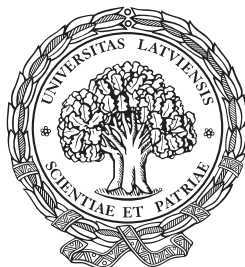


LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Jānis Timošenko

**KRISTĀLISKO MATERIĀLU STRUKTŪRAS  
STATISKĀS UN TERMISKĀS  
NESAKĀRTOTĪBAS MODELĒŠANA AR  
APGRIEZTO MONTE-KARLO METODI**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē  
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2010. gada līdz 2014. gadam.



LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE  
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā "Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē" (projekta nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/004)

Darbs sastāv no ievada, 8 nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta, 5 pielikumiem.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. phys.*, vadošais pētnieks **Aleksejs Kuzmins**

Darba recenzenti:

*Dr. chem.* **Ģirts Barinovs**, docents, Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultāte, Latvija

*D. Sc.* **László Pusztai**, vadošais pētnieks, *Research Institute for Solid State Physics and Optics, Hungarian academy of Sciences*, Ungārija

*Dr. phys.* **Dmitrijs Bočarovs**, pētnieks, *Paul Scherer Institute, Laboratory for Reactor Physics and Systems Behaviour (LRS)*, Šveice

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2015. gada 20. februārī Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē pulksten 14:00 LU Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19, un Latvijas Akadēmiskā bibliotēkā Rīgā, Rūpniecības ielā 10.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas  
zinātņu nozares promocijas  
padomes priekšsēdētājs

\_\_\_\_\_ Linards Skuja

promocijas padomes sekretāre

\_\_\_\_\_ Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2015

© Jānis Timošenko, 2015

ISBN 978-9984-45-926-4

# ANOTĀCIJA

Šajā darbā mēs izstrādājam jaunu skaitlisku simulāciju metodi materiālu lokālās strukturālās un termiskās nesakārtotības pētījumiem, izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektru analīzi. Izstrādātā metode ir līdzīga tradicionālajai apgrieztajai Monte-Karlo pieejai, bet izmanto evolucionāru algoritmu piedāvātās priekšrocības, un tādēļ ir efektīvāka no skaitlisko aprēķinu viedokļa. Uzskatām, piedāvātā metode nodrošina labāku precizitāti nekā šobrīd izmantotās metodes EXAFS analīzei, sevišķi gadījumos, ja parauga lokālā struktūra ir izteikti nesakārtota. Šajā darbā izstrādātā metode ir pielietota vairāku materiālu – kristālisku Ge,  $H_xReO_3$ , ZnO, nanokristālisku  $CoWO_4$  un  $CuWO_4$  – pētījumiem.

# SATURA RĀDĪTĀJS

SAĪSINĀJUMU SARAKSTS .....	5
1. IEVADS .....	6
1.1. Vispārīgs ievads un darba motivācija .....	6
1.2. Darba mērķis un uzdevumi .....	7
1.3. Darba zinātniskā novitāte .....	8
1.4. Autora ieguldījums .....	8
2. EKSPERIMENTS .....	9
3. APGRIEZTĀ MONTE-KARLO/EVOLUCIONĀRO ALGORITMU METODE EXAFS ANALĪZEI .....	10
4. SVARĪGĀKO REZULTĀTU PĀRSKATS .....	13
4.1. Piedāvātās metodes pārbaude .....	13
4.2. Ūdeņraža interkalācija ReO <sub>3</sub> .....	15
4.3. Vurcīta-tipa cinka oksīda anizotropā dinamika.....	19
4.4. Nanoizmēru volframātu struktūra .....	22
5. SECINĀJUMI .....	26
6. SVARĪGĀKĀS TĒZES .....	28
IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS .....	29
AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS .....	31
Publicētie raksti .....	31
Publicēšanai iesniegti raksti .....	32
Publicētie raksti, kas nav saistīti ar promocijas darba tēmu .....	32

## SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

<b>DDF</b>	<i>Displacements distribution function</i> , nobīžu sadalījuma funkcija
<b>EA</b>	<i>Evolutionary algorithm</i> , evolucionārais algoritms
<b>EXAFS</b>	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i> , rentgenabsorbcijas sīkstruktūra
<b>FT</b>	<i>Fourier transform</i> , Furjē transformācija
<b>FTIR</b>	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , infrasarkanā Furjē spektroskopija
<b>MC</b>	<i>Monte-Carlo</i> , Monte-Karlo metode
<b>MD</b>	<i>Molecular dynamics</i> , molekulārā dinamika
<b>MS</b>	<i>Multiple-scattering</i> , daudzkārtējā izkliede
<b>MSD</b>	<i>Mean-square displacement</i> , vidējā kvadrātiskā nobīde
<b>MSRD</b>	<i>Mean-square relative displacement</i> , vidējā kvadrātiskā relatīvā nobīde
<b>RDF</b>	<i>Radial distribution function</i> , radiālā sadalījuma funkcija
<b>RMC</b>	<i>Reverse Monte-Carlo</i> , apgriezta Monte-Karlo metode
<b>WT</b>	<i>Wavelet transform</i> , veivletu transformācija
<b>XAS</b>	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> , rentgenabsorbcijas spektroskopija

# 1. IEVADS

## 1.1. Vispārīgs ievads un darba motivācija

Materiālu īpašības ir ievērojami atkarīgas no to struktūras. Detalizēti materiālu struktūras pētījumi ir nepieciešams solis pirms jebkādi praktiskie šo materiālu pielietojumi kļūst iespējami. Divas nozīmīgākās struktūras izpētes eksperimentālās metodes ir difrakcija un rentgenstaru absorbcijas spektroskopija (XAS) [1]. Difrakcija lielākoties tiek izmantota, lai iegūtu informāciju par līdzsvara struktūru, kamēr ar XAS metodi tiek pētīta parauga momentānā lokālā struktūra. Pēdējās desmitgadēs, pateicoties straujai sinhrotronā starojuma avotu attīstībai un plašai to pieejamībai, XAS teorija un metodika ir būtiski uzlabojusies, līdz ar to ir ievērojami paplašinājušās arī šīs metodes piedāvātas iespējas.

Būtiska XAS pieejas priekšrocība, salīdzinot ar difrakcijas metodēm, ir tās selektivitāte: var tikt iegūta informācija tieši par noteiktu ķīmisko elementu atomu lokālo apkārtni. Tāpat jāatzīmē, ka XAS metodi var pielietot ļoti daudzveidīgu paraugu pētījumiem: gan koncentrētām, gan atšķaidītām sistēmām, gan kristāliskiem, gan nanostrukturētiem, amorfiem, šķidriem paraugiem, pat gāzēm [2].

Rentgenabsorbcijas spektra sikstruktūra (EXAFS, *Extended X-ray absorption fine structure*) ir daļa no rentgenabsorbcijas spektra, kas satur informāciju par parauga lokālo atomāro struktūru [3]. EXAFS spektroskopija ir nozīmīgākā eksperimentālā metode, kas tiek izmantota šajā darbā. Ja uz paraugu krītošā rentgenstarojuma fotona enerģija ir pietiekami liela, tā var tikt nodota kāda elektrona no iekšējā atomārā stāvokļa ierosināšanai brīvajā delokalizētā stāvoklī. Ierosinātais elektrons var mijiedarboties ar blakus esošo atomu elektrostatiskiem potenciāliem, kā rezultātā tiek modulēta absorbcijas koeficienta vērtība un tiek iegūts EXAFS spektrs. Veicot šāda signāla analīzi, var iegūt informāciju par vidējiem starpatomu attālumiem, atomu relatīvām termiskām svārstībām un statisko nesakārtotību. Būtiski, ka EXAFS ir jutīgs pret daudzatomu sadalījuma funkcijām, piemēram, pret starpsaišu leņķu sadalījumiem.

Līdz ar to EXAFS spektrs satur bagātīgu informāciju par parauga struktūru. Taču ir arī acīmredzami, ka šāda komplicēta signāla analīze ir sarežģīta problēma.

Lai to risinātu, var tikt izmantotas tādas skaitlisko simulāciju metodes kā klasiskā un *ab-initio* molekulārā dinamika (MD), Monte-Karlo (MC) un apgriezta Monte-Karlo metode (RMC), kā arī dažādas šo pieeju kombinācijas.

Visos šajos gadījumos simulācijās tiek iegūts liels atomu konfigurāciju skaits un var tikt sarēķināts teorētisks EXAFS spektrs, vidējots pa konfigurācijām un/vai absorbējošiem atomiem. Iegūtais EXAFS spektrs tad var tikt tieši salīdzināts ar eksperimentāliem datiem. MD pieejās atomu konfigurāciju ģenerēšanai izmanto klasisko Ņūtona kustības vienādojumu integrēšanu. Atomu mijiedarbības spēki, kas nepieciešami šādiem aprēķiniem, klasiskās MD gadījumā tiek uzdoti, izmantojot empīrisko potenciāla funkciju [4], savukārt *ab-initio* pieejā tiek

iegūti no kvantu mehānikas aprēķiniem [5]. Empīriskās potenciāla funkcijas ir nepieciešamas arī Monte-Karlo simulācijām.

Būtiskākais klasisko MD un MC pieeju ierobežojums ir tas, ka konstruēt pietiekami precīzu empīrisko potenciāla funkciju materiāliem ar zemu simetriju ir ļoti sarežģīts uzdevums. *Ab-initio* MD metode, savukārt, šobrīd ir pielietojama tikai vienkāršākajām sistēmām, jo tai nepieciešami ārkārtīgi lieli skaitļošanas resursi. No šīm problēmām var izvairīties, lietojot RMC-tipa metodes. Šajā gadījumā atomu konfigurāciju ģenerēšanu nodrošina gadījuma rakstura process, nevis fizikālas likumsakarības. Katrai šādai konfigurācijai ir iespējams sarēķināt atbilstošo EXAFS spektru, ko salīdzina ar eksperimentāliem datiem. Vadoties no līdzības starp teorētisko un eksperimentālo EXAFS spektriem, piedāvātā atomu konfigurācija tiek vai nu akceptēta, vai nu noraidīta. Pareizi izvēloties aprēķinu parametrus, var nodrošināt, ka pēc noteikta (un parasti liela) iterāciju skaita simulētā atomu konfigurācija atspoguļos materiāla atomāro struktūru [6]. Šī vispārīgā metode var tikt pielietota plašam problēmu lokam. Diemžēl tā arī ir neefektīva no skaitlisko aprēķinu viedokļa. Līdz ar to ir nepieciešama tālāka skaitlisko simulāciju metožu EXAFS datu analīzei attīstība.

## 1.2. Darba mērķis un uzdevumi

Pētījumu, kas prezentēts šajā promocijas darbā, veido eksperimentālā daļa (EXAFS mērījumi sinhrotronā starojuma centros) un teorētiskā daļa – programmatūras izstrāde un datorsimulāciju veikšana.

Darba mērķis ir izstrādāt jaunu skaitlisko simulāciju metodi (RMC/EA-EXAFS) kristālisko un nanokristālisko materiālu EXAFS datu analīzei, kas balstītos uz apgrieztais Monte-Karlo un evolucionāro algoritmu (EA) pieejām. Tāpat kā RMC metodei, jaunajai pieejai jābūt pielietojamai plašam materiālu lokam, bet jābūt efektīvākai no skaitlisko aprēķinu viedokļa.

Darba uzdevumi ir:

- veikt EXAFS mērījumus sinhrotronā starojuma centros dažādās temperatūrās kristāliskam vircīta-tipa ZnO un kristāliskiem, kā arī nanokristāliskiem volframātiem  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$ ;
- demonstrēt izstrādātās metodes pielietojamību kristālisko savienojumu EXAFS spektru interpretācijai, sākumā to pielietojot kristāliska germānija pētījumiem, tad – arvien sarežģītāku daudzatomu sistēmu, kā perovskīta-tipa  $\text{ReO}_3$ , vircīta-tipa ZnO un volframīta-tipa volframātu  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$  studijām;
- demonstrēt izstrādātās metodes pielietojamību nanokristālisko volframātu  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$  EXAFS datu analīzei;
- demonstrēt vispārīgu EXAFS spektroskopijas izmantojamību informācijas par daudzatomu sadalījumu funkcijām, korelācijas efektiem un termiskās nesakārtotības anizotropiju iegūšanai.

