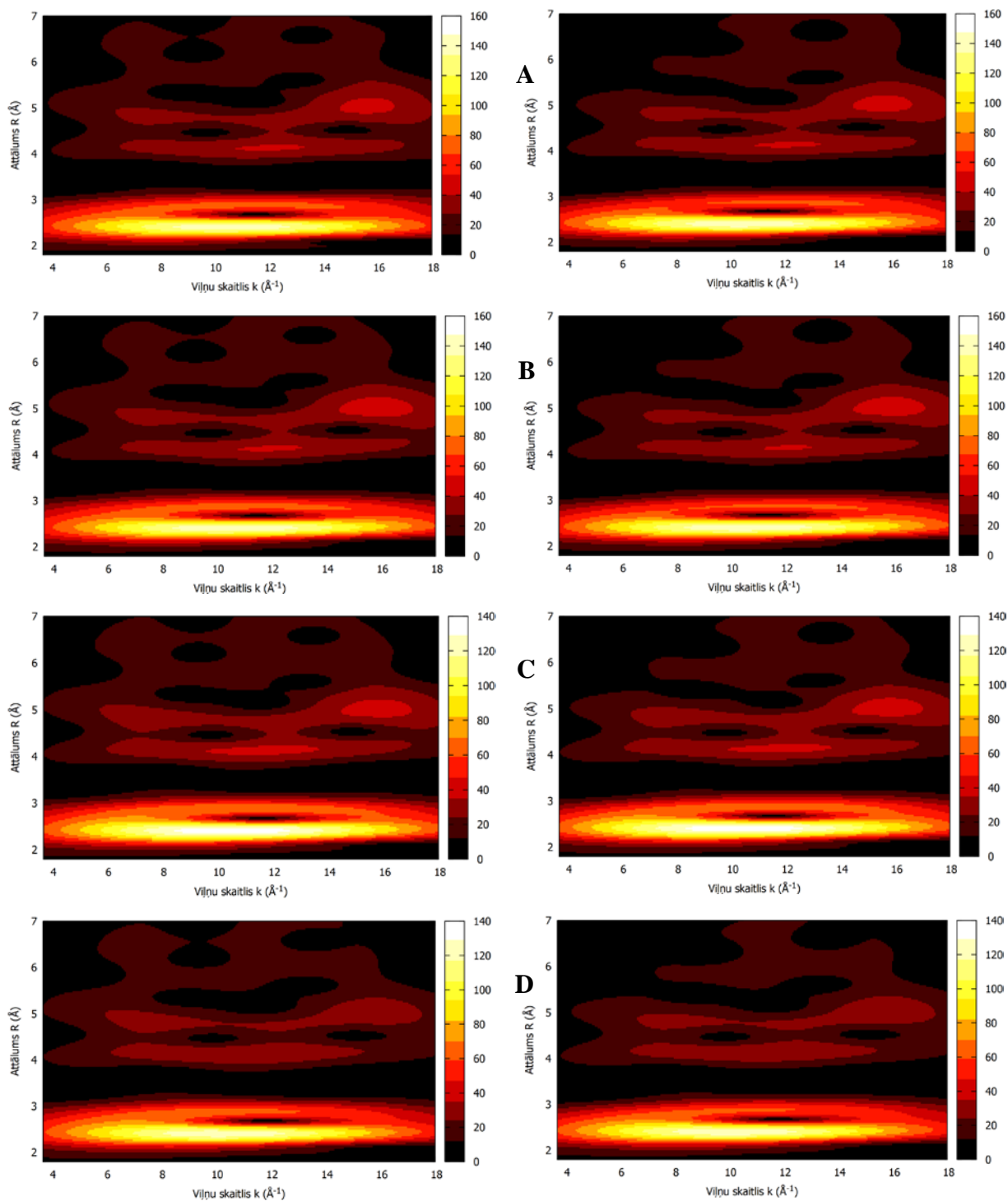
1. Nolasa atomu koordinātu kopu un informāciju par to, kādas koordināciju sfēras un atompāru jāanalizē;
2. Izrēķina attālumu starp diviem atomiem katrā norādītajā atompārī vienas koordinācijas sfēras ietvaros;
3. Izrēķina vidējo attālumu starp vienas koordinācijas sfēras atompāriem;
4. Izrēķina MSRD starpatomu attālumiem;
5. Izslēdz atompārus, kuru novirze no vidējā starpatomu attāluma pārsniedz $n\sigma$ vērtību; ($n = 2$ vai $n = 3$, $\sigma = \sqrt{MSRD}$)
6. Atkārto soļus 3.-5. līdz neviens atompāris netiek izslēgts 5. solī;
7. Atkārto soļus 2.-6. visām pārējām koordinācijas sfērām;
8. Atkārto soļus 1.-7. visām pārējām atomu koordinātu kopām;
9. Izveido failu, kurā norādītas MSRD un vidējā attāluma vērtības katrai koordinācijas sfērai katrai atomu konfigurācijai, kā arī vidējās MSRD un vidējā attāluma vērtības katrai koordinācijas sfērai.

Metāliskās molibdēna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

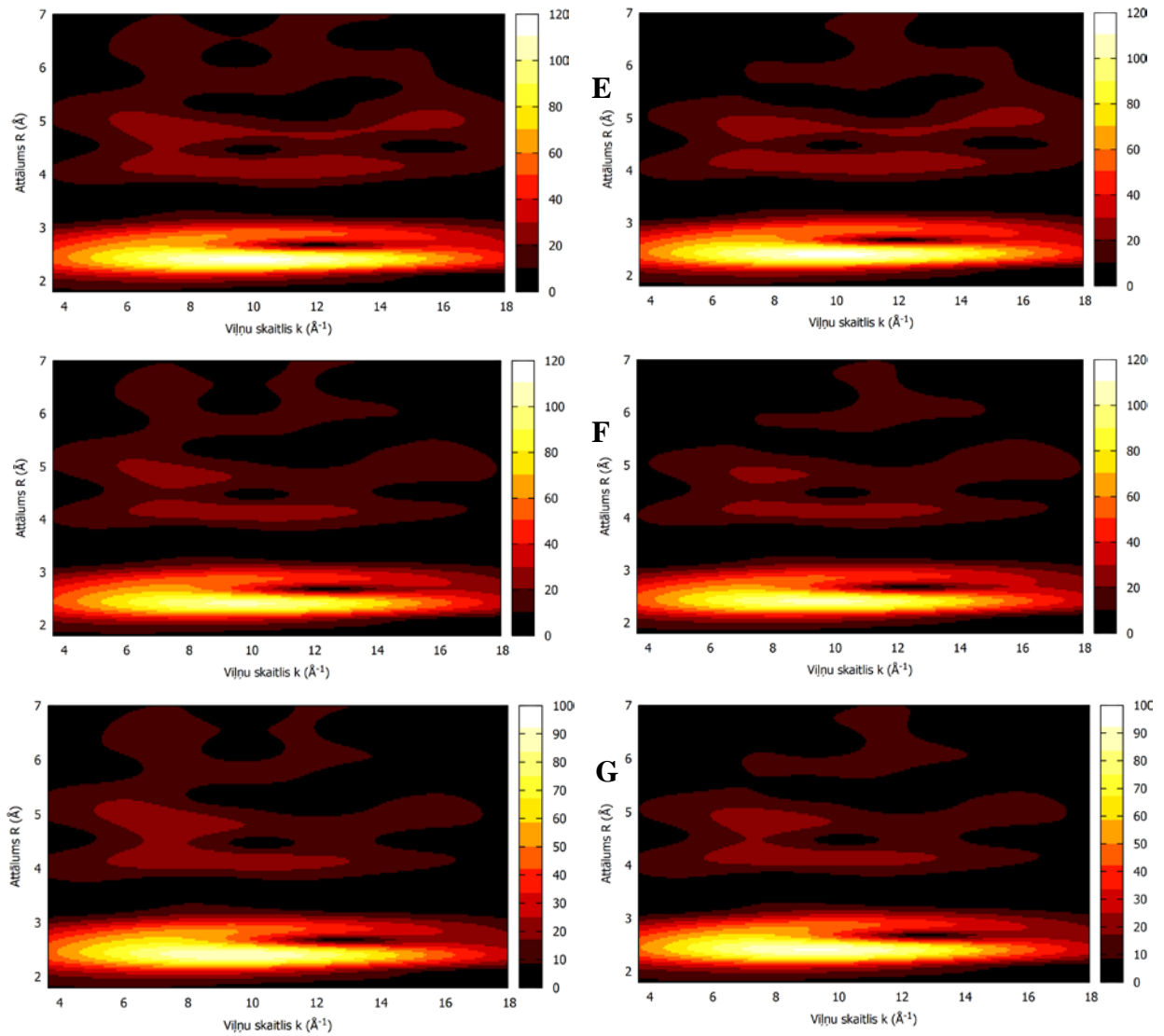


2. att. Metāliskā molibdēns K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās molibdēna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

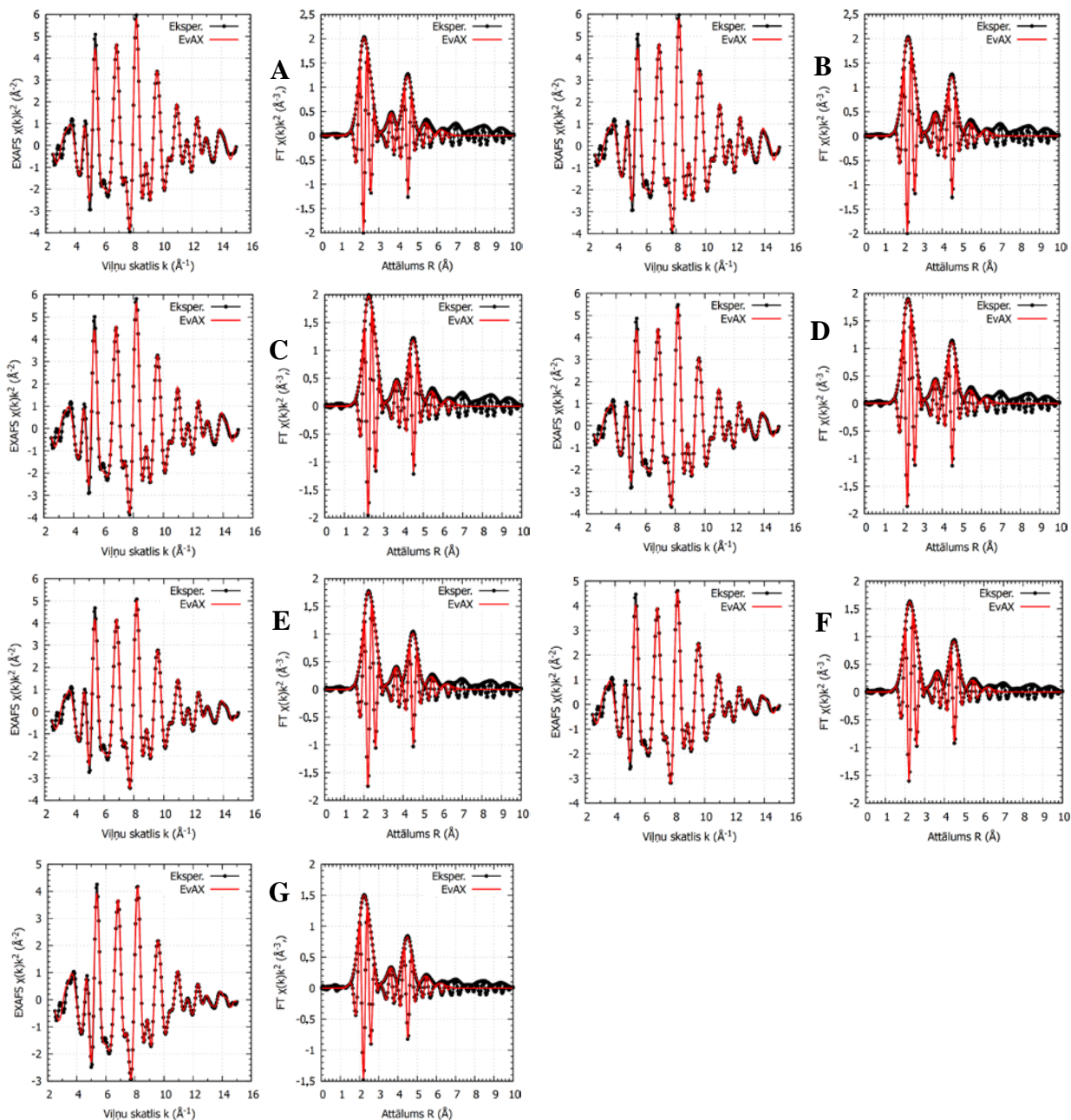


3. att. Metāliskā molibdēna K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



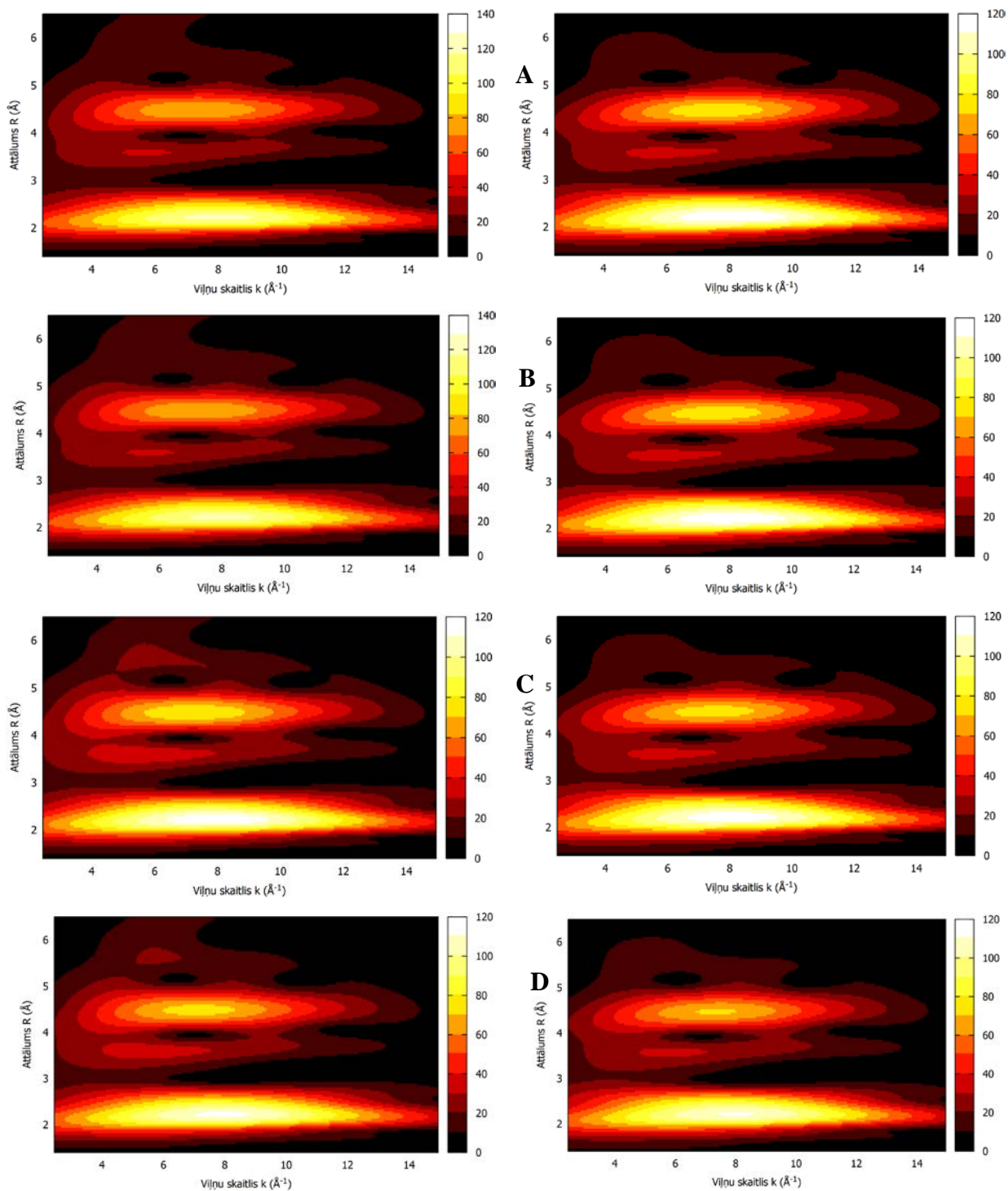
4. att. Metāliskā molibdēna K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās bcc hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

