

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Aleksandrs Kalinko

**MOLEKULĀRĀS DINAMIKAS METODES
IZMANTOŠANA RENTGENABSORBCIJAS
SPEKTRU INTERPRETĀCIJAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2012



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē».

Promocijas darba veids: disertācija.

Promocijas darba vadītājs: *Dr. phys. Aleksejs Kuzmins*

Promocijas darba recenzenti:

Dr. phys. Vjačeslavs Kaščejevs, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultāte

Dr. habil. phys. Donats Millers, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Dr. Francesco Rocca, vadošais pētnieks, Bruno Kesslera Fonds (FBK) un Nacionālās pētniecības padomes (CNR) Fotonikas un nanotehnoloģijas institūts (IFN)

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2012. gada 23. martā pulksten 15.00 LU Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā (Rīgā, Kalpaka bulv. 4) un Akadēmiskajā bibliotēkā (Rīgā, Rūpniecības ielā 10).

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs: *Dr. habil. phys. Ivars Tāle*.

© Aleksandrs Kalinko, 2012

© Latvijas Universitāte, 2012

ISBN 978-9984-45-450-4

Anotācija

Rentgenabsorbcijas spektroskopija ir tieša lokālās struktūras pētīšanas metode. Tomēr mūsdienās rentgenabsorbcijas spektra izstieptās sīkstruktūras spektru analizē pastāv grūtības daudzkārtīgās izkliedes efektu un termiskās nesakārtotības dēļ. Šajā darbā attīstīta jauna EXAFS spektru modelēšanas metode, kas balstās uz kvantu mehānikas un klasiskās molekulārās dinamikas (QMMD) pieeju, kas apvienota ar *ab initio* EXAFS spektru aprēķiniem. Metode ļauj iegūt unikālu informāciju par lokālo statisko un dinamisko atomāro struktūru kristāliskos materiālos, analizējot iegūtās daudzatomu sadalījuma funkcijas noteiktā temperatūrā un spiedienā. Šī metode tika lietota EXAFS spektru modelēšanai kristāliskiem ReO_3 , CaWO_4 un ZnWO_4 oksīdiem.

Saturs

1. Ievads	5
1.1. Darba motivācija	5
1.2. Darba mērķis	6
1.3. Darba zinātniskā novitāte	7
1.4. Autora ieguldījums	7
2. Rentgenstaru absorbcijas spektru analīze, izmantojot molekulāro dinamiku	8
2.1. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija	8
2.2. EXAFS spektru analīze, izmantojot molekulāro dinamiku	10
2.3. Konfigurāciju vidējā EXAFS signāla ab-initio aprēķini	13
3. Eksperimentālās metodikas	15
3.1. Paraugi un to raksturošana	15
3.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija	15
4. Rezultāti	17
4.1. ZnWO ₄ nanodaļiņu lokālā struktūra	17
4.2. MD-EXAFS metodes izmantojums	18
4.2.1. Kristālais ReO ₃	18
4.2.2. Kristālais CaWO ₄	20
4.2.3. Kristālais ZnWO ₄	21
Secinājumi	23
Aizstāvamās tēzes	26
Izmantotā literatūra	27
Autora publikācijas	30
Dalība konferencēs	31
Dalība skolās ar stenda referātiem	32

1. Ievads

1.1. Darba motivācija

Atomu struktūras zināšanas ir nepieciešamas, lai izprastu materiālu fiziskās un ķīmiskās īpašības. Tas ir sākuma punkts datoru simulācijām kondensētas vides fizikā, kam mūsdienās ir būtiska loma daudzās pētniecības jomās. Kvantu mehāniskie aprēķini, *Monte Carlo* un molekulārās dinamikas modelēšana ir populārākās mūsdienu metodes, kas ļauj detalizēti aprakstīt statistiskās un dinamiskās materiālu īpašības [1].

Kaut arī eksperimentālo struktūras pētīšanas metožu skaits ir relatīvi liels, ir tikai divas tiešas struktūras pētīšanas metodes, proti, *rentgenstaru (neitronu/elektronu) difrakcija* un *rentgena absorbcijas spektroskopija*.

Difrakcijas eksperimentos polikristāliskām cietām vielām mēra Brega refleksus un, izmantojot Rietvelda metodi, atrod struktūras parametrus un atomu pozīcijas elementāršūnā [2]. Polikristālisko vielu struktūru var aprakstīt, izmantojot simetrijas grupu un nelielu strukturālo parametru skaitu, kas pazīstami kā režģa parametri. Difrakcijas eksperimenti satur informāciju arī par atomu termisko kustību, kas ļauj novērtēt vidējo atomu kustības amplitūdu, ko apraksta ar *vidējās kvadrātiskās novirzes* (VKN) parametru.

Brega piķi ir redzami tikai gadījumā, ja struktūra ir periodiska; cita pīeeja tiek izmantota nesakārtotām cietām vielām, piemēram, stikliem un amorfām vielām. Šajā gadījumā eksperimentālais signāls ietver tikai difūzo izkliedi, kas ir elastīga mijiedarbība starp starojumu un cietu vielu. Nanomateriālos vienlaikus var parādīties gan difūzā, gan Brega izkliede. Tāpēc šādu materiālu tuvās un vidējās kārtības struktūru var atrast, izmantojot Furjē transformācijas procedūru [3], kuras rezultātā iegūst atomu pāra sadalījuma funkciju (PSF), kas parāda varbūtību atrast atomu pāri noteiktā attālumā. Pretēji difrakcijai termiskais atomu kustības ieguldījums PSF ir redzams kā vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze (VKRN), t. i., vidējā starpatomu attāluma izmaiņas.

Sinhrotona bāzēta rentgenabsorbcijas spektroskopija (RAS) ir spēcīga un daudzpusīga eksperimentāla metodika, kas ļauj pētīt lokālo elektronisko un atomu struktūru materiāliem gāzveida, šķidrā un cietā stāvoklī [4]. RAS var izmantot lokālās atomu struktūras noteikšanai makro-, mikro- un nanomateriāliem [5, 6]. RAS satur informāciju par daudzatomu sadalījuma funkcijām, tādējādi šī metode jūt 3D materiāla struktūru. Tomēr, ņemot vērā RAS analīzes problēmas sarežģītību, līdz šim tās praktisko lietošanu ierobežoja tuvāko kaimiņu parametru – attāluma, koordinācijas skaitļu, statistiskās un termiskās VKRN – un jonu oksidācijas pakāpes noteikšana. Tādējādi rentgenabsorbcijas spektroskopijas un difrakcijas tehnikas ir komplementāras metodes statistiskās un dinamiskās struktūras noteikšanai.

Būdamā lokālās struktūras noteikšanas metode, RAS tiek plaši izmantota jonu hidratācijas struktūras pētījumos dažādos šķidrums [7]. Var tikt pētīta stiklu struktūra, noskaidrojot lokālo struktūru ap konkrēto absorbējošo atomu [8]. Var

tikt pētīts arī piemaisījumu telpiskā sadalījuma viendabīgums stiklos, kā arī noteikta klasteru veidošanās atkarībā no piemaisījuma koncentrācijas [9, 10]. Jāņem vērā, ka neviena cita tiešā strukturālā metode nevar sniegt šādu informāciju. RAS ir labi piemērota ar spiedienu vai temperatūru inducētu fāžu pāreju [11, 12] un *in-situ* ķīmisko reakciju [13] pētīšanai. Tādējādi RAS lietošana dažādās fizikas un ķīmijas jomās var būt ļoti noderīga, lai atrisinātu daudzus praktiskus uzdevumus, kuri saistīti ar struktūras noteikšanu.

Eksperimentālos rentgenstaru absorbcijas spektrus tradicionāli iedala divās daļās: rentgenstaru absorbcijas piemalas struktūra (XANES), kas atrodas līdz apmēram 50 eV virs Fermi līmeņa un ietver elektronu efektus, un rentgenabsorbcijas spektra izstieptā sīkstruktūra (EXAFS), kas stiepjas līdz aptuveni 2000 eV virs Fermi līmeņa un satur lokālo strukturālo informāciju ap absorbējošo atomu. Šajā darbā aplūkota un analizēta tikai EXAFS spektra daļa.

Lai gan vispārīgā EXAFS teorija ir izstrādāta pietiekami sen [4], standarta EXAFS spektru analīzes procedūra ir lietojama tikai pirmajai koordinācijas sfērai ap absorbētāju. Tajā ņem vērā tikai atomu pāru sadalījuma ieguldījumu, kas pazīstams kā vienkārtīgās izkliedes (VI) efekts. Šādu analīzi var veikt arī tālākām koordinācijas sfērām, bet tikai tad, ja ieguldījums no daudzatomu sadalījuma, kas pazīstams kā daudzkārtīgās izkliedes (DI) efekti, ir nenozīmīgs. Diemžēl šāda prasība, strikti runājot, nekad nav izpildīta, tomēr dažos gadījumos DI efektu neņemšana vērā var būt pieņemams risinājums spektru analīzē [14].

Vispārīgā gadījumā pilna EXAFS spektra analīzei jāizmanto sarežģītāka metode, kas ņem vērā daudzkārtīgās izkliedes efektus. Mūsdienās šādas datorprogrammas ir pieejamas [15–17], tomēr tās spēj veikt aprēķinus tikai statistiskām atomu konfigurācijām vai ņem vērā termisko atomu kustību, izmantojot vienkāršus analītiskus tuvinājumus, piemēram, Einšteina vai Debaja modeļus. Jāatzīmē, ka termiskā nesakārtotība būtiski ietekmē EXAFS spektru, tās ietekme uz signālu var sasniegt līdz 20–80% no kopējās amplitūdas. Tāpēc precīzām termiskās atomu kustības aprakstam ir svarīga loma EXAFS spektru analīzē, kas joprojām paliek atklāts jautājums.

Iespējamais šīs problēmas risinājums ir izmantot molekulārās dinamikas (MD) vai *Monte Carlo* (MC) simulācijas kopā ar *ab initio* EXAFS aprēķiniem. Izmantojot mijiedarbības potenciālu modeli, abas metodes ļauj iegūt atomu konfigurācijas kopu, ko var izmantot, lai aprēķinātu konfigurācijas vidējo EXAFS signālu noteiktos eksperimentālos apstākļos (temperatūra, spiediens).

1.2. Darba mērķis

Galvenais šī darba mērķis ir turpināt attīstīt jaunu EXAFS spektru modelēšanas metodi, kas balstās uz kvantu mehānikas un klasiskās molekulārās dinamikas (QMMD) pieeju, apvienotu ar *ab initio* EXAFS spektru aprēķiniem. Metode ļauj iegūt unikālu informāciju par lokālo atomu statisko un dinamisko struktūru kristāliskos materiālos, analizējot daudzatomu sadalījuma funkcijas noteiktā temperatūrā un spiedienā.