### 1.3. Darba zinātniskā novitāte

Promocijas darba ietvaros autors piedāvāja jaunu metodi EXAFS analīzei, izmantojot evolucionāro algoritmu, kā arī izstrādāja atbilstošu oriģinālu programmatūra. Jaunā metode ļāva pirmo reizi (i) novērot *in-situ* kristāliskā rēnija trieksīda lokālās struktūras attīstību ūdeņraža jonu interkalācijas procesā un nošķirt divus procesus (elektronisko efektu izraisīto un kristāliskā režģa deformāciju izraisīto); (ii) atklāt, ka atomu, kas atrodas vienā vircīta-tipa ZnO kristalogrāfiskā *ab*-plaknē, mijiedarbība ir būtiski atšķirīga no mijiedarbības starp atomiem, kas atrodas līdzīgā attālumā, bet dažādās *ab*-plaknēs, kā rezultātā, temperatūrai pieaugot, mainās skābekļa atoma līdzsvara pozīcija gar *c*-asi; (iii) iegūt struktūras modeli kristāliskiem un nanokristāliskiem volframātiem ( $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{CuWO}_4$ ), vienlaikus analizējot divām absorbcijas malām (Co/Cu K-malai un W  $L_3$ -malai) atbilstošos EXAFS datus.

### 1.4. Autora ieguldījums

Pētījumi, kas prezentēti šī promocijas darba ietvaros, tika veikti galvenokārt Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā. Darba autors piedalījās arī 10 eksperimentos starptautiskajos sinhrotronā starojuma centros, kā HASYLAB/DESY (Hamburga, Vācija), ELETTRA (Trieste, Itālija) un SOLEIL (Parīze, Francija). Atsevišķi jāmin, ka autors piedalījās EXAFS spektru temperatūras atkarību mērījumos ZnO,  $\text{CuWO}_4$  un  $\text{CoWO}_4$ . Šo mērījumu rezultāti ir tieši atspoguļoti šajā promocijas darbā. Eksperimentālie EXAFS dati Ge un  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  studijām ir ņemti attiecīgi no [7] un [8].

Bez tam autors piedalījās EXAFS spektru temperatūras atkarību mērījumos  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{SnWO}_4$ , NiO,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  un Fe-Cr sakausējumiem, kā arī EXAFS spektru spiediena atkarību mērījumos  $\text{SnWO}_4$ . Šo eksperimentu rezultāti un to analīze nav iekļauti šajā promocijas darbā, taču tie bija būtiski, izstrādājot šajā darbā apskatīto jauno metodiku EXAFS datu interpretācijai.

Šī darba ietvaros autors piedāvāja un attīstīja jaunu skaitlisko simulāciju metodi EXAFS analīzei, izmantojot evolucionāro algoritmu. Izstrādāto metodi autors implementēja kā oriģinālu datorprogrammu C++ valodā. To izmantojot, autors veica simulācijas LASC lieldatorā [9]. Aprēķiniem sekojošu datu pēcapstrādi autors veica, izmantojot oriģinālu autora izstrādātu programmu kopu *Wolfram Mathematica* vidē. Laikā no 2007 līdz 2014 gadam autors piedalījās 7 starptautiskajās vasaras skolās. Zinātniskā darba rezultāti tika prezentēti 10 starptautiskajās konferencēs. Svarīgākie darba rezultāti publicēti kā 15 raksti izdevumos ar citējamības indeksu, un 9 no tiem šī promocijas darba autors ir galvenais autors.



## 2. EKSPERIMENTS

Rentgenstaru absorbcijas koeficients  $\mu(\hbar\omega)$  nav gluda krītošā starojuma enerģijas  $\hbar\omega$  funkcija. Strauji tā vērtības lēcieni, tā sauktās absorbcijas malas, kas atbilst noteiktām enerģijām, var tikt novēroti, kad  $\hbar\omega$  kļūst pietiekami liels, lai absorbcijas procesos iesaistītos nākamās atomārās čaulas (K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, ...) elektroni.

Ar jēdzienu EXAFS, rentgenstarojuma absorbcijas spektra sīkstruktūra, saņemot sīkas  $\mu$  kā funkcijas no  $\hbar\omega$  oscilācijas, kad  $\hbar\omega$  par aptuveni 30...40 eV pārsniedz dotajai absorbcijas malai atbilstošo atskaites enerģijas vērtību  $E_0$ . EXAFS spektru  $\chi(k)$  ir pieņemts izteikt, izmantojot viļņa skaitli  $k = \sqrt{2m_e(\hbar\omega - E_0)}/\hbar^2$ , kur  $m_e$  ir elektrona masa un  $\hbar$  ir Planka konstante.

Sinhrotronā starojuma avotos rentgenstari tiek ģenerēti, ar spēcīgu magnētisko lauku izliecot ātru lādētu daļiņu trajektorijas. Šādiem avotiem raksturīga liela spīdība, iespēja nepārtraukti skenēt uz parauga krītošā starojuma enerģiju, turklāt šī starojuma enerģija var būt pietiekami liela, lai ierosinātu elektronus no dziļiem atomāriem enerģijas līmeņiem, kur to saites enerģijas var pārsniegt 10 keV vērtību. Līdz ar to sinhrotronā starojuma avoti ir piemēroti EXAFS eksperimentu veikšanai. Šajā darbā EXAFS mērījumi ZnO (Zn K-mala,  $E_0 = 9.7$  keV) un mikrokristāliskiem un nanokristāliskiem volframātiem CuWO<sub>4</sub> un CoWO<sub>4</sub> (Co K-mala,  $E_0 = 7.7$  keV, Cu K-mala,  $E_0 = 9.0$  keV, W L<sub>3</sub>-mala,  $E_0 = 10.2$  keV) tika veikti HASYLAB/DESY sinhrotronā starojuma centrā Hamburgā.

Tradicionālajā XAS eksperimentā absorbcijas spektrs tiek mērīts, solis pa solim mainot monohromatora kristāla pozīciju un tādējādi secīgi palielinot parauga virzienā izkliedēto fotonu enerģiju. Krītošā starojuma un paraugam cauri izgājušā starojuma intensitātes tiek mērītas, izmantojot jonizācijas kameras – starojumam caurspīdīgus rezervuārus, kas pildīti ar inertiem gāzi un kam pielikts augstspriegums. Rentgenstarojuma intensitāte šajā gadījumā ir proporcionāla strāvas stiprumam, ko rada starojuma jonizēto gāzes atomu dreifs elektriskajā laukā. Ap paraugu var tikt novietots arī papildu aprīkojums, piemēram, slāpekļa vai hēlija kriostati, krāsnis, aprīkojums *in-situ* eksperimentiem.

XAS mērījumiem transmisijas režīmā nepieciešams pareizi izvēlēties parauga biezumu un koncentrāciju, lai nodrošinātu iespējami augstāku signāls/troksnis attiecību. Pulverveida paraugiem, iespējams, vislabāko homogenitāti nodrošina to nogulsnešana uz *Millipore* nitrocelulozes filtriem: paraugs tiek samalts un suspendēts ūdenī vai citā piemērotā šķīdumā, tad suspensija tiek nogulsēta uz *Millipore* membrānas, izmantojot ūdens sūkni, un paraugs tiek nofiksēts ar *Scotch* vai *Kapton* līmlenti. Šī metode tika izmantota lielākās no šajā darbu aplūkoto paraugu daļas sagatavošanai.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Detalizētāk paraugu sagatavošana un EXAFS mērījumi ir aprakstīti mūsu rakstos: J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE LOCAL STRUCTURE AND LATTICE DYNAMICS OF WURTZITE-TYPE ZnO, *Acta Mater.* 79 (2014) 194-202, un J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, ANALYSIS OF EXAFS DATA FROM COPPER TUNGSTATE BY REVERSE MONTE CARLO METHOD, *Physica Scripta* 89 (2014) 044006 (6 lapa).

### 3. APGRIEZTĀ MONTE-KARLO/EVOLUCIONĀRO ALGORITMU METODE EXAFS ANALĪZEI

Skaitliskas simulācijas ļauj no EXAFS spektra iegūt materiāla atomārās struktūras 3D modeli. Šāds modelis tiek definēts kā pietiekami lielu materiāla apgabalu veidojošo atomu koordināšu kopa. Izmantojot kādu no esošajiem *ab-initio* aprēķinu kodiem [10, 11], šādam modelim ir iespējams iegūt atbilstošu teorētisko EXAFS spektru un salīdzināt to ar eksperimentāliem datiem. Ja sakritība starp abiem spektriem ir laba, tad var sagaidīt, ka arī atomu koordinātes modeli atspoguļo atomu konfigurāciju reālajā materiālā.

Monte-Karlo metodes ir ļoti plaša metožu klase, kas var tikt pielietotas, lai risinātu ļoti daudzveidīgus uzdevumus. Kopējā visu Monte-Karlo metožu iezīme ir tā, ka tajās tiek izmantots gadījuma rakstura, nevis determinēts process [12].

Apgriezto Monte-Karlo (RMC) metodi izstrādāja Makgrīvijs (*McGreevy*) un Puscajs (*Pusztai*) [6, 13]. Viņu pieejas mērķis bija minimizēt starpību starp eksperimentāliem un skaitliski simulētiem difrakcijas un/vai EXAFS datiem, secīgi pielietojot gadījuma rakstura struktūras modeļa modifikācijas.

Mūsdienās RMC metode ir labi pazīstama pieeja materiālu struktūras pētījumiem. Tomēr lielākā daļa no RMC realizācijām fokusējas uz difrakcijas datu analīzi [14, 15] un/vai nesakārtotu materiālu pētījumiem [16, 17]. Iespēja izmantot RMC analīzi kristālisko savienojumu EXAFS datu interpretācijai, ievērojot visus t.s. daudzkārtējās izkliedes (MS) efektus ir, savukārt, vāji izpētīta šāda uzdevuma sarežģītības no skaitlisko aprēķinu viedokļa dēļ. Ja MS ieguldījumi arī tiek ņemti vērā, tad parasti tikai tuvinātā veidā [18].

Promocijas darba mērķis tādēļ ir sniegt ieguldījumu šīs nozares attīstībā un izstrādāt plaši pielietojamu un skaitliski efektīvu pieeju kristālisko savienojumu lokālās struktūras pētījumiem, izmantojot RMC-EXAFS analīzi.

Šī darba ietvaros tika izstrādāta jauna RMC-tipa metode, kas implementēta EvAX (*Evolutionary Algorithm for XAS data analysis*) programmā, veidotā C++ valodā. Var izdalīt četrus svarīgākos mūsu pieejas elementus:

#### ***Ab-initio* EXAFS aprēķini:**

Mūsdienās ir pieejami izcili kodi EXAFS datu *ab-initio* modelēšanai. Mūsu pieejā mēs izmantojam Ankudinova (*Ankudinov*), Ravela (*Ravel*), Rēra (*Rehr*) *et al.* izstrādātu FEF8 programmu [10]. FEF8 kods ir iebūvēts kā iekšējā procedūra EvAX programmas ietvaros. Tā kā FEF8 aprēķini ir vislaikietilpīgākā simulāciju daļa, ir nepieciešams pēc iespējas samazināt to skaitu. Tādēļ, pirmkārt, mēs izvērtejam visu izkliedes ceļu nozīmību un izmantojam daudzdimensiju klasterēšanas algoritmus, lai apvienotu līdzīgus ceļus. Otrkārt, EXAFS aprēķini ir paralelizēti, lai izmantotu daudzprocesoru sistēmu piedāvātās iespējas.