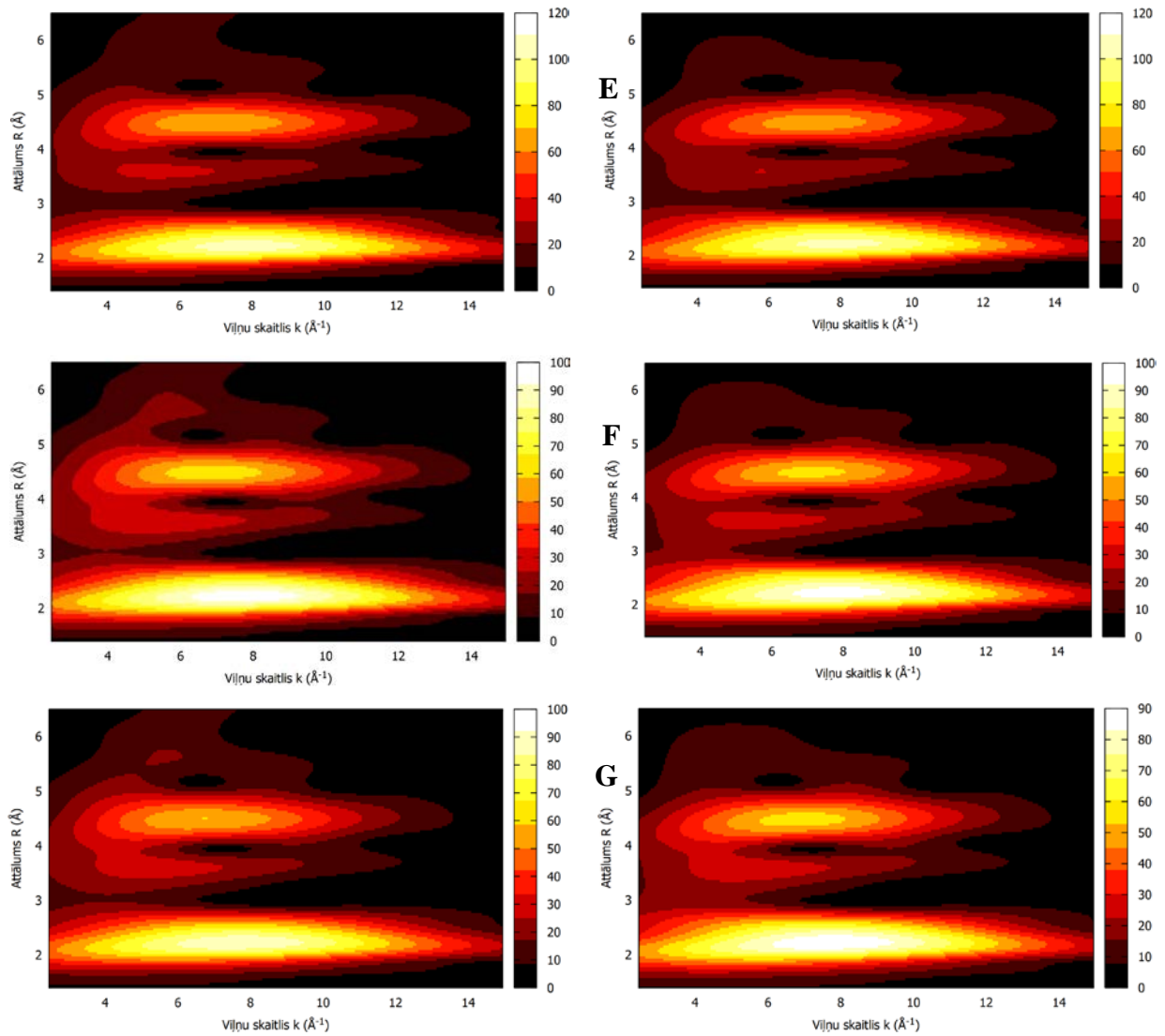


5. att. Metāliskā bcc hroma K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās bcc hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

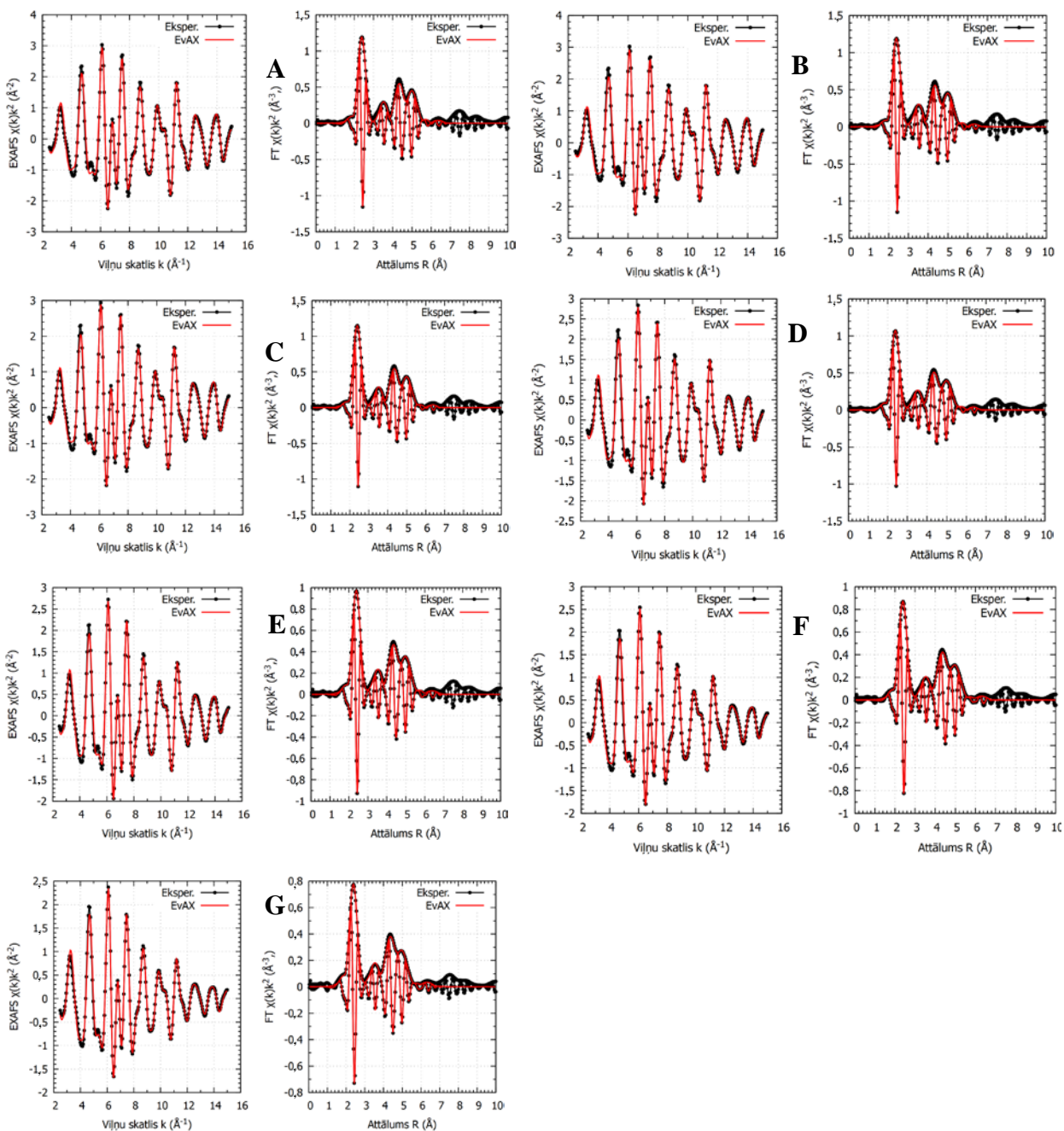


6. att. Metāliskā bcc hroma K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



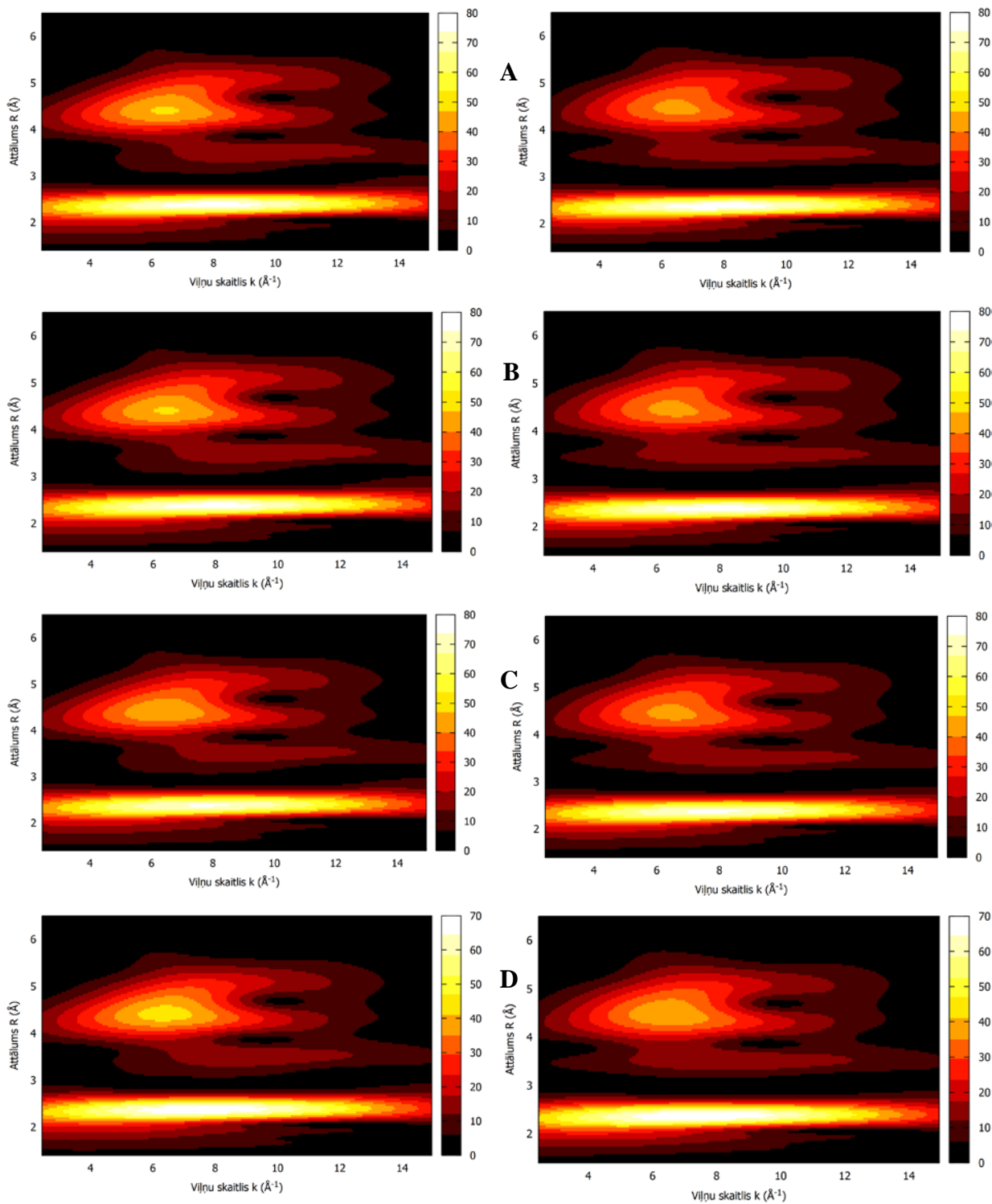
7. att. Metāliskā bcc hroma K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās hcp hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

