

Применение современного открытого
программного инструментария
в XAFS-спектроскопии:
теория, моделирование и анализ
экспериментальных данных

П. А. Макаров



ВНКСФ-27

3–6 апреля 2023

1. Введение
2. Основы спектроскопии рентгеновского поглощения
3. Тонкая структура спектров рентгеновского поглощения
4. Универсальные инструменты
5. Специализированные инструменты
6. Заключение

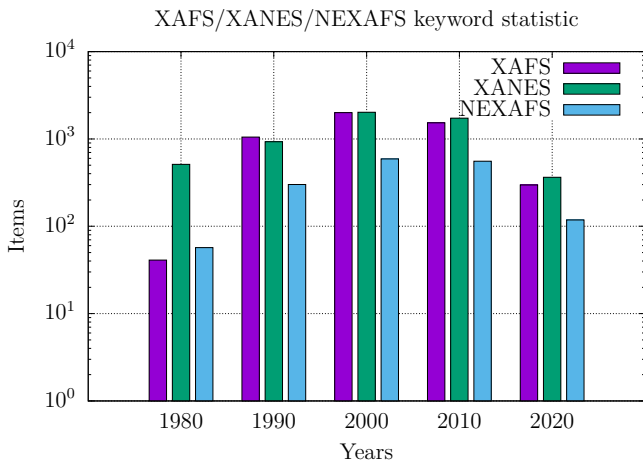


Рис. 1: Годовая динамика роста числа статей на основе данных Google Scholar



Radiation Physics and Chemistry

Volume 175, October 2020, 108479



An open access, integrated XAS data repository at Diamond Light Source

Giannantonio Cibin^a, Diego Gianolio^a, Stephen A. Parry^a, Tom Schoonjans^a, Oliver Moore^b, Rachel Draper^c, Laura A. Miller^d, Alexander Thoma^e, Claire L. Doswell^f, Abigail Graham^g

Show more

+ Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108479>

Get rights and content

Highlights

- We present a new repository for XAS reference data, hosted at Diamond Light Source.
- Deposition mechanism is designed to encourage data sharing by the user community.
- Database clarifies the licencing conditions and adds bibliographic referencing.
- Records will contain data from complementary techniques and data analysis results.

Рис. 2: К вопросу о необходимости открытой базы данных XAS

Цель

Исследование открытых программных инструментов, применимых в научной работе в области XAFS-спектроскопии.

Задачи

- ▶ Введение в XAS;
- ▶ Изучение основ XAFS-спектроскопии;
- ▶ Анализ простейших моделей, используемых в XAFS;
- ▶ Формирование перечня открытых программ, библиотек и баз данных, полезных для теоретического исследования, моделирования а также анализа спектров рентгеновского поглощения.

Основы спектроскопии рентгеновского поглощения

Рентгеновское излучение

Определение 1

Рентгеновское излучение — это электромагнитные волны в диапазоне длин волн $\lambda \in 10 \cdot [10^{-12}, 10^{-9}]$ м.

- ▶ Жёсткое $\lambda \lesssim 0.1 \cdot 10^{-9}$ м;
- ▶ Промежуточное $\lambda \sim 0.1 \cdot 10^{-9}$ м;
- ▶ Мягкое $\lambda \gtrsim 0.1 \cdot 10^{-9}$ м.

Источники

- ▶ Электроны:
 - ▶ рентгеновские трубки;
 - ▶ синхротроны;
 - ▶ ондуляторы, вигглеры и лазеры на свободных электронах;
- ▶ Положительно-заряженные релятивистские ионы;
- ▶ Естественные и лабораторные электрические разряды.

Основы спектроскопии рентгеновского поглощения

Определение XAS и схема эксперимента

Определение 2

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS — X-ray absorption spectroscopy) — это метод изучения объектов по спектрам поглощения рентгеновских квантов.