## Signālapstrāde

Pirms tālākas apstrādes ir nepieciešams samazināt eksperimentālo datu troksni. To var izdarīt, izmantojot tradicionālo Furjē transformāciju (FT). Bez tam, FT var izmantot, lai atdalītu ieguldījumus no dažādām koordinācijas sfērām. Tomēr šajā darbā mēs demonstrējam, ka labākus rezultātus var iegūt, FT vietā izmantojot veivletu transformāciju (WT), kas nodrošina pētāmā signāla attēlošanu vienlaikus reālajā un frekvenču telpā, tādējādi piedāvājot vairāk informācijas un ļaujot labāk atdalīt dažādus ieguldījumus kopējā EXAFS spektrā [19].

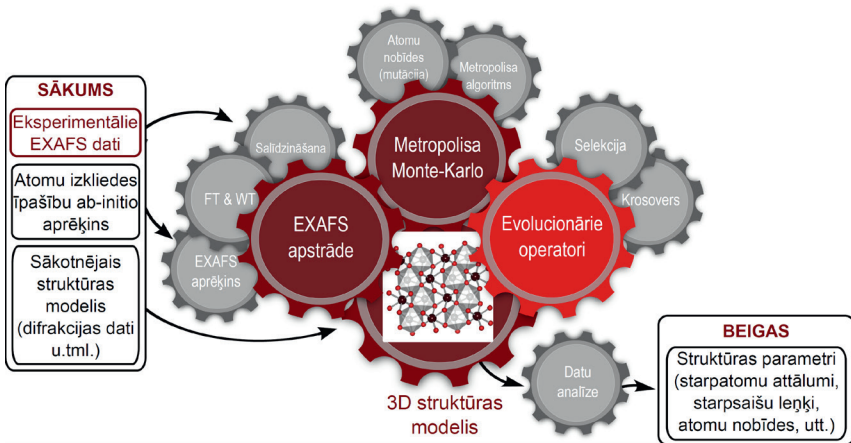
## Optimizācijas algoritmi

Struktūras modeļi, kas dotu vislabāko sakritību starp simulētiem un eksperimentāli iegūtajiem EXAFS datiem, var iegūt, meklējot globālā minimuma punktu daudzdimensiju telpā. Apgriezta Monte Karlo metode, kas izmanto Metropolisa algoritmu [12, 13], jau ir plaši atzīts rīks šim mērķim. Šajā promocijas darbā pirmo reizi kā metode EXAFS datu skaitliskām simulācijām tiek pielietota daudz efektīvāka pieeja: evolucionārais algoritms (EA). EA gadījumā, atšķirībā no tradicionālā RMC, vienlaikus tiek simulēti vairāki struktūras modeļi. Informācijas apmaiņa starp tiem nodrošina efektīvāku konfigurāciju telpas izpēti [20].

## Iegūto rezultātu pēcapstrāde

Informācija par starpatomu attālumiem, starpsaišu leņķiem, atomu kustības amplitūdām un korelācijām u.tml. var tikt iegūta no simulācijās atrastās atomu koordināšu kopas. Strādājot ar relatīvi nelieliem modeļiem (superšūnām), statistika ir ierobežota un datu pēcapstrādei nepieciešams izmantot robustās statistikas metodes.

EvAX algoritma pamatelementi ir uzsvērti att. 3.1. Specifiskai datu pēcapstrādei programvidē *Wolfram Mathematica* atsevišķi tika izstrādāta arī interaktīvu līdzekļu kopa.



**Att. 3.1. Izstrādātā EvAX algoritma shēma**

Aprēķini sākas ar kādu sākotnējo struktūras modeli, kas atbilst, piemēram, materiāla līdzsvara struktūrai, ko var noteikt difrakcijas eksperimentos. Katrā iterācijā tiek ģenerēta jauna atomu konfigurācija, gadījuma veidā nobīdot visus atomus. Ab-intio aprēķinos tiek iegūts atbilstošais teorētiskais EXAFS spektrs, kas, izmantojot Furjē un veivletu transformāciju, tiek salīdzināts ar eksperimentāliem datiem. Atbilstoši Metropolisa algoritmam aplūkojamā konfigurācija tiek vai nu pieņemta, vai noraidīta. Ja tiek pielietots EA, tad šis process tiek atkārtots vairākām atomu konfigurācijām, un katrā iterācijā no šo konfigurāciju kopas, izmantojot evolucionāros operatorus (selekciju un krossoveru), tiek konstruēta jauna konfigurāciju paaudze. Process tiek atkārtots, līdz vairs nav novērojama būtiska sakritības starp eksperimentāliem un simulētiem EXAFS datiem samazināšanās. Beidzamais struktūras 3D modelis tādējādi atbilst eksperimentāliem datiem un var tikt izmantots, lai noteiktu interesējošo struktūras parametru vērtības.

## 4. SVARĪGĀKO REZULTĀTU PĀRSKATS

### 4.1. Piedāvātās metodes pārbaude<sup>2</sup>

Pirms pielietot piedāvāto metodi eksperimentālo datu analīzei, tika veikta tās pārbaude, izmantojot EXAFS modeļsignālus, kas iegūti molekulārās dinamikas (MD) simulācijās [21]: atomu konfigurācijām, kas tika ģenerētas MD aprēķinos, tika aprēķināts atbilstošais vidējotais EXAFS spektrs (MD-EXAFS), kas pēc tam tika izmantots eksperimentālo datu vietā RMC/EA simulācijās. Tā kā šajā gadījumā patiesās struktūras parametru vērtības bija zināmas, bija iespējams novērtēt izstrādātās pieejas precizitāti.

Tika aplūkoti divi modeļsignāli: Ge K-malas EXAFS spektrs kristāliskam germānijam<sup>3</sup> un perovskīta-tipa rēnija trioksīda  $\text{ReO}_3$  Re  $L_3$ -malas EXAFS spektrs [21]. Abos gadījumos tika konstatēts, ka RMC/EA metode tiešām ļauj rekonstruēt materiāla lokālo struktūru. Šajā nodaļā sīkāk apskatīsim Re  $L_3$ -malas MD-EXAFS datu apstrādes gadījumu<sup>4</sup>.

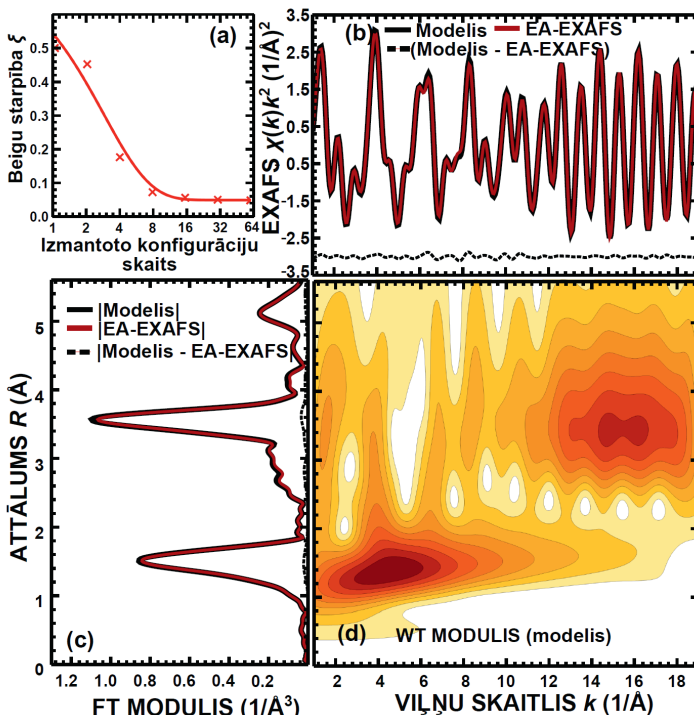
RMC/EA aprēķini Re  $L_3$ -malas MD-EXAFS tika veikti ar EvAX kodu un evolucionāro algoritmu ar dažādu vienlaikus izmantoto struktūras modeļu (atomu konfigurāciju) skaitu.

---

<sup>2</sup> Šajā apakšnodaļā prezentētais tika publicēts kā J. Timoshenko, A. Kuzmins, J. Purans, EXAFS STUDY OF HYDROGEN INTERCALATION INTO  $\text{ReO}_3$  USING THE EVOLUTIONARY ALGORITHM; *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 055401 (15 lapas).

<sup>3</sup> MD aprēķinu detaļas atrodamas mūsu rakstā J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF EXAFS IN GERMANIUM, *Cent. Eur. J. Phys.* 9 (2011) 710-715.

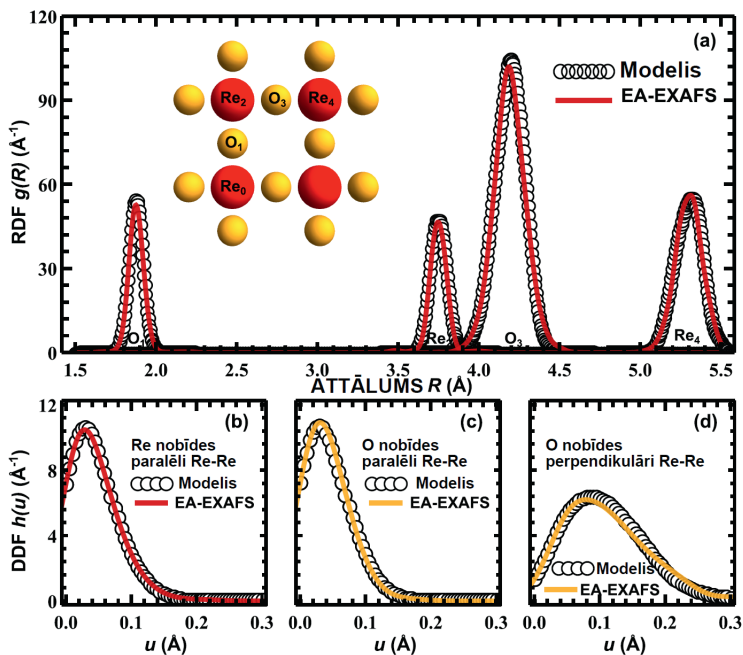
<sup>4</sup> Ge K-malas EXAFS datu apstrādes rezultāti tika publicēti kā J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, REVERSE MONTE CARLO MODELLING OF THERMAL DISORDER IN CRYSTALLINE MATERIALS FROM EXAFS SPECTRA, *Comp. Phys. Commun.* 183 (2012) 1237-1245.



Att. 4.1. ReO<sub>3</sub> EXAFS modeļspektra analīze, izmantojot EA

Beigu stāpības starp EA-EXAFS un MD-EXAFS atkarība no EA vienlaikus izmantotā atomu konfigurāciju skaita (a). Re L<sub>3</sub>-malas MD-EXAFS spektrs  $\chi(k)k^2$  un spektrs, rekonstruēts EA simulācijās ar 32 atomu konfigurācijām (b), to FT modeļi (c), un WT modeļi MD-EXAFS spektram (d).

Tradicionālie RMC aprēķini (aprēķini ar vienu struktūras modeli) šajā gadījumā nebija veiksmīgi (att. 4.1.(a)): lietojot tikai vienu struktūras modeli, uzdotais iterāciju skaits bija nepietiekams, un sistēma iekrita kādā lokālajā minimumā. Šajā gadījumā starpība starp EA-EXAFS un MD-EXAFS bija vislielākā. Palielinot vienlaikus modelēto atomu konfigurāciju skaitu, novērojam gandrīz eksponenciālu uzlabojumu. Izmantojot 32 atomu konfigurācijas, EA metode pie tā paša EXAFS pārrēķinu skaita spēja pietiekami precīzi rekonstruēt modeļspektru (att. 4.1.(b) un (c)). Šajā gadījumā arī radiālā sadalījuma funkcija (RDF) ap absorbējošo Re atomu, kas iegūta EA aprēķinos, labi atbilda sākotnējam MD modelim (att. 4.2.).