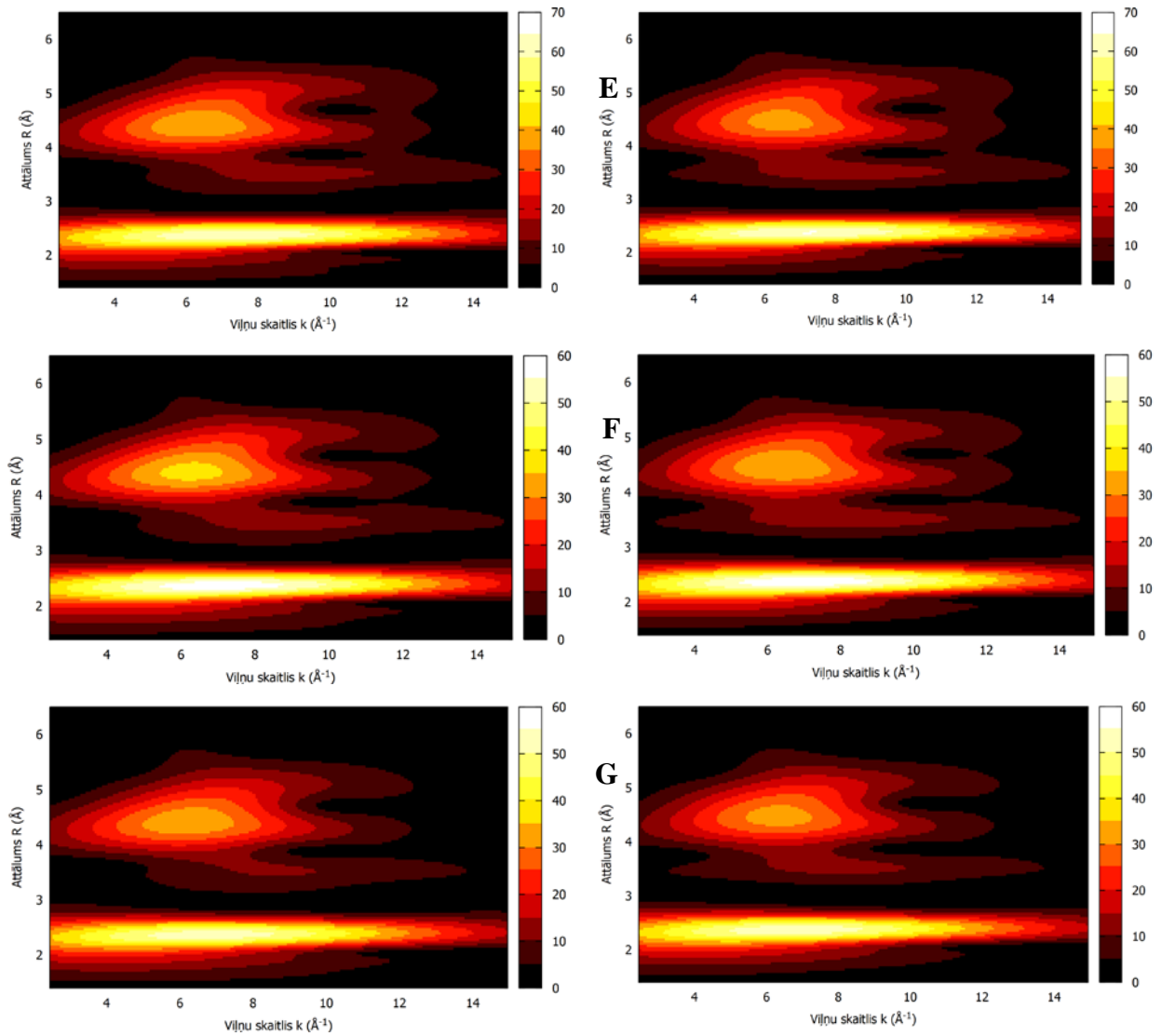


8. att. Metāliskā hcp hroma K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās hcp hroma folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

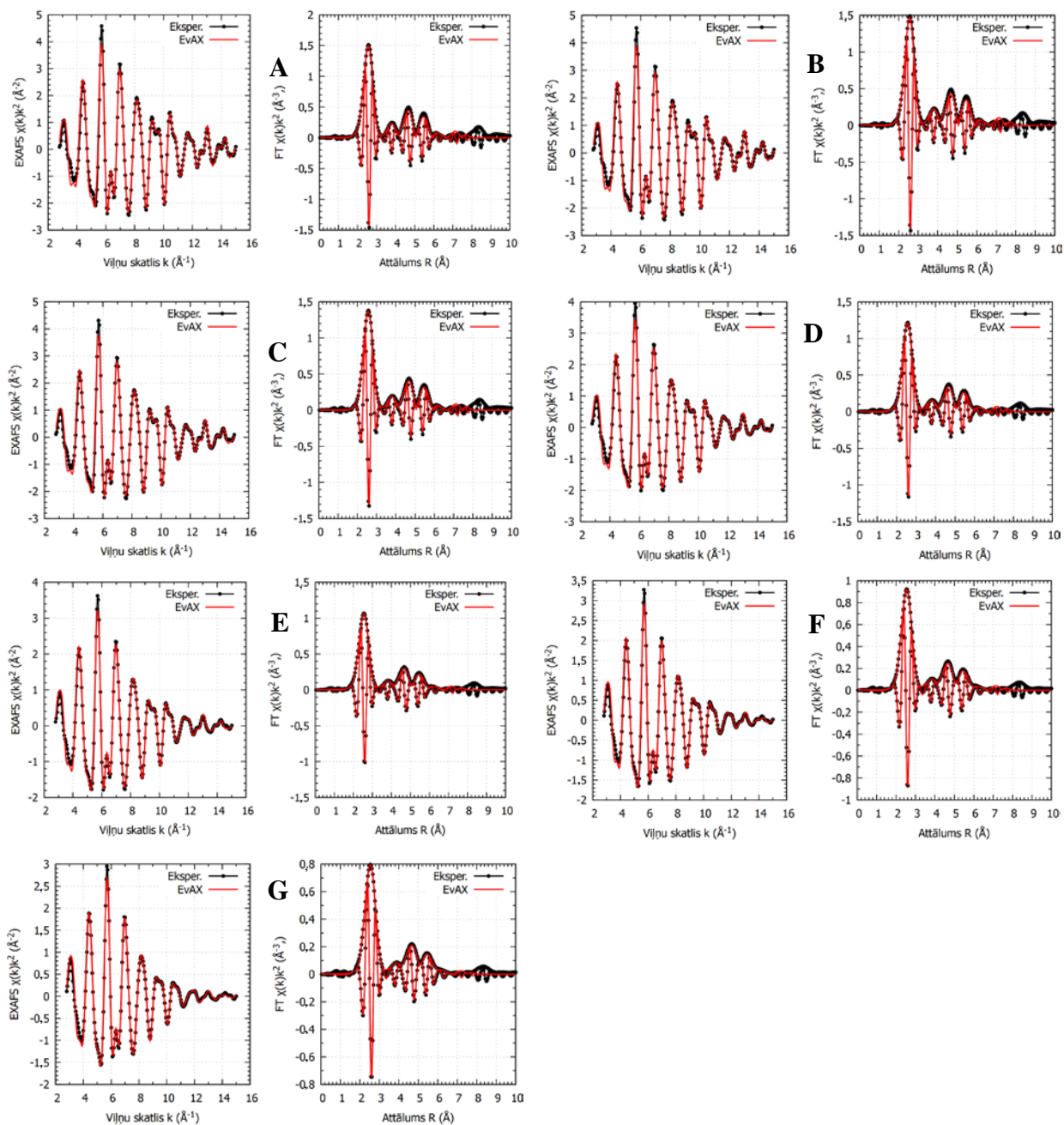


9.att. Metāliskā hcp hroma K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



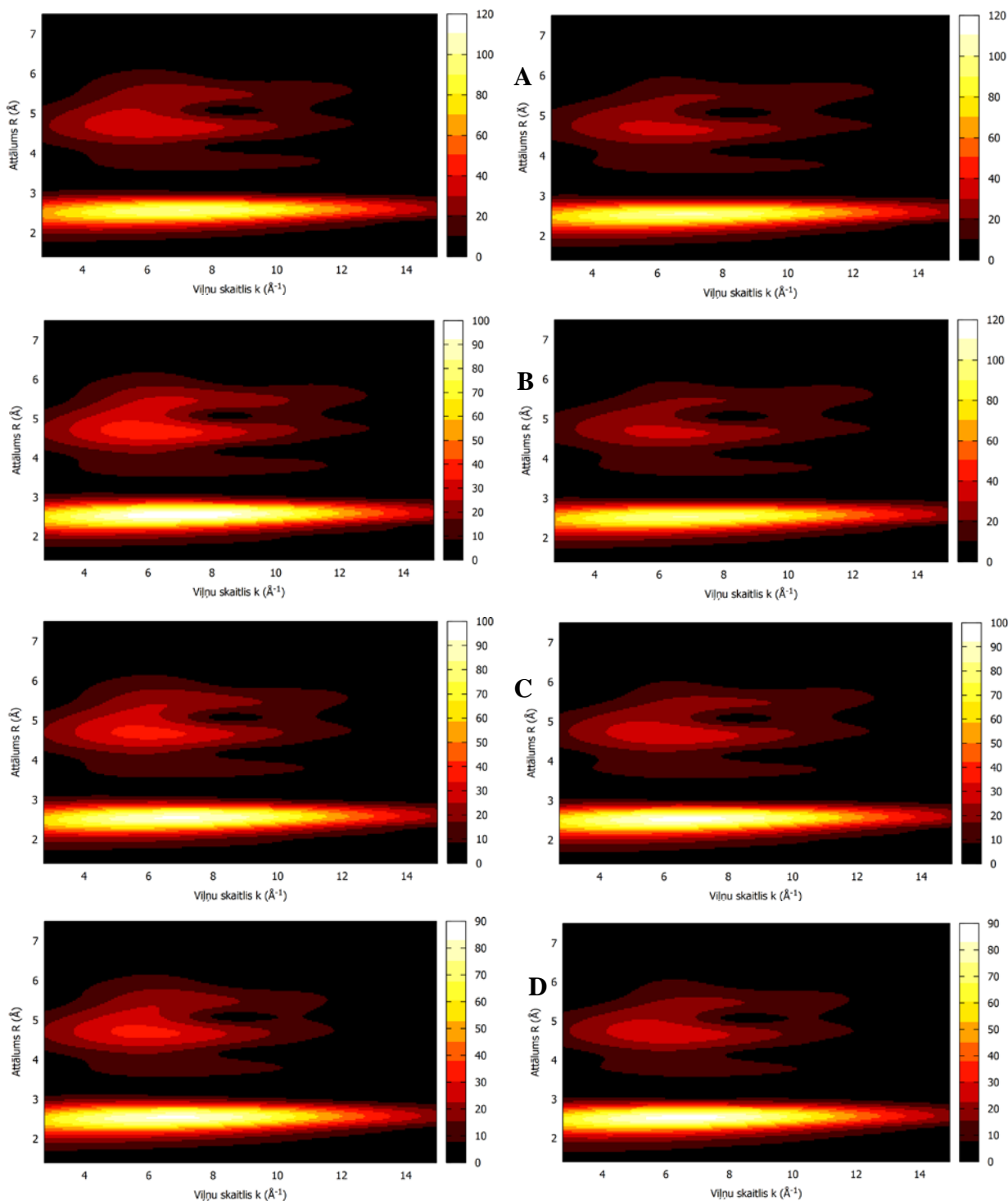
10. att. Metāliskā bcc hroma K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās titāna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

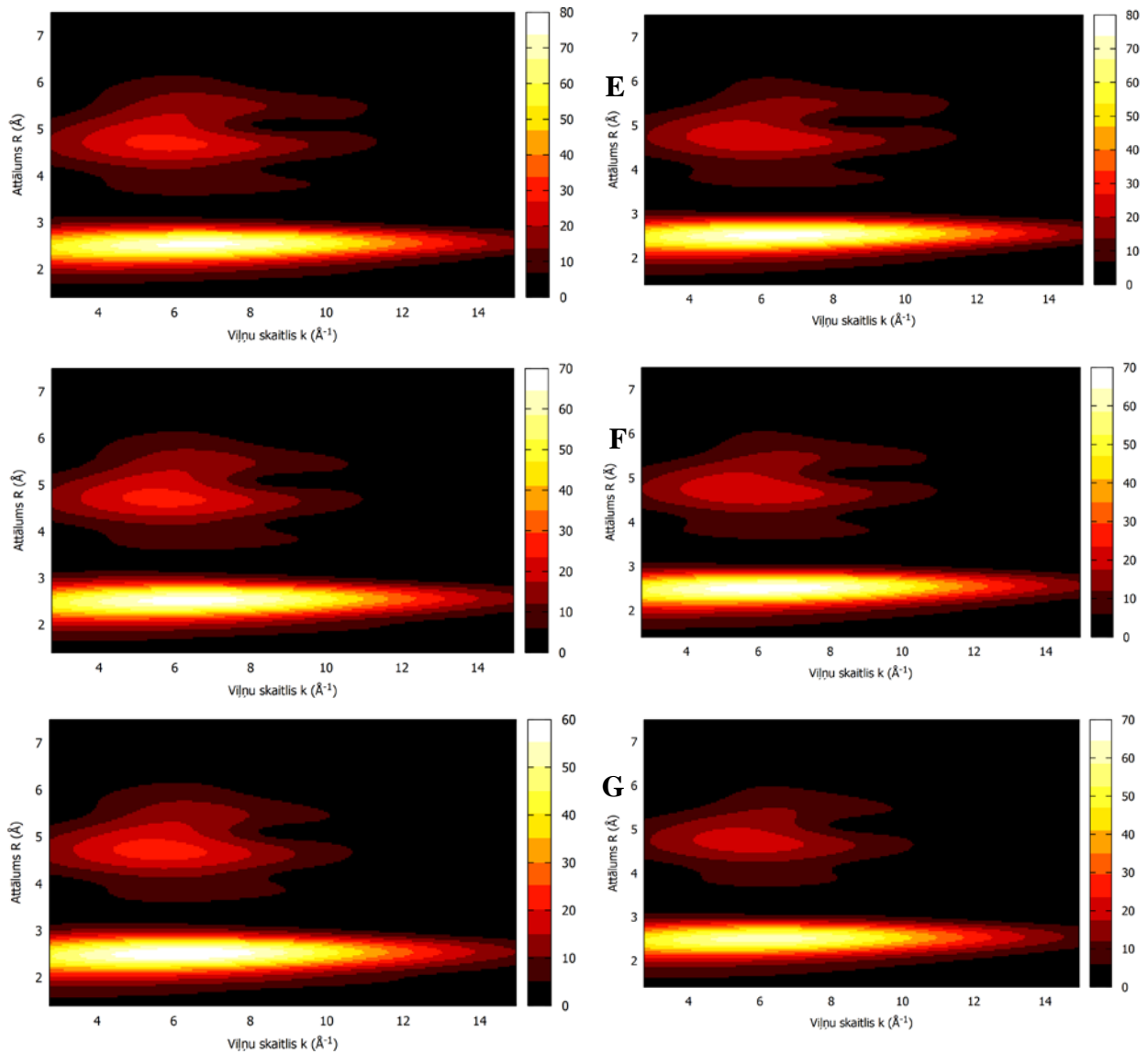


11. att. Metāliskā titāna K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās titāna folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