Šīs metodes priekšrocība ir spēja precīzi ņemt vērā termisko nesakārtotību daudzkārtīgās izkliedes teorijā, kas ļauj tiešā veidā modelēt kopējo EXAFS signālu.

Jāņem vērā, ka klasiskās molekulārās dinamikas izmantošana ļauj veikt analīzi tikai augstas temperatūras reģionā, tomēr šādi ierobežojumi nav raksturīgi pašai metodei, šo ierobežojumu var noņemt, klasiskās MD vietā izmantojot kvantu MD.

Šī darba uzdevumi ir parādīt

- analīzes metodes iespējas eksperimentālo EXAFS spektru modelēšanā un interpretācijā kristāliskajiem ReO_3 , CaWO_4 un ZnWO_4 oksīdiem. Šie trīs materiāli aptver dažāda veida 5d elementu (W, Re) lokālo koordināciju un tās kropļojumus: sākot no regulāra tetraedra tetraedriskā CaWO_4 , deformētu oktaedru monoklīnā ZnWO_4 un, visbeidzot, regulāru oktaedru kubiskā perovskitā ReO_3 ;
- EXAFS metodes iespējas ir stipri izkropļotas lokālās atomārās struktūras noteikšanā nanokristāliskam ZnWO_4 oksīdam ar lielu virsmas ietekmi uz struktūru.

1.3. Darba zinātniskā novitāte

Tika veikts lokālās atomārās struktūras pētījums (līdz $\sim 6 \text{ \AA}$ ap absorbējošu atomu) ReO_3 , CaWO_4 un ZnWO_4 kristāliem, izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju (EXAFS), vienlaikus ņemot vērā termisko nesakārtotību un daudzkārtīgās izkliedes efektus ar QMMD-EXAFS pieeju.

Izmantojot EXAFS mērījumus, tika noteikta ievērojama lokālās struktūras deformācija ap W un Zn atomiem nanokristāliskā ZnWO_4 , salīdzinot ar mikrokristālisko cinka volframātu. Komplementāri EXAFS un Ramana spektroskopijas pētījumi ļāva secināt, ka $[\text{WO}_6]$ oktaedra deformācijas rezultātā nanokristāliskā ZnWO_4 veidojas īsas dubultas volframa-skābekļa saites.

1.4. Autora ieguldījums

Lielākā daļa darba paveikta Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā. EXAFS mērījumi tika veikti HASYLAB (Hamburga, Vācija), izmantojot DORIS III uzglabāšanas gredzena sinhrotrona starojumu.

Autors ir piedalījies nanoparaugu sintēzē, to raksturošanā ar IS un Ramana spektroskopijām, nano- un mikrokristālisku ZnWO_4 un CaWO_4 paraugu EXAFS spektru temperatūras atkarības mērījumos. Autors ir veicis kvantu mehāniskos aprēķinus, eksperimentālo EXAFS datu analīzi un EXAFS spektru modelēšanu, izmantojot LASC klastera tipa datoru [18]. Autors izstrādājis datoru kodu spēka lauka potenciālu parametru optimizācijai, izmantojot atkvēlināšanas metodi.

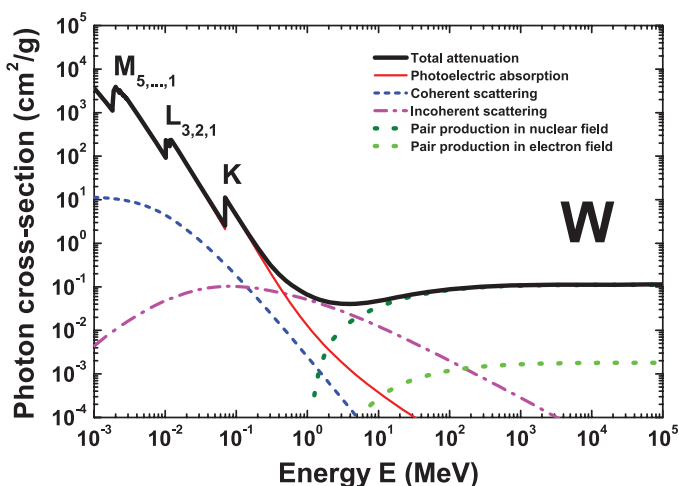
Šī darba rezultāti ir prezentēti 9 starptautiskās konferencēs un 4 starptautiskās skolās no 2008. līdz 2011. gadam un apspriesti Cietvielu fizikas institūta zinātniskā seminārā 2011. gada 9. maijā. Galvenie rezultāti ir publicēti 7 SCI rakstos.

2. Rentgenstaru absorbcijas spektru analīze, izmantojot molekulāro dinamiku

2.1. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija

Rentgenstaru mijiedarbība ar vielu var notikt elastīgi, kad fotona kinētiskā enerģija saglabājas, un neelastīgi, kad fotona kinētiskā enerģija nesaglabājas. Neelastīgas izkliedes procesā fotons var zaudēt vai iegūt enerģiju. Ir trīs veidi neelastīgai rentgenstaru mijiedarbībai ar matēriju: elektronu fotoierosme, Komptona efekts un elektronu–pozitronu pāru izveidošanās.

2.1. attēlā ir parādīts fotonu šķērsgrīzums atkarībā no ierosināšanas enerģijas volframa atomam. Cieta rentgena diapazonā (10 keV) fotoierosināšana ir dominējošs process, tāpēc pieņēmumu, ka absorbcijas koeficients ir proporcionāls fotoierosmes pārejai, var akceptēt.



2.1. attēls. Fotonu šķērsgrīzuma komponentes un kopējā atšķaidīšana volframa atomam. K, L, M ir absorbcijas malas, kas saistītas ar elektronu pārejām no iekšējām atoma čaulām

Rentgenstaru absorbcijas spektroskopijas eksperimentos tiek mērīta rentgenstaru absorbcija paraugam ar biezumu (d) kā funkcija no rentgenstara enerģijas. Rentgenstaru absorbcijas koeficientu $\mu(E)$ nosaka no kritošā (I_0) un caurejošā (I) rentgenstara gaismas intensitātes.

$$\mu(E) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.1)$$

Eksperimentālā absorbcijas koeficienta izmaiņas ar enerģiju (2.2. attēls) parāda trīs galvenās īpašības: absorbcijas koeficienta samazināšanos ar fotonu enerģijas

palielināšanos līdz asam absorbcijas koeficienta lēcienam pēc noteiktas enerģijas, ko sauc par absorbcijas malu, un nelielas absorbcijas koeficienta izmaiņas pēc absorbcijas malas ar oscilējošu struktūru. Pēdējo īpašību sauc par pagarināto rentgenstaru absorbcijas sīkstruktūru (EXAFS). EXAFS signāla definīcija ir rentgenstaru absorbcijas koeficienta (μ) normalizēta oscilējoša daļa pie enerģijām virs konkrētās absorbcijas malas:

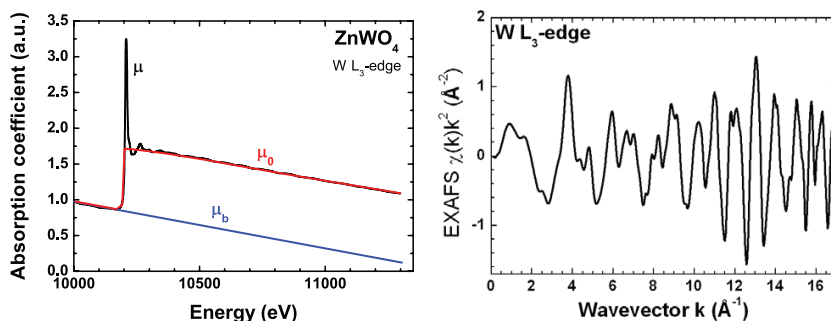
$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E) - \mu_b(E)}{\mu_0(E)}, \quad (2.2.)$$

kur

$\mu_b(E)$ – fona absorbcija ārējo elektronu čaulu dēļ,

$\mu_0(E)$ – atomārs ieguldījums.

Šādu sīkstruktūru izraisa fotoelektronu izkliede uz kaimiņu atomiem apkārt absorbtējam. Tā satur struktūras un elektronu informāciju par pētāmo materiālu.



2.2. attēls. Pa kreisi – eksperimentālais W L₃ malas rentgenabsorbcijas spektrs (μ) ZnWO₄, μ_0 ir atomārs ieguldījums, $\mu_b(E)$ ir fona absorbcija ārējo elektronu čaulu dēļ. Pa labi – EXAFS oscilācijas izdalītas no eksperimentālā absorbcijas koeficienta

EXAFS signāla interpretācija sniedz detalizētu informāciju par lokālo atomāro struktūru (attālumus līdz tuvākajiem atomiem, kaimiņatomu skaitu un termisku vai statistisku nesakārtotības faktoru). Standarta EXAFS datu analīze balstās uz signāla sadalīšanu pa dažādām koordināciju sfērām. Šiem mērķiem kalpo izmantotā signāla Furjē (FT) un apgrieztā–Furjē (BFT) transformācijas. FT pārveido EXAFS signālu no k -telpas R -telpā, kurā mēs varam redzēt reģionus, kas atbilst dažādām koordinācijas sfērām. Ar BFT izvēlamies reģionu, kas atbilst vienai koordinācijas sfērai, un, veicot BFT, atdalām atbilstošo EXAFS signālu k -telpā. Šis signāls turpmāk tiek izmantots modeļēšanai. Visizplatītākā metode ir EXAFS signāla parametrizācija, izmantojot Gausa un kumulantu pieeju [19]. Šajā pieejā tiek izmantots neliels parametru skaits, kas apraksta kaimiņatomu skaitu (N), attālumu līdz kaimiņatomiem (R) un vidējo kvadrātisko relatīvo novirzi jeb EXAFS Debaja–Vallera faktoru (σ^2). Vēl viena iespēja ir radiālās sadalījuma funkciju (RDF) rekonstrukcija, izmantojot regularizācijas tehniku [20]. Vairumā gadījumu ir iespējams veikt analīzi tikai pirmajā koordinācijas sfērā, jo

tur nav daudzkārtīgās izkliedes efektu ietekmes. Dažos īpašos gadījumos ir iespējams veikt arī tālāko koordinācijas sfēru analīzi. Tomēr ir svarīgi atcerēties, ka to var darīt tikai tad, ja signāli no vairākām koordinācijas sfērām un daudzkārtīgās izkliedes nepārklājas.