Att. 4.2. RDF un atomu noviržu sadalījumi  $\text{ReO}_3$  modelim

RDF ap Re atomu pirmajām četrām koordinācijas sfērām ( $\text{Re}_0\text{-O}_1$ ,  $\text{Re}_0\text{-Re}_2$ ,  $\text{Re}_0\text{-O}_3$ ,  $\text{Re}_0\text{-Re}_4$ ), kas rekonstruēta ar EA metodi un salīdzināta ar RDF, iegūtu no MD koordinātēm (a); noviržu no līdzsvara stāvokļa  $u$  sadalījumi (DDF) skābekļa un rēnija atomiem  $\text{Re}_0\text{-Re}_2$  saitei paralēlā un perpendikulārā virzienā, iegūti EA aprēķinos un tieši no MD koordinātēm (b-d).

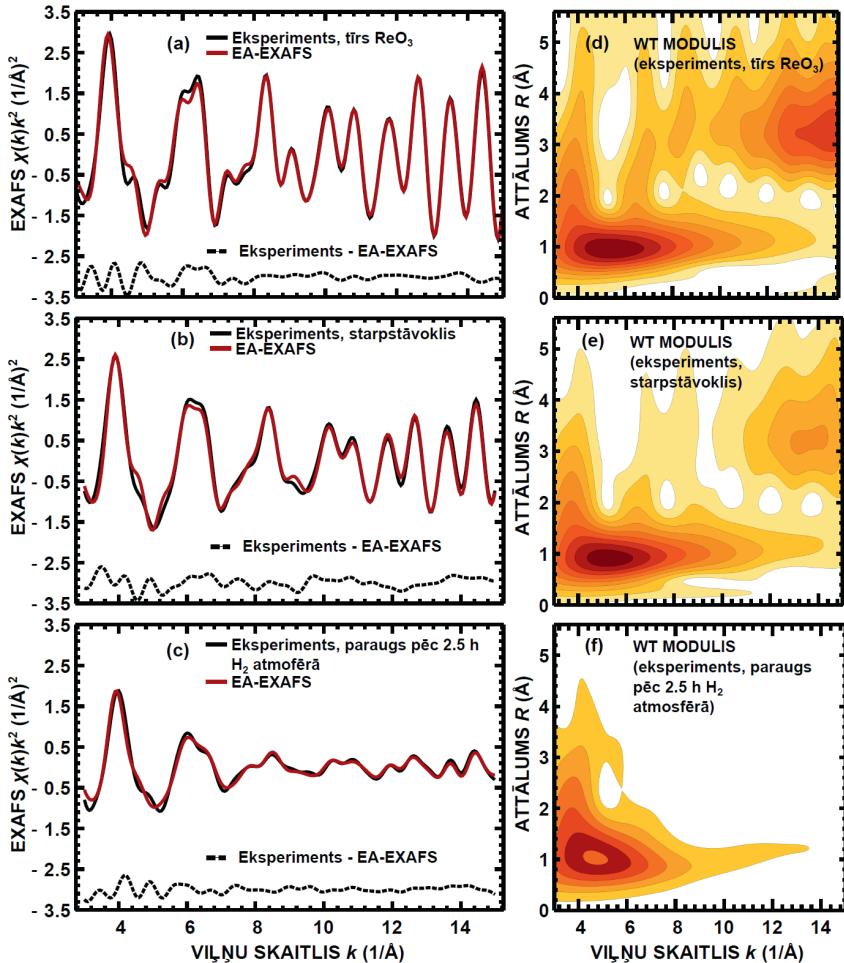
## 4.2. Ūdeņraža interkalācija $\text{ReO}_3$ <sup>5</sup>

Attiecībā uz EXAFS spektroskopiju ir jāatzīmē, ka daudzkārtējās izkliedes (MS) efekti ir būtiski tādiem kristāliem ar kubisku simetriju kā rēnija trioksīds (telpiskā grupa  $Pm\bar{3}m$ ) [22, 23]. Daudzkārtējās izkliedes efektu dēļ ieguldījumi no otrās, trešās un tālākām koordinācijas sfērām nevar tikt analizēti ar tradicionālām EXAFS apstrādes metodēm. No otras puses, tieši EXAFS jutība pret MS efektiem padara to jutīgu arī pret daudzatomu sadalījuma funkcijām un atomu kustības korelācijām.

<sup>5</sup> Šajā apakšnodaļā prezentētais tika publicēts kā J. Timoshenko, A. Kuzmins, J. Purans, EXAFS STUDY OF HYDROGEN INTERCALATION INTO  $\text{ReO}_3$  USING THE EVOLUTIONARY ALGORITHM; *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 055401 (15 lapas).

Ūdeņraža jonu interkalācijas platinizētā  $\text{ReO}_3$  *in situ* EXAFS pētījumi tika veikti darbā [8]. Šajā eksperimentā platinizēts polikristālais  $\text{ReO}_3$  istabas temperatūrā tika pakļauts ūdeņraža plūsmas ietekmei 2.5 stundu garumā. Lai veiktu pretējo procesu un notiktu ūdeņraža deinterkalācija, paraugu pēc tam pakļāva gaisa plūsmai. *In situ* EXAFS mērījumi tika veikti pirms interkalācijas, pēc interkalācijas un deinterkalācijas procesa laikā.

Šajā promocijas darbā tika veikta šo datu RMC/EA analīze (att. 4.3.).



Att. 4.3. Ūdeņraža interkalācijas ietekme uz EXAFS spektriem

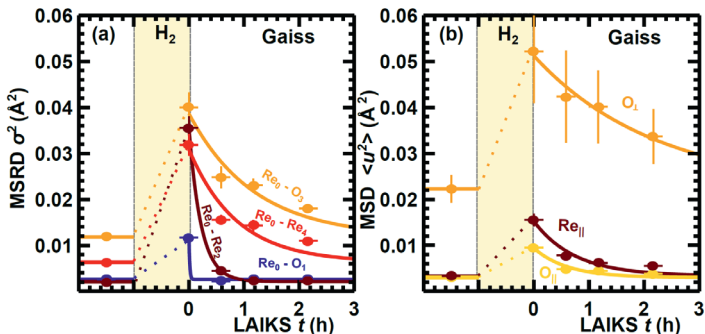
Eksperimentālais un ar EA-EXAFS metodi iegūtais  $\text{Re L}_{3}$ -malas EXAFS signāls  $\chi(k)k^2$  (a, b, c) un atbilstošā eksperimentālā signāla WT moduļi (d, e, f) tīram kristāliskam  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{ReO}_3$  pēc 2.5 stundas ilgas pakļaušanas  $\text{H}_2$  plūsmai un vienam starpstāvoklim.



Kā redzams, RMC/EA metode veiksmīgi ļauj modelēt ievērojamu EXAFS spektra amplitūdas samazināšanos ūdeņraža jonu radītās struktūras nesakārtotības dēļ.

Kvantitatīvi termisko un statisko nesakārtotību materiālā var raksturot ar atomu vidējo kvadrātisko nobīdi (MSD) un vidējo kvadrātisko relatīvo nobīdi (MSRD). MSRD faktori pirmajām četrām koordinācijas sfērām un MSD faktori rēnijam un skābeklim ir doti att. 4.4. Zinot gan MSRD  $\sigma^2$ , gan MSD  $\langle u^2 \rangle$ , ir iespējams novērtēt atomu kustības korelāciju: ir zināms, ka  $\sigma^2 = \langle u^2 \rangle_A + \langle u^2 \rangle_B - \langle u_A u_B \rangle$ , kur  $\langle u^2 \rangle_A$  un  $\langle u^2 \rangle_B$  ir atbilstošās atomu A un B MSD,  $\langle u_A u_B \rangle$  ir atomu A un B korelācija, bet  $\sigma^2$  ir A-B atomu pāra MSRD.

Tīrajam  $\text{ReO}_3$  MSRD trešajai koordinācijas sfērai ( $\text{O}_3$ ) ir vairākas reizes lielāks nekā MSRD pirmajai ( $\text{O}_1$ ) un otrajai ( $\text{Re}_2$ ) koordinācijas sfērām, kā arī aptuveni divreiz lielāks nekā MSRD ceturtajai ( $\text{Re}_4$ ) koordinācijas sfērai. Šāda liela MSRD vērtība  $\text{Re}_0\text{-O}_3$  pārim var tikt izskaidrota ar (i) lielu skābekļa svārstību amplitūdu  $\text{Re}_0\text{-Re}_2$  saitei perpendikulārā virzienā un (ii) relatīvi vāju korelāciju starp  $\text{Re}_0$  un  $\text{O}_3$  atomiem. Var novērtēt, ka korelācijas efekti  $\text{Re}_0\text{-O}_3$  pāri tiešām ir neievērojami: atbilstošā MSRD vērtība (att. 4.4.) ir tuva summai no attiecīgiem MSD  $\langle u^2 \rangle_{\text{Re}} + \langle u^2 \rangle_{\text{O}_1} / 2 \approx 0.013 \text{ \AA}^2$ .



Att. 4.4. MSRD un MSD vērtību atkarības no laika ūdeņraža deinterkalācijas procesā

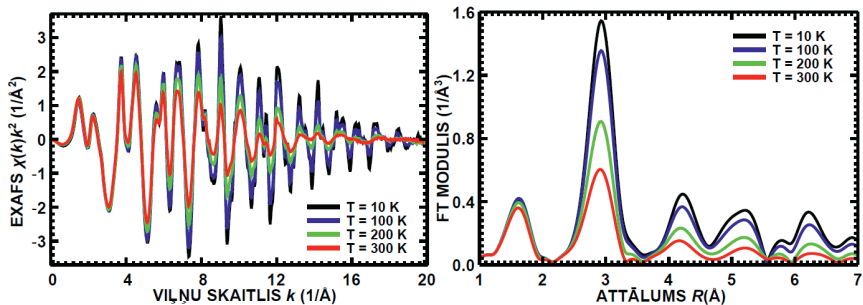
MSRD vērtību pirmajām četrām koordinācijas sfērām izmaiņa (a) un MSD rēnija un skābekļa nobīdēm  $\text{Re}_0\text{-Re}_2$  saitei paralēlā (...<sub>||</sub>) un perpendikulārā (...<sub>⊥</sub>) virzienā (b) ūdeņraža interkalācijas/deinterkalācijas procesā.

Kā sagaidāms, ūdeņraža jonu klātbūtne ievieš nesakārtotību kristāliskā režģī. MSRD  $\text{Re}_0\text{-Re}_2$  pārim ( $0.036 \text{ \AA}^2$ )  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  gadījumā ir gandrīz 20 reizes lielāks nekā tīra  $\text{ReO}_3$  gadījumā ( $0.0021 \text{ \AA}^2$ ). Tas tomēr nenozīmē, ka Re režģis ir pilnībā izjaukts. Vislielāko ieguldījumu MSRD palielinājumā rada korelācijas starp blakus atomiem izzušana. Lai novērtētu korelācijas efektus, mēs atkal salīdzinām MSRD vērtību otrajai koordinācijas sfērai ar rēnija atomu MSD vērtību summu, kas šajā gadījumā ir vienkārši  $2\langle u^2 \rangle_{\text{Re}} \approx 0.0066 \text{ \AA}^2$  tīram  $\text{ReO}_3$  un  $0.031 \text{ \AA}^2$   $\text{H}_x\text{ReO}_3$  gadījumā. Šī vērtība  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  ir tuva patiesajai MSRD vērtībai

( $0.036 \text{ \AA}^2$ ), kamēr tīram  $\text{ReO}_3$  novērtējums no MSD dod aptuveni trīs reizes lielāku rezultātu nekā patiesā MSRSD ( $0.0021 \text{ \AA}^2$ ). Līdz ar to divi blakus esošie rēnija atomi ir stipri korelēti tīrā  $\text{ReO}_3$  un praktiski nekorelēti  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  gadījumā.