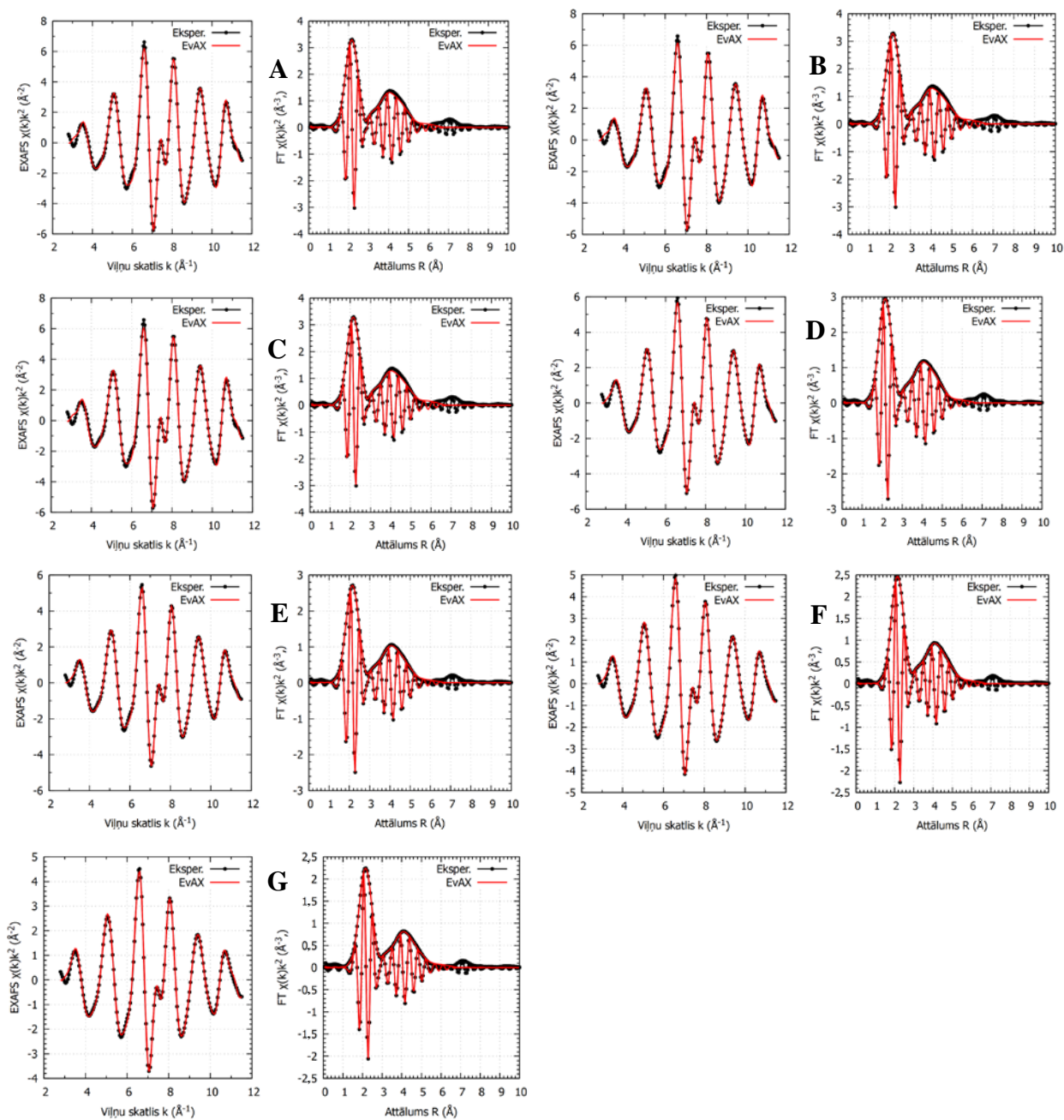


12. att. Metāliskā titāna K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



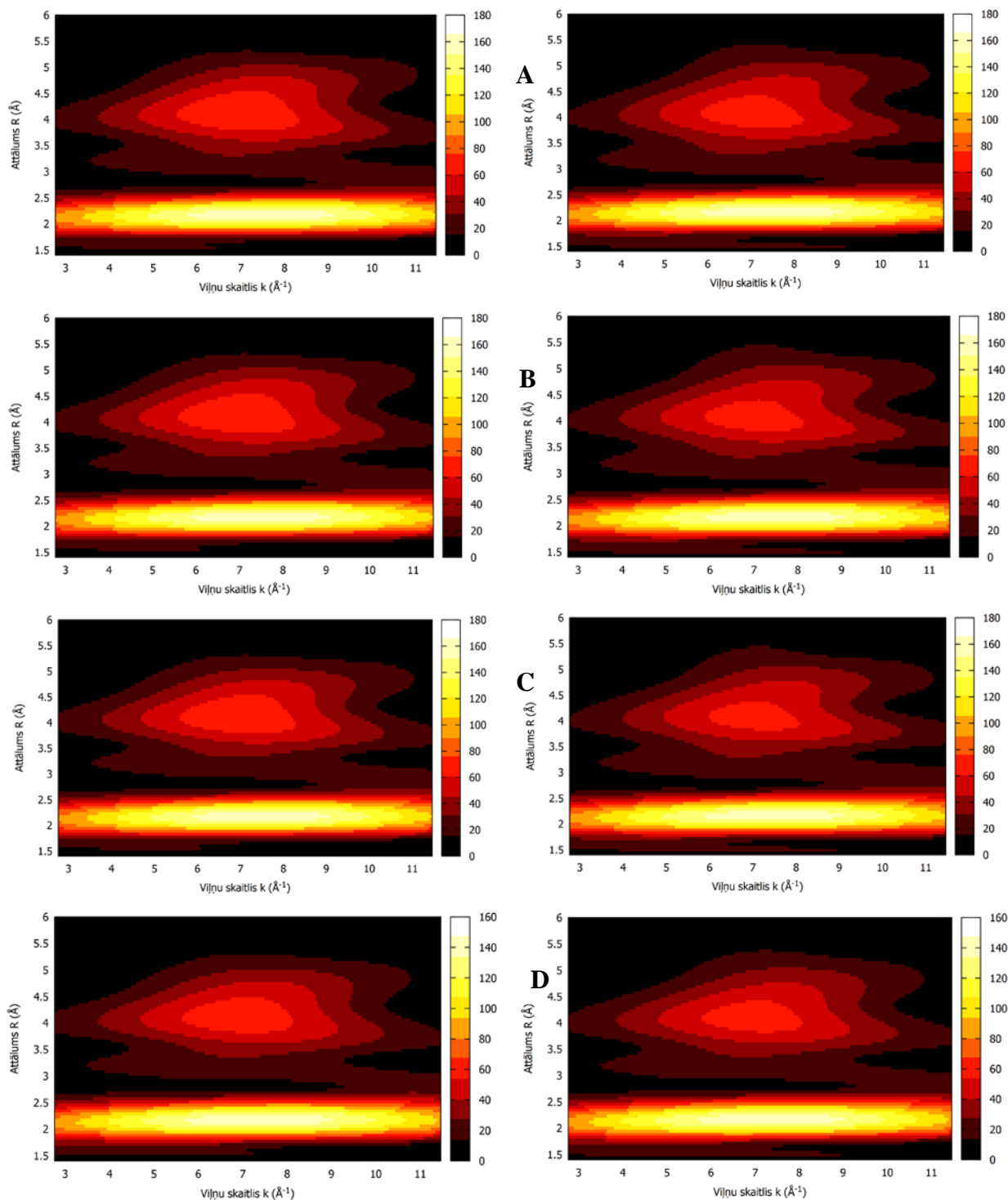
13.att. Metāliskā titāna K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās kobalta folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

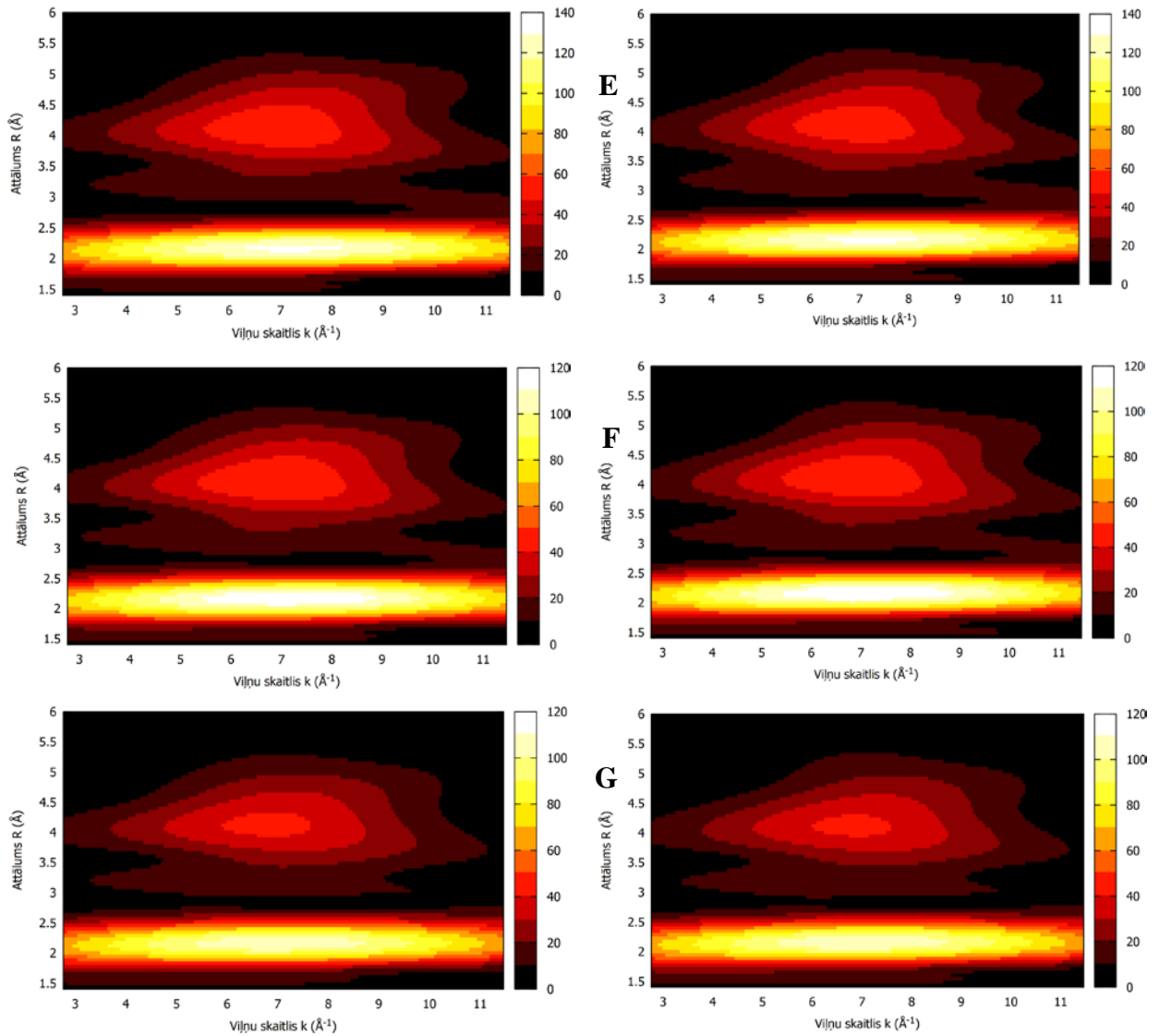


14. att. Metāliskā kobalta K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās kobalta folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

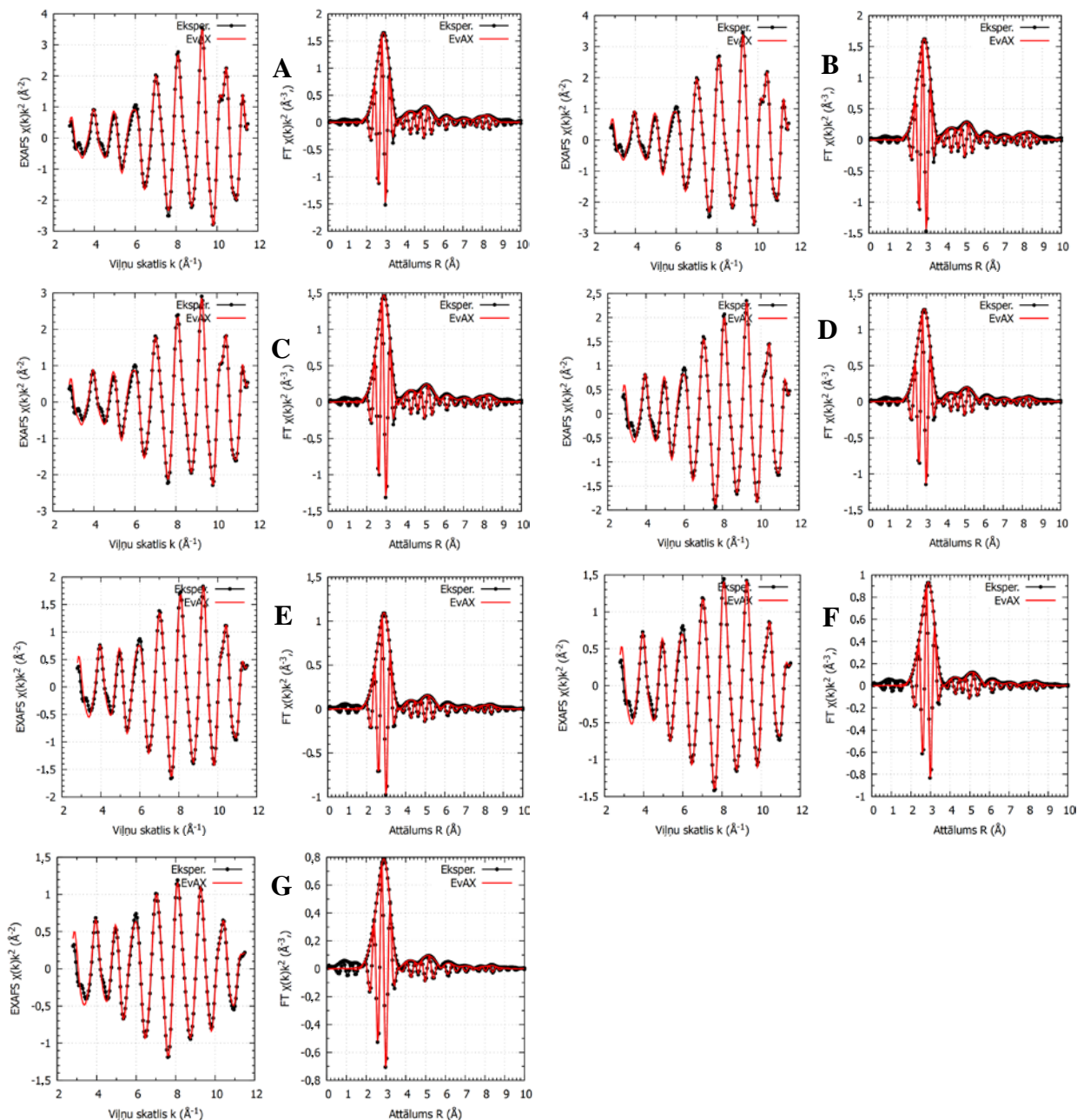


15. att. Metāliskā kobalta K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