Pārsvārā visos praktiskos piemēros daudzkārtīgās izkliedes efektu ietekme uz signālu pēc pirmās koordinācijas sfēras ir būtiska. Vēl viens svarīgs jautājums ir statistiskās un termiskās nesakārtotības apraksts materiālā. Kristālisko materiālu gadījumā, kur atomu pozīcijas stingri definētas, pilna spektra analīze, ņemot vērā termisko nesakārtotību, ir sarežģīta un daudzos gadījumos nav iespējama. Tas ir saistīts ar piedzišanas parametru skaitu, lai aprakstītu atomu kustības korelāciju, ņemot vērā visus izkliedes ceļus. Nekristāliskos materiālos, kā, piemēram, stikli vai šķidrums, problēma kļūst arvien sarežģītāka.

Lai atrisinātu šo problēmu, pastāv uzlabotas analīzes metodes, kas apvieno molekulāro dinamiku un *Monte Carlo* simulācijas ar parasto EXAFS spektru analīzi vai *ab-initio* EXAFS spektru aprēķiniem. Literatūrā var atrast dažādas kombinācijas modernai EXAFS spektru analīzei. Liela daļa darbu ir veltīta stiklu lokālās struktūras analīzei [21–26]. Daudzos darbos pētīta dažādu jonu lokālā struktūra dažādos šķīdumos [27–30] vai materiāli šķīdā fāzē [31–33]. Pēdējos gados darbi, kas ir veltīti monoatomu un sarežģītāku cietu savienojumu lokālās struktūras pētījumiem, izmantojot EXAFS un MD, kļuvuši vairāk izplatīti [34–43].

2.2. EXAFS spektru analīze, izmantojot molekulāro dinamiku

Grūtības EXAFS analīzē galvenokārt ir saistītas ar diviem efektiem. Pirmais ir fotoelektrona daudzkārtīgās izkliedes efekts. Šis efekts apgrūrina EXAFS spektru analīzi aiz pirmās koordinācijas sfēras, jo signāli starp turpmākām koordinācijas sfērām un iepriekšējām koordinācijas sfērām stipri pārklājas. Iepriekš aprakstīto RAS teoriju tiešā veidā nevar lietot ļoti lielu piedzišanas parametru skaita dēļ. Katru vienkārtīgās vai daudzkārtīgās izkliedes ceļu var aprakstīt ar trim parametriem. Ja palielinām analīzes intervālu, izkliedes ceļu skaits pieaugs eksponenciāli, kas noved pie eksponenciāla piedzišanas parametru pieauguma. Saskaņā ar Naikvista teorēmu (2.3.) piedzišanas parametru skaitam jābūt mazākam par neatkarīgu punktu skaitu (N_{exp}) eksperimentālā signālā.

$$N_{exp} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} + 2, \quad (2.3.)$$

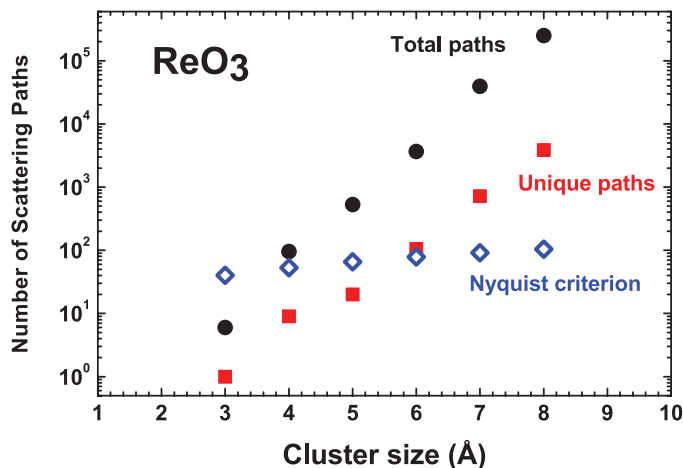
kur

Δk – analīzē izmantotais spektra intervāls k -telpā,

ΔR – analīzē izmantotais spektra intervāls R -telpā.

2.3. attēlā parādīts izkliedes ceļu skaits atkarībā no klastera izmēra ReO_3 piemērā. Melnie apļi un sarkanie kvadrāti atbilst attiecīgi kopējam un unikālam izkliedes ceļu skaitam. Jāņem vērā, ka unikālais ceļu skaits ir iegūts, izmantojot simetriju kristāla statistiskai atomu konfigurācijai. Ja simetrijas operācijas nevar izmantot, piemēram, viens no atomiem ir novietots no simetrijas punkta, jāņem vērā kopējais izkliedes ceļu skaits.

Zilie rombi parāda neatkarīgu eksperimentālo datu punktu skaitu saskaņā ar Naikvista teorēmu. Δk tika izvēlēts 20 \AA^{-1} , kas atbilst mūsdienu eksperimentālo iekārtu iespējām, ΔR ir 8 \AA .



2.3. attēls. ReO_3 izkliedes ceļu skaits atkarībā no klastera izmēra

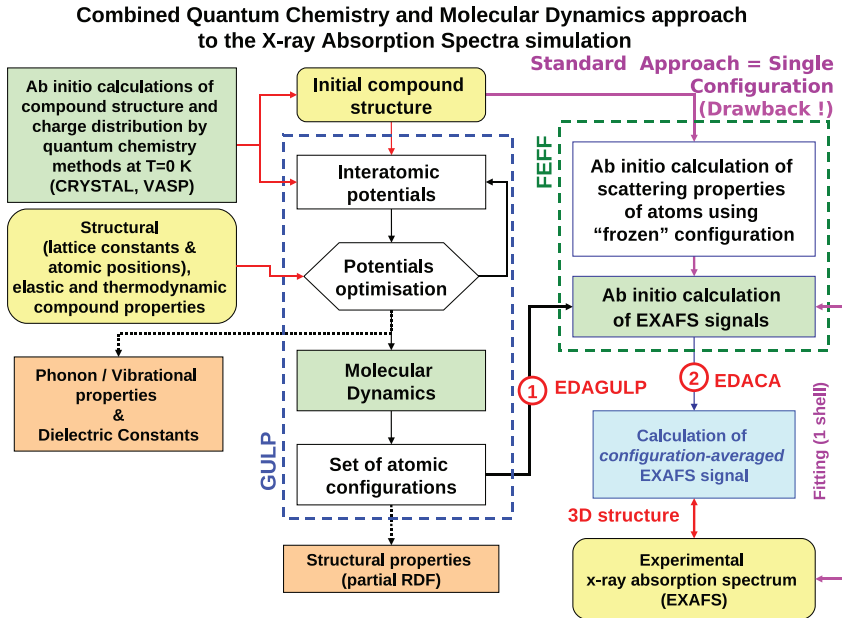
Otrā problēma ir saistīta ar termisko atomu kustību, kas spēcīgi samazina signāla amplitūdu. Šī efekta pareizs apraksts nav iespējams, izmantojot standarta analīzes pieeju. Daudzkārtīgās izkliedes efektu ieguldījums ir ļoti atkarīgs no atomu pozīcijām. Tā kā elektronu kustība ir daudz ātrāka nekā atomu kustība, sistēmu var aprakstīt ar statisku atomu konfigurāciju kopu, kur katrai konfigurācijai ir savs raksturīgs EXAFS signāls. Reālam EXAFS signālam atbilst vidējais no visiem EXAFS signāliem, kas atbilst katrai konfigurācijai.

Lai veiktu precīzu pilna EXAFS spektra analīzi, ieskaitot daudzkārtīgās izkliedes efektus un termisko nesakārtotību, ir nepieciešama *ab-initio* EXAFS spektru aprēķinu kombinācija ar molekulārās dinamikas simulācijām. *Ab-initio* aprēķini ļauj pareizi aprēķināt EXAFS signālu statistiskai konfigurācijai, ņemot vērā daudzkārtīgās izkliedes efektu ietekmi. Molekulārās dinamikas simulāciju rezultātā tiek iegūta atomu konfigurācijas atomu kopa. Šie aprēķini dod atomu kustības laika gaitā noteiktā temperatūrā.

2.4. attēlā ir parādīta vispārējā MD-EXAFS simulācijas shēma [38–39]. Tā apvieno trīs aprēķinu metodes: kvantu ķīmiju, molekulāro dinamiku un *ab-initio* EXAFS aprēķinus.

Analīzes sākuma punkts ir materiāla struktūra. Labākais veids, kā to iegūt kristāliskiem savienojumiem, ir difrakcijas eksperimenti. Strukturālā informācija un citas fizikālās īpašības dod priekšstatu, kādā veidā izvēlēties mijiedarbības potenciālu starp atomiem. Kad starpatomu potenciāla forma ir definēta, var veikt optimizācijas procedūru, lai iegūtu potenciāla parametrus, kas ļauj modelēt struktūru un pārējās

fizikālās īpašības. Iegūtais modelis tiek izmantots MD simulācijās, kas rezultātā dod atomu konfigurācijas kopu.



MD modelēšanas rezultāti ļauj izdarīt dažus secinājumus par starpatomu potenciālu pareizību. Var aprēķināt radiālā sadalījuma funkcijas un salīdzināt ar radiālā sadalījuma funkciju pirmajā koordinācijas sfērā, kas iegūta no standarta EXAFS datu analīzes. Papildus vidējo atoma pozīciju var salīdzināt ar sākotnējo struktūru, lai pārbaudītu, vai nav ievērojamas atomu nobīdes no līdzsvara pozīcijām. Ievērojama nobīde, kas nav saistīta ar fāžu pārejām un difūziju, norāda uz iespējamām potenciālā modeļa problēmām.

Pēc MD modelēšanas procedūras katra atoma konfigurācija tiek izmantota, lai aprēķinātu EXAFS signālu. Tālāk no visām konfigurācijām aprēķina vidējo EXAFS signālu, kuru tieši var salīdzināt ar eksperimentāli izmērītu spektru, kas ir tālāka pārbaude starpatomu potenciālu modelim.

Potenciāla parametru optimizācijas soli eksperimentāli izmērītās fizikālās īpašības var papildināt ar kvantu ķīmijas aprēķiniem. Labākais piemērs ir fononu dispersija Brilluena zonā. Lielākajai daļai materiālu ir salīdzinoši viegli izmērīt svārstību frekvences Γ punktā, izmantojot Ramana un infrasarkanā spektroskopiju. Turpretī fononu izkliedes mērījumi ir sarežģīti eksperimentāli uzdevumi, ko var veikt tikai ar liela mēroga eksperimentālām iekārtām, izmantojot neitronus vai rentgenstaru sinhrotrona radiāciju. Savukārt fononu dispersija var palīdzēt stabilizēt potenciālo parametru optimizācijas procedūru, norādot dinamiskās sistēmas īpašības.