Pēc parauga pakļaušanas gaisa plūsmai, struktūras parametri pakāpeniski atgriežas pie vērtībām, kas raksturīgas tīram  $\text{ReO}_3$ . Šo tendenci var aproksimēt ar eksponenciālu funkciju  $f(t) = f_{\text{pure}} + a \exp(-t/\tau)$  (nepārtrauktās līnijas att. 4.4.), kur  $f_{\text{pure}}$  ir atbilstošā struktūras parametra (MSD vai MSRSD) vērtība tīrajam  $\text{ReO}_3$ ,  $a$  ir brīvais parametrs,  $t$  ir eksperimenta laiks un  $\tau$  ir raksturīgais iestāšanās laiks. Var ievērot, ka laiki  $\tau$  dažādiem struktūras parametriem ir būtiski atšķirīgi:  $\tau$  vērtības, kas atbilst tādiem parametriem kā MSD un MSRSD trešajai ( $\text{O}_3$ ) un ceturtajai ( $\text{Re}_4$ ) koordinācijas sfērām, kurām korelācija ar absorbējošo rēnija atomu ir vāji izteikta, ir robežās no 0.7 līdz 2.5 stundām. Savukārt  $\tau$  vērtības pirmajām divām koordinācijas sfērām, kurās korelācijas efektiem ir liela nozīme, ir daudz mazākas: otrās koordinācijas sfēras ( $\text{Re}_2$ ) MSRSD atbilstošā vērtība ir 0.16 stundas, kamēr pirmās koordinācijas sfēras ( $\text{O}_1$ ) MSRSD atbilstošā vērtībai ir vēl mazāka – 0.01 stunda. Šādu atšķirību varētu izskaidrot, pieņemot, ka abu grupu struktūras parametru izmaiņu nosaka dažādi fizikālie mehānismi. Atomu kustības korelācijas un atbilstoši pirmo divu koordinācijas sfēru MSRSD vērtību izmaiņu nosaka elektroniskie efekti un tādēļ tiem raksturīgi īsi iestāšanās laiki. Šo struktūras parametru izmaiņu nodrošina papildu elektrons, kas lokalizēts galvenokārt pie rēnija atoma un kas tiek pievadīts kopā ar ūdeņraža jonu, lai nodrošinātu kopējā lādiņa nemainību [8].

MSD vērtību un MSRSD vērtību trešajai un ceturtajai koordinācijas sfērai izmaiņas, savukārt, atspoguļo statisko nesakārtotību, ko  $\text{ReO}_3$  režģī rada ūdeņraža jonu klātbūtne. Šīs izmaiņas var tikt saistītas ar  $\text{ReO}_6$  oktaedru pagriešanos, ko var novērot neitronu difrakcijas eksperimentos [24, 25].



Att. 4.5. Eksperimentālie Zn K-malas EXAFS spektri cinka oksīdam

Eksperimentālie spektri  $\chi(k)k^2$  un to Furjē transformācijas (FT) polikristāliskam vircīta-tipa ZnO, iegūti temperatūrās no 10 K līdz 300 K.

### 4.3. Vurcīta-tipa cinka oksīda anizotropā dinamika<sup>6</sup>

Cinka oksīds (ZnO) ir platzonas pusvadītājs ar daudzsoļošām iespējām praktisko pielietojumu ziņā [26-29]. Tādēļ pēdējos gados tas ir ārkārtīgi populārs izpētes objekts [30-32]. Visizplatītākais ZnO kristāliskā režģa veids atbilst vurcīta-tipa fāzei un ir būtiski anizotrops [33-35], kas ir cēlonis ZnO pjezoelektriskajām [36] un piroelektriskajām [37] īpašībām. Vurcīta struktūrai raksturīga heksagonāla elementārā šūna, kuras formu nosaka divas režģa konstantes  $a$  un  $c$ , un tā pieder  $P6_3mc$  telpiskai grupai [26].

Kristāliskais režģis sastāv no diviem viens otrā ievietotiem heksagonāliem, blīvi sapakotiem apakšrežģiem, ko veido attiecīgi Zn un O atomi, kas savā starpā ir nobīdīti gar  $c$ -asi par attālumu  $u \cdot c$ . Gan Zn, gan O atomam pirmo koordinācijas sfēru veido otra tipa atomu tetraedrs, un iekšējais parametrs  $u$  nosaka ZnO<sub>4</sub> tetraedra deformāciju.

Šajā pētījumā mēs izmantojām apgriezto Monte-Karlo metodi un evolucionāro algoritmu, lai veiktu Zn K-malas EXAFS spektru temperatūras atkarības analīzi temperatūru diapazonā no 10 K līdz 300 K, ievērojot visus svarīgākos MS ieguldījumus, sistēmas anizotropiju un termālo nesakārtotību.

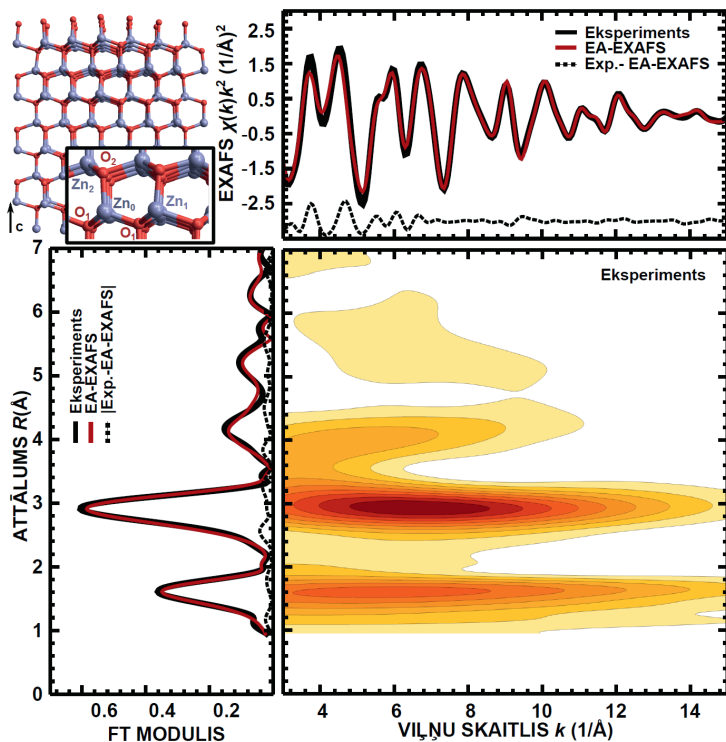
Rentgenabsorbcijas mērījumi vurcīta-tipa ZnO (99.99%, *Alfa Aesar*) tika veikti transmisijas režīmā HASYLAB/DESY C līnijā [38]. Parauga temperatūras uzturēšanai tika izmantots šķidrā hēlija plūsmas kriostats.

Aprēķinos izmantotā superšūna, eksperimentālais EXAFS spektrs ( $T = 300$  K) un RMC/EA aprēķinos iegūtais EXAFS spektrs ir parādīti att. 4.6. kopā ar atbilstošajiem Furjē un veivletu attēliem. Gan  $k$ , gan  $R$ -telpā ir iegūta laba sakritība starp eksperimentālo un sarēķināto Zn K-malas EXAFS spektru. Tas norāda, ka struktūras modelis, ko ieguvām RMC/EA simulācijās, ir pietiekami ticams, lai to izmantotu tālākai analīzei.

Saskaņā ar rentgenstaru difrakcijas datiem [34, 35] (pārtrauktās līnijas att. 4.7.), attālumi starp vidējām Zn pozīcijām  $\langle R \rangle_D(\text{Zn}_0\text{-Zn}_1)$  un  $\langle R \rangle_D(\text{Zn}_0\text{-Zn}_2)$  vāji mainās kristālrežģa termiskās izplešanās dēļ. Starpatomu attālumi, kā uzrāda mūsu RMC/EA-EXAFS analīze (riņķi att. 4.7.) aug līdz ar temperatūru nedaudz straujāk papildu ieguldījuma, ko rada atomu termiskā kustība, dēļ [39].

---

<sup>6</sup> Šajā apakšnodaļā prezentētais tika publicēts kā J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, LOCAL STRUCTURE AND DYNAMICS OF WURTZITE-TYPE ZnO FROM SIMULATION-BASED EXAFS ANALYSIS, *Phys. Stat. Solidi (c)* 11 (2014) 1472-1475; un kā J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE LOCAL STRUCTURE AND LATTICE DYNAMICS OF WURTZITE-TYPE ZnO, *Acta Mater.* 79 (2014) 194-202.



Att. 4.6. RMC/EA aprēķini eksperimentālajam 300 K EXAFS spektram

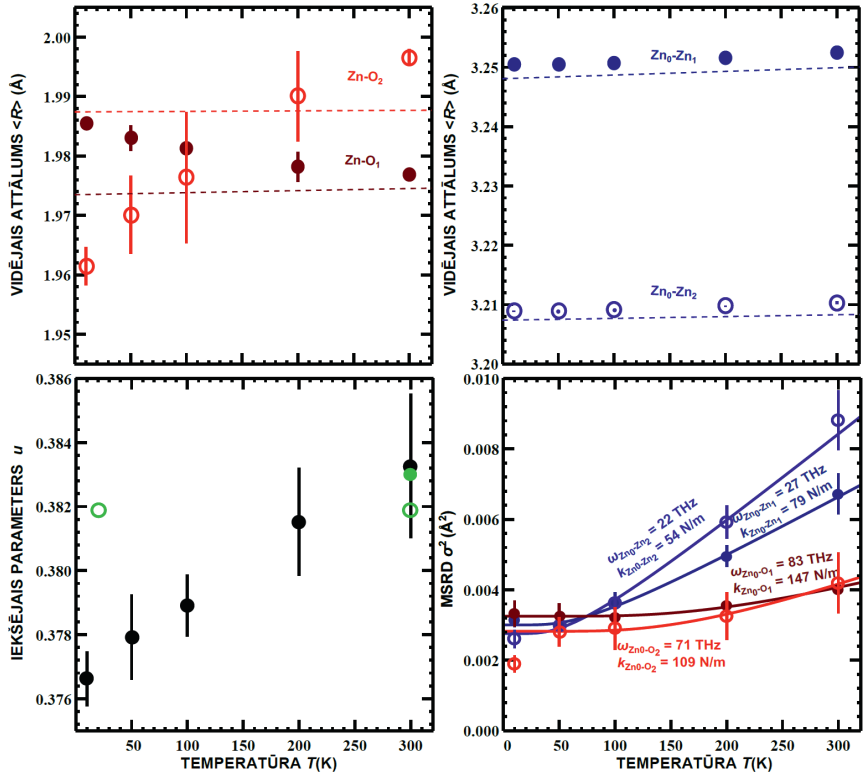
Augšējais kreisais panelis: superšūna, kas izmantota RMC/EA aprēķiniem (zilas lodītes apzīmē cinka atomus, mazās sarkanās lodītes – skābekļa atomus). Augšējais labais panelis: eksperimentālais ( $T = 300$  K) un RMC/EA aprēķinos iegūtais Zn K-malas EXAFS spektri un to starpība. Apakšējais kreisais panelis: Furjē attēli eksperimentālajam un aprēķinātajam EXAFS spektriem un to starpība. Apakšējais labais panelis – veivletu transformācijas modulis eksperimentālajam EXAFS spektram.

Tajā pašā laikā vidējā attāluma starp cinku un tuvākajiem skābekļiem, kas veido  $\text{ZnO}_4$  tetraedru, atkarība no temperatūras ir ievērojami atšķirīga. Vidējais attālums  $\langle R \rangle_{EXAFS}(\text{Zn}_0\text{-O}_2)$  starp cinku un skābekli, kas atrodas virs tā gar  $c$ -asi palielinās, kamēr vidējais attālums  $\langle R \rangle_{EXAFS}(\text{Zn}_0\text{-O}_1)$  starp cinku un blakusesošiem skābekļiem, kas atrodas tajā pašā  $ab$ -plaknē, nedaudz samazinās. Šī parādība ir iekšējā parametra  $u$  izmaiņas rezultāts. Mūsu analīze uzrāda, ka parametrs  $u$  palielinās aptuveni par 0.01, temperatūrai palielinoties no 10 K līdz 300 K. Šis rezultāts ir sevišķi intriģējošs, ņemot vērā, ka tieši parametrs  $u$  nosaka vircīta-tipa savienojumu piroelektriskās īpašības [40].