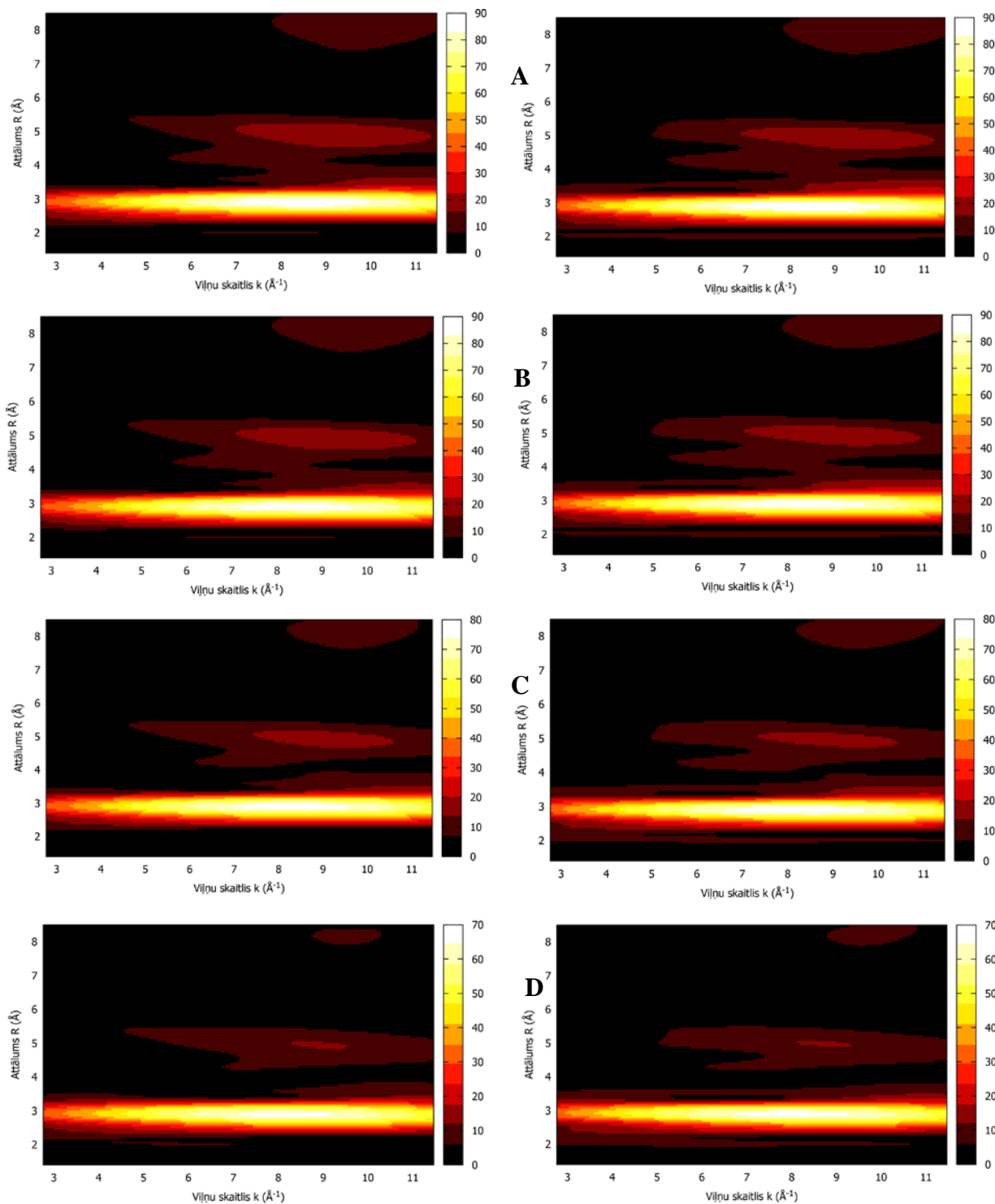
16. att. Metāliskā kobalta malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās cirkonija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

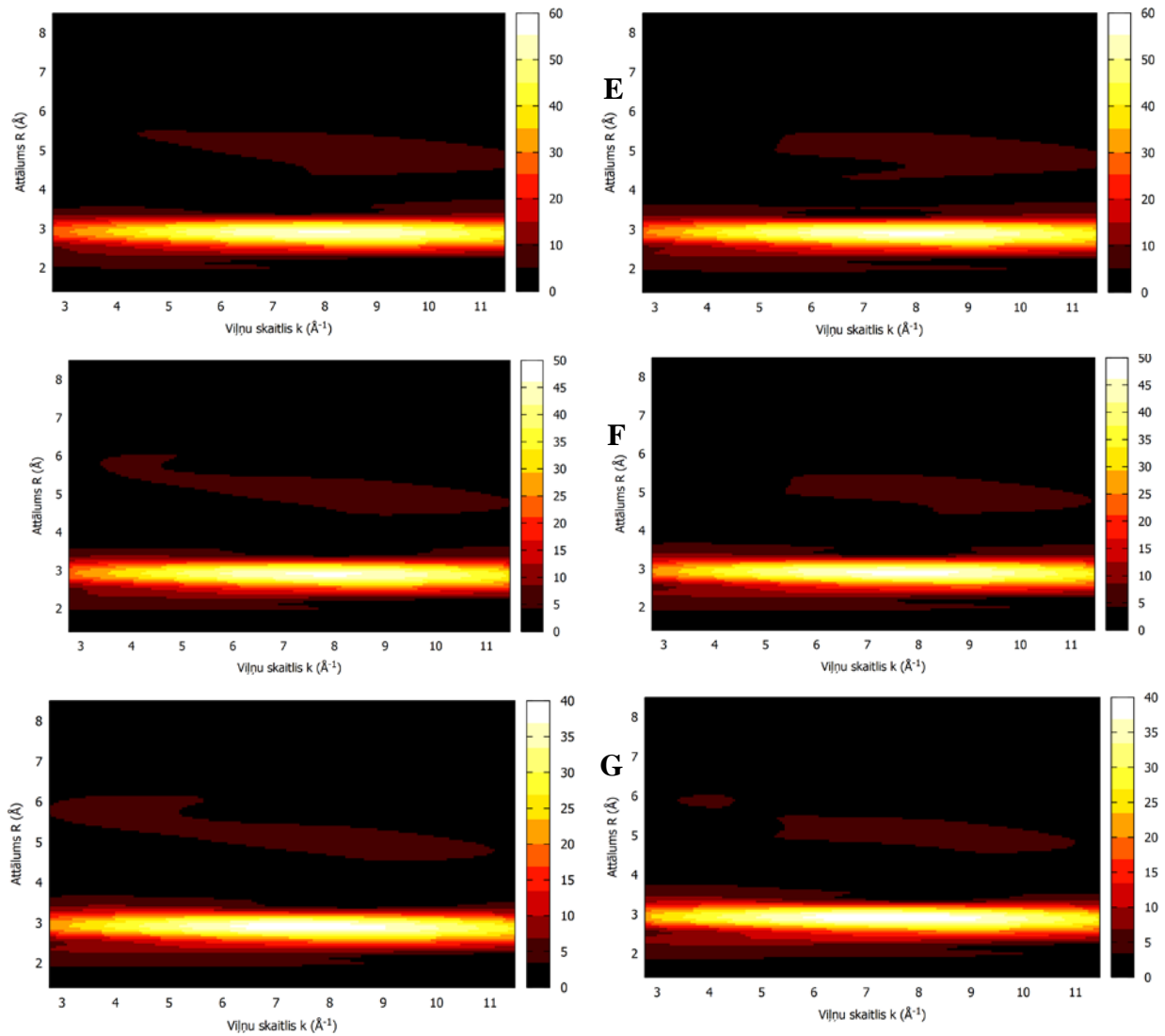


17. att. Metāliskā cirkonija K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās cirkonija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

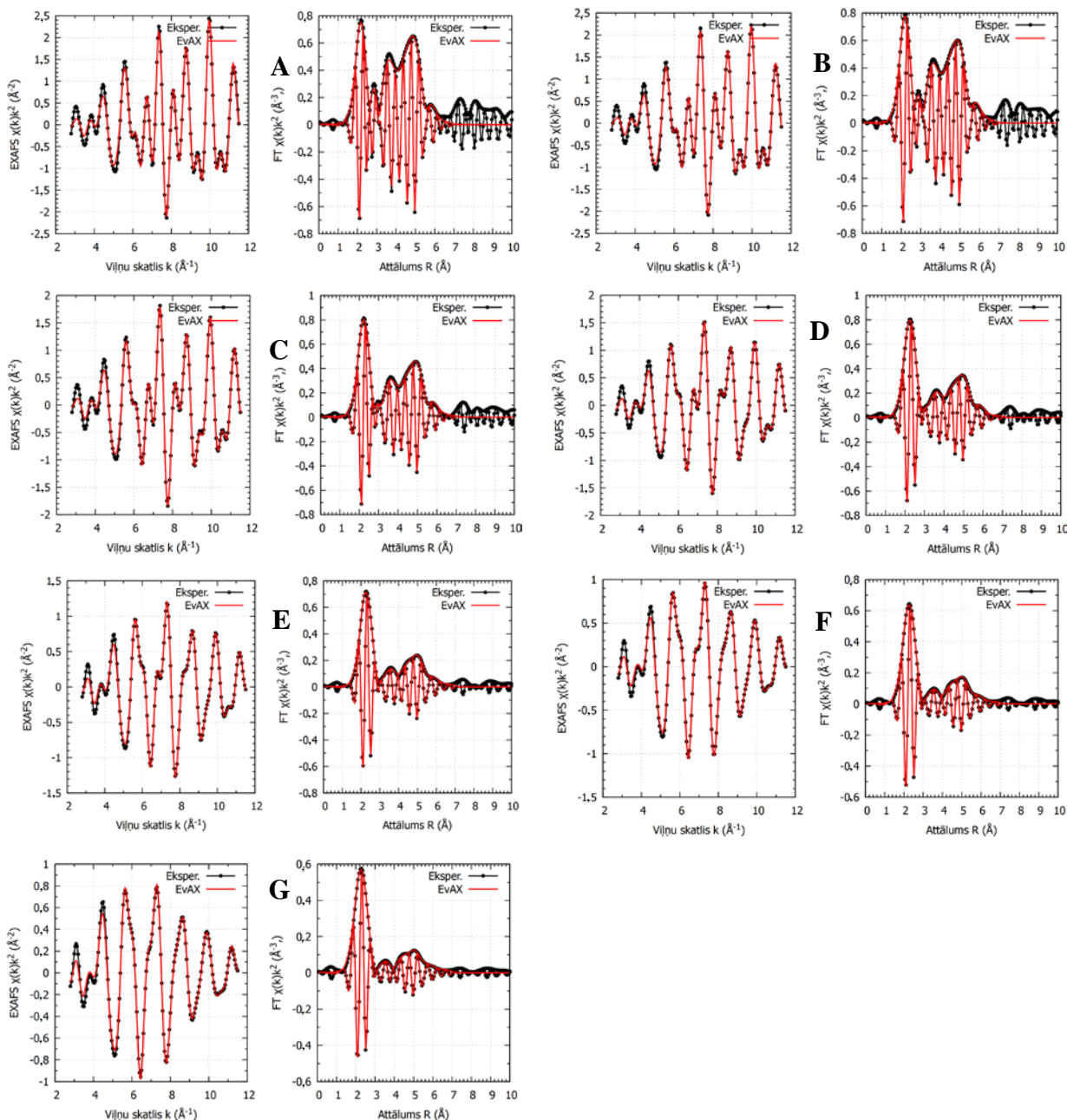


18. att. Metāliskā cirkonija K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



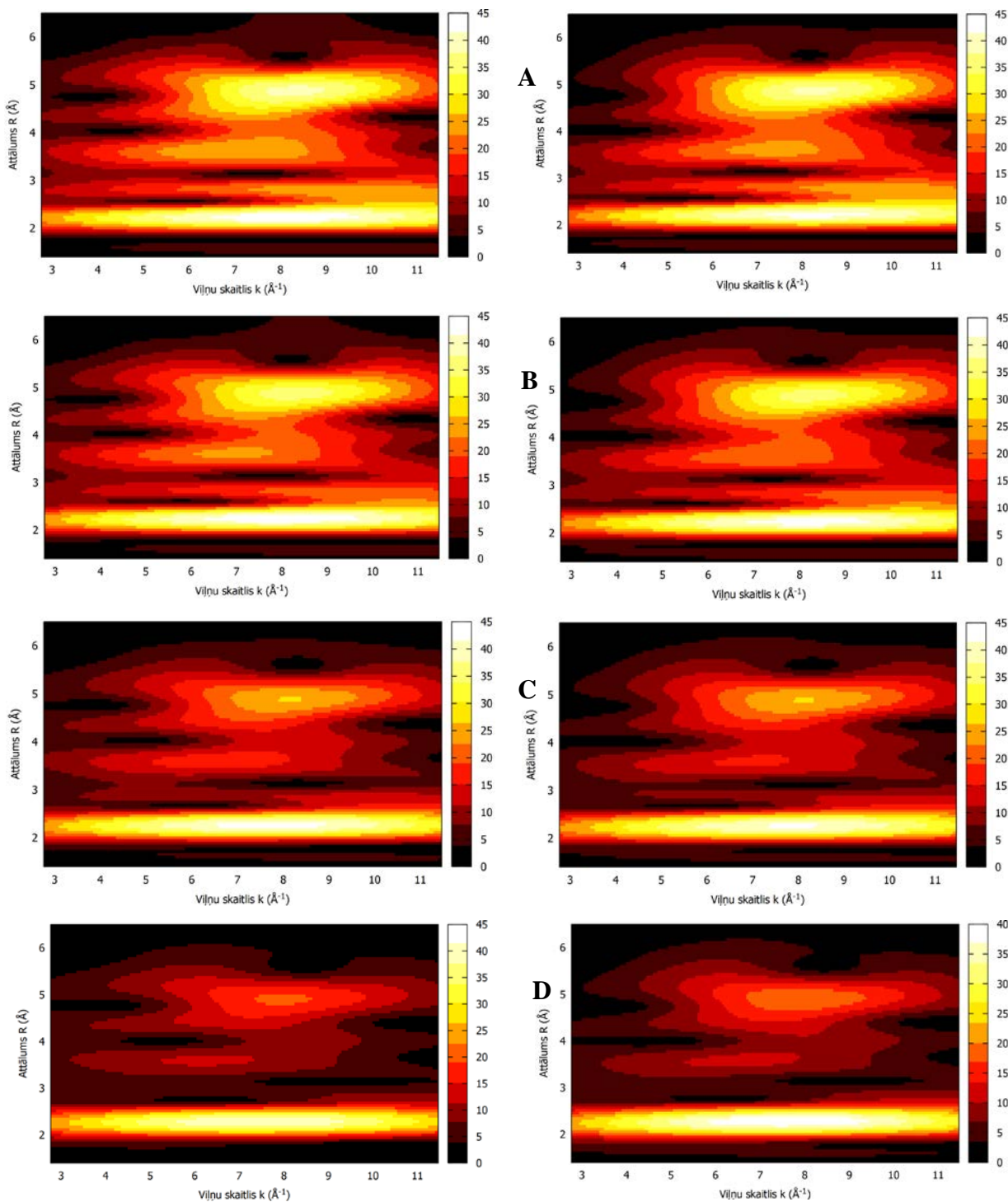
19. att. Metāliskā cirkonija K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās cinka folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