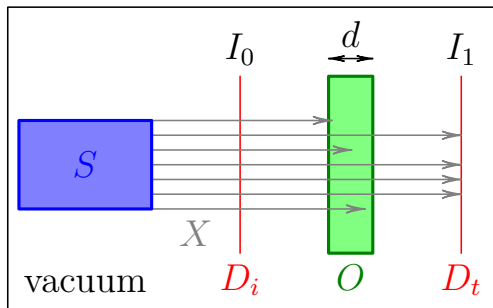


Рис. 3: Упрощённая схема эксперимента

Основы спектроскопии рентгеновского поглощения

Типичный вид спектров XAS

$$I_1 = I_0 e^{-\mu d} \quad (1)$$

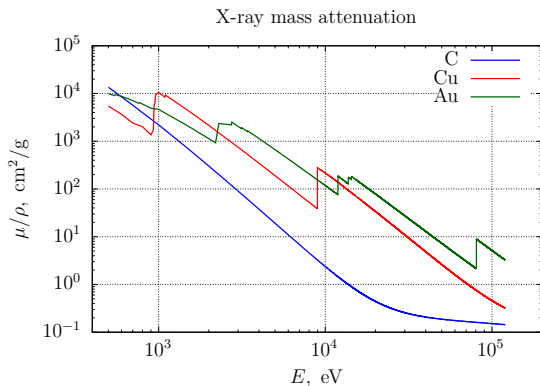


Рис. 4: Экспериментальные данные об энергетической зависимости массовых коэффициентов ослабления

Основы спектроскопии рентгеновского поглощения

Механизмы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом

- ▶ Фотоэлектронное поглощение;
- ▶ Эффект Комптона;
- ▶ Рэлеевское рассеяние.

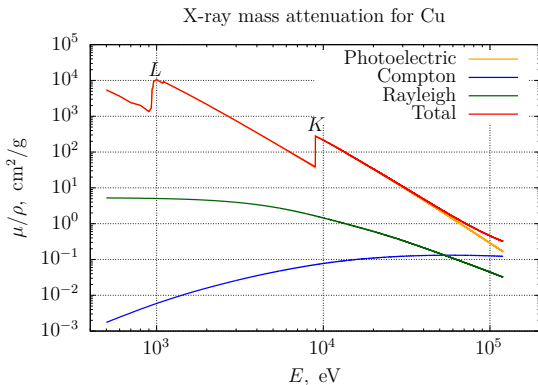


Рис. 5: Вклады различных механизмов в ослабление

Основы спектроскопии рентгеновского поглощения

Механизм фотоэлектронного поглощения

$$P \sim \frac{Z^3}{E^3} \quad (2)$$

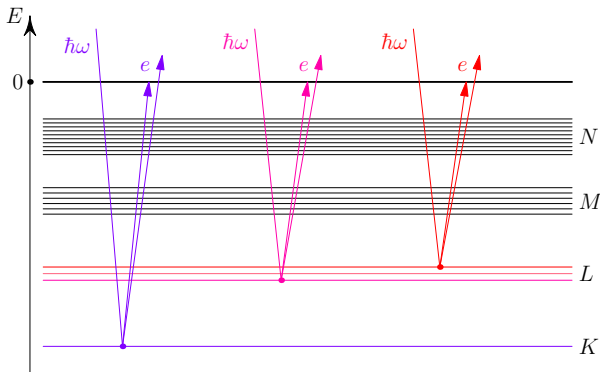


Рис. 6: Схематическое изображение процесса фотопоглощения

Основы спектроскопии рентгеновского поглощения

Связь теории и эксперимента

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_F |\langle \varphi_F | \hat{o} | \varphi_I \rangle|^2 \delta(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_I - \hbar\omega), \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{2hc\epsilon_0}, \quad \hat{o} = \hat{o}_{E1} + \hat{o}_{E2} + \hat{o}_{E3} + \hat{o}_{M1} + \dots, \quad (4)$$

$$\hat{o}_{E1} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}, \quad \hat{o}_{E2} = \frac{i}{2}(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad \hat{o}_{E3} = -\frac{1}{6}(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2, \quad (5)$$

$$\hat{o}_{M1} = c_m[\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}] \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}). \quad (6)$$

$$\mu = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (7)$$

$$f_1 - if_2 \approx m\omega^2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{f,i} \frac{\langle \varphi_i | \hat{o}_s^* | \varphi_f \rangle \langle \varphi_f | \hat{o}_i | \varphi_i \rangle}{\hbar\omega - (\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) + i\eta}. \quad (8)$$