2.3. Konfigurāciju vidējā EXAFS signāla *ab initio* aprēķini

MD simulāciju rezultātā tiek iegūta atomu konfigurāciju kopa. Katra atsevišķa konfigurācija apraksta sistēmas stāvokli kādā laika brīdī. Šādas konfigurācijas var izmantot īpašību aprēķināšanai, kas ir atkarīgas no atomu kustībām. EXAFS aprēķinu gadījumā katra statistiska atomu konfigurācija tiek izmantota, lai aprēķinātu EXAFS spektru, izmantojot daudzkārtīgās izkliedes teoriju. Tālāk tiek aprēķināts konfigurāciju vidējais EXAFS signāls, kurš satur sevī termiskās kustības efektu ar daudzkārtīgās izkliedes efektiem:

$$\chi(k) = \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} \left(\sum_n \sum_j \frac{N_j f_j^n(k, t)}{k R_j^2(t)} \sin[2k R_j(t) + \delta_j^n(k, t)] \right), \quad (2.4)$$

kur

j – atomu grupas ar N_j atomiem R_j attālumā,

n – izkliedes kārtā,

t – «laika» mainīgais, kas norāda uz atomu konfigurācijas numuru MD simulācijā,

N_t – kopējais atomu konfigurāciju skaits,

$f_j^n(k, t)$ – izkliedes amplitūdas funkcija,

$\delta_j^n(k, t)$ – pilna fāzes nobīdes funkcija.

Pareizā EXAFS spektru modelēšanā atomu konfigurāciju kopai jāatbilst dažiem nosacījumiem. Pirmais ir konfigurāciju skaits. Iegūto konfigurāciju skaits molekulārās dinamikas simulāciju rezultātā ir proporcionāls simulāciju laikam. Fotoabsorbcijas procesa raksturīgais laiks ir 10^{-15} – 10^{-16} sekundes. Atomu kustības raksturīgais laiks ir 10^{-13} – 10^{-14} sekundes. Tas nozīmē, ka viens fotoabsorbcijas process redz «iesaldētu» atomu struktūru. Bet eksperimenta raksturīgais laiks ir sekunžu diapazonā, tātad eksperimentālais EXAFS signāls ir superpozīcija no statisko stāvokļu EXAFS signāliem. Cietām vielām, kur atomi svārstās apkārt līdzsvara pozīcijai, simulācijas laikam jābūt lielākam nekā atomu svārstību raksturīgajam laikam. Tas ļaus iegūt atomu konfigurācijas ar visām iespējamām atomu pozīcijām. Tā kā MD simulācijās laiks ir diskrets, ir jāizvēlas pareizs laika soļa lielums, lai iegūtu gludo atomu kustības trajektoriju. Kaut gan EXAFS modelēšanā tas nav nepieciešams nosacījums, ir svarīgi, lai būtu atomu konfigurācijas kopa, kas ietver sevī visas iespējamās atomu pozīcijas. No vienas puses, pārāk liela laika soļa izvēle pagarina modelēšanai vajadzīgo laiku. No citas puses, mazais laika solis noved pie pārāk liela atomu konfigurāciju skaita, kas ir nepieciešams EXAFS signāla aprēķiniem. Tas arī nevajadzīgi palielina aprēķinu laiku. Vajadzīgā MD simulācijas laika novērtēšanai var izmantot Ramana vai infrasarkanā spektroskopiju. Zemākas frekvences kustības dod minimālo laiku, kurā nepieciešams veikt MD simulācijas. Otrais nosacījums ir atomu skaits MD simulācijās. Cietu vielu modelēšanā tiek izmantoti periodiskie robežnosacījumi. Tas izraisa atomu kustības korelācijas attālumos, lielākos par klastera izmēriem. Tātad EXAFS signāla aprēķini bez mērķīgām korelācijām ir iespējami tikai attālumos, mazākos par pusi no klastera izmēra. Piemēram, ja tiek izmērīts EXAFS signāls līdz 6 Å, MD simulācijās klastera izmēram jābūt vismaz 12 Å visās dimensijās. Protams, lielāka kaste palielina simulācijas laiku. Tāpēc ir jāizvēlas minimāli nepieciešamais klastera izmērs. Vēl viena svarīga

piezīme par datoru kodiem, kas aprēķina EXAFS signālu no statistiskās konfigurācijas. Šajā darbā izmantots FEFF [44–45] kods. EXAFS signāls tiek aprēķināts, ņemot vērā visas daudzkārtīgās izkliedes ieguldījumus līdz astotajai kārtai. Daudzkārtīgās izkliedes ceļu skaits palielinās eksponenciāli ar atomu skaitu klasterī, bet FEFF programmai ir ierobežojums uz daudzkārtīgās izkliedes ieguldījumu skaitu. Atkarībā no materiāla daudzkārtīgās izkliedes ceļu skaits var atšķirties, taču šajā darbā visiem materiāliem FEFF varēja izrēķināt EXAFS signālu līdz pat 6 Å.

3. Eksperimentālās metodikas

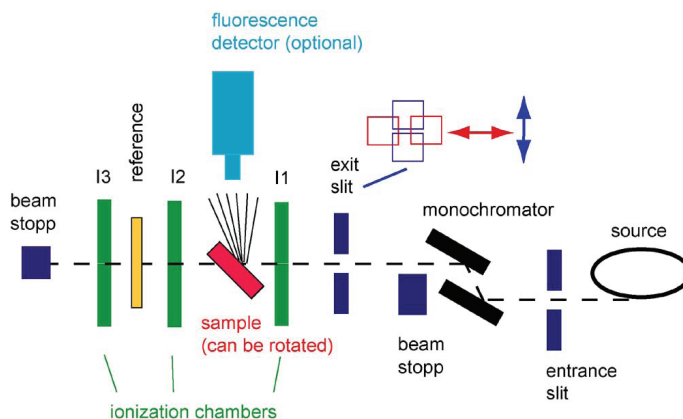
3.1. Paraugi un to raksturošana

Darbā izmantoti mikrokristāliski ReO_3 un CaWO_4 komerciāli pieejami pulveri ar 99,9% tīrības pakāpi. ZnWO_4 nano- un mikrokristāliskais pulveris tika sintezēts, izmantojot nogulsnešanas tehniku.

Paraugi raksturoti, izmantojot rentgenstaru difrakciju, infrasarkano, Ramana un fotoluminiscences spektroskopiju. Lokālās struktūras noteikšanai veikti rentgenstaru absorbcijas mērījumi CaWO_4 un ZnWO_4 paraugiem.

3.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija

Rentgenstaru absorbcijas mērījumi veikti caurejošā režīmā HASYLAB DESY C1 līnijā (3.1. attēls) temperatūras intervālā 10–300 K Zn K (9659 eV) un W L_3 (10.207 eV) malās. Uzglabāšanas gredzens DORIS III tika darbināts pie $E = 4,44 \text{ GeV}$ un $I_{\text{max}} = 140 \text{ mA}$ 5 saišķu režīmā ar dzīves laiku 4 stundas. Augstākas kārtas harmonikas dzēstas, noskaņojoties uz 60% līmeņa no intensitātes maksimuma Si (111) monohromatora kristālam kopā ar stara stabilizācijas atgriezenisko kontroli. Rentgenstarojuma intensitāte mērīta, izmantojot trīs jonizācijas kameras, papildītas ar argona un kriptonu gāzēm. *Oxford Instruments* šķidrā hēlija plūsmas kriostats izmantots nepieciešamās parauga temperatūras uzturēšanai. Temperatūra tika stabilizēta $\pm 0,5$ grāda robežās katrā eksperimentā. Pulvera paraugi tika nosēdināti uz *Millipore* filtriem un nosegti ar līmlenti. ZnWO_4 nosēdinātu pulveru svars izvēlēts tā, lai sasniegtu absorbcijas malas lēcieni $\Delta\mu \sim 1,0$ gan Zn K un W L_3 malām, jo katrs paraugs tika mērīts vienā garā



3.1. attēls. C līnijas DORIS III uzglabāšanas gredzena rentgenstaru absorbcijas eksperimenta shematiskais skats [47]

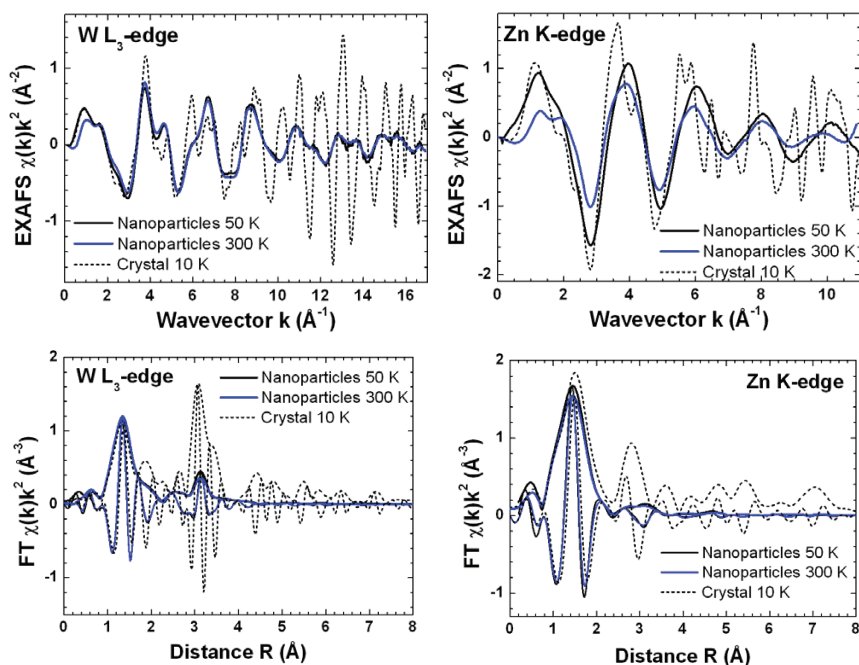
mērījumā enerģijas diapazonā no 9500 līdz 11 300 eV. CaWO_4 gadījumā absorbcijas lēciens tika optimizēts W L_3 malai un tika izvēlēts aptuveni viens. Volframa folija tika izmantota kā atsaucis paraugs, lai kontrolētu monohromatora stabilitāti.

Ekspērimētāli temperatūras atkarības EXAFS spektri Re L_3 malai polikristāliskā ReO_3 paņemti no [46].

4. Rezultāti

4.1. ZnWO₄ nanodaļiņu lokālā struktūra

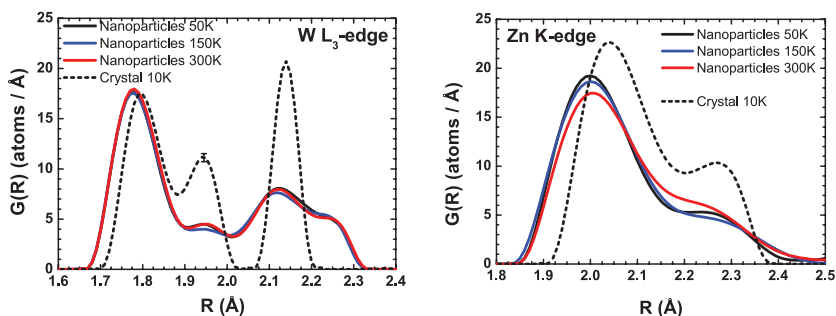
ZnWO₄ nano- un mikrokristālisko daļiņu lokālā struktūra un dinamiskās īpašības pētītas ar temperatūras atkarīgu rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju Zn K un W L₃ malām. Iegūtie rezultāti salīdzināti ar rentgenstaru pulvera difrakcijas, Ramana un fotoluminiscences mērījumu rezultātiem, kas ļāva izanalizēt lokālo atomu un elektronu struktūru no dažādiem aspektiem.



4.1. attēls. Eksperimentālo EXAFS spektru temperatūra atkarībā W L₃ un Zn K malām – tās salīdzinājums nano- un mikrokristāliskam ZnWO₄. Izvēlētie signāli ir parādīti ieskatam. Attēlotas eksperimentālo EXAFS signālu Furjē transformācijas moduļa un imaginārās daļas W L₃ un Zn K malām

Rentgenstaru difrakcijas mērījumi ZnWO₄ nanodaļiņām parāda tikai difūzu izkliedi, kas ļauj novērtēt nanodaļiņu izmēru, ne lielāku kā 2 nm. Optiskās īpašības un novērotās režģu dinamikas izmaiņas nevar izskaidrot tikai ar izmēra samazināšanos, bet tās ir saistītas ar atomu struktūru relaksāciju, ieskaitot virsmas defektu veidošanos.

Spēcīga struktūras relaksācija tika apstiprināta ar rentgenstaru absorbcijas spektroskopijas pētījumiem. 4.1. attēlā ir parādīta eksperimentāli izmērītu EXAFS spektru un atbilstošo Furjē transformāciju temperatūras atkarība abām malām. Neatkarīga W L₃ un Zn K malu EXAFS signālu analīze, izmantojot no modeļa neatkarīgu pieeju, ļāva rekonstruēt pirmās koordinācijas sfēras radiālo sadalījumu funkciju (4.2. attēls) un izsekot tās temperatūras atkarībai. Tika novērotas ievērojamas [WO₆] un [ZnO₆] oktaedru deformācijas nanodaļiņās, kas parāda tikai nelielu temperatūras atkarību. Deformācija parāda, ka metāla skābekļa saites līdz tuvākajiem skābekļa atomiem saīsinās, bet garākās saites kļūst vājākas. Ramana un EXAFS spektroskopijas rezultāti ļauj izdarīt secinājumu par W=O dubultsaišu veidošanos nanodaļiņās.



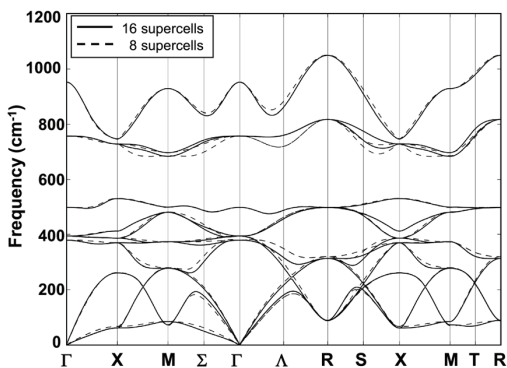
4.2. attēls. Rekonstruētās radiālā sadalījuma funkcijas pirmajai koordinācijas sfērai W un Zn atomiem – nanokristāliska un nanokristāliska ZnWO₄ salīdzinājums

4.2. MD-EXAFS metodes izmantojums

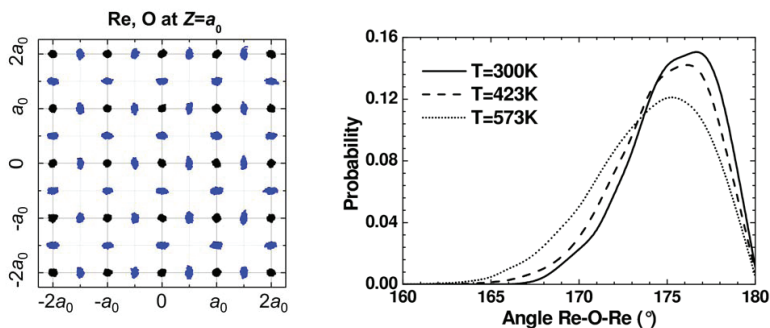
4.2.1. Kristālais ReO₃

ReO₃ piemīt samērā vienkārša struktūra, kas ir aprakstāma tikai ar vienu strukturālo parametru [48–49]. Tā fizikālās īpašības ir diezgan labi izpētītas, un ir pieejami EXAFS temperatūras atkarības mērījumi [46]. Tāpēc tas tika izvēlēts kā piemērs MD-EXAFS metodes izmantošanai. Papildu ReO₃ modelēšana ar molekulārās dinamikas metodi ir iespējama, jo tas ir veidots no regulāriem ReO₆ oktaedriem, kurus var aprakstīt ar relatīvi vienkāršu spēka lauka modeli. Tomēr bija nepieciešams izmantot kvantu mehānikas aprēķinus, lai paplašinātu zināšanas par ReO₃ fizikālajām īpašībām. Galvenais sasniegums ir fononu dispersijas likņu aprēķini no pirmajiem principiem (4.3. attēls), kas tālāk izmantoti spēka lauka modeļa precizēšanai.

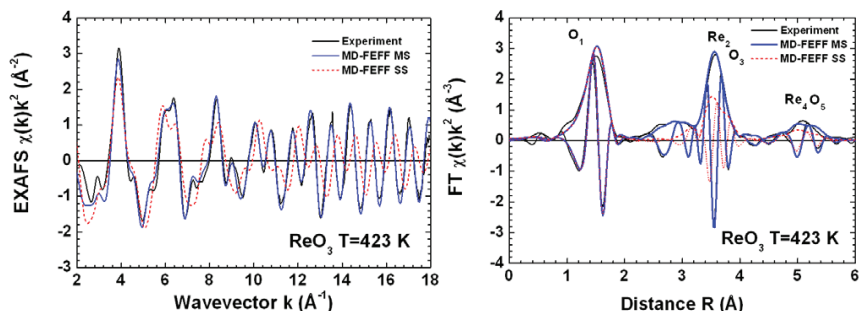
Izmantojot izstrādāto spēka lauka modeli, tika veiktas molekulārās dinamikas simulācijas trīs dažādās temperatūrās. MD simulāciju rezultāti tika izmantoti, lai aprēķinātu atomu svārstību trajektorijas (4.4. attēls pa kreisi) un Re-O-Re lenķu sadalījuma temperatūras atkarību (4.4. attēls pa labi), kā arī tika aprēķināta EXAFS spektru temperatūras atkarība ar MD-EXAFS metodi (4.5. attēls). Parādīts, ka aprēķinātie EXAFS spektri sakrīt ar eksperimentāliem signāliem apskatītajās



4.3. attēls. Fononu dispersijas līkņu kvantu mehānikas aprēķinu rezultāti



4.4. attēls. Pa kreisi – molekularās dinamikas Re (melns) un O (zils) atomu kustības trajektoriju attēlošana pie 573 K. Atomi ir novietoti plaknē $Z = a_0$ (a_0 ir struktūras parametrs). Pa labi – Re-O-Re leņķa sadalījums pie 300 K, 423 K un 573 K, kas iegūti no MD modelēšanas rezultātiem



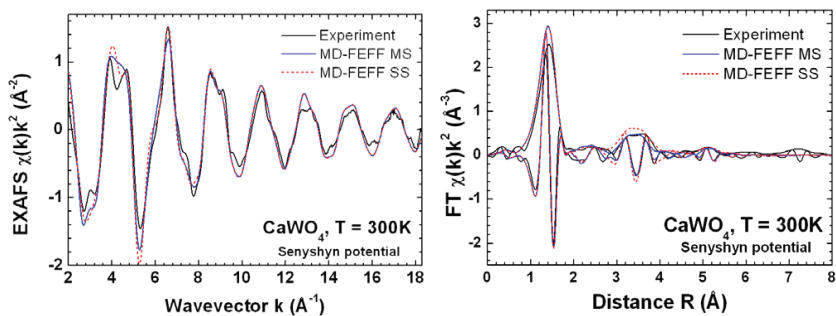
4.5. attēls. ReO_3 Re L_3 malas signāla MD-EXAFS modelēšanas rezultātu pie 423 K (zilā līnija) un eksperimenta (melnā līnija) salīdzinājums. Parādīts EXAFS signāls (pa kreisi) un atbilstošā Furjē transformācija (pa labi). Ar sarkano līniju apzīmēts modelēšanas rezultāts vienkārtīgas izkliedes tuvinājumā

temperatūrās. Signālu analīzei attālumos, kas lielāki par 2 Å, jāņem vērā daudzkārtīgās izkliedes efekti (4.5. attēls). Šo efektu pareiza uzskaitē ir iespējama, tikai izmantojot MD-EXAFS tehniku, jo daudzkārtīgās izkliedes signāls stipri pārklājas ar signāliem, kas saistīti ar koordinācijas sfērām.

4.2.2. Kristālais CaWO_4

CaWO_4 kristālo struktūru var aprakstīt, izmantojot piecus strukturālos parametrus. Kvantu mehāniskie aprēķini tika veikti, lai novērtētu atomu lādiņus. Aprēķinātas arī svārstību frekvences Briluena zonas centrā. Aprēķinātās vērtības parāda labu kvalitatīvu sakritību ar eksperimentāli izmēritajiem datiem, bet kvantitatīvā starpība ir līdz 50 cm^{-1} . Tam ir pieejami trīs spēka lauka modeļi [50–52], kas izmantoti modelēšanā. Tika pārbaudīts, vai šie modeļi dod labu sakritību ar eksperimentāli iegūtam īpašībām. Diviem modeļiem [50–51] bija nepieciešama atkārtota parametru optimizācija, lai minimizētu starpību starp eksperimentāliem un aprēķinātajiem struktūras parametriem līdz $0,01 \text{ Å}$.

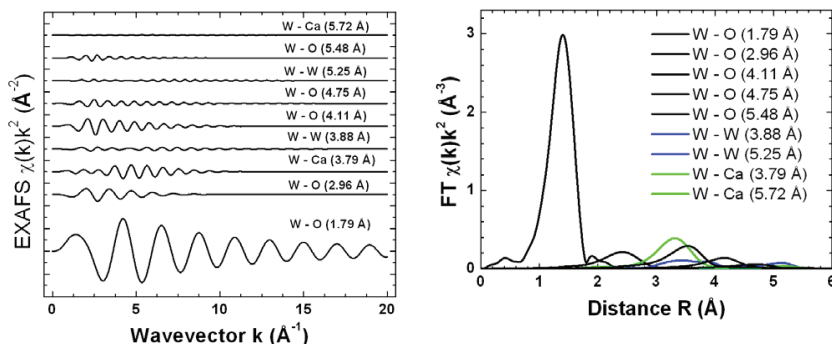
Tika veikti kvantu mehāniskie aprēķini, lai iegūtu atomu lādiņus un pārbaudītu svārstību frekvences Briluena zonas centrā. Tika izvēlēti divi no trim modeļiem, un veiktas MD simulācijas pie 300 K. MD rezultāti abiem modeļiem deva līdzīgas RDF funkcijas ar ievērojamu starpību tikai pirmajā koordinācijas sfērā. Lai atšķirtu, kurš no diviem modeļiem ir labāks, EXAFS signāla aprēķiniem tika lietota MD-EXAFS metode un iegūtais signāls tika salīdzināts ar eksperimentālo. Konstatēts, ka *Senyshyn* spēka lauka modelis [51] dod labāku sakritību starp teorētisko un eksperimentālo signālu (4.6. attēls).



4.6. attēls. CaWO_4 $W L_3$ malas signāla MD-EXAFS modelēšanas rezultātu pie 300 K (zila līnija) un eksperimenta (melna līnija) salīdzinājums. Parādīts EXAFS signāls (pa kreisi) un atbilstošā Furjē transformācija (pa labi). Ar sarkano līniju apzīmēts modelēšanas rezultāts vienkārtīgas izkliedes tuvinājumā

Tālāk modelēšanas rezultāti izmantoti daudzkārtīgās izkliedes efektu ietekmes pētīšanai. Konstatēts, ka daudzkārtīgās izkliedes efektam ir neliela ietekme uz CaWO_4 EXAFS signālu (4.6. attēls). Pēdējais izpētītais jautājums bija komponentu ieguldījums kopējā EXAFS signālā vienkārtīgas izkliedes tuvinājumā, kas atbilst atomu grupām

dažādos attālumos no absorbējoša atoma (4.7. attēls). Tika konstatēts, ka galvenais signāls nāk no pirmās koordinācijas sfēras. Ir novērots manāms signāls no skābekļa grupām, kas atrodas līdz 5 Å nm attālumam, un no Ca atomu grupām 3,79 Å attālumā.



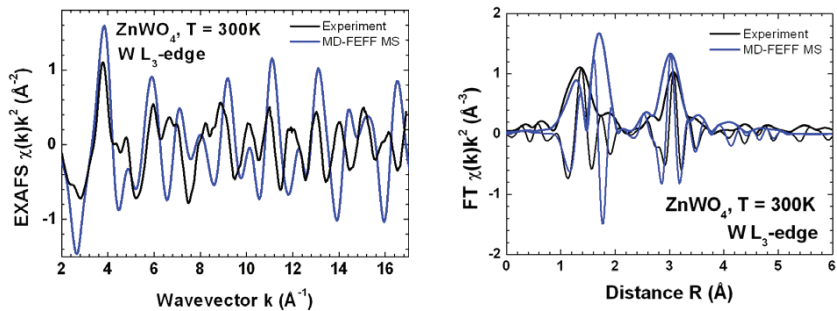
4.7. attēls. EXAFS signāla komponentes no dažādām koordinācijas sfērām (pa kreisi) un atbilstošās Furjē transformācijas (pa labi)

4.2.3. Kristāliskais ZnWO₄

ZnWO₄ kristāliskā struktūra aprakstīta ar 12 struktūras parametriem. Tā ir veidota no deformētiem [WO₆] un [ZnO₆] oktaedriem. Kvantu mehāniskie aprēķini tika veikti, lai novērtētu atomu lādiņus, kas tālāk tiek izmantoti spēka lauka modeļos. Tika aprēķinātas arī svārstību frekvences Briluena zonas centrā. Aprēķinātās vērtības parāda labu kvalitatīvu sakritību ar eksperimentāli izmērītiem datiem, bet kvantitatīvā starpība ir līdz 50 cm⁻¹. Trīs dažādas sarežģītības pakāpes spēka lauka modeļi tika uzbūvēti, un to parametri optimizēti, lai iegūtu labu sakritību ar materiāla fizikālajām īpašībām: struktūras parametriem, elastīgām konstantēm un svārstību frekvencēm. Visi trīs modeļi deva samērā labu sakritību ar eksperimentāli noteiktām īpašībām. Visiem modeļiem tika veiktas MD simulācijas un EXAFS signāli tika modelēti ar MD-EXAFS metodi.

Tomēr neviens no aprēķinātajiem signāliem nedeja labu sakritību ar eksperimentālo signālu (4.8. attēls). Problēma slēpjas tur, ka visi apskatītie spēka lauka modeļi nevarēja pareizi aprakstīt struktūras deformāciju. Oktaedra deformācija ir izraisīta ar otrā veida Jana-Tellera efektu volframa saitēm: ZnWO₄ volframa jonu valences stāvoklis ir 6+ ar elektronisko konfigurāciju 5d⁰, tomēr kāds elektroniskā lādiņa lielums ir nodots atpakaļ no skābekļa atomiem uz 5d stāvokļiem, noņemot elektronu stāvokļu deģenerāciju ar simetrijas pazemināšanu. Šādu efektu nevar aprakstīt ar vienkāršiem pāra potenciālu modeļiem, tāpēc ir jāizmanto sarežģītākas modelēšanas metodes, piemēram, apgrieztās Monte Carlo simulācijas vai *ab initio* molekulārās dinamikas simulācijas. Kvantu mehāniskie aprēķini uzrāda pareizu oktaedru deformāciju, no kā var secināt, ka *ab initio* molekulārās dinamikas izmantošana principā var atrisināt šo uzdevumu. Bet

mūsdienās *ab initio* molekulārās dinamikas modelēšana ir ļoti laikietilpīga, to var veikt tikai nelielam atomu skaitam, kas nav pietiekams EXAFS spektru modelēšanai.



4.8. attēls. ZnWO₄ W L₃ malas modelētā EXAFS signāla (zilā līnija) salīdzinājums ar eksperimentu (melnā līnija). Parādīts EXAFS signāls (pa kreisi) un atbilstošās Furjē transformācijas (pa labi)

Secinājumi

Šajā darbā izstrādāta MD-EXAFS metode EXAFS spektru modelēšanai, kas balstās uz kvantu mehānikas un klasiskās molekulārās dinamikas (QMMD) pieejas apvienojumu ar *ab initio* EXAFS spektru aprēķiniem. Metode paplašina EXAFS spektru interpretācijas iespējas, ņemot vērā precīzu termiskās nesakārtotības un daudzkārtīgās izkliedes efektu ietekmi. Tas ļauj iegūt strukturālo informāciju aiz pirmās koordinācijas sfēras, ieskaitot daudzatomu sadalījuma funkcijas. Šī metode ļauj noteikt leņķus starp ķīmiskām saitēm un termiskās kustības amplitūdas, ieskaitot termisko svārstību korelāciju ietekmi.

MD-EXAFS metodes iespējas EXAFS spektru analizē ir parādītas 3 polikristālisko savienojumu ReO_3 , CaWO_4 un ZnWO_4 piemēros ar atšķirīgu lokālo koordināciju. Papildu standarta EXAFS datu analīzes metodikas iespējas parādītas ZnWO_4 nanodaļiņu lokālās struktūras noteikšanas piemērā.

Papildus MD simulācijām tika veikti kvantu mehānikas LCAO aprēķini ReO_3 , CaWO_4 un ZnWO_4 kristāliem. Elektroniskās struktūras un atomu lādiņu atrašanai izmantota pašsaskaņošanas procedūra. Tika veikta struktūras parametru optimizācija un fizikālo īpašību, tādu kā elastības moduļi, fononu svārstību frekvences un fononu dispersijas liknes, aprēķini. Iegūtās fizikālās īpašības papildus eksperimentāli pieejamiem datiem tika izmantotas spēka lauka modeļa optimizācijai.

ZnWO_4 nanodaļiņu gadījumā vienlaikus tika mērīti un analizēti Zn K un W L_3 malu EXAFS spektri, kas ļauj iegūt informāciju par lokālo atomāro struktūru ap abiem (Zn un W) absorbējošiem atomiem. Tika konstatēta stipra $[\text{ZnO}_6]$ un $[\text{WO}_6]$ oktaedru relaksācija nanodaļiņās salīdzinājumā ar kristālisku ZnWO_4 . Kaut gan jau kristālā starpatomu W-O un Zn-O attālumiem piemīt plašs sadalījums, taču vēl plašāks tas ir nanodaļiņās, kur parādās papildu sākas un garākas saites. Šī efekta iespējama izskaidrojums ir struktūras relaksācija un dažāda oktaedru deformācija vienas nanodaļiņas ietvaros stipras virsmas ietekmes dēļ. Ramana spektru mērījumi ļāva secināt, ka nanodaļiņās veidojas īsas dubultas W=O saites. Šis secinājums ir balstīts uz Ramana frekvences atkarību no ķīmiskās saites garuma, kas korelē ar īsu W-O attālumu parādīšanos nanodaļiņās no EXAFS rezultātiem.

ReO_3 , CaWO_4 un ZnWO_4 materiāliem ir dažādas lokālās koordinācijas ap 5d-elementiem (W, Re): regulāra oktaedriskā ReO_3 , regulāra tetraedriskā CaWO_4 un neregulāra oktaedriskā ZnWO_4 . Šādas atšķirības lokālā apkārtnē ir laba MD-EXAFS metodes iespēju pārbaude. Struktūras ar regulāriem oktaedriem (ReO_3) un tetraedriem (CaWO_4) var viegli aprakstīt ar spēka lauka modeļiem, kuru pamatā ir pāru potenciāli. Papildus trīs atomu potenciāli ir nepieciešami tetraedriskā gadījumā, lai stabilizētu tetraedrisku koordināciju MD simulāciju laikā. Izkropļota oktaedra (ZnWO_4) gadījumā izstrādāti trīs spēka lauka modeļi ar dažādu sarežģītības pakāpi, kas deva labu sakritību starp aprēķinātām un eksperimentālām fizikālām īpašībām. Iegūtie spēka lauka modeļi visiem savienojumiem izmantoti molekulārās dinamikas simulācijās.

Molekulārās dinamikas simulācijas ļauj ņemt vērā atomu termiskās kustības radītos efektus. Klasiskās MD metodes dēļ, kas izmantota šajā darbā, temperatūras

reģionu ierobežo augstas temperatūras. Šajā darbā zemākā simulācijas temperatūra bija 300 K visiem savienojumiem. ReO_3 simulācijas tika veiktas arī pie 423 K un 573 K.

MD simulāciju rezultātā katrai temperatūrai iegūta atomu konfigurāciju kopa, kuru tālāk izmanto radiālās sadalījuma funkcijas aprēķināšanai, ķīmisko saišu leņķu sadalījuma un atomu kustības trajektoriju noteikšanai. MD simulāciju ticamības pārbaudei aprēķināts visu konfigurāciju vidējais EXAFS spektrs, kuru var tieši salīdzināt ar eksperimentālo spektru.

Konfigurāciju vidējie EXAFS spektri ReO_3 un CaWO_4 savienojumiem, kas ir veidoti no regulāriem oktaedriem un tetraedriem, labi sakrīt ar eksperimentāliem EXAFS spektriem. ReO_3 EXAFS spektru temperatūras atkarība 300–573 K diapazonā ir labi reproducēta vienotā spēku lauka modeļa ietvaros. Tādēļ var secināt, ka spēka lauka modelis diezgan precīzi apraksta termiskās atomu kustības, ieskaitot korelācijas efektus.

Tomēr visi spēka lauka modeļi ZnWO_4 gadījumā ar neregulāriem $[\text{WO}_6]$ un $[\text{ZnO}_4]$ oktaedriem nedeva labu sakritību ar eksperimentālo EXAFS spektru. Oktaedra deformācija ir izraisīta ar otrā veida Jana–Tellera efektu volframa saitēm: ZnWO_4 volframa jonu valences stāvoklis ir 6+ ar elektronisko konfigurāciju $5d^0$, tomēr kāds elektroniskā lādiņa lielums ir nodots atpakaļ no skābekļa atomiem uz $5d$ stāvokļiem, noņemot elektronu stāvokļu deģenerāciju ar simetrijas pazemināšanu. Šādu situāciju nevar precīzi aprakstīt ar vienkāršu pāru potenciālu modeli. Tomēr iespējama šīs problēmas risinājums ir kvantu molekulārās dinamikas simulāciju izmantošana. Šādi aprēķini mūsdienās ir ļoti laikietilpīgi un ir iespējami galvenokārt mazām molekulām. Kristālu EXAFS spektru modelēšana prasa simtus vai pat tūkstošus atomu, to skaits tiek definēts atkarībā no pētāmās sistēmas, līdz ar to kvantu MD simulāciju izmantošana mūsdienās nav praktiski realizējama. Tomēr ar kvantu mehānikas LCAO aprēķiniem tika veikta oktaedra deformāciju modelēšana statiskai ZnWO_4 struktūrai.

Laba sakritība starp eksperimentāliem un modelētiem EXAFS spektriem ReO_3 un CaWO_4 kristāliem ļāva veikt struktūras un atomu kustības padziļinātu analīzi.

ReO_3 atomu kustības trajektorijas parāda spēcīgu anizotropiju skābekļa atomu vibrācijās, kuras ir lielas perpendikulāri Re–O–Re saitēs virzienam, tādējādi radot Re–O–Re vidējā leņķa vērtības novirzi no 180° līdz aptuveni 176° pie 300 K un 174° pie 573 K. Daudzkārtīgās izkliedes efektu ieguldījums EXAFS spektros sīkāk analizēts otrajā koordinācijas sfērā un tālākās koordinācijas sfērās. Konstatēts, ka daudzkārtīgā izkliede izraisa EXAFS signāla amplitūdas kritumu par aptuveni 50% Re L_3 malū otrajā koordinācijas sfērā un apmēram 30% trešajā koordinācijas sfērā.

CaWO_4 gadījumā daudzkārtīgās izkliedes efektu ietekme ir maza, salīdzinot ar ReO_3 . W L_3 malas EXAFS spektrs tika sadalīts komponentēs no dažādām atomu grupām. Galvenais ieguldījums nāk no tuvākās skābekļa grupas, bet tālākie atomi dod signālu, kam ir piecas un vairāk reižu mazāka amplitūda. Piķi Furjē transformācijā EXAFS spektrā pie 2,5 Å un 4,2 Å ir saistīti ar skābekļa atomiem. Maksimums pie 3,5 Å sastāv no trīs komponentēm, kas nāk no O, Ca un W atomiem.

Šo darbu var turpināt, piemērojot MD-EXAFS metodi materiāliem ar simetrisku lokālo struktūru, lai iegūtu papildu informāciju par lokālo struktūru no EXAFS spektriem. MD-EXAFS metodi var izmantot, lai uzlabotu starpatomu potenciālu

noteikšanas procedūru, izmantojot arī no EXAFS spektra iegūto informāciju, piemēram, vidējo kvadrātisko relatīvo nobīdi kopā ar pārējiem eksperimentālajiem datiem, kā, piemēram, fononu frekvencēm, elastības konstantēm un struktūras parametriem. Nākotnē pilnus EXAFS spektrus var izmantot kā vienu no eksperimenta parametriem starpatomu potenciālu parametru optimizācijas procedūrā. Vēl viens iespējamais MD-EXAFS metodes uzlabošanas veids ir *ab initio* MD izmantošana klasiskās MD vietā. Tas ļaus veikt EXAFS modelēšanu arī materiāliem ar spēcīgu lokālās struktūras deformāciju, piemēram, ZnWO_4 .

Aizstāvamās tēzes

- Klasiskās molekulārās dinamikas izmantošana kopā ar rentgenabsorbcijas spektru aprēķiniem no pirmajiem principiem ļauj veikt pilna EXAFS spektra interpretāciju kristāliskām sistēmām (ReO_3 un CaWO_4), ņemot vērā daudzatomu sadalījuma funkcijas. Šī pieeja ļauj novērtēt vidējo kvadrātisko relatīvo novirzi (EXAFS Debaja–Vallera faktoru) atomu pāriem, kā arī saites leņķu sadalījumu ārējās koordinācijas sfērās.
- ReO_3 struktūrā skābekļa svārstības ir anizotropas, svārstību amplitūda ir mazāka Re–O saites virzienā salīdzinājumā ar svārstībām perpendikulāri saitei. Parādīts, ka skābekļa perpendikulāro svārstību dēļ vidējais leņķis Re–O–Re ir mazāks par 180° un vāji mainās līdz ar temperatūru.
- Vienkārīgās izkliedes efekti dod pamatiegulājumu W L_3 malas CaWO_4 EXAFS signālā. Parādīts, ka EXAFS signāla pamata ieguldījumus aiz pirmās koordinācijas sfēras dod skābekļa atomu grupa pie 2,96 Å, kā arī kalcija un skābekļa atomu grupas attiecīgi pie 3,79 un 4,11 Å.
- ZnWO_4 nanodaļiņu lokālā atomārā struktūra ap W un Zn atomiem ir ievērojami deformēta salīdzinājumā ar mikrokristālisku pulveri. Parādīts, ka WO_6 oktaedra deformācija ir saistīta ar isu ($\sim 1,74$ Å) dubulto saišu izveidošanos.

Izmantotā literatūra

1. Allan, N. L., Barrera, G. D., Purton, J. A., Sims, C. E. & Taylor, M. B. Ionic solids at elevated temperatures and or high pressures: lattice dynamics, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1099–1111 (2000).
2. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
3. Peterson, P. F. *et al.* Local atomic strain in $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ from high real-space resolution neutron pair distribution function measurements. *Phys. Rev. B* **63**, 165211 (2001).
4. Rehr, J. J. & Albers, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621–654 (2000).
5. Filipponi, A. EXAFS for liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R23 (2001).
6. Guo, T. More power to X-rays: New developments in X-ray spectroscopy. *Laser Photonics Rev.* **3**, 591–622 (2009).
7. Ferlat, G. *et al.* Hydration of the bromine ion in a supercritical 1:1 aqueous electrolyte. *Phys. Rev. B* **63**, 134202 (2001).
8. Kuzmin, A., Dalba, G., Fornasini, P., Rocca, F. & Sipr, O. X-ray absorption spectroscopy of strongly disordered glasses: Local structure around Ag ions in $\text{g-Ag}_2\text{O-nB}_2\text{O}_3$. *Phys. Rev. B* **73**, 174110 (2006).
9. Afify, N. D. & Mountjoy, G. Molecular-dynamics modeling of Eu^{3+} -ion clustering in SiO_2 glass. *Phys. Rev. B* **79**, 024202 (2009).
10. D'Acapito, F. *et al.* Local order around Er^{3+} ions in $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glassy films studied by EXAFS. *J. Non-Cryst. Solids* **293–295**, 118–124 (2001).
11. Kuzmin, A. *et al.* EXAFS study of pressure-induced phase transition in SrWO_4 . *Phys. Scripta* **2005**, 556 (2005).
12. Yagi, K., Umezawa, S., Terauchi, H. & Kasatani, H. EXAFS study of phase transitions in KIO_3 . *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 803–805 (2001).
13. Grunwaldt, J.-D., Keresszegi, C., Mallat, T. & Baiker, A. In situ EXAFS study of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ during aerobic oxidation of cinnamyl alcohol in an organic solvent. *J. Catal.* **213**, 291–295 (2003).
14. Purans, J. *et al.* Femtometer accuracy EXAFS measurements: Isotopic effect in the first, second and third coordination shells of germanium. *J. Phys.: Conf. Series* **190**, 012063 (2009).
15. Filipponi, A., Di Cicco, A. & Natoli, C. R. X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. I. Theory. *Phys. Rev. B* **52**, 15122–15134 (1995).
16. Filipponi, A. & Di Cicco, A. X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. II. Data analysis and applications. *Phys. Rev. B* **52**, 15135–15149 (1995).
17. Ankudinov, A. L., Ravel, B., Rehr, J. J. & Conradson, S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B* **58**, 7565–7576 (1998).

18. Kuzmin A. Application of cluster computing in materials science. *Latvian J. Phys. Technol. Sci.*, **2**, 7–14 (2006).
19. Fornasini, P., Monti, F. & Sanson, A. On the cumulant analysis of EXAFS in crystalline solids. *J. Synchrotron Radiat.*, **8** (6), 1214–1220 (2001).
20. Kuzmin, A. & Purans, J. Dehydration of the molybdenum trioxide hydrates $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: in situ x-ray absorption spectroscopy study at the Mo K edge. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12** (9), 1959 (2000).
21. Cabaret, D. *et al.* Medium range structure of borosilicate glasses from Si K-edge XANES: a combined approach based on multiple scattering and molecular dynamics calculations. *J. Non-Cryst. Solids* **289**, 1–8 (2001).
22. Kiddkhunthod, P. & Barnes, A. C. A structural study of praseodymium gallate glasses by combined neutron diffraction, molecular dynamics and EXAFS techniques. *J. Phys.: Conf. Series* **190**, 012076 (2009).
23. Mountjoy, G. Molecular dynamics, diffraction and EXAFS of rare earth phosphate glasses compared with predictions based on bond valence. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2029–2034 (2007).
24. Rossano, S. *et al.* EXAFS and Molecular Dynamics combined study of $\text{CaO} - \text{FeO} - 2\text{SiO}_2$ glass. New insight into site significance in silicate glasses. *Europhys. Lett.* **49**, 597 (2000).
25. Witkowska, A., Rybicki, J. & Cicco, A. D. Structure of partially reduced $x\text{PbO} (1-x)\text{SiO}_2$ glasses: combined EXAFS and MD study. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 380–393 (2005).
26. Witkowska, A., Rybicki, J. & Cicco, A. D. Structure of partially reduced bismuth-silicate glasses: EXAFS and MD study. *J. Alloy Compd.* **401**, 135–144 (2005).
27. Jalilehvand, F. *et al.* Hydration of the Calcium Ion. An EXAFS, Large-Angle X-ray Scattering, and Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 431–441 (2001).
28. Merklings, P. J., Munoz-Paez, A., Martinez, J. M., Pappalardo, R. R. & Sanchez Marcos, E. Molecular-dynamics-based investigation of scattering path contributions to the EXAFS spectrum: The Cr^{3+} aqueous solution case. *Phys. Rev. B* **64**, 012201 (2001).
29. Spezia, R. *et al.* A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co^{2+} . *J. Phys. Chem. A* **110**, 13081–13088 (2006).
30. Spezia, R., Duvail, M., Vitorge, P. & D'Angelo, P. Molecular dynamics to rationalize EXAFS experiments: A dynamical model explaining hydration behaviour across the lanthanoid(III) series. *J. Phys.: Conf. Series* **190**, 012056 (2009).
31. Lou, Z., Hao, J. & Cocivera, M. Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 thin films prepared by spray pyrolysis. *J. Lumin.* **99**, 349–354 (2002).
32. Witkowska, A., Rybicki, J., Panfilis, S. D. & Cicco, A. D. The structure of liquid lead: EXAFS and MD studies. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4351–4355 (2006).
33. Yoshihiro & Okamoto. XAFS simulation of highly disordered materials. *Nucl. Instrum. Meth. A* **526**, 572–583 (2004).

34. Anspoks, A. & Kuzmin, A. Interpretation of the Ni K-edge EXAFS in nanocrystalline nickel oxide using molecular dynamics simulations. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2604–2610 (2011).
35. Boguslaw & Mierzwa. EXAFS studies of bimetallic palladium–cobalt nanoclusters using Molecular Dynamics simulations. *J. Alloy Compd.* **401**, 127–134 (2005).
36. Cicco, A. D. *et al.* Testing interaction models by using x-ray absorption spectroscopy: solid Pb. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 3365 (2002).
37. Kuzmin, A. *et al.* Interpretation of the Co K-edge EXAFS in LaCoO₃ using molecular dynamics simulations. *Solid State Ionics* **188**, 21–24 (2011).
38. Kuzmin, A. & Evarestov, R. A. Quantum mechanics–molecular dynamics approach to the interpretation of x-ray absorption spectra. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 055401 (2009).
39. Kuzmin, A. & Evarestov, R. A. Quantum mechanics-classical molecular dynamics approach to EXAFS. *J. Phys.: Conf. Series* **190**, 012024 (2009).
40. Laskowski, R., Rybicki, J., Chybicki, M. & Di Cicco, A. Pair Potential for Solid Rho-dium from Extrapolated Ab-Initio Data. *phys. stat. sol. (b)* **217**, 737–746 (2000).
41. Roscioni, O. M. *et al.* Computational prediction of L₃ EXAFS spectra of gold nano-particles from classical molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* **83**, 115409 (2011).
42. Sanson, A. Local dynamical properties of crystalline germanium and their effects in extended x-ray absorption fine structure. *Phys. Rev. B* **81**, 012304 (2010).
43. Timoshenko, J., Kuzmin, A. & Purans, J. Molecular dynamics simulations of EXAFS in germanium. *Cent. Eur. J. Phys.* **9**, 710–715 (2011).
44. Ankudinov, A. L., Bouldin, C. E., Rehr, J. J., Sims, J. & Hung, H. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Phys. Rev. B* **65**, 104107 (2002).
45. Rehr, J. J. & Albers, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621–654 (2000).
46. Purans, J. *et al.* EXAFS and XRD Studies with Subpicometer Accuracy: The Case of ReO₃. *AIP Conference Proceedings* **882**, 422–424 (2007).
47. <http://www.hasylab.de>
48. Chatterji, T., Henry, P. F., Mittal, R. & Chaplot, S. L. Negative thermal expansion of ReO₃: Neutron diffraction experiments and dynamical lattice calculations. *Phys. Rev. B* **78**, 134105 (2008).
49. Chatterji, T., Hansen, T. C.b, Brunelli, M.b, Henry, P. F. Negative thermal expansion of ReO₃ in the extended temperature range. *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009).
50. Cooper, T. G. & Leeuw, N. H. de. A combined ab initio and atomistic simulation study of the surface and interfacial structures and energies of hydrated scheelite: introducing a CaWO₄ potential model. *Surface Science* **531**, 159–176 (2003).
51. Senyshyn, A., Kraus, H., Mikhailik, V. B. & Yakovyna, V. Lattice dynamics and thermal properties of CaWO₄. *Phys. Rev. B* **70**, 214306 (2004).
52. Shao, Z., Zhang, Q., Liu, T. & Chen, J. Computer study of intrinsic defects in CaWO₄. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **266**, 797–801 (2008).

Autora publikācijas

1. A. Kalinko, A. Kuzmin and R. A. Evarestov. **Ab initio study of the electronic and atomic structure of the wolframite-type ZnWO_4** . Solid State Commun. 149 (2009) 425–428.
2. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Raman and photoluminescence spectroscopy of zinc tungstate powders**. J. Lumin. 129 (2009) 1144–1147.
3. R. A. Evarestov, A. Kalinko, A. Kuzmin, M. Losev, and J. Purans. **First- principles LCAO calculations on 5d transition metal oxides: electronic and phonon properties**. Integr. Ferroelectrics 108 (2009) 1–10.
4. A. Kalinko, R. A. Evarestov, A. Kuzmin, J. Purans. **Interpretation of EXAFS in ReO_3 using molecular dynamics simulations**. J. Phys.: Conf. Series 190 (2009) 012080.
5. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Static and dynamic structure of ZnWO_4 nanoparticles**. J. Non-Cryst. Solids, 357 (2011) 2595–2599.
6. A. Kalinko, A. Kotlov, A. Kuzmin, V. Pankratov, A. I. Popov, L. Shirmane. **Electronic excitations in ZnWO_4 and $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ ($x = 0,1-0,9$) using VUV synchrotron radiation**. Cent. Eur. J. Phys. 9 (2011) 432–437.
7. A. Kuzmin, A. Kalinko, R. A. Evarestov. **First-principles LCAO study of phonons in NiWO_4** . Cent. Eur. J. Phys. 9 (2011) 502–509.

Daliba konferencēs

1. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Raman and photoluminescence spectroscopy of zinc tungstate powders.** International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2008, Riga, Latvia.
2. A. Kalinko, A. Kuzmin, R. A. Evarestov. **Ab initio study of the electronic and atomic structure of the wolframite-type ZnWO_4 .** International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2008, Riga, Latvia.
3. A. Kalinko, A. Kuzmin, R. A. Evarestov. **Electronic structure calculations of ZnWO_4 : periodic and nanocluster models.** 6th International Conference on Advanced Optical Materials and Devices (AOMD-6), 2008, Riga, Latvia.
4. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Molecular dynamics simulations of ReO_3 .** ISSP 25th Scientific Conference, 2009, Riga, Latvia.
5. A. Kalinko, R. A. Evarestov, A. Kuzmin, M. Losev, J. Purans. **Structural, Electronic and Phonon Properties of Metallic ReO_3 .** International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2009, Riga, Latvia.
6. A. Kalinko, A. Kuzmin, R. A. Evarestov. **First Principles LCAO Calculations of Tungstates MeWO_4 (Me = Ca, Mg, Zn).** International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2009, Riga, Latvia.
7. A. Kalinko, R. A. Evarestov, A. Kuzmin, J. Purans. **Interpretation of EXAFS From ReO_3 Using Molecular Dynamics Simulations.** 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS14), 2009, Camerino, Italy.
8. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Determining crystal structure and atomic positions using EXAFS.** ISSP 26th Scientific Conference, 2010, Riga, Latvia.
9. A. Kalinko, J. Timoshenko, A. Kuzmin. **EXAFS study of ZnWO_4 on the W L_3 and Zn K edges.** International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2010, Riga, Latvia.
10. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Static and Dynamic Structure of ZnWO_4 Nanoparticles.** 11th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM11), 2010, Paris, France.
11. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Crystal Structure Determination Using EXAFS Total Scattering Phase.** International Baltic Sea Region Conference 'Functional Materials and Nanotechnologies' (FM&NT), 2011, Riga, Latvia.

Dalība skolās ar stenda referātiem

1. A. Kalinko, A. Kuzmin, R. A. Evarestov. **Electronic and Atomic Structure Study of ZnWO_4** . Nordic and European Summer School «VUV and X-ray Research for the Future using FEL's and Ultra Brilliant Sources», May 26 – June 2, 2008, Odengarden and MAX-lab, Sweden.
2. A. Kalinko, A. Kuzmin, R. A. Evarestov. **Molecular Dynamics Approach to Calculation of EXAFS Spectra**. CCP5 Methods in Molecular Simulation Summer School, July 06–15, 2008, Sheffield, UK.
3. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Zinc Tungstate Powders Investigation by Spectroscopic Methods**. 7th PSI Summer School on Condensed Matter Research, August 15–23, 2008, Zuz, Switzerland.
4. A. Kalinko, A. Kuzmin. **Interpretation of x-ray absorption spectra using molecular dynamics simulations**. Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (HERCULES 2011), February 27 – March 31, 2011, Grenoble and Paris, France.

Pateicības

Esmu pateicīgs savam doktora darba vadītājam Dr. Aleksejam Kuzminam, kurš atbalstīja mani doktorantūras studiju laikā un radīja lielisku atmosfēru zinātniskajiem pētījumiem. Vēlos pateikties prof. Robertam Evarestovam par nenovērtējamo palīdzību kvantu ķīmijas aprēķinu izpratnē. Pateicos Dr. Jurim Purānam par noderīgām diskusijām un konsultācijām visā pētniecības darba laikā.

Gribu izteikt pateicību arī Dr. Larisai Grigorjevai par iespēju veikt fotoluminiscences un infrasarkanu staru spektru mērījumus.

Pateicos saviem vecākiem par iedrošinājumu un atbalstu daudzu studiju gadu laikā.