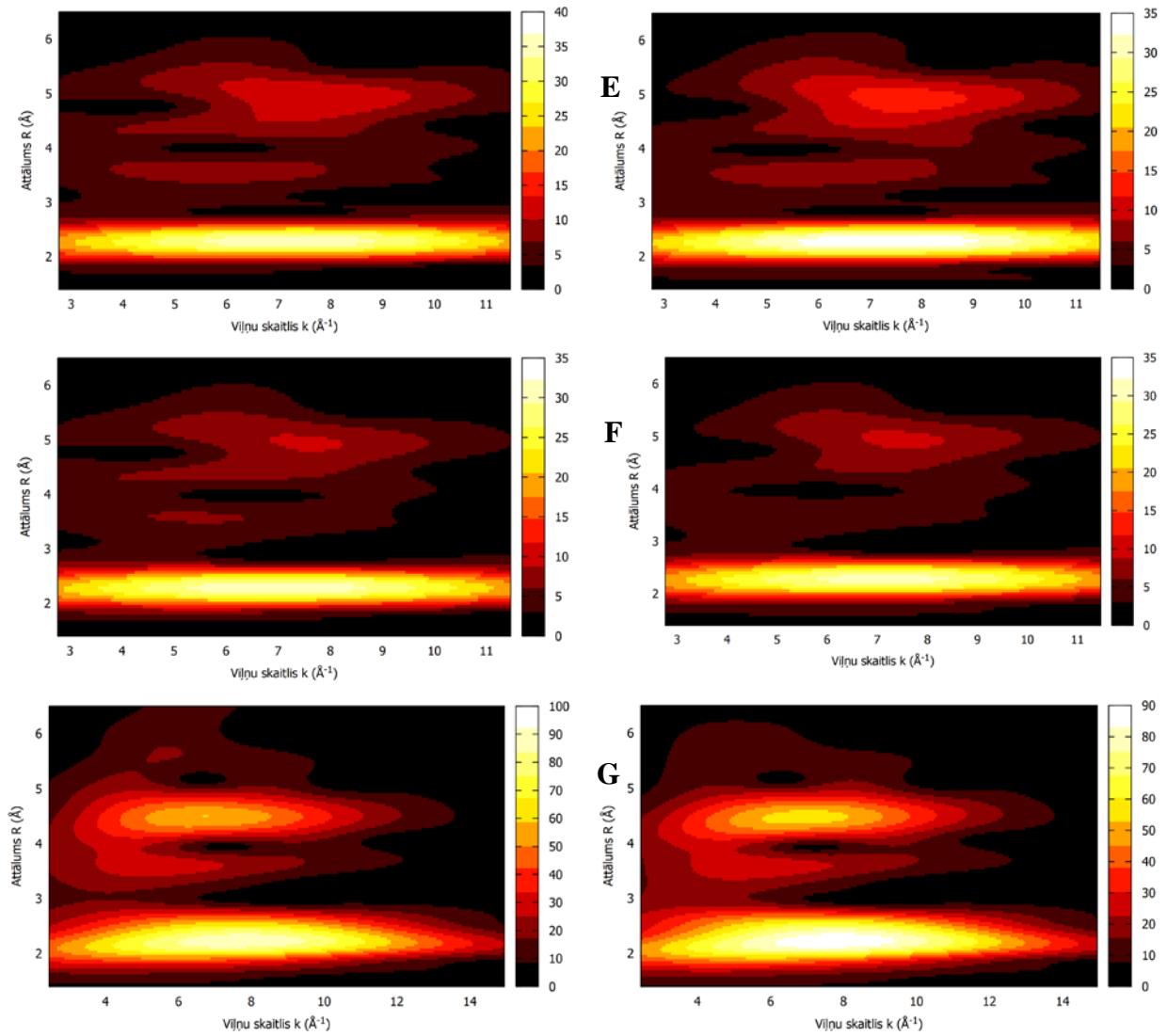


20. att. Metāliskā cinka K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās cinka folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

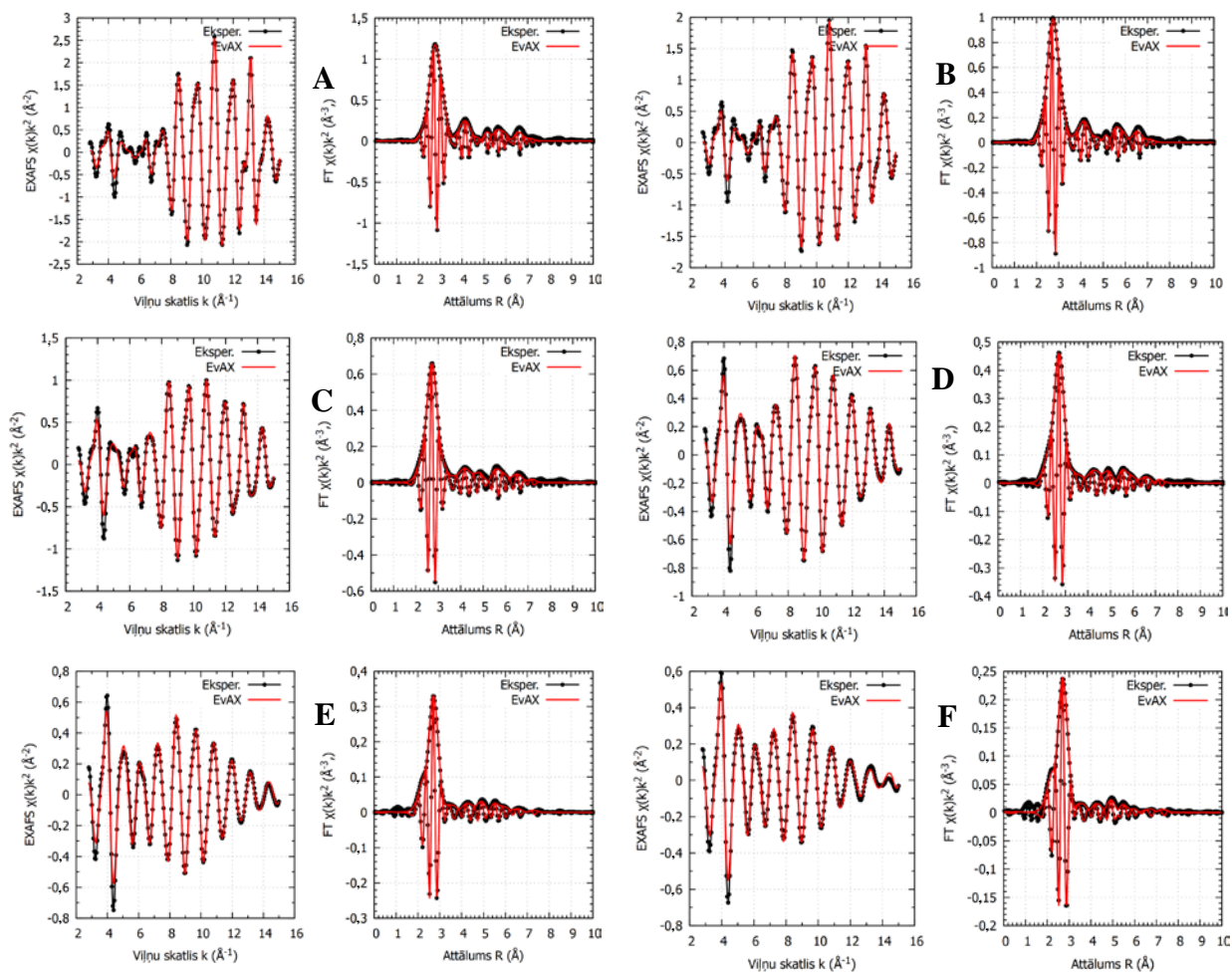


21. att. Metāliskā cinka K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



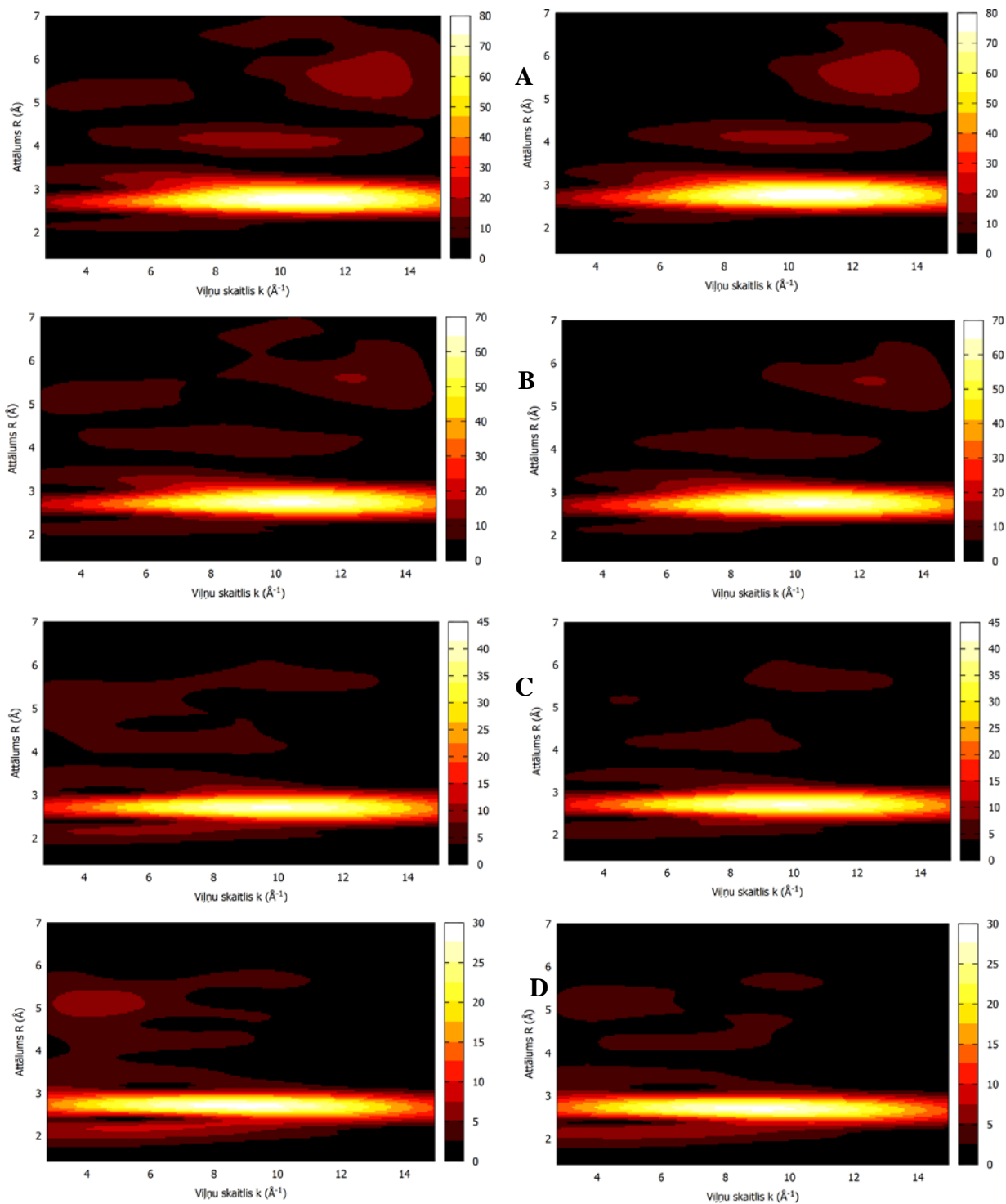
22. att. Metāliskā cinka malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E), 250 K (F) un 300 K (G) temperatūrā

Metāliskās kadmija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektri un to FT

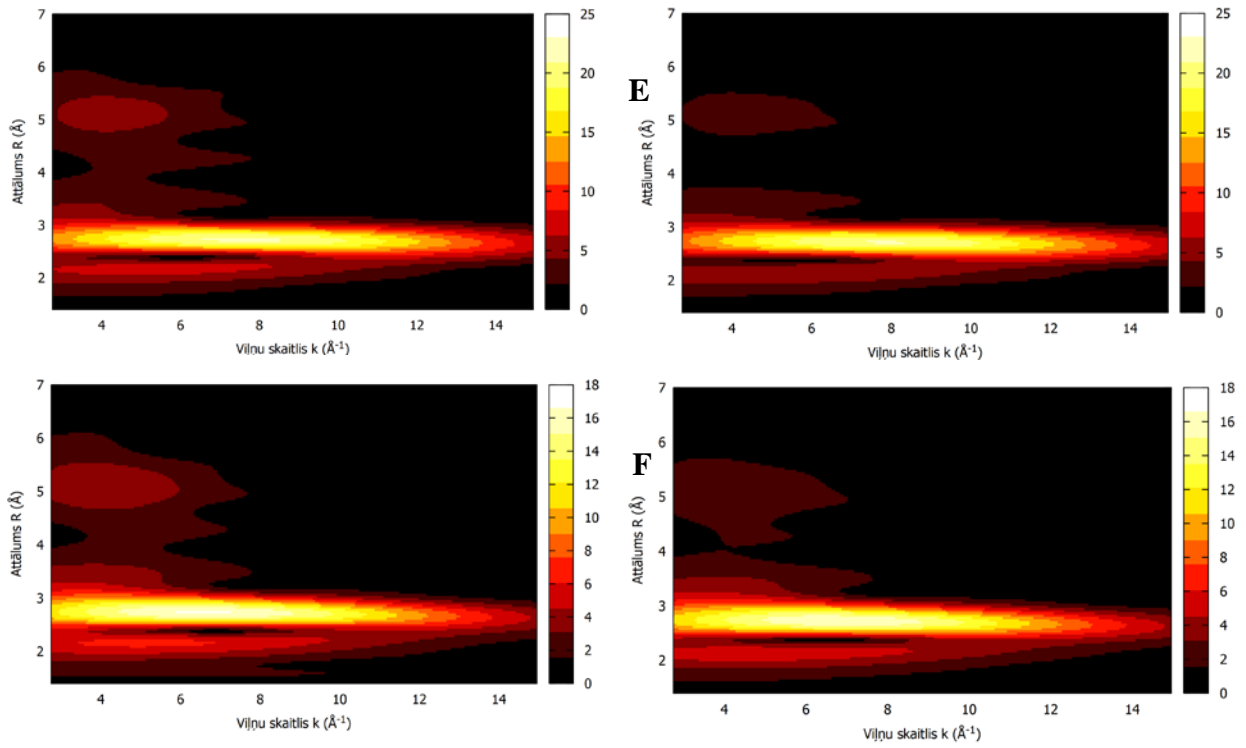


23. att. Metāliskā kadmija K malas modelēti (sarkana līnija) un eksperimentāli (melna līnija) EXAFS spektri pa kreisi un EXAFS spektru FT (pa labi) 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C), 150 K (D), 200 K (E) un 250 K (F) temperatūrā