Тонкая структура спектров рентгеновского поглощения

Основные области XAFS

Определение 3

Тонкая структура спектров рентгеновского поглощения (XAFS — X-ray Absorption Fine Structure) — осцилляции зависимости коэффициента поглощения от энергии излучения.

- ▶ XANES (NEXAFS) — X-ray Absorption Near Edge Structure (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure);
- ▶ EXAFS — Extended X-ray Absorption Fine Structure;

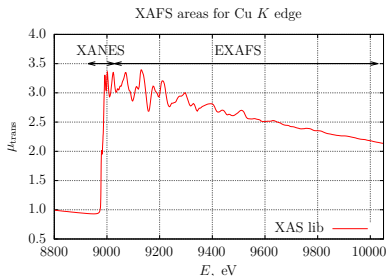


Рис. 7: Спектральные области XAFS на примере K-края меди

Тонкая структура спектров рентгеновского поглощения

Модель дифракции электронных волн

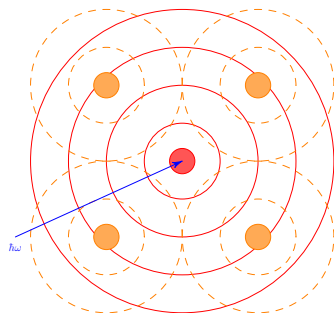


Рис. 8: Схематическое изображение радиальной части исходящей и рассеянной фотоэлектронных волн

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}, \quad (9)$$

$$\chi(k) = A(k) \sin [2kr + \varphi(k)]. \quad (10)$$

Тонкая структура спектров рентгеновского поглощения

Модель рассеяния медленных электронов

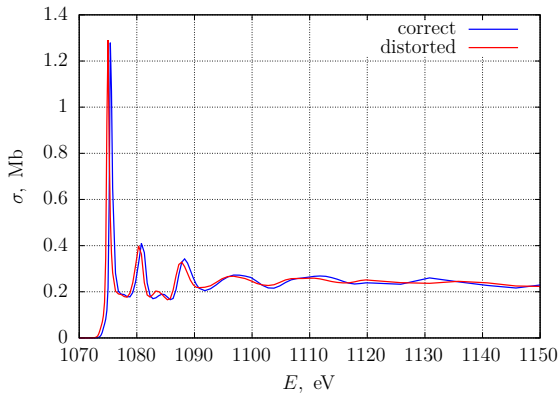


Рис. 9: Сопоставление двух областей рентгеновского поглощения на примере модельного кристалла NaCl







Универсальные инструменты

Языки программирования и библиотеки

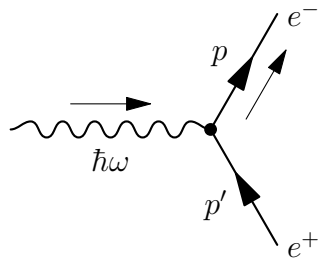
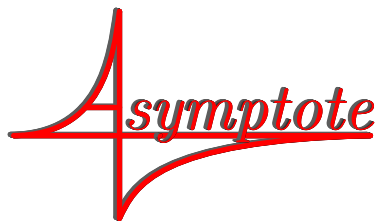
Основные языки программирования

- ▶ Fortran 90–2018 (FORTRAN 77)
- ▶ С и С++
- ▶ Python

Полезные библиотеки

- ▶ GSL — GNU Scientific Library
- ▶  SciPy
- ▶  NumPy
- ▶  SymPy
- ▶  pandas
- ▶  matplotlib
- ▶  QuTiP