MSRD vērtību četriem atomu pāriem ( $\text{Zn}_0\text{-O}_1$ ,  $\text{Zn}_0\text{-O}_2$ ,  $\text{Zn}_0\text{-Zn}_1$  un  $\text{Zn}_0\text{-Zn}_2$ ) atkarības no temperatūras tika aproksimētas ar korelēto Einšteina modeli [41]

(apakšējais labais panelis att. 4.7.). Iegūtās atbilstošās Einšteina frekvences vērtības  $\omega$  tika izmantotas, lai novērtētu efektīvo starpatomu saites stinguma koeficientu  $\kappa$ .

Iegūtie rezultāti norāda, ka atomi, kas atrodas vienā  $ab$ -plaknē (t.i.,  $Zn_0-Zn_1$  un  $Zn_0-O_1$  atomu pāri) mijiedarbojas stiprāk nekā atomi, kas atrodas blakus esošos slāņos gar  $c$ -asi ( $Zn_0-Zn_2$  un  $Zn_0-O_2$  atomu pāri), lai gan attālumi starp, atbilstoši,  $Zn_0-Zn_1$  un  $Zn_0-Zn_2$ , un  $Zn_0-O_1$  un  $Zn_0-O_2$  ir līdzīgi.

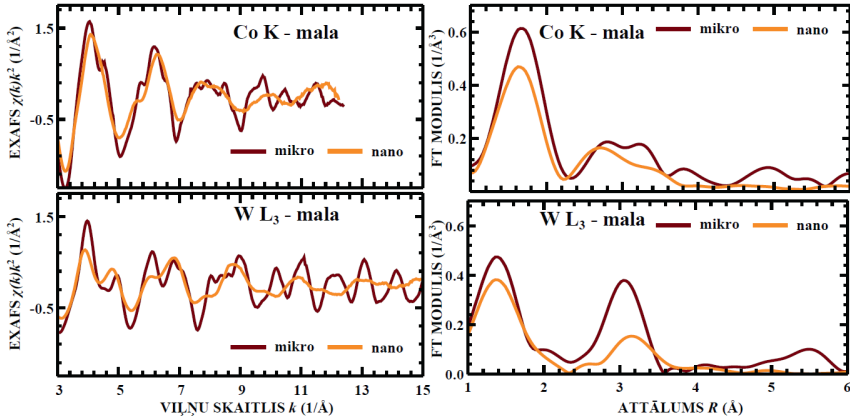


Att. 4.7. Struktūras parametri vircīta-tipa ZnO parametri

Augšējie paneli: Zn-O (kreisais panelis) un Zn-Zn (labais panelis) vidējā starpatomu attāluma atkarības no temperatūras; pārtrauktās līnijas apzīmē rentgenstaru difrakcijas datus [34, 35] temperatūru intervālā no 4.2 līdz 300 K. Apakšējais kreisais panelis – parametra  $u$ , iegūta RMC/EA aprēķinos, atkarība no temperatūras;  $u$  vērtības, kas zināmas no difrakcijas datiem, norādītas ar zaļiem neaizpildītiem riņķiem (neitronu difrakcija [42]) un zaļiem aizpildītiem riņķiem (rentgenstaru difrakcija [43]). Apakšējais labais panelis: MSRD vērtības kā funkcijas no temperatūras četriem atomu pāriem ( $Zn_0-O_1$ ,  $Zn_0-O_2$ ,  $Zn_0-Zn_1$  un  $Zn_0-Zn_2$ ); nepārtrauktās līnijas: RMC/EA datu aproksimācija ar Einšteina modeli.

#### 4.4. Nanoizmēru volframātu struktūrā<sup>7</sup>

CoWO<sub>4</sub> un CuWO<sub>4</sub> ir volframīta-tipa savienojumi [44]. Kobalta volframātam raksturīga monoklīna struktūra (telpiskā grupa *P2/c*) [45, 46], kamēr CuWO<sub>4</sub> ir vēl zemāka, triklīna simetrija (telpiskā grupa *Pī*) [45-47]. Šo savienojumu zemās simetrijas cēlonis ir (i) pirmās kārtas Jana-Tellera efekts, kas deformē CuO<sub>6</sub> oktaedrus CuWO<sub>4</sub> gadījumā, un (ii) otrās kārtas Jana-Tellera efekts, kas izkropļo WO<sub>6</sub> oktaedrus gan CoWO<sub>4</sub>, gan CuWO<sub>4</sub> gadījumos.



Att. 4.8. EXAFS spektri nanokristāliskam CoWO<sub>4</sub>

Istabas temperatūrā eksperimentāli iegūtie Co K-malas un W L<sub>3</sub>-malas EXAFS spektri mikrokristāliskam (“mikro”) un nanokristāliskam (“nano”) CoWO<sub>4</sub>, un to Furjē transformācijas.

Gan CoWO<sub>4</sub>, gan CuWO<sub>4</sub> ir daudzsoļi katalītiski materiāli, kurus var pielietot, piemēram, ūdens fotokatalītiskai oksidēšanai. Sevišķi izteiktas šo materiālu katalītiskās īpašības kļūst to nanostrukturētā formā. Tādējādi šo volframātu īpašības ir būtiski atkarīgas no atomārās struktūras, kas nanoizmēru materiālam var būt ievērojami atšķirīga no makroskopiskā parauga struktūras.

Rentgenabsorbcijas spektroskopija ir piemērota metode volframīta-tipa savienojumu izpētei, jo ļauj pētīt lokālo struktūru tieši ap noteikta veida atomiem [3]. Šajā darbā mēs izmantojam apgriezto Monte-Karlo metodi un evolucionāro

<sup>7</sup> Šeit publicētais prezentēts kā J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, ANALYSIS OF EXAFS DATA FROM COPPER TUNGSTATE BY REVERSE MONTE CARLO METHOD, *Physica Scripta* 89 (2014) 044006 (6 lapas); un kā J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, LOCAL STRUCTURE OF NANOSIZED TUNGSTATES REVEALED BY EVOLUTIONARY ALGORITHM (pieņemts publicēšanai žurnālā *Physica Status Solidi A* 2014. gadā).

algoritmu nanokristālisku  $\text{CuWO}_4$  un  $\text{CoWO}_4$  EXAFS spektru analīzei ar mērķi rekonstruēt to 3D struktūru.

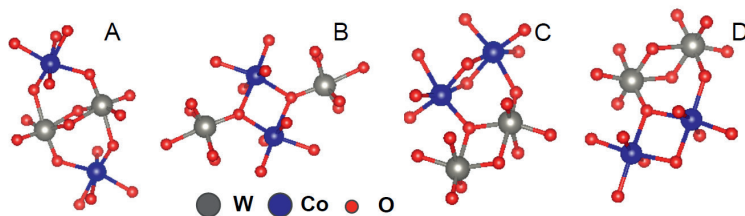
Rentgenabsorbcijas mērījumi tika veikti transmisijas režīmā HASYLAB/DESY C1 līnijā Co un Cu K-malai un W  $L_3$ -malai. Nanokristāliskie  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$  pulveri tika iegūti ar kopprecipitācijas metodi no atbilstošiem ūdens šķīdumiem [48, 49]. Mikrokristāliskie pulveri tika iegūti no nanokristāliskiem, tos atkvēlinot  $800^\circ\text{C}$  temperatūrā 4-8 stundu garumā. Gan mikrokristāliskie, gan nanokristāliskie paraugi tika iepriekš raksturoti ar Ramana spektroskopiju, FTIR mērījumiem un rentgenstaru difrakciju: nanoizmēru volframāti izrādījās rentgenamorfī, kas norāda, ka sintezētie nanokristāli nav lielāki par dažiem nanometriem.

Iegūtie EXAFS spektri un to Furjē transformācijas mikrokristāliskam un nanokristāliskam  $\text{CoWO}_4$  ir salīdzināti att. 4.8.

Var ievērot, ka EXAFS amplitūdas nanokristāliskam  $\text{CoWO}_4$  ir ievērojami mazākas, sevišķi W  $L_3$ -malas spektram. Tas norāda uz nozīmīgu struktūras izkropļojumu, samazinoties kristalītu izmēram un notiekot atbilstošajiem struktūras relaksācijas procesiem. Nanokristāliskā parauga EXAFS FT maksimumi, sākot ar trešo, ir gandrīz pilnībā izzuduši, kas norāda, ka dažu koordinācijas sfēru attālumā struktūra jau ir pilnībā nesakārtota. Šo rezultātu var interpretēt kā papildu apliecinājumu ļoti maziem pētāmo nanodaļiņu izmēriem.

Šajā apakšnodaļā pirmo reizi RMC/EA-EXAFS metode tiek pielietota, lai rekonstruētu nanomateriāla struktūru. Tā kā eksperimentāli iegūtie  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$  EXAFS spektri ir vidējoti pa lielu skaitu nanodaļiņu, kā sākuma konfigurāciju izmantojam ansambli ar 64 identiskām daļiņām. Katra no tām sastāv no četriem  $\text{WO}_6$  un  $\text{CoO}_6$  (vai  $\text{CuO}_6$ ) oktaedriem, un atbilst vienam no četriem piedāvātiem modeļiem (A, B, C, D, skat. att. 4.9.).

Papildu sarežģījumus rada fakts, kas novērots aprēķinos polikristāliskiem  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$ : viens EXAFS spektrs, kas atbilst kādai noteiktai absorbcijas malai, nesatur pietiekami daudz informācijas, lai varētu viennozīmīgi rekonstruēt tik komplicēta materiāla 3D struktūru. Daudzkārtējās izkliedes efektu ietekme aplūkojamās sistēmās ir maza, tādēļ EXAFS signālu veido praktiski tikai atomu pāru sadalījuma funkcijas, un tas nesatur informāciju, piemēram, par starpsaišu leņķiem.



Att. 4.9. Piedāvātie  $\text{CoWO}_4$  nanokristalītu struktūras modeļi

Lai risinātu šo problēmu, mēs veicām RMC/EA aprēķinus, cenšoties atrast tādu vienu struktūras modeli, kas vienlaikus aprakstītu gan Co (Cu) K-malas, gan W L<sub>3</sub>-malas EXAFS spektrus.

Eksperimentālais Co K-malas un W L<sub>3</sub>-malas EXAFS spektri nanokristāliskam CoWO<sub>4</sub> istabas temperatūrā un atbilstošie Furjē transformācijas rezultāti, kā arī ar RMC/EA metodi iegūtie rezultāti, startējot no četriem atšķirīgiem struktūras modeļiem, ir apkopoti att. 4.10. Atzīmēsim, ka līdzīgi rezultāti tika iegūti arī CuWO<sub>4</sub> gadījumā gan istabas temperatūrā, gan 10 K temperatūrā.

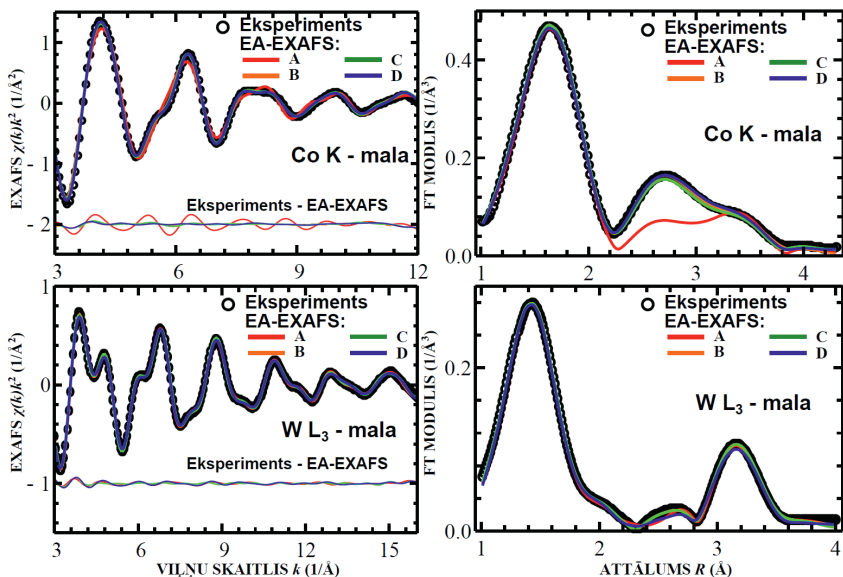
Var redzēt, visi četri modeļi (A, B, C un D) spēj labi aprakstīt ieguldījumu eksperimentālos EXAFS spektros no pirmās koordinācijas sfēras ap absorbējošo atomu (platus, asimetriskus maksimumus Furjē attēlos starp 1 un 2 Å). Tādējādi tiek apstiprināts, ka nanoizmēru volframātu struktūras pamatelementi ir izkropļoti metāls-skābeklis oktaedri.

Būtiskākās atšķirības starp rezultātiem, kas iegūti četriem piedāvātajiem modeļiem, ir novērojamas tālākajos FT maksimumos, kas atrodas starp 2 un 4 Å un kas atbilst ieguldījumiem no tālākām koordinācijas sfērām un daudzkārtējās izkliedes efektiem – t.i., tai EXAFS spektru daļai, ko ir grūti interpretēt, izmantojot tradicionālās pieejas EXAFS analīzei.

Furjē attēlos att. 4.10. ir redzams, ka modelis A (t.i., modelis, kurā nav CuO<sub>6</sub> (CoO<sub>6</sub>) oktaedru ar kopīgām šķautnēm) ir pretrunā ar iegūtajiem eksperimentālajiem Co K-malas EXAFS datiem: FT maksimumu amplitūda simulētajam spektram ir daudz mazāka, nekā tā ir eksperimentālajam spektram.

Modeļi B, C un D, kuros visos ir CoO<sub>6</sub> oktaedri ar kopīgu šķautni, savukārt, visi dod līdzīgu un īpašas atzīmēšanas vērtu sakritību starp aprēķinātajiem un eksperimentāli iegūtajiem Co K-malas un W L<sub>3</sub>-malas EXAFS spektriem, kas ir spēkā arī sarežģītas formas maksimumiem Furjē attēlos starp 2 un 4 Å. Rūpīgi salīdzinot kopējās beigu starpības starp aprēķinātajiem un eksperimentālajiem EXAFS spektriem (gan Co(Cu) K-malas, gan W L<sub>3</sub>-malas datiem), var secināt, ka modelis B (t.i., modelis, kurā nav ar šķautnēm savienotu WO<sub>6</sub> oktaedru) tomēr nedaudz labāk apraksta iegūtos eksperimentālos datus gan CoWO<sub>4</sub>, gan CuWO<sub>4</sub> gadījumos: šis modelis nodrošina nedaudz labāku sakritību W L<sub>3</sub>-malas EXAFS spektriem. Jāatzīmē arī, ka divu blakus esošo Co vai Cu atomu klātbūtne ir nepieciešama Langmīra-Hinšelvūda-tipa mehānismiem ūdens oksidācijas reakcijai [50], tādējādi mūsu rezultāts atbilst novērotajām volframātu nanodaļiņu izteiktajām katalītiskajām īpašībām.





**Att. 4.10. RMC/EA aprēķini nanokristāliskā  $\text{CoWO}_4$  EXAFS spektru analīzei**

Paneli kreisajā pusē: eksperimentālie Co K-malas un W  $L_3$ -malas EXAFS spektri nanokristāliskam  $\text{CoWO}_4$  istabas temperatūrā (melni riņķi) un RMC/EA aprēķinu četriem dažādiem struktūras modeļiem (A, B, C un D, skat. att. 4.9.) rezultāti (biezās nepārtrauktās līnijas). Plānās nepārtrauktās līnijas kreisajos paneļos rāda starpību starp eksperimentālo EXAFS un atbilstošā RMC/EA aprēķina rezultātu. Paneli labajā pusē: atbilstošie Furjē attēli.

## 5. SECINĀJUMI

Šajā promocijas darbā mēs prezentējam jaunu apgrieztā Monte-Karlo (RMC)-tipa pieeju kristālisko un nanokristālisko savienojumu EXAFS datu analīzei. Vairākas oriģinālas mūsu metodes īpatnības padara to skaitlisko aprēķinu ziņā efektīvāku nekā šobrīd eksistējošās metodes un ļauj iegūt ievērojami bagātīgāku informāciju. Uzsversim šeit tās vēlreiz.

Pirmkārt, mūsu pieejā mēs neuztvērām EXAFS spektra komplekso struktūru, ko veido daudzkārtējās izkliedes efekti un tālo koordinācijas sfēru ieguldījumi, par šķērslī, bet gan par vērtīgas informācijas avotu, ko var izpētīt, izmantojot skaitliskās simulācijas un modernu kodu EXAFS *ab-initio* modelēšanai piedāvātās iespējas. Lai gan šāda veida analīze prasa ievērojamus datorresursus, tā paver jaunas iespējas EXAFS spektroskopijai kā metodei, ļaujot pētīt ne vien lokālo struktūru, bet arī tālākas koordinācijas sfēras, materiāla anizotropiju, atomu termiskās kustības un statisko nobīžu korelācijas, starpsaišu leņķu sadalījumus un arī sarežģītākas daudzatomu sadalījuma funkcijas. Šīs jaunās iespējas ļauj no citādāka skatu punkta palūkoties arī uz salīdzinoši labi izpētītiem materiāliem, kā, piemēram, vircīta-tipa cinka oksīds. Šajā darbā ZnO Zn K-malas EXAFS analīze ļāva novērot būtiskas atšķirības heksagonāla kristāliskā režģa *ab*-plaknē un gar *c*-asi novietoto Zn-O un Zn-Zn saišu dinamiskā.

Otrkārt, kā tika parādīts, optimizācijas process, kurā izmantots evolucionārais algoritms (EA), ko šajā darbā pirmo reizi pielietojām EXAFS simulācijām, ļauj daudz efektīvāk apsekot iespējamo konfigurāciju telpu (mūsu gadījumā – 3D struktūras modeļa atomu konfigurācijas). Šī pieeja padarīja iespējamu sarežģītu savienojumu ar zemu simetriju analīzi, izmantojot relatīvi nelielus skaitļošanas resursus. Vajag uzsvērt, ka šis aspekts ir ļoti nozīmīgs, lai metode, kas piedāvāta šajā darbā, būtu plaši pieejama un pielietojama arī citu materiālu studijām. Skaitlisko aprēķinu efektivitāte ir sevišķi būtiska, ņemot vērā, ka, lai no EXAFS spektriem iegūtu dinamisku informāciju, nepietiek ar viena spektra analīzi – tā vietā nepieciešams apstrādāt veselu eksperimentālo datu sēriju, kas iegūta, piemēram, dažādās temperatūrās. Šāda pieeja ļāva mums novērot skābekļa līdzsvara pozīciju nobīdi gar heksagonāla kristāliskā režģa *c*-asi. Šis princips pielietojams arī jebkura *in-situ* EXAFS eksperimenta datu interpretācijai, un šajā darbā mēs prezentējam udeņraža interkalācijas/deinterkalācijas ReO<sub>3</sub> režģī *in-situ* RMC/EA-EXAFS studijas rezultātus. Mēs varējām nošķirt divus atšķirīgus efektus, ko rada H<sup>+</sup> interkalācija: izmaiņas atomu kustības korelācijā papildu lokalizētā elektrona dēļ un rēnija-skābekļa oktaedru deformāciju.

Treškārt, šajā darbā pirmo reizi kvantitatīvai EXAFS datu interpretācijai tika pielietota veivletu analīze. EXAFS spektra attēlojums reālajā un frekvenču telpās vienlaikus, izmantojot veivletu transformāciju (WT), ļāva iegūt vairāk informācijas no tiem pašiem eksperimentāliem datiem un iegūt labāku kontroli pār starpību starp eksperimentālo un sarēķināto EXAFS tādiem materiāliem,

kas vienlaikus satur smagus un vieglus elementus, piemēram, metālu oksīdiem ( $\text{ReO}_3$  un  $\text{ZnO}$ ), volframātiem ( $\text{CuWO}_4$  and  $\text{CoWO}_4$ ), utt. Jāatzīmē, ka WT izmantošana var pavērt jaunas iespējas arī tradicionālajā EXAFS analizē.

Tāpat kā jebkuras citas vāji definētas problēmas gadījumā, informācija, ko iegūstam ar RMC-tipa metodēm, jāuztver piesardzīgi un jāpārbauda, izmantojot citus pieejamos eksperimentālos un teorētiskos datus. Mūsu pieejā mēs ierobežojām maksimālās atļautās atomu nobīdes no to zināmiem līdzsvara stāvokļiem. Tas ļāva stabilizēt iegūto atrisinājumu, kā arī netiešā veidā iekļaut analizē difrakcijas eksperimentu piedāvātos datus. Tajā pašā laikā šis aspekts nosaka, ka ar mūsu metodi varam analizēt tikai kristāliskus savienojumus. Šajā darbā arī tika demonstrēts, ka sarežģītu materiālu (piemēram, kobalta un vara volframātu) gadījumā, EXAFS dati no vairākām absorbcijas malām (piemēram,  $\text{W L}_3$  un  $\text{Co/Cu K}$ -malas) var būt nepieciešami, lai iegūtu viennozīmīgu modeli. Par laimi, RMC/EA-tipa metodes ļauj viegli veikt šādu vairāku spektru vienlaikus apstrādi. Būtisks solis mūsu metodes izstrādē bija arī tās pārbaude un noteikto struktūras parametru nenoteiktības novērtējums, pielietojot metodi modeļdatiem – EXAFS spektram, iegūtam molekulārās dinamikas (MD) simulācijās. Tādējādi MD aprēķini ļauj pārbaudīt RMC simulācijās iegūtos rezultātus. No otras puses RMC/EA-EXAFS pieeja ļauj salīdzinoši vienkārši identificēt nepilnības empīriskajās potenciālu funkcijās, kas tiek izmantoti MD aprēķiniem.

Var sagaidīt, ka nākotnē dažādas RMC/EA metodes kombinācijas ar citiem skaitlisko simulāciju veidiem pavērs iespēju iegūt vēl vairāk informācijas par dažādu materiālu lokālo struktūru un dinamiku. Sevišķi intriģējoša šķiet iespēja izmantot RMC aprēķinu rezultātu – 3D struktūras modeli, kas atbilst visiem pieejamajiem eksperimentālajiem datiem – *ab-initio* elektroniskās struktūras, tādējādi arī materiāla ķīmisko un optisko īpašību aprēķiniem.

Visbeidzot, šajā darbā tika parādīts, izstrādātā RMC/EA metode ļauj pārbaudīt dažādu struktūras modeļu atbilstību eksperimentālajiem datiem: mēs parādījām, ka  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$  nanodaļiņas sastāv no  $\text{WO}_6$  un  $\text{CoO}_6$  ( $\text{CuO}_6$ ) oktaedriem. Savukārt tālāku sfēru ieguldījumu kopējā EXAFS spektrā analīze, ko iespējami padarīja izstrādātā RMC/EA metode, parādīja, ka  $\text{CoO}_6$  ( $\text{CuO}_6$ ) oktaedriem ir kopējās šķautnes, kamēr  $\text{WO}_6$  oktaedriem to, visticamāk, nav. Šis piemērs ievada ļoti daudzsoļu un plašu turpmāko iespējamo pētījumu klāstu, kur šajā darbā prezentētā metode tiek pielietota ne vien kristālisku cietvielu studijām, bet arī tādu materiālu pētījumiem, kur līdzsvara struktūra iepriekš nav zināma: t.i., dažādu nanostrukturētu materiālu, kompleksu maisījumu, cieto šķīdumu, nesakārtotu cietvielu pētījumiem.

## 6. SVARĪGĀKĀS TĒZES

Svarīgākie šajā darbā iegūtie rezultāti ir:

1. Izstrādātā apgrieztā Monte-Karlo/evolucionārā algoritma metode ļauj veikt efektīvu EXAFS datu kristāliskiem un nanokristāliskiem materiāliem analīzi, ievērojot statistisko un termisko nesakārtotību un daudzkārtējās izkliedes efektus.
2. Ūdeņraža jonu interkalācijas  $\text{ReO}_3$  kristālrežģī izraisītās pārmaiņas izpaužas kā divi atšķirīgi efekti ar atšķirīgiem raksturīgiem iestāšanās laikiem: (i) atomu kustības korelācijas vājināšanās, kas notiek relatīvi ātri, un (ii)  $\text{ReO}_6$  oktaedru pagriešanās un deformācija, kas ir daudz lēnāks process. Ievērojamā EXAFS amplitūdas samazināšanās  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  savienojumā, salīdzinot ar EXAFS tīrajā  $\text{ReO}_3$ , lielākoties ir izskaidrojama ar izmaiņām atomu kustības korelācijā.
3. Veiktā cinka oksīda Zn K-malas EXAFS spektra analīze norāda, ka ZnO režģa dinamika ir būtiski anizotropa: pastāv ievērojamas atšķirības starp atomu, kas atrodas vienā *ab*-plaknē, un atomu, kas atrodas līdzīgos attālumos, bet dažādās *ab*-plaknēs, mijiedarbībām. Tā rezultātā skābekļa līdzsvara novietojums gar *c*-asi mainās līdz ar temperatūras pieaugumu.
4. Vienlaikus Co/Cu K-malas un W  $L_3$ -malas EXAFS spektru analīze ļauj rekonstruēt  $\text{CoWO}_4$  un  $\text{CuWO}_4$  nanodaļiņu atomāro struktūru. Ir parādīts, ka šīs nanodaļiņas veido daži izkropļoti  $\text{WO}_6$  un  $\text{CoO}_6$  oktaedri, kur pēdējie ir savienoti ar šķautnēm.

# IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] S. J. Billinge and I. Levin. *Science* 316 (2007) 561.
- [2] A. Filippini. *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) R23.
- [3] J. J. Rehr and R. C. Albers. *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 621.
- [4] A. Kuzmin and R. Evarestov. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 055401.
- [5] D. F. Yancey, S. T. Chill, L. Zhang et al. *Chem. Sci.* 4 (2013) 2912.
- [6] S. J. Gurman and R. L. McGreevy. *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 9463.
- [7] J. Purans, N. D. Afify, G. Dalba et al. *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 055901.
- [8] J. Gaidelene, A. Kuzmin, J. Purans et al. *Phys. Status Solidi C* 2 (2005) 149.
- [9] A. Kuzmin. *Latvian J. Phys. Tech. Sci.* 2 (2006) 7.
- [10] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr et al. *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565.
- [11] A. Filippini, A. D. Cicco and C. R. Natoli. *Phys. Rev. B* 52 (1995) 15122.
- [12] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth et al. *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087.
- [13] R. McGreevy and L. Pusztai. *Mol. Simul.* 1 (1988) 359.
- [14] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 335218.
- [15] I.-K. Jeong and J. Ahn. *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 242901.
- [16] A. D. Cicco, A. Trapananti, S. Faggioni et al. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 135505.
- [17] P. Jóvári, P. Lucas, Z. Yang et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1625.
- [18] V. Krayzman, I. Levin, J. C. Woicik et al. *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 867.
- [19] M. Munõz, P. Argoul and F. Farges. *Am. Mineral.* 88 (2003) 694.
- [20] J. Holland. *Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*. MIT Press (1992). ISBN 978-0262581110.
- [21] A. Kalinko, R. A. Evarestov, A. Kuzmin et al. *J. Phys.: Conf. Ser.* 190 (2009) 012080.
- [22] N. Alberding, E. Crozier, R. Ingalls et al. *Le Journal de Physique Colloques* 47 (1986) C8.
- [23] A. Kuzmin, J. Purans, M. Benfatto et al. *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2480.
- [24] P. Dickens and M. Weller. *J. Solid State Chem.* 48 (1983) 407.
- [25] G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) R217.
- [26] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu et al. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [27] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao et al. *Nanotech.* 20 (2009) 332001.
- [28] A. I. Hochbaum and P. Yang. *Chem. Rev.* 110 (2010) 527.
- [29] P. D. C. King and T. D. Veal. *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 334214.
- [30] S. Pearton, D. Norton, K. Ip et al. *Prog. Mat. Sci.* 50 (2005) 293.
- [31] S. Singh, P. Thiagarajan, K. Mohan Kant et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6312.
- [32] A. Janotti and C. G. Van de Walle. *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
- [33] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein. *Acta Crystall. B* 25 (1969) 1233.
- [34] R. R. Reeber. *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 5063.
- [35] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein et al. *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425.
- [36] Z. L. Wang and J. Song. *Science* 312 (2006) 242.
- [37] Y. Yang, W. Guo, K. C. Pradel et al. *Nano Lett.* 12 (2012) 2833.

- [38] K. Rickers, W. Drube, H. Schulte-Schrepping et al. *AIP Conf. Proc.* 882 (2007) 905.
- [39] P. Fornasini. *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 7859.
- [40] S. L. Mair and Z. Barnea. *Acta Crystallogr. A* 31 (1975) 201.
- [41] E. Sevillano, H. Meuth and J. J. Rehr. *Phys. Rev. B* 20 (1979) 4908.
- [42] J. Albertsson, S. Abrahams and Å. Kvik. *Acta Crystallogr. B* 45 (1989) 34.
- [43] K. Kihara and G. Donnay. *Can. Mineral.* 23 (1985) 647.
- [44] H. Weitzel. *Solid State Commun.* 8 (1970) 2071.
- [45] S. Naik and A. Salker. *Solid State Sci.* 12 (2010) 2065.
- [46] J. B. Forsyth, C. Wilkinson and A. I. Zvyagin. *J. Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 8433.
- [47] A. Anders, A. Zvyagin, M. Kobets et al. *Sov. Phys. JETP* 35 (1972).
- [48] A. Kalinko and A. Kuzmin. *J. Lumin.* 129 (2009) 1144.
- [49] A. Kalinko and A. Kuzmin. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2595.
- [50] H. Jia, J. Stark, L. Q. Zhou et al. *RSC Advances* 2 (2012) 10874.

# AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

## Publicētie raksti

1. J. Timoshenko, A. Kuzmin, WAVELET DATA ANALYSIS OF EXAFS SPECTRA, *Comp. Phys. Commun.* 180 (2009) 920-925.
2. J. Purans, J. Timoshenko, A. Kuzmin, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, N. D. Afify, F. Rocca, S. De Panfilis, I. Ozhogin, S. I. Tiutiunnikov, FEMTOMETER ACCURACY EXAFS MEASUREMENTS: ISOTOPIC EFFECT IN THE FIRST, SECOND AND THIRD COORDINATION SHELLS OF GERMANIUM, *J. Phys.: Conf. Ser.* 190 (2009) 012063 (6 lapas).
3. A. Anspoks, A. Kuzmin, A. Kalinko, J. Timoshenko, PROBING NiO NANOCRYSTALS BY EXAFS SPECTROSCOPY, *Solid State Commun.* 150 (2010) 2270-2274.
4. J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF EXAFS IN GERMANIUM, *Cent. Eur. J. Phys.* 9 (2011) 710-715.
5. J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, REVERSE MONTE CARLO MODELLING OF THERMAL DISORDER IN CRYSTALLINE MATERIALS FROM EXAFS SPECTRA, *Comp. Phys. Commun.* 183 (2012) 1237-1245.
6. J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, AN EFFICIENT IMPLEMENTATION OF THE REVERSE MONTE CARLO METHOD FOR EXAFS ANALYSIS IN CRYSTALLINE MATERIALS, *J. Phys.: Conf. Ser.* 430 (2013) 012012 (4 lapas).
7. A. Kuzmin, A. Anspoks, A. Kalinko, J. Timoshenko, EFFECT OF COBALT DOPING ON THE LOCAL STRUCTURE AND DYNAMICS OF MULTIFERROIC  $\text{MnWO}_4$  and  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{WO}_4$ , *J. Phys.: Conf. Ser.* 430 (2013) 012109 (4 lapas).
8. J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, ANALYSIS OF EXAFS DATA FROM COPPER TUNGSTATE BY REVERSE MONTE CARLO METHOD, *Phys. Scripta* 89 (2014) 044006 (6 lapas).
9. J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, EXAFS STUDY OF HYDROGEN INTERCALATION INTO  $\text{ReO}_3$  USING THE EVOLUTIONARY ALGORITHM, *J. Phys.: Condens. Mat.* 26 (2014) 055401 (15 lapas). **IOP redaktora īpaši atzīmētais raksts.**
10. A. Anspoks, A. Kalinko, J. Timoshenko, A. Kuzmin, LOCAL STRUCTURE RELAXATION IN NANOSIZED TUNGSTATES, *Solid State Commun.* 183 (2014) 22-26.
11. A. Kuzmin, A. Anspoks, A. Kalinko, J. Timoshenko, R. Kalendarev, X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY OF Cu-DOPED  $\text{WO}_3$  FILMS FOR USE IN ELECTROCHEMICAL METALLIZATION CELL MEMORY, *J. Non-Cryst. Solids* 401 (2014) 87-91. (5 lapas).
12. A. Kuzmin, A. Anspoks, A. Kalinko, J. Timoshenko, R. Kalendarev, EXAFS SPECTROSCOPY AND FIRST-PRINCIPLES STUDY OF  $\text{SnWO}_4$ , *Phys. Scripta* 89 (2014) 044005 (5 lapas).
13. J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE LOCAL STRUCTURE AND LATTICE DYNAMICS OF WURTZITE-TYPE ZnO, *Acta Mater.* 79 (2014) 194-202.
14. J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, A. Kuzmin, LOCAL STRUCTURE AND DYNAMICS OF WURTZITE-TYPE ZnO FROM SIMULATION-BASED EXAFS ANALYSIS, *Phys. Status Solidi C* 11 (2014) 1472-1475.

15. J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko and A. Kuzmin, LOCAL STRUCTURE OF NANOSIZED TUNGSTATES REVEALED BY EVOLUTIONARY ALGORITHM; pieņemts publicēšanai žurnālā *Physica Status Solidi A* 2014. gadā.

### Publicēšanai iesniegti raksti

1. J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko and A. Kuzmin, ANALYSIS OF EXAFS DATA FROM COBALT TUNGSTATE  $\text{CoWO}_4$ : REVERSE MONTE CARLO APPROACH; iesniegts publicēšanai žurnālā *Journal of Physics: Conference Series*.
2. J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, I. Jonane, A. Kuzmin, LOCAL STRUCTURE OF MULTIFERROIC  $\text{Mn}_{1-c}\text{Co}_c\text{WO}_4$  SOLID SOLUTIONS REVEALED BY THE EVOLUTIONARY ALGORITHM; iesniegts publicēšanai žurnālā *Ferroelectrics*.

### Publicētie raksti, kas nav saistīti ar promocijas darba tēmu

1. V. Kashcheyevs, J. Timoshenko, QUANTUM FLUCTUATIONS AND COHERENCE IN HIGH-PRECISION SINGLE-ELECTRON CAPTURE, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 216801 (5 lapas).
2. L. Fricke, M. Wulf, B. Kaestner, V. Kashcheyevs, J. Timoshenko, P. Nazarov, F. Hohls, P. Mirovsky, B. Mackrodt, R. Dolata, T. Weimann, K. Pierz, H. W. Schumacher, COUNTING STATISTICS FOR ELECTRON CAPTURE IN A DYNAMIC QUANTUM DOT, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 126803 (5 lapas). **PRL redaktora īpaši atzīmētais raksts.**