Metāliskās kadmija folijas eksperimentāli un simulēti EXAFS spektru WT

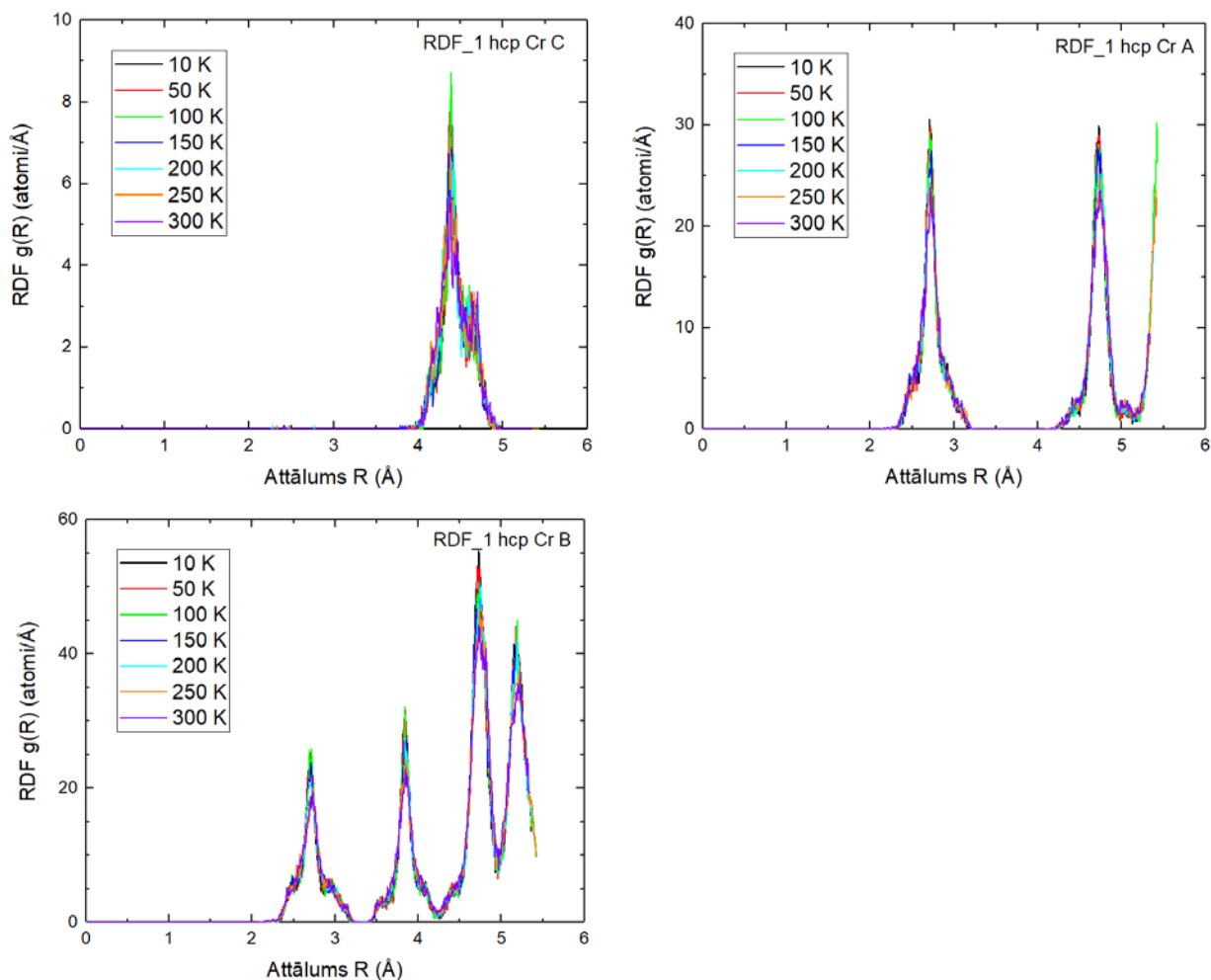


24. att. Metāliskā kadmija K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 10 K (A), 50 K (B), 100 K (C) un 150 K (D) temperatūrā



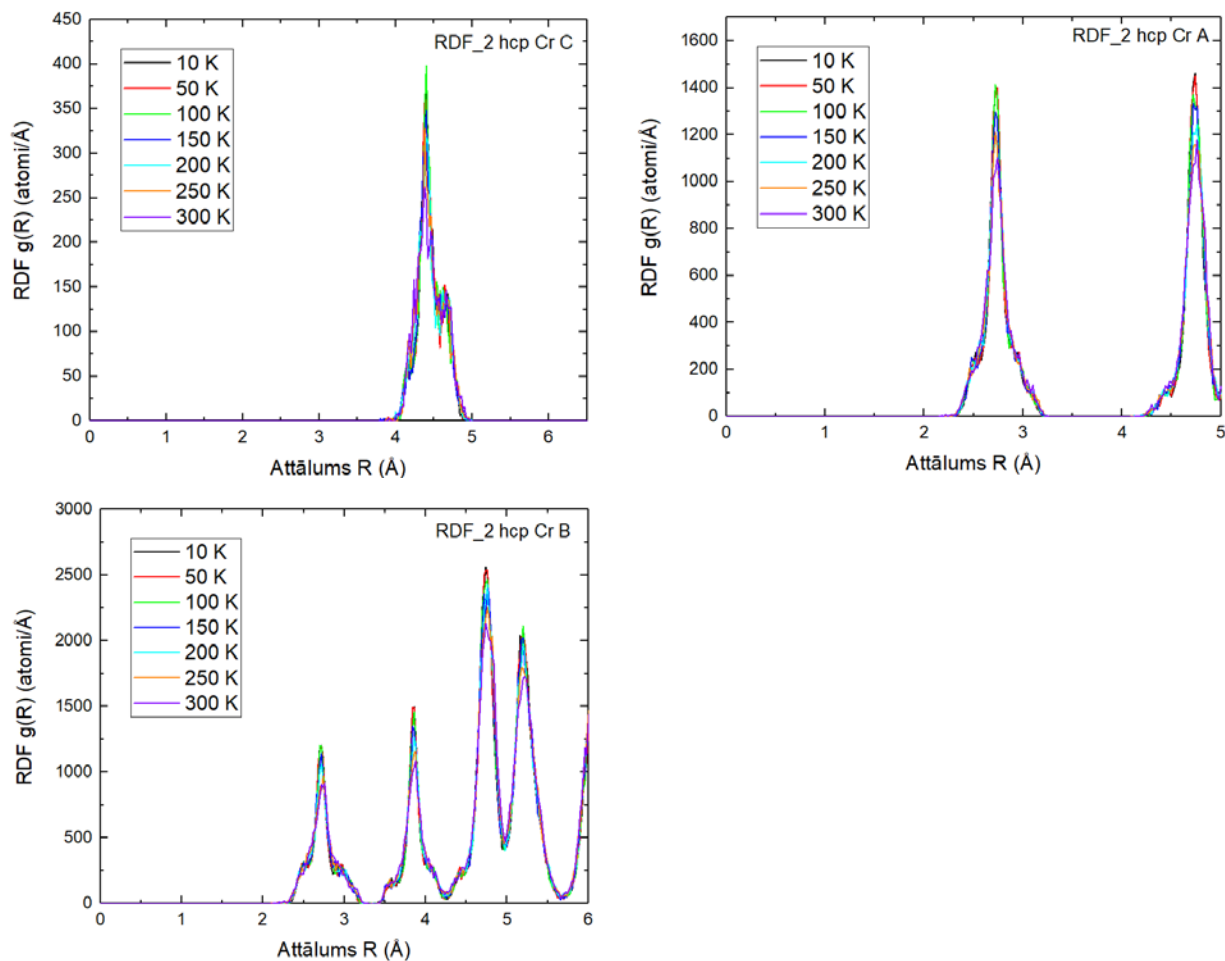
25. att. Metāliskā kadija K malas modelēti (pa labi) un eksperimentāli (pa kreisi) iegūti EXAFS spektra WT 200 K (E) un 250 K (F) temperatūrā

Hcp hroma parauga A veida parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras



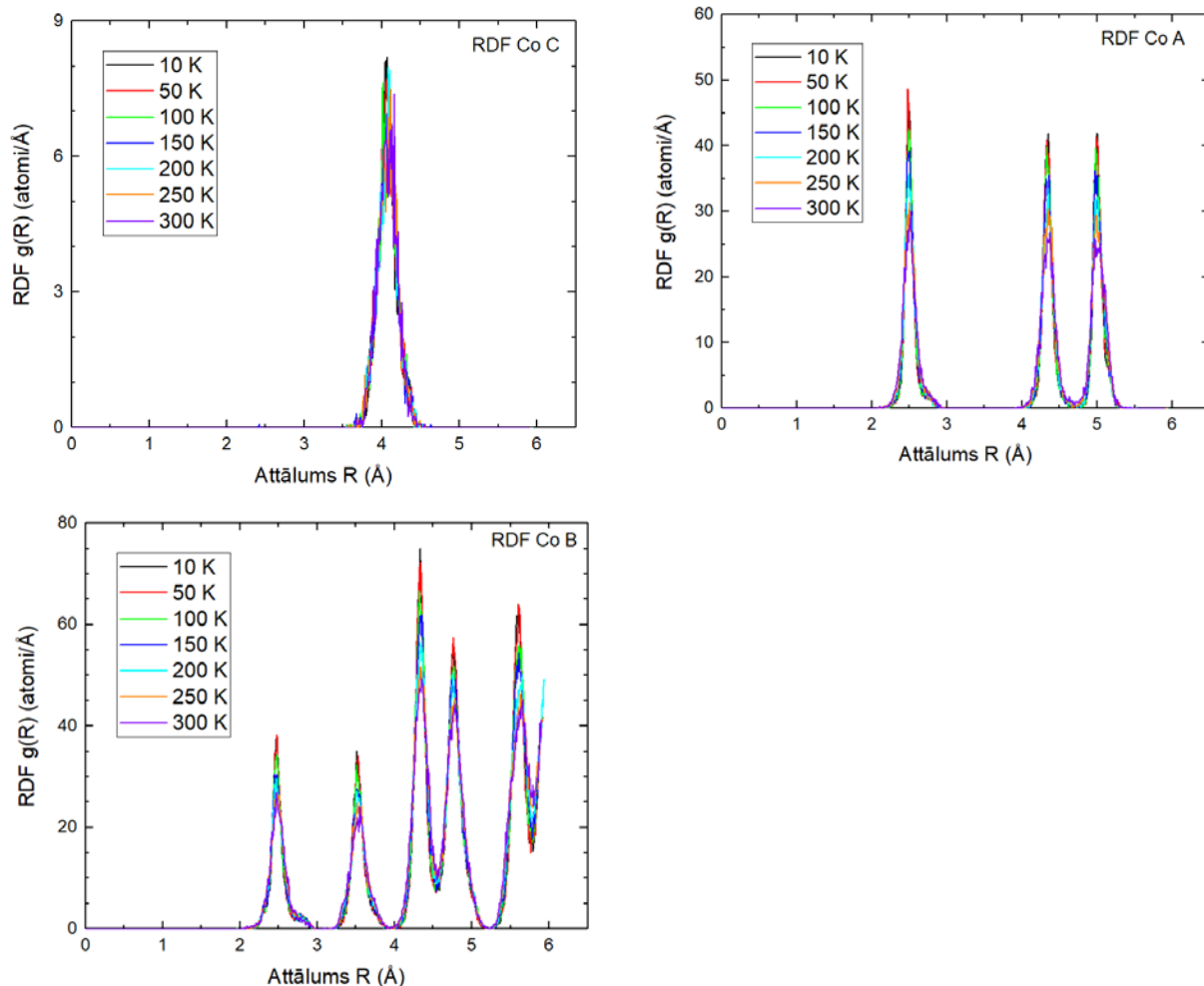
25. att. hcp hroma veidotā ar A veida atompāru definīciju parciālas (augšējā kreisajā stūrī C tipa atompāriem, augšējā labajā stūrī A tipa atompāriem un apakšējā kreisajā stūrī B tipa atompāriem) RDF dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krasā 50 K, zaļā krasā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krasā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Hcp hroma parauga B veida parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras



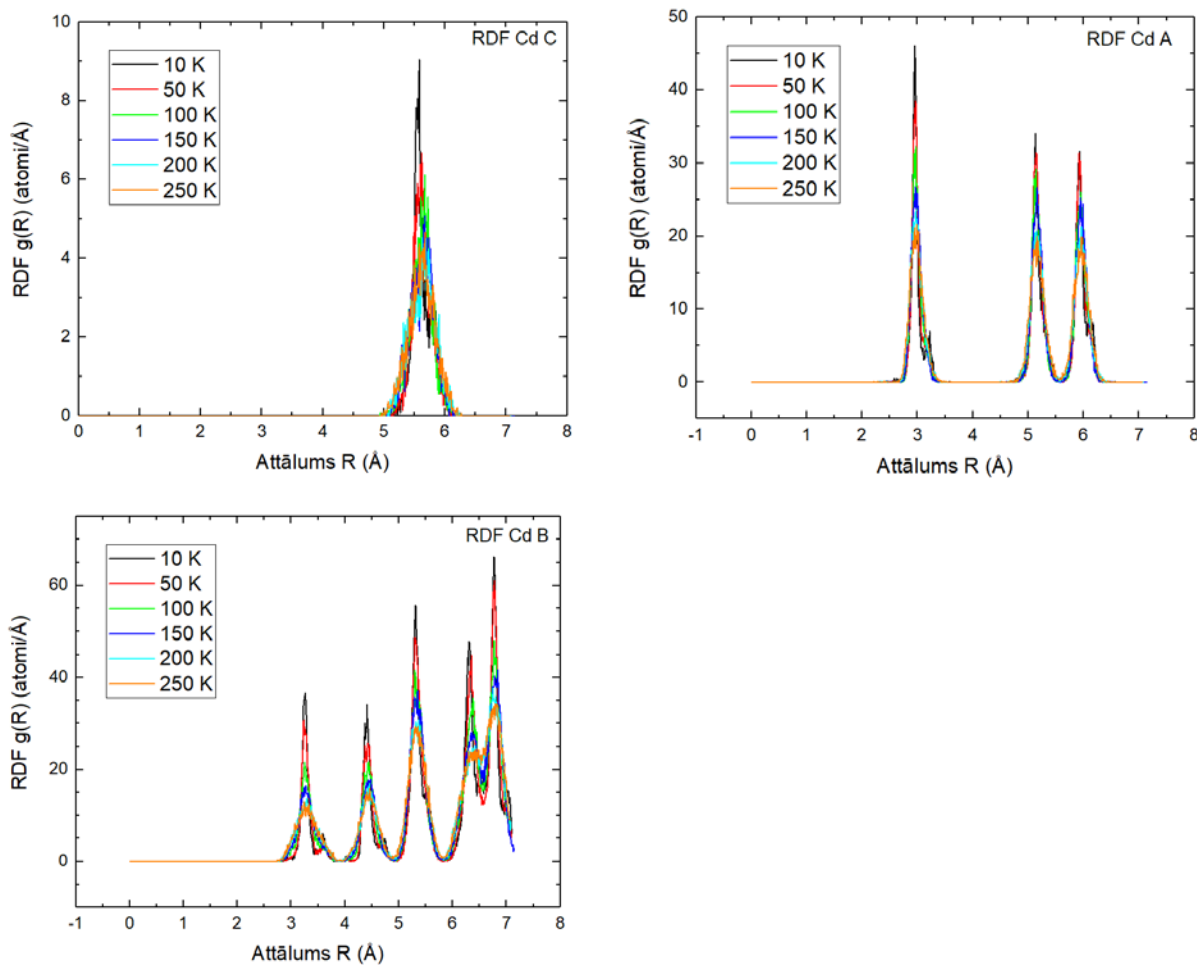
26. att. hcp hroma veidotā ar B veida atompāru definīciju parciālas (augšējā kreisajā stūrī C tipa atompāriem, augšējā labajā stūrī A tipa atompāriem un apakšējā kreisajā stūrī B tipa atompāriem) RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K