Gnuplot



Универсальные инструменты

Пример систем компьютерной математики — Maxima 

```
load(orthopoly)$

N(n,l) := 2/n^2*sqrt((n-1-1)!/(n+1)!)*(Z/a)^(3/2);
R(n,l,r) := N(n,l)*(2*Z*r/n/a)^l*exp(-Z*r/n/a)* \
    gen_laguerre(n-1-1, 2*l+1, 2*Z*r/n/a);
%rho(n,l,r) := r^2*R(n,l,r)^2;

Z: 1$ a: 1$ L : 75$ N : 1000$

out1: openw("S.txt")$ out2: openw("P.txt")$
printf(out1, "#r 1S 2S 3S 4S~%")$
printf(out2, "#r 2P 3P 4P~%")$

for i:1 thru N do
printf(out1, "~f ~f ~f ~f ~f~%", i*L/N,\
    %rho(1,0,i*L/N), %rho(2,0,i*L/N), \
    %rho(3,0,i*L/N), %rho(4,0,i*L/N))$
printf(out2, "~f ~f ~f ~f~%", i*L/N, \
    %rho(2,1,i*L/N), %rho(3,1,i*L/N), \
    %rho(4,1,i*L/N))$
```

Универсальные инструменты

Совместное использование Maxima и Gnuplot

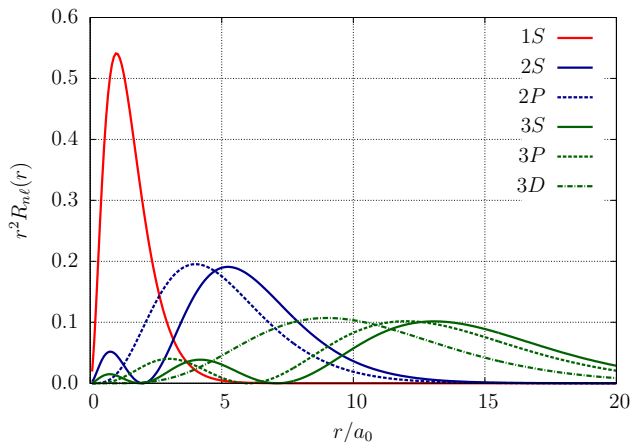


Рис. 10: Радиальные распределения для некоторых состояний атома водорода

Универсальные инструменты

Notebooks, системы контроля версий и совместная разработка



git

1 Подключение необходимых модулей

```
[1]: import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib_inline.backend_inline
matplotlib_inline.backend_inline.set_matplotlib_formats('svg')
from scipy.optimize import curve_fit
```

2 Линейная градуировка монохроматора

Градуировка универсального монохроматора УМ-2 выполнялась с помощью ртутной лампы ОИ-18А У4.2 в качестве эталонного источника. Данные о спектре ртути в видимой области отбиралась из открытой базы NIST Atomic Spectra Database Lines Data [1]. Измерения проводились по методике, приведенной в описании лабораторной работы №6 из источника [2].

1. Читаем данные для калибровки из файла calibration.txt (Counts - отметки на шкале барабана монохроматора).

```
[2]: calibration_data = pd.read_table('calibration.txt', comment='#')
display(calibration_data)
x_calibration = calibration_data['Counts, a.u.'].to_numpy()
y_calibration = calibration_data['Wavelength, Angstrom'].to_numpy()
```

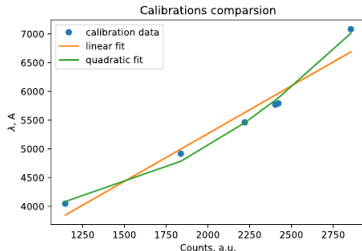
Counts, a.u.	Wavelength, Angstrom
0	2856
1	2422
2	2404
3	2221
4	1838
5	1146

2. Задаем фигурирующую функцию (линейную).

```
[3]: def linear(x, k, b):
    y = k*x + b
```

Всё сказанное выше о градуировке можно подытожить следующим графиком, на котором приведены данные для градуировки и их аппроксимации линейной и квадратичной функциями. Анализируя этот рисунок можно сделать вывод о том, что линейная градуировка хорошо работает только в центральной области спектра - вблизи жёлтой длины волны, существенно занижая измененные значения на границах видимого диапазона - в фиолетовой и красной областях. В тоже время, квадратичная аппроксимация даёт удовлетворительные результаты практически во всём видимом диапазоне, лишь незначительно занижая измеренные значения вблизи жёлтой длины волны. И даже последний эффект не так существенно по сравнению с аналогичным занижением для линейной аппроксимации на фиолетовой и красной границах.

```
[16]: plt.title('Calibrations comparison')
plt.xlabel('Counts, a.u.')
plt.ylabel('Wavelength, Å')
plt.plot(x_calibration, y_calibration, 'o', label='calibration data')
plt.plot(x_calibration, fit_calibration_l, '-', label='linear fit')
plt.plot(x_calibration, fit_calibration_q, '-', label='quadratic fit')
plt.legend();
```



Универсальные инструменты

Системы компьютерной вёрстки и языки разметки



Beamer

Ti k Z
&
PGF



Специализированные инструменты

Профессиональные базы данных

1. Community site for x-ray absorption fine-structure (XAFS) and related spectroscopies <https://xafs.xrayabsorption.org/>.
2. X-ray DB: X-ray Reference Data in SQLite <https://xraypy.github.io/XrayDB/>.
3. XAS lib <https://xaslib.xrayabsorption.org>.
4. X-ray Data Booklet <https://xdb.lbl.gov/>.
5. CXRO X-Ray Interactions With Matter https://henke.lbl.gov/optical_constants/.
6. Reference X-Ray Spectra of Metal Foils - Exafs Materials http://exafsmaterials.com/Ref_Spectra_0.4MB.pdf.
7. X-Ray Resources on the Web https://henke.lbl.gov/optical_constants/web.html.
8. Google Dataset <https://datasetsearch.research.google.com>.
9. The Materials Project <https://materialsproject.org/>.
10. Material Data Repository <https://mdr.nims.go.jp>.

Dataset Search

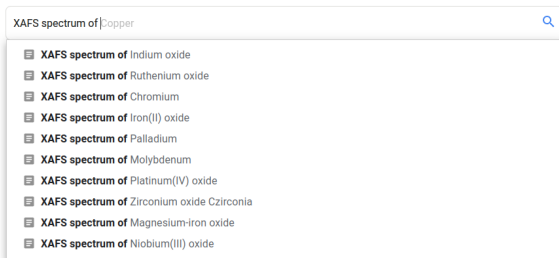


Рис. 11

Специализированные инструменты

Material Data Repository

The screenshot shows a Google search interface with the query "XAFS spectrum of copper". The search results are displayed in a list on the left and a detailed view on the right. The detailed view shows the title "XAFS spectrum of Copper", the DOI "spring8.9bfa000-0516-4654-8408-53118bffc51", and a link to the MDR website. The license is identified as Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 (CC BY-NC-SA 4.0). The description states that the dataset consists of X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra at the Spring-8 BL14B2.

Google

Q XAFS spectrum of copper

Последнее обновление Формат скачивания Права использования Тема Бесплатно

Сохраненные наборы данных

Найдено наборов данных: 39

XAFS spectrum of Copper(II) sulfate
mdr.nims.go.jp
Обновлено May 30, 2012

XAFS spectrum of Copper(II) carbonate
mdr.nims.go.jp

XAFS spectrum of Copper
mdr.nims.go.jp
Обновлено Mar 19, 2021

XAFS spectrum of Copper bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-...
mdr.nims.go.jp
Обновлено May 30, 2012

XAFS spectrum of Copper
spring8.9bfa000-0516-4654-8408-53118bffc51

Открыть сайт mdr.nims.go.jp

Стать, ссылающаяся на этот набор данных: 21. (Посмотреть в Google Академии)

Уникальный идентификатор
<https://doi.org/10.48505/nims.1759>

Набор данных обновлен
Mar 19, 2021

Лицензия
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 (CC BY-NC-SA 4.0)
Информация о лицензии была получена автоматически

Описание
This dataset consists of X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra at Cu K-edge of Copper measured at Spring-8 BL14B2, and is a part of XAFS database (MDR XAFS DB, <https://doi.org/10.48505/nims.1447>) as a collection of MDR

Рис. 12

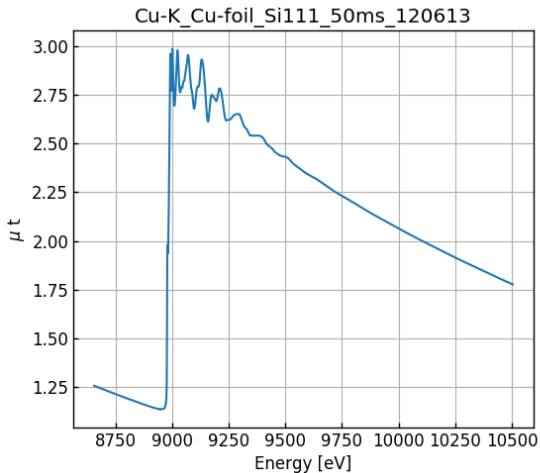


Рис. 13

Специализированные инструменты

Reference X-Ray Spectra of Metal Foils

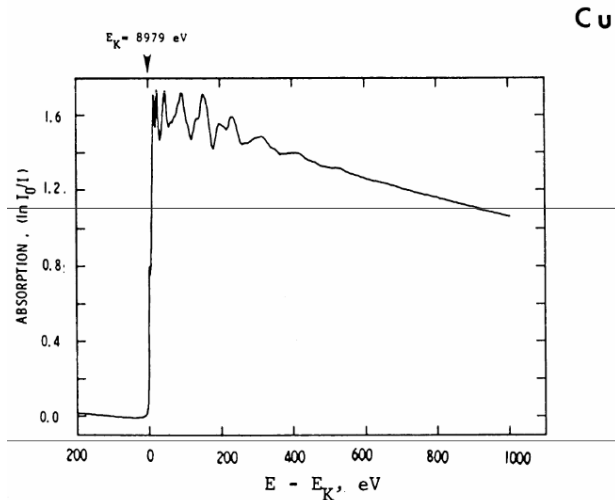


Рис. 14

Специализированные инструменты

XAS lib



Рис. 16

Специализированные инструменты


Henke et. al. — 1

The screenshot shows the CXRO website interface. On the left is a navigation menu with categories like 'X-Ray Database', 'Nanomagnetism', 'X-Ray Microscopy', etc. The main content area is titled 'X-Ray Interactions With Matter' and includes an introduction, related calculations, and a reference to a 1993 paper by Henke et al.

CXRO
THE CENTER FOR X-RAY OPTICS

X-Ray Database [dropdown arrow]

- Nanomagnetism [dropdown arrow]
- X-Ray Microscopy [dropdown arrow]
- EUV Lithography [dropdown arrow]
- EUV Mask Imaging [dropdown arrow]
- Reflectometry [dropdown arrow]
- Zoneplate Lenses [dropdown arrow]
- Coherent Optics [dropdown arrow]
- Nanofabrication [dropdown arrow]
- Optical Coatings [dropdown arrow]
- Engineering [dropdown arrow]
- Education [dropdown arrow]
- Publications [dropdown arrow]
- Contact [dropdown arrow]


BERKELEY LAB

The Center for X-Ray Optics is a multi-disciplined research group within Lawrence Berkeley National Laboratory's (LBNL) Materials Sciences Division (MSD). Notice to users.

Tell us what else you wish this tool could do!

We want to make this tool even more capable and useful to you so let us know how it can be improved.

[SHARE MY IDEAS](#)

X-Ray Interactions With Matter

Introduction

Access the [atomic scattering factor files](#).
Look up [x-ray properties of the elements](#).
The [index of refraction](#) for a compound material.
The [x-ray attenuation length](#) of a solid.

X-ray transmission

- Of a [solid](#).
- Of a [gas](#).

X-ray reflectivity

- Of a [thick mirror](#).
- Of a [single layer](#).
- Of a [bilayer](#).
- Of a [multilayer](#).

The diffraction efficiency of a [transmission grating](#).

Related calculations:

- [Synchrotron bend magnet radiation](#).

Other x-ray web resources.

[X-ray Data Booklet](#)

Reference

B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis. *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*, Atomic Data and Nuclear Data Tables Vol. 54 (no.2), 181-342 (July 1993).

Рис. 17: База данных CXRO, основанная на работе Henke et. al.

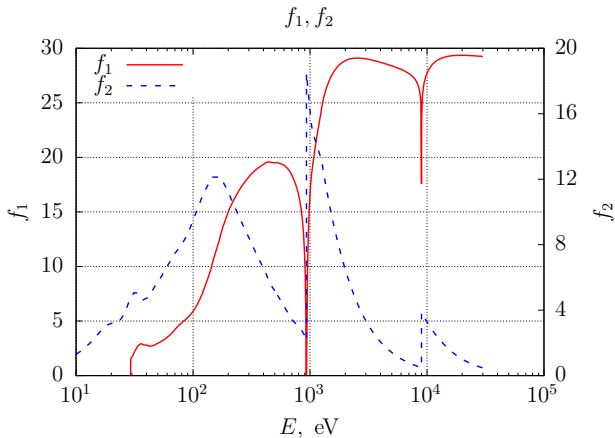


Рис. 18: Атомные факторы рассеяния для меди

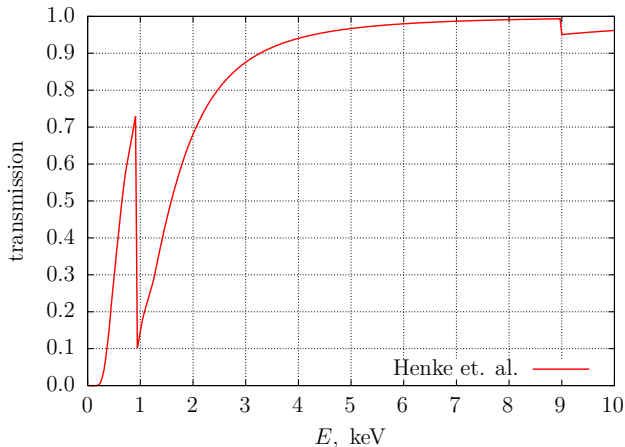


Рис. 19: Пропускание медной пластинки толщиной 200 нм

Специализированные инструменты

Программы и библиотеки для моделирования и анализа

1. The FEFF Project <https://feff.phys.washington.edu/>.
2. WebAtoms: Convert crystallographic data into a Feff input file <https://millenia.cars.aps.anl.gov/webatoms>.
3. ifeffit XAFS analysis programs <https://github.com/newville/ifeffit>.
4. The FDMNES project <https://fdmnes.neel.cnrs.fr>.
5. Larch: Data Analysis Tools for X-ray Spectroscopy <https://xraypy.github.io/xraylarch/>.
6. Sloth: slowly evolving utilities for x-ray spectroscopy <https://github.com/maurov/xraysloth>.

Заключение

1. Выполнено введение в XAS;
2. Изучены методология, область применения и проблематика XAFS-спектроскопии;
3. Обсуждены простейшие модели, используемые в XAFS;
4. Сформирован перечень открытых программ, библиотек и баз данных, полезных для теоретического исследования, моделирования а также анализа спектров рентгеновского поглощения.

Спасибо за внимание!