Kobalta parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras



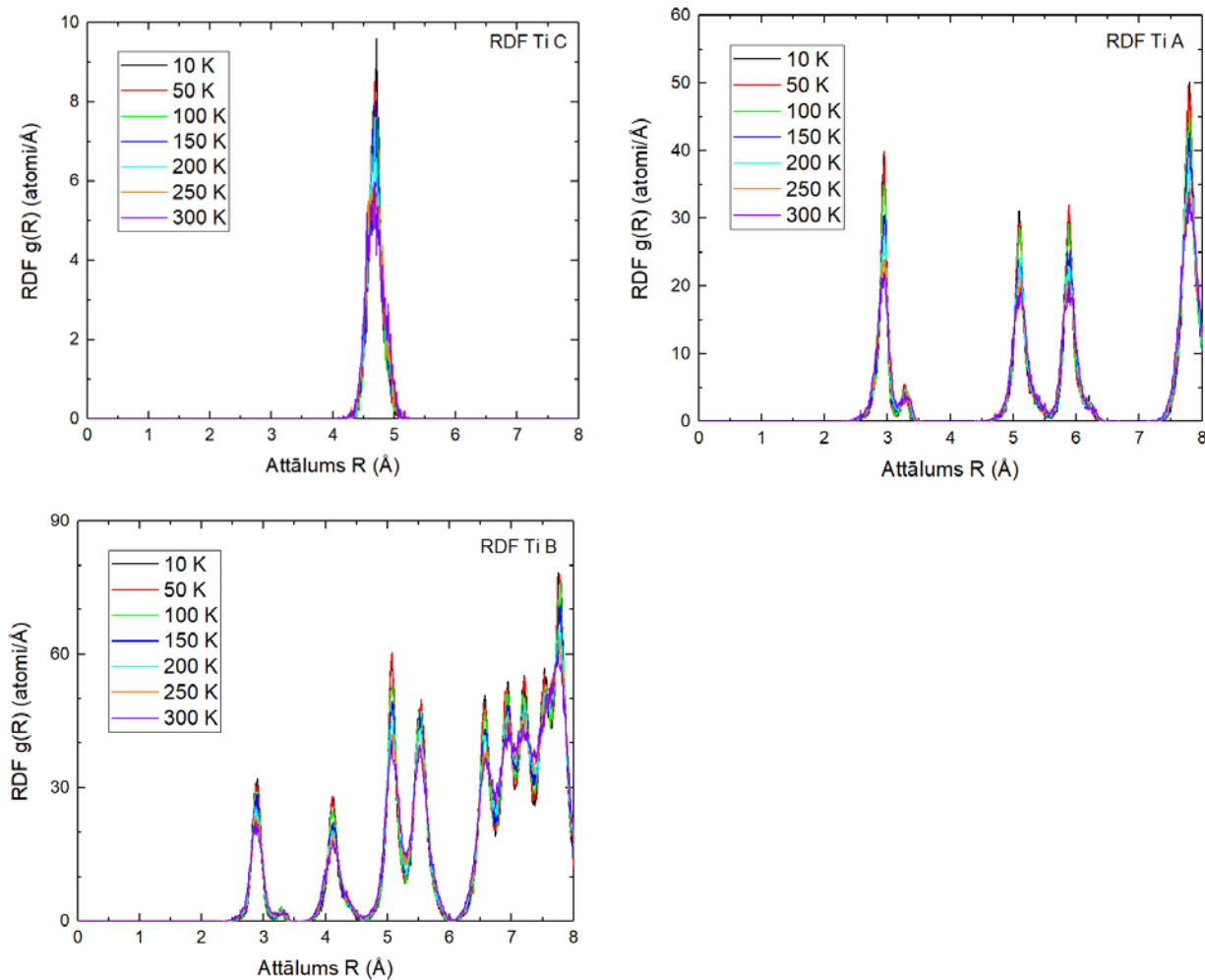
27. att. Kobalta parciālas (augšējā kreisajā stūrī C tipa atompāriem, augšējā labajā stūrī A tipa atompāriem un apakšējā kreisajā stūrī B tipa atompāriem) RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K

Kobalta parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras



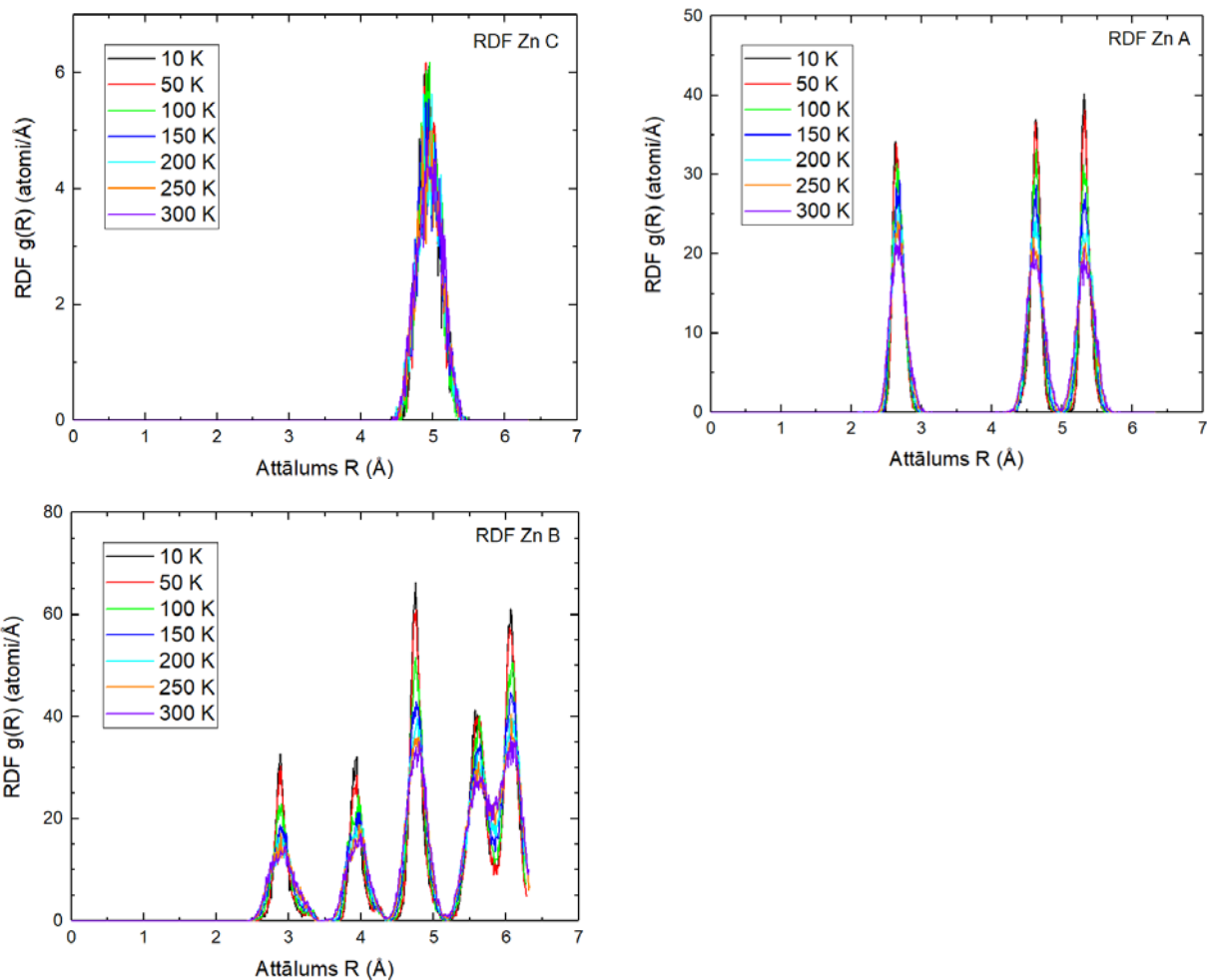
28. att. Kadmija parciālas (augšējā kreisajā stūrī C tipa atompāriem, augšējā labajā stūrī A tipa atompāriem un apakšējā kreisajā stūrī B tipa atompāriem) RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K un oranžā krāsā 250 K

Titāna parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras



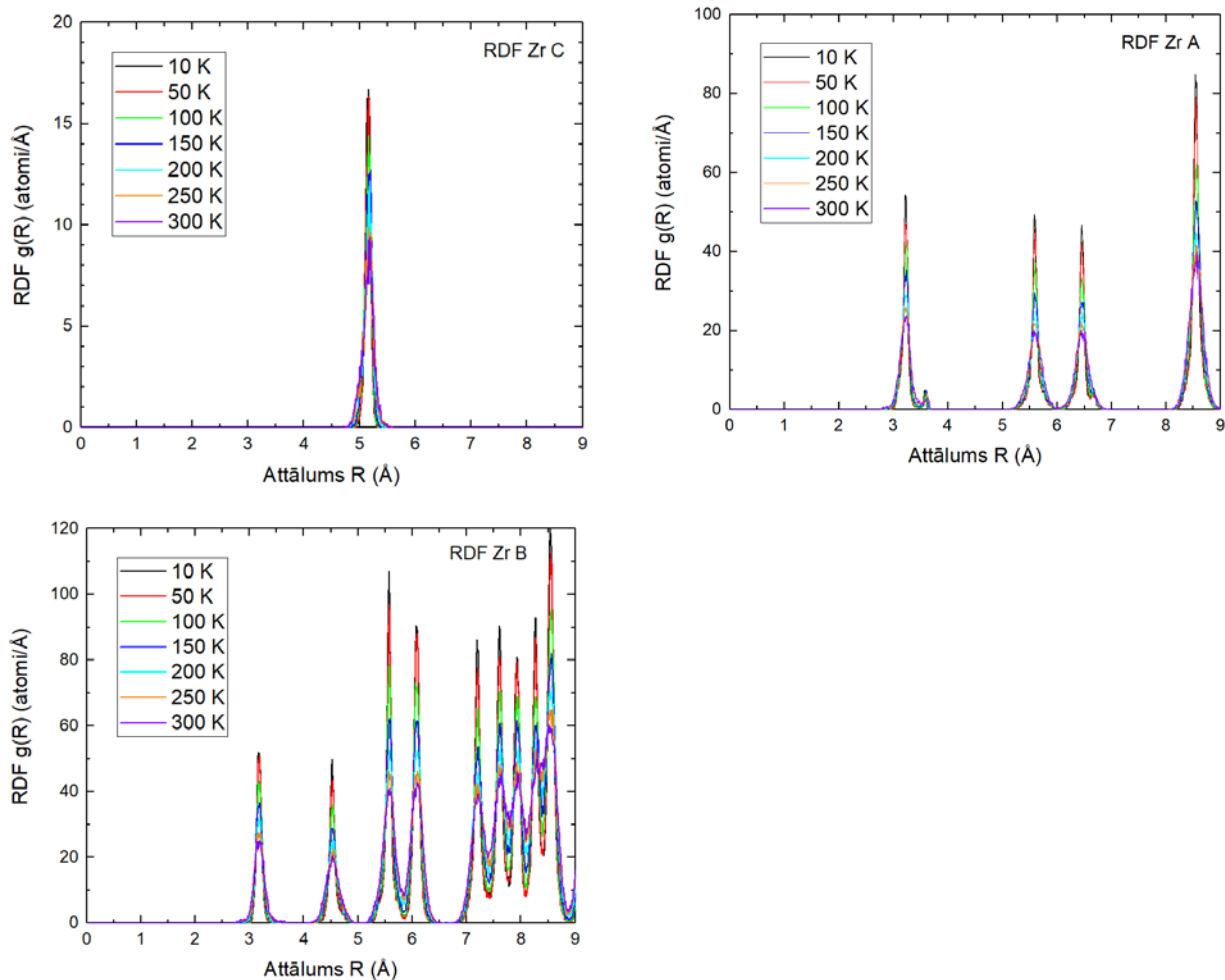
29. att. Titāna parciālas (augšējā kreisajā stūrī C tipa atompāriem, augšējā labajā stūrī A tipa atompāriem un apakšējā kreisajā stūrī B tipa atompāriem) RDF dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krasā 50 K, zaļā krasā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krasā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Cinka parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras



30. att. cinka parciālas (augšējā kreisajā stūrī C tipa atompāriem, augšējā labajā stūrī A tipa atompāriem un apakšējā kreisajā stūrī B tipa atompāriem) RDF dažādās temperatūrās: melnā krāsā 10 K, sarkanā krāsā 50 K, zaļā krāsā 100 K, zilā krāsā 150 K, gaiši zilā krāsā 200 K, oranžā krāsā 250 K un violetā krāsā 300 K

Cirkonija parauga parciālu RDF evolūcija atkarībā no temperatūras



30. att. Cirkonija parciālas (augšējā kreisajā stūrī C tipa atompāriem, augšējā labajā stūrī A tipa atompāriem un apakšējā kreisajā stūrī B tipa atompāriem) RDF dažādās temperatūrās: melnā krasā 10 K, sarkanā krasā 50 K, zaļā krasā 100 K, zilā krasā 150 K, gaiši zilā krasā 200 K, oranžā krasā 250 K un violetā krasā 300 K

Maģistra darbs „Režģa dinamikas anizotropijas pētījumi metālos, izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un LUISā iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai un/vai e-studijās iesniegtai darba elektroniskai versijai.

Autors: Vitalijs Dimitrijevs *paraksts* *datums*

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr. Phys. Aleksejs Kuzmins *paraksts* *datums*

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr. Chem. Agris Bērziņš *paraksts* *datums*

Recenzents: *paraksts* Dr. Phys. Andris Anspoks

Darbs iesniegts LU Ķīmijas fakultātē *datums*

Studiju metodiķe: *paraksts*

Darbs aizstāvēts “Programmas nosaukums” maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē

prot. Nr. , vērtējums

Komisijas sekretārs/e: