

# **EXAFS – lokalna sonda strukturalna**

**Wg. Agnieszka Witkowska i J. Rybicki**

# EXAFS – trochę historii

## **EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure**

- odkrycie: Fricke 1920, Hertz 1920;
- zależność od temperatury: Hanawelt 1931;
- pierwsze wyjaśnienie dla kryształów (LRO – błędne): Kronig 1931;
- pierwsze wyjaśnienie dla molekuł (SRO – poprawne): Kronig 1932;

współczesna teoria EXAFS (Sayers, Lytle, Stern 1970)

+

postęp w technikach eksperymentalnych  
(źródła promieniowania synchrotronowego, PS)

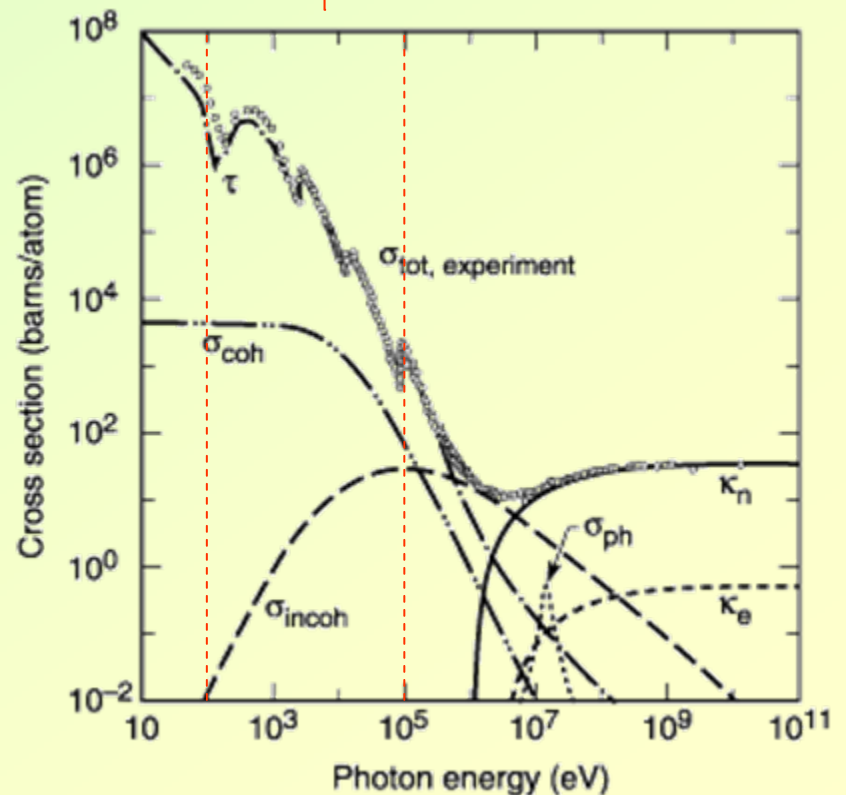


gwałtowny rozwój metody EXAFS (od 1970)

# XAS – X-ray Absorption Spectroscopy

## Oddziaływanie promieniowania z materią

- absorpcja fotoelektryczna,  $\tau$
- rozproszenie sprężyste (Rayleigha),  $\sigma_{\text{coh}}$
- rozproszenie niesprężyste (Comptona),  $\sigma_{\text{incoh}}$
- kreacja pary  $e^- - e^+$ ,  $\kappa$



$E_{\text{fotonu}}$  od 0.1keV do 100keV  
 $\lambda_{\text{fotonu}}$  od 100 Å do 0.1 Å

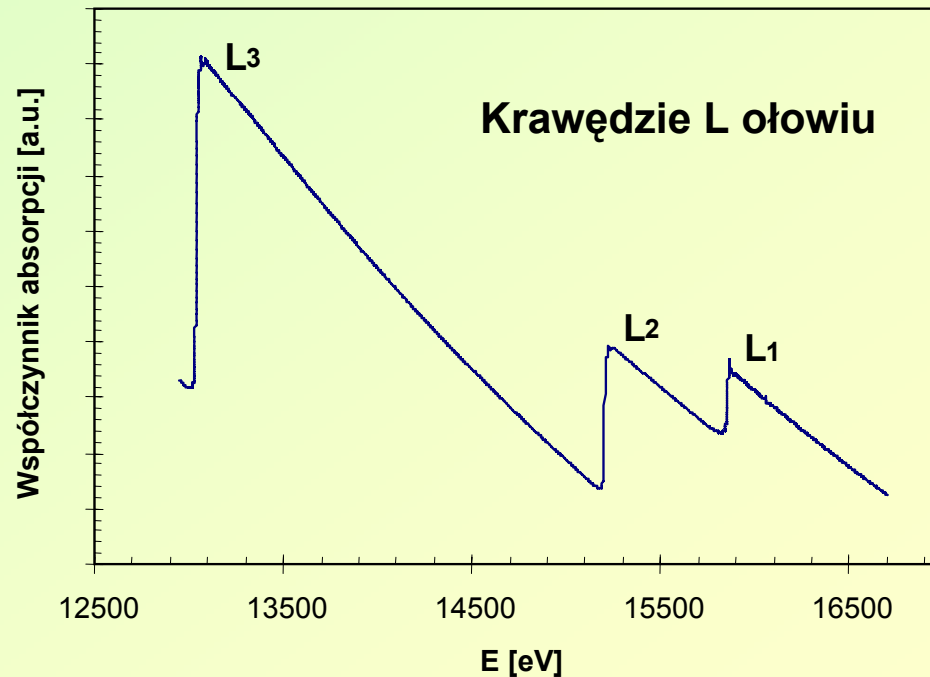
# XAS – X-ray Absorption Spectroscopy

$n = 1 \Rightarrow$  K ( $1s_{1/2}$ )

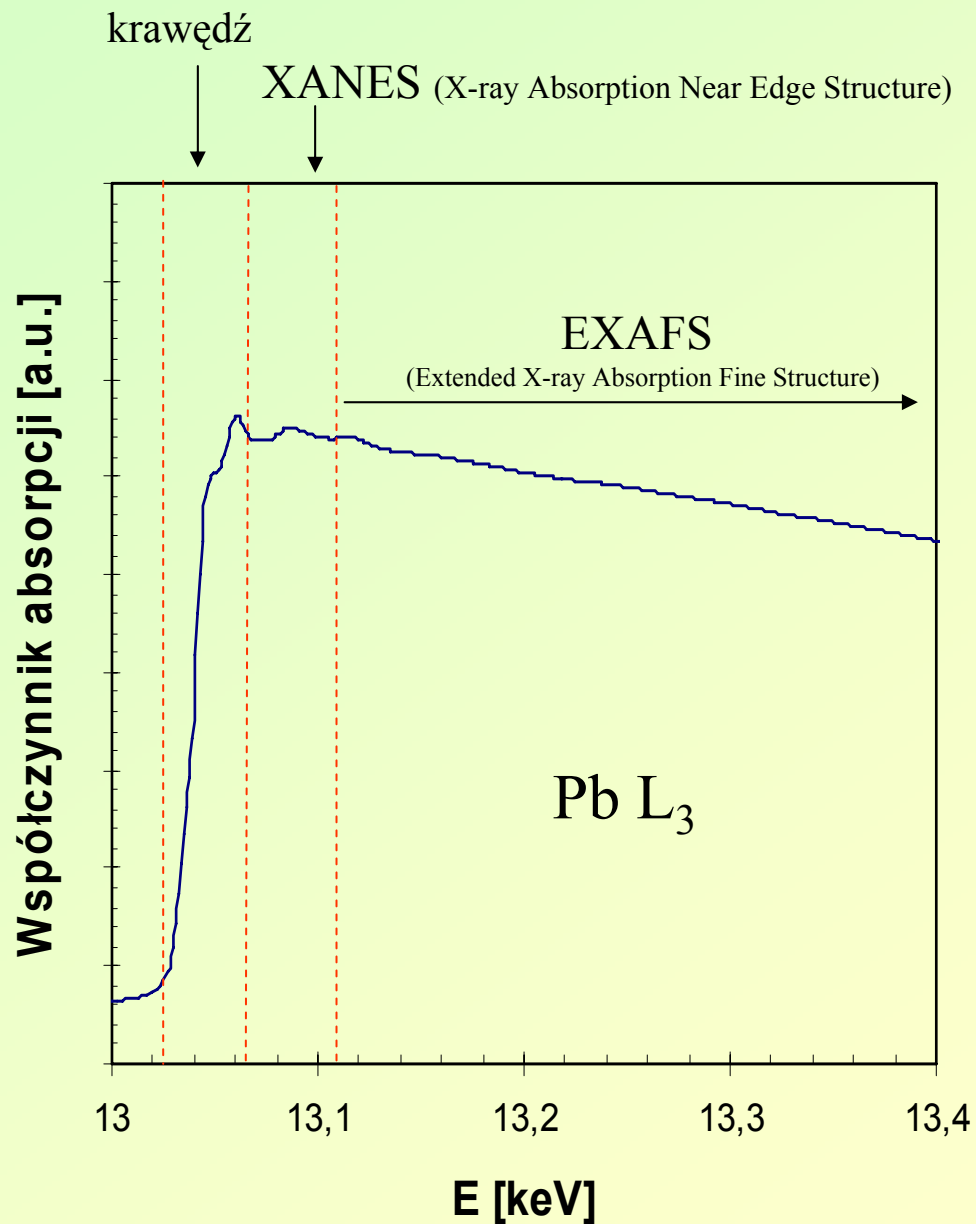
$n = 2 \Rightarrow$  L:  $L_1$  ( $2s_{1/2}$ ),  $L_2$  ( $2p_{1/2}$ ),  $L_3$  ( $2p_{3/2}$ )

$n = 3 \Rightarrow$  M:  $M_1$  ( $3s_{1/2}$ ),  $M_2$  ( $3p_{1/2}$ ),  $M_3$  ( $3p_{3/2}$ ),  $M_4$  ( $3d_{3/2}$ ),  $M_5$  ( $3d_{5/2}$ )

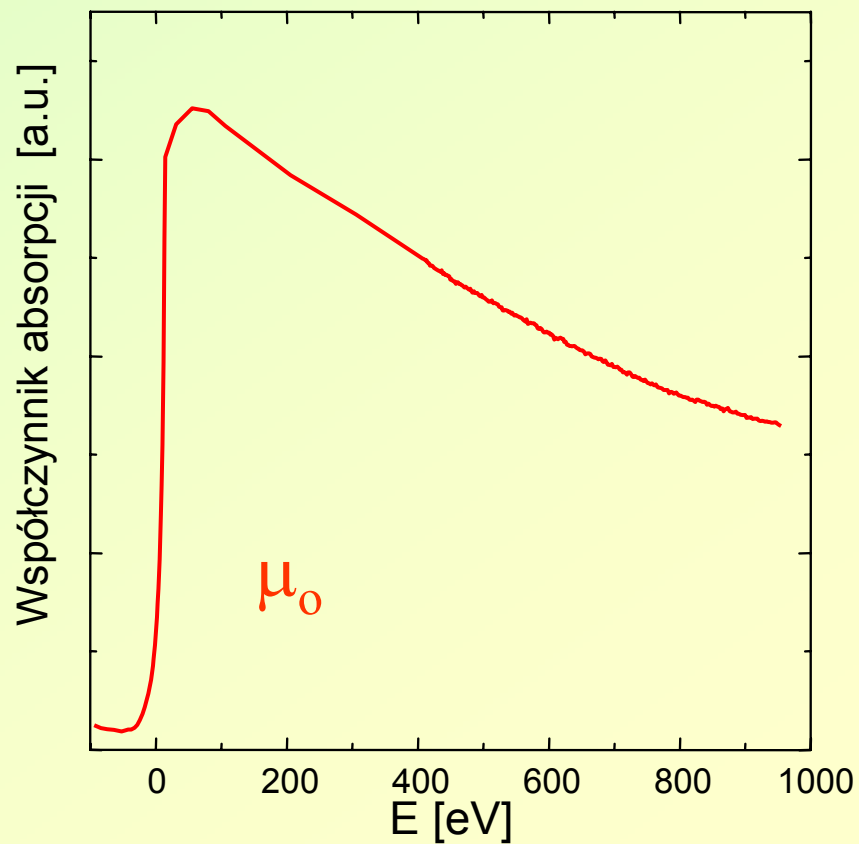
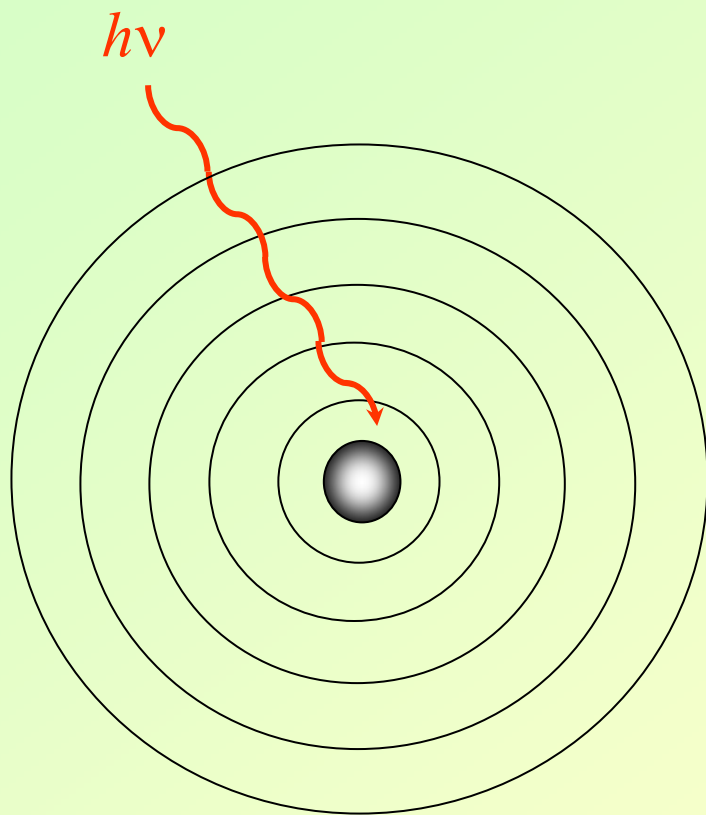
$n = 4 \Rightarrow$  N,  $n = 5 \Rightarrow$  O ...



# XAS – X-ray Absorption Spectroscopy

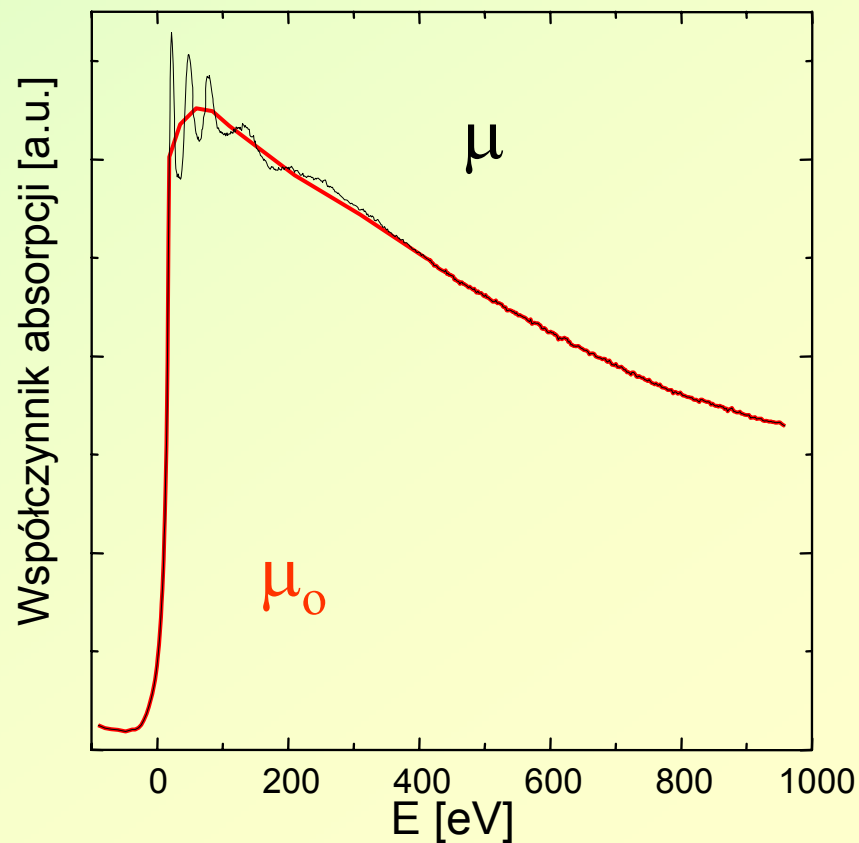
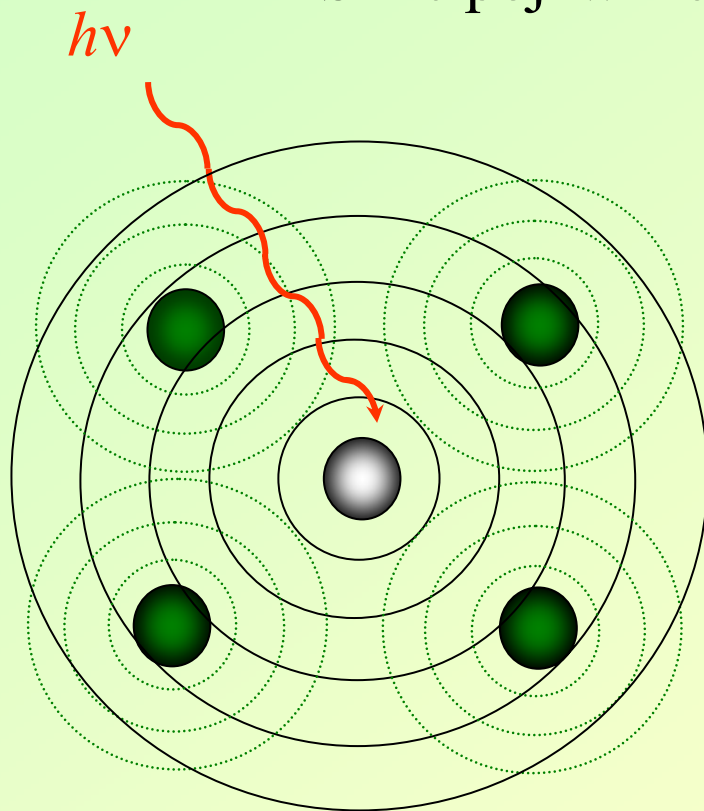


# EXAFS – idea zjawiska



# EXAFS – idea zjawiska

EXAFS nie pojawia się dla izolowanych atomów



# EXAFS - teoria

$$\frac{du}{dx} = -\mu u$$

$u$  – gęstość energii promieniowania X

$\mu$  – współczynnik absorpcji w fazie skondensowanej

## Sygnal EXAFS:

$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

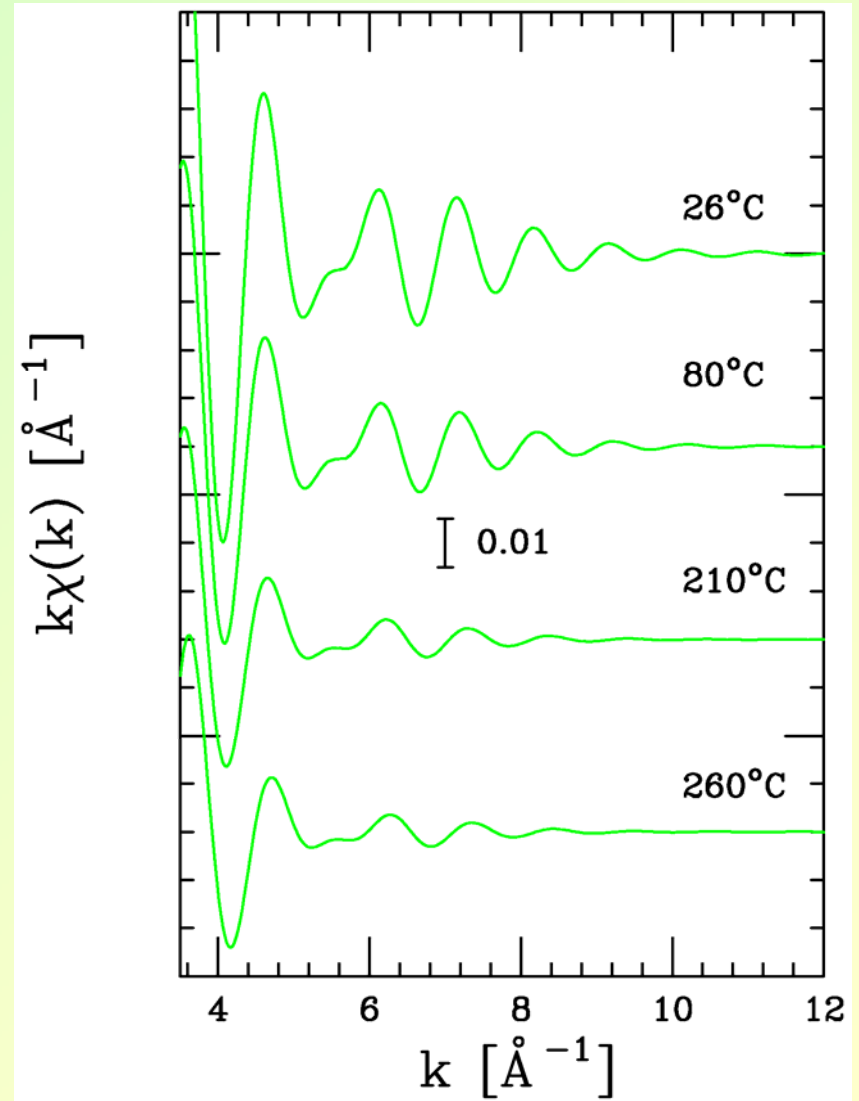
$\mu_0$  - współczynnik absorpcji izolowanego atomu



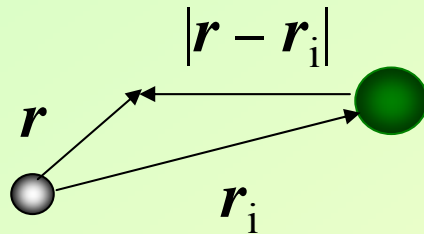
# EXAFS - teoria

$k$  – wektor falowy  
fotoelektronu

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{h\nu} - E_{próg})}$$



# EXAFS – teoria (opisowo)



1. Amplituda fali wychodzącej jest proporcjonalna do:

$$\frac{\exp(ikr)}{r}$$

2. Amplituda fali rozproszonej wstecznie jest proporcjonalna do:

$$T_i(2k) \times \frac{\exp(ikr_i)}{r_i} \times \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}$$

## EXAFS – teoria (opisowo)

3. W punkcie  $r = 0$  (blisko centrum absorbującego) amplituda fali wstecznie rozproszonej jest proporcjonalna do:

$$T_i(2k) \times \frac{\exp(i2kr_i)}{r_i^2}$$

a uwzględniając zmienność potencjału na drodze  $2r_i$  (wpływ pól atomu centralnego i rozpraszającego):

$$T_i(2k) \times \frac{\exp(i2kr_i + \delta_i(k) - \pi / 2)}{r_i^2}$$

# EXAFS – teoria (opisowo)

4. Część rzeczywista ostatniego wyrażenia jest proporcjonalna do EXAFSu:

$$\chi_i(k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} t_i(2k) \frac{\sin[2kr_i + \delta_i(k)]}{(kr_i)^2}$$

5. Dla kilku atomów wstecznie rozpraszających:

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) = \sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} t_i(2k) \frac{\sin[2kr_i + \delta_i(k)]}{(kr_i)^2}$$

# EXAFS – teoria (opisowo)

## 6. Czas życia fotoelektronu

(uwzględniony w języku drogi swobodnej,  $\lambda \sim 4\text{-}7\text{\AA}$ )

$$\chi(k) = \sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} t_i(2k) \times \exp\left(\frac{-2r_i}{\lambda}\right) \times \frac{\sin[2kr_i + \delta_i(k)]}{(kr_i)^2}$$

## 7. Rozrzut odległości międzyatomowych wokół wartości $R_i$ ( $\sigma$ ):

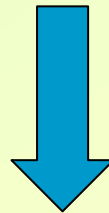
$$\chi(k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2 k^2} \sum_i N_i \frac{t_i(2k)}{R_i^2} \times \exp(-2k^2\sigma_i^2) \times \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda}\right) \times \sin[2kR_i + \delta_i(k)]$$

## EXAFS - teoria

Widmo absorpcji zależy od **składu** **i struktury** najbliższego otoczenia atomu centralnego (fotoabsorbera).

**Skład** (typ atomu wstecznie rozpraszającego) – zmiana natężenia wstecznego rozproszenia w funkcji energii fotoelektronu

**Struktura** (odległość między fotoabsorberem i atomem rozpraszającym) – zmiana różnicy faz w funkcji energii fotoelektronu



EXAFS - lokalna sonda strukturalna

# EXAFS ↔ struktura

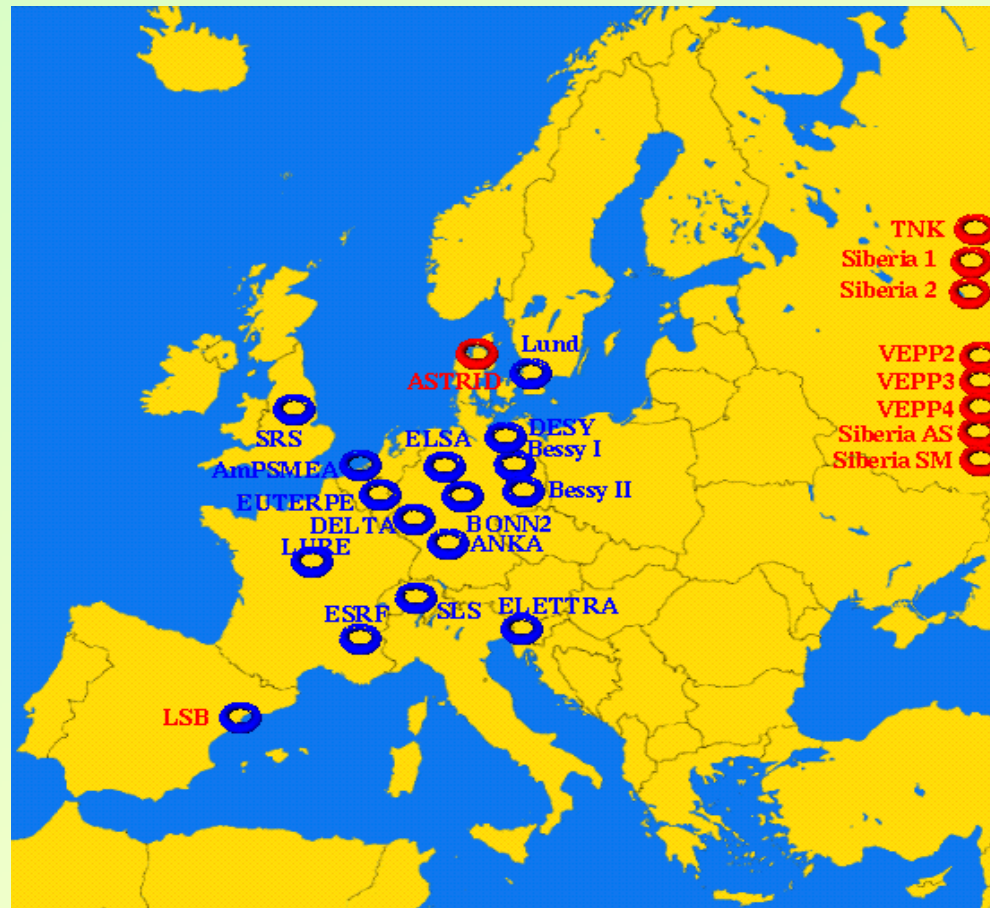
## Zalety:

- nie jest potrzebne uporządkowanie dalekiego zasięgu;
- “selektywność atomowa”;
- prostota i krótki czas trwania eksperymentu;
- stosunkowo (!?) prosta analiza wyników;
- szeroko zakres zastosowań (molekuły dwuatomowe, kryształy, szkła, ciecze, układy biologiczne)

## Słabości:

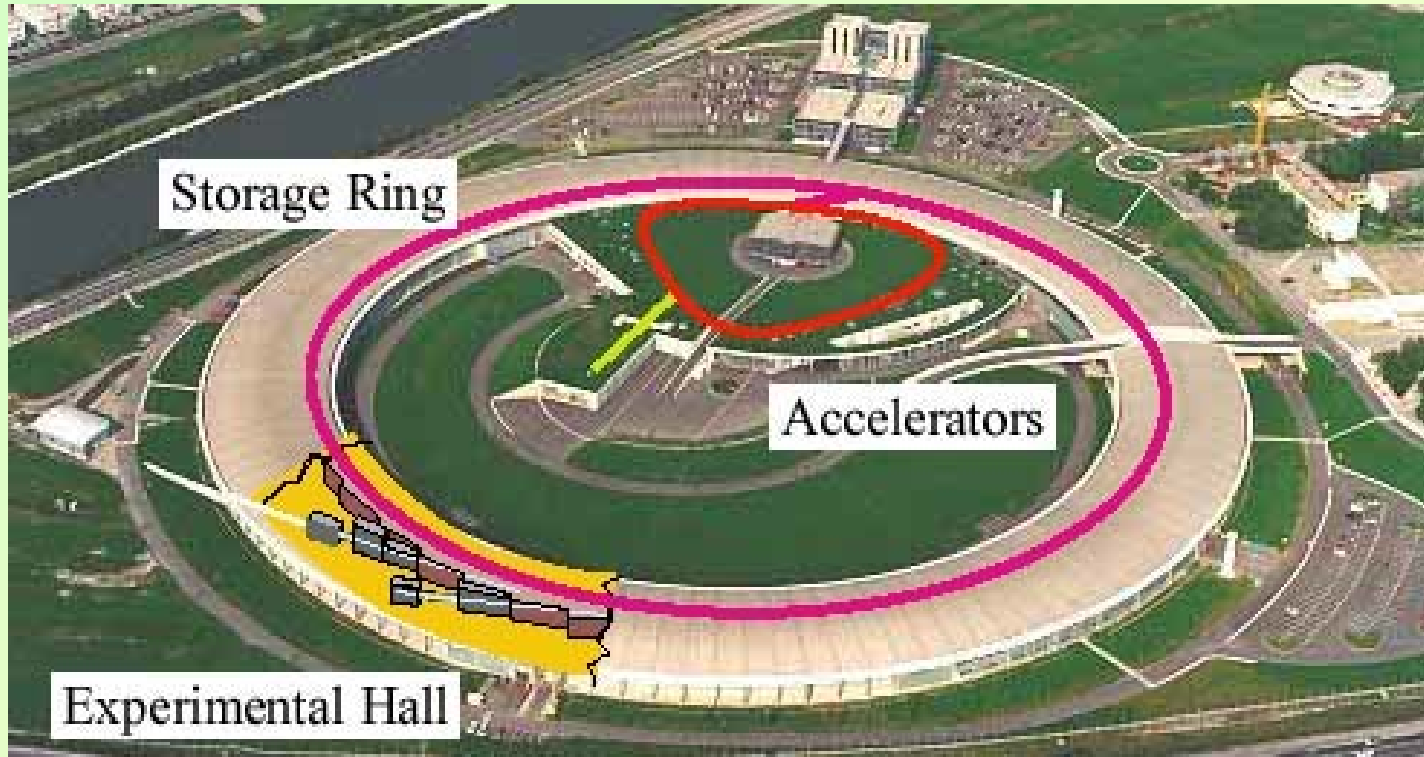
- nie daje informacji o średnim i dalekim zasięgu;
- ograniczone możliwości wyznaczenia rozkładów kątowych;
- niejednoznaczność przy zbyt dużej dyspersji  
odległości międzyatomowych ( $\text{rms} > 0.3 \text{ \AA}$ );
- trudność dostępu do źródeł PS

# EXAFS – laboratoria w Europie





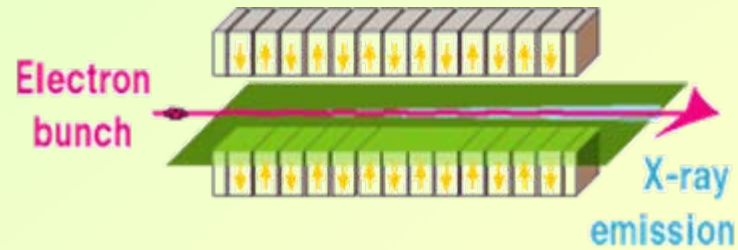
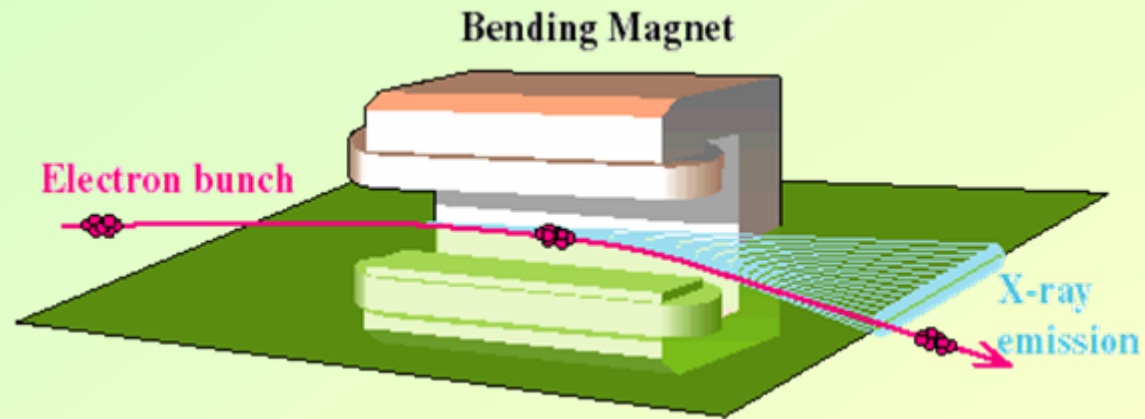
# EXAFS - ESRF, Grenoble



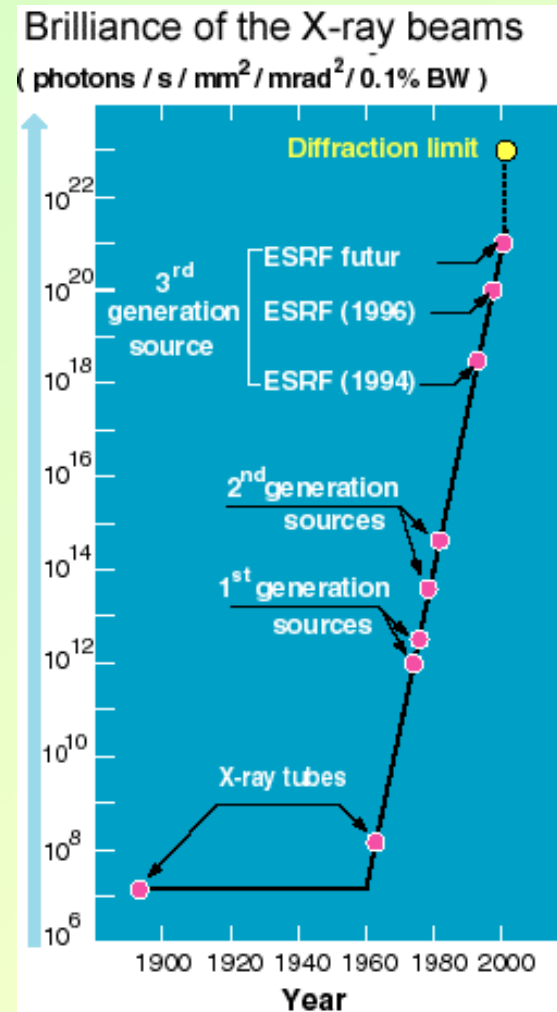
Akcelerator: <b>Linac</b>	16m długości, E=200MeV
<b>Booster</b>	300m długości, E=6GeV
Główny pierścień	844m długości

# EXAFS - ESRF, Grenoble

## Metody pozyskiwania PS



# Jasność



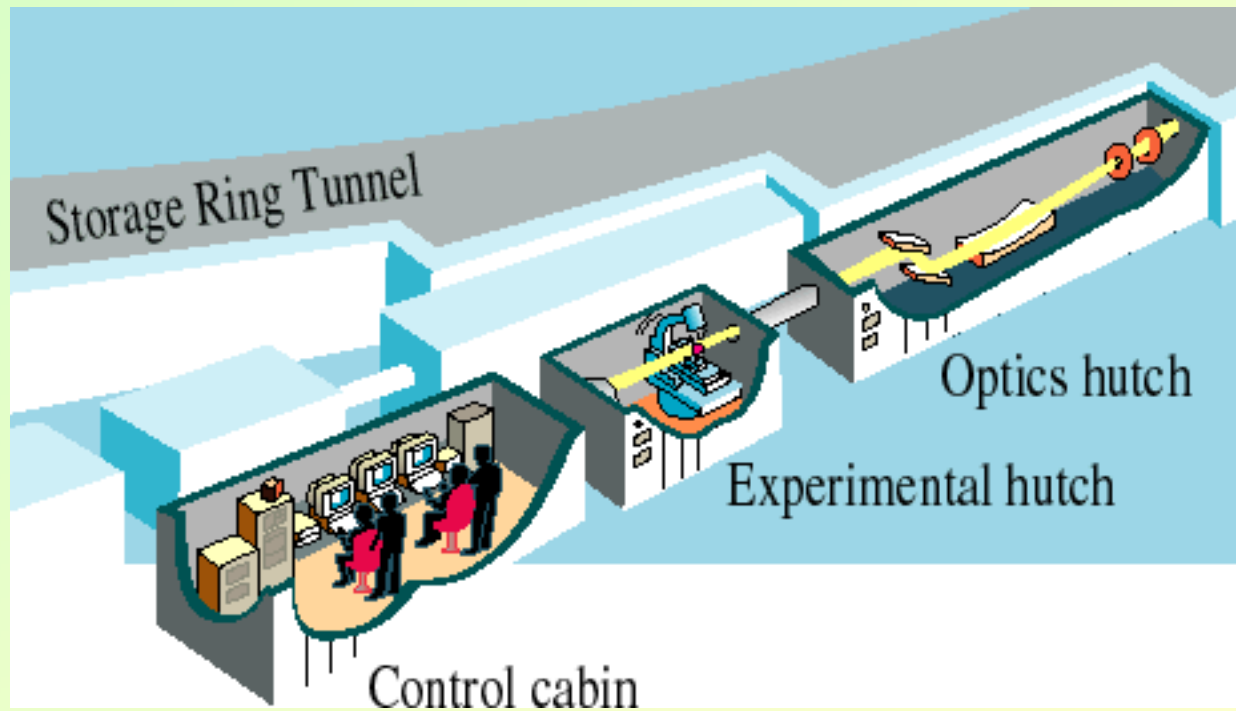
Jasność uzyskiwanego PS:  $\sim 10^{21}$  fotonów/(s mm<sup>2</sup> mrad<sup>2</sup> 0.1%BM)

(w lampie rentgenowskiej:  $\sim 10^7$  fotonów/(s mm<sup>2</sup> mrad<sup>2</sup> 0.1%BM))

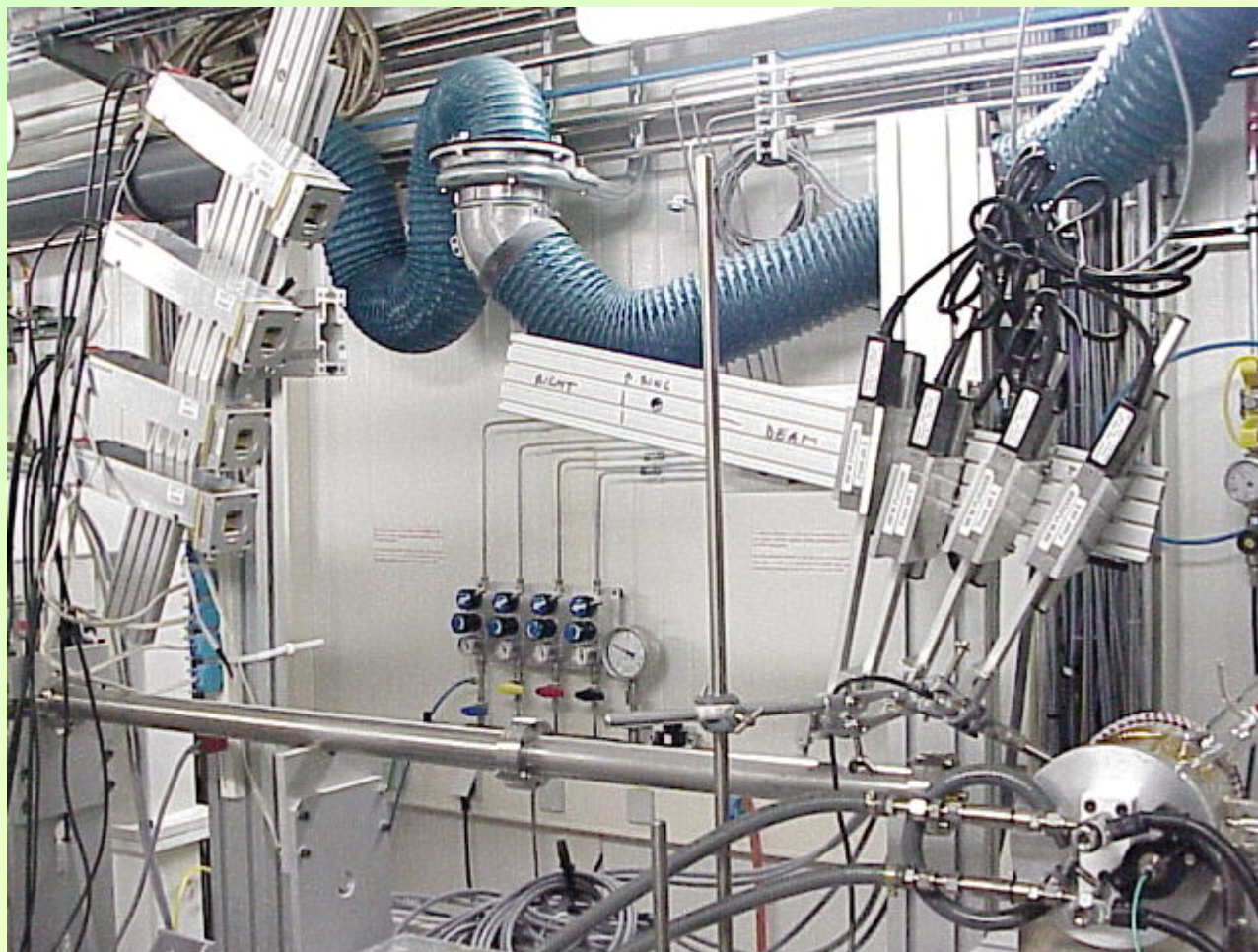
# Front-end



# Doświadczenie



# Doświadczenie



# Doświadczenie

$$I(d,E) = I_0(E) e^{-\mu(E)\cdot d}$$

$I_0(E)$  – strumień fotonów o energii  $E$  padających na próbkę

$I(d,E)$  – strumień fotonów opuszczających próbkę o grubości  $d$

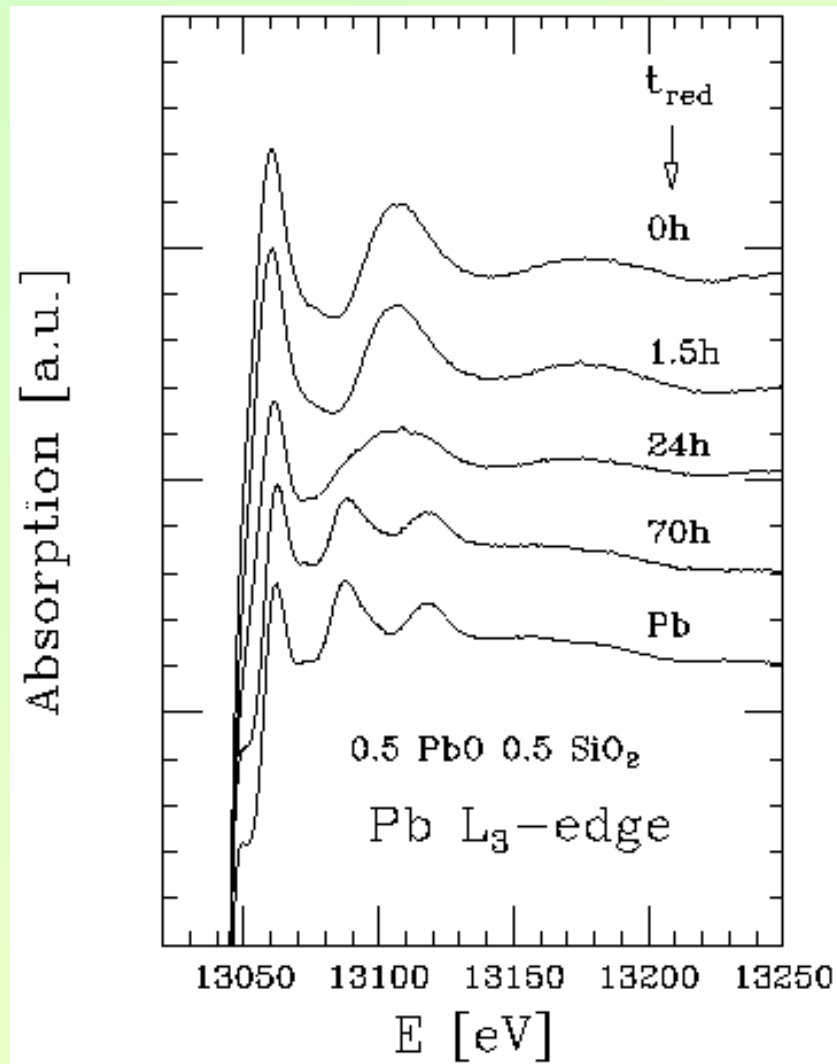
$$\sigma = \mu/n = 1/(nd) \ln(I_0/I)$$

$n$  – koncentracja centrów fotoabsorbujących

$$\alpha = n \cdot d \cdot \sigma = \ln(I_0/I)$$

$\alpha$  – współczynnik absorpcji

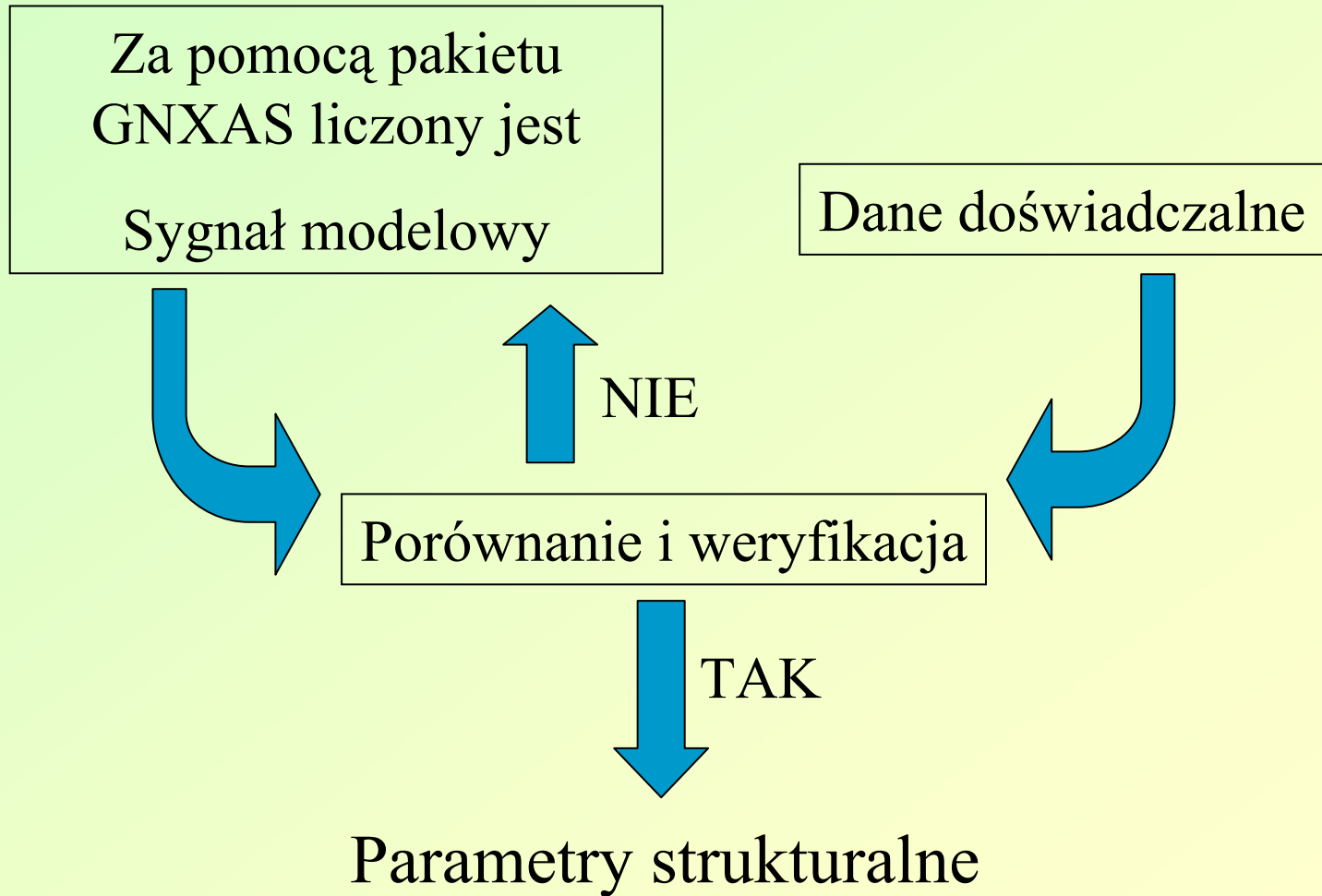
# EXAFS - rezultaty



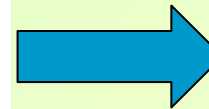
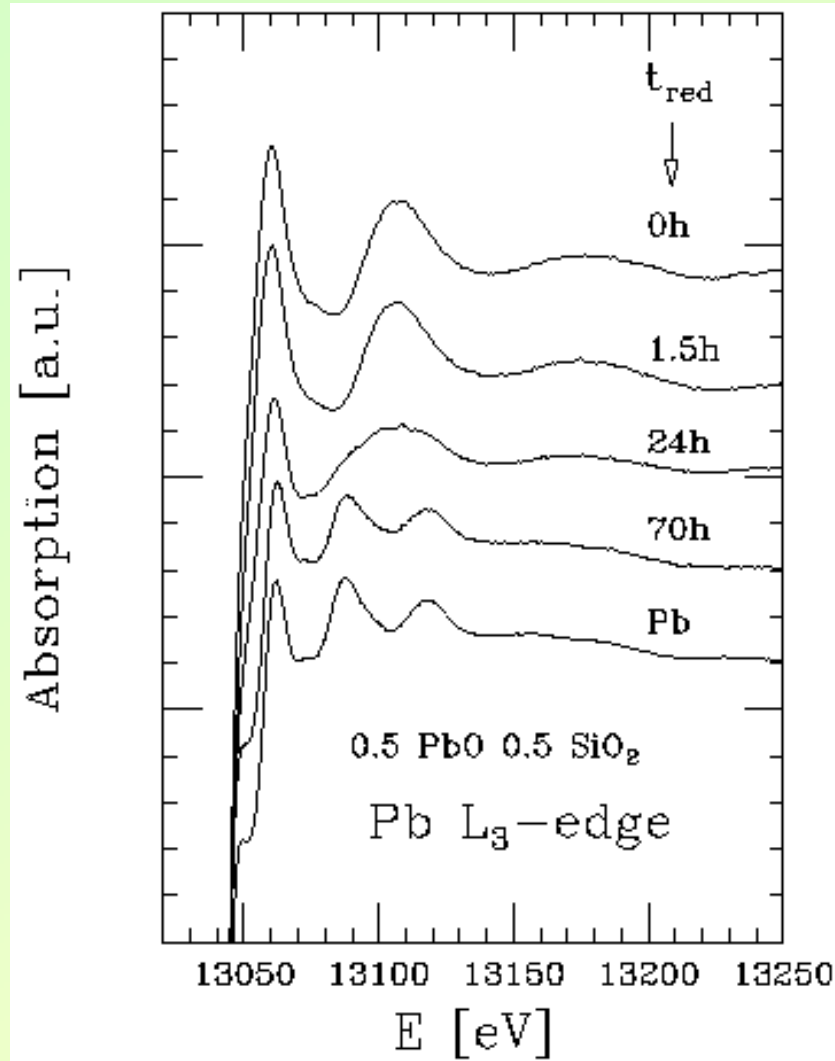
Analiza danych  
(np. pakiet GNXAS)



# EXAFS - rezultaty



# EXAFS - rezultaty



Analiza danych  
(np. pakiet GNXAS)



Parametry strukturalne



$R, \sigma^2, \beta, N$

# EXAFS - rezultaty

Parametry strukturalne:

$$g(r) = \frac{Np(r)}{4\pi\rho r^2}$$

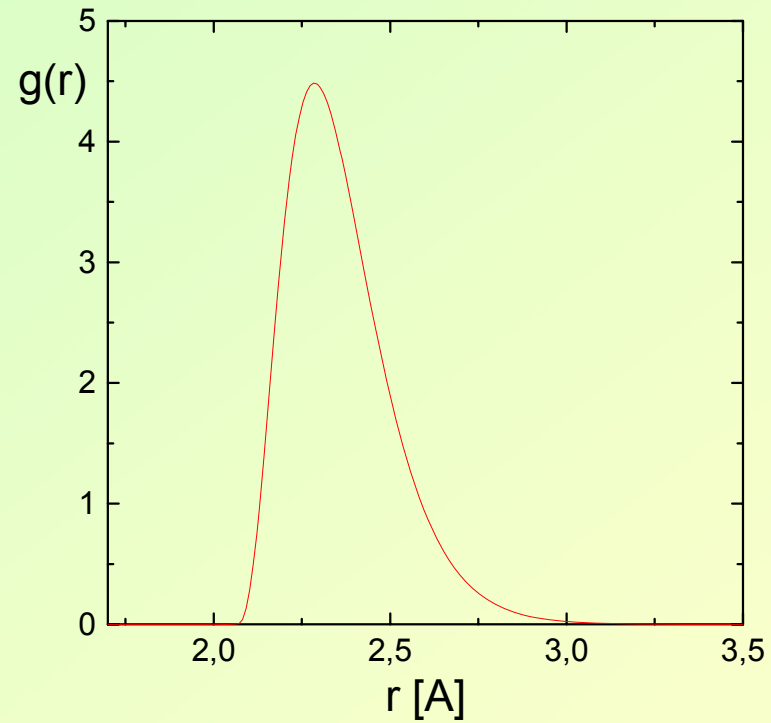
$$p(r) = \frac{2}{\sigma \cdot |\beta| \cdot \Gamma(4/\beta^2)} \cdot \left( \frac{4}{\beta^2} + \frac{2 \cdot (r - R)}{\sigma \cdot \beta} \right)^{\frac{4}{\beta^2} - 1} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{4}{\beta^2} + \frac{2 \cdot (r - R)}{\sigma \cdot \beta} \right) \right]$$

$R, \sigma^2, \beta, N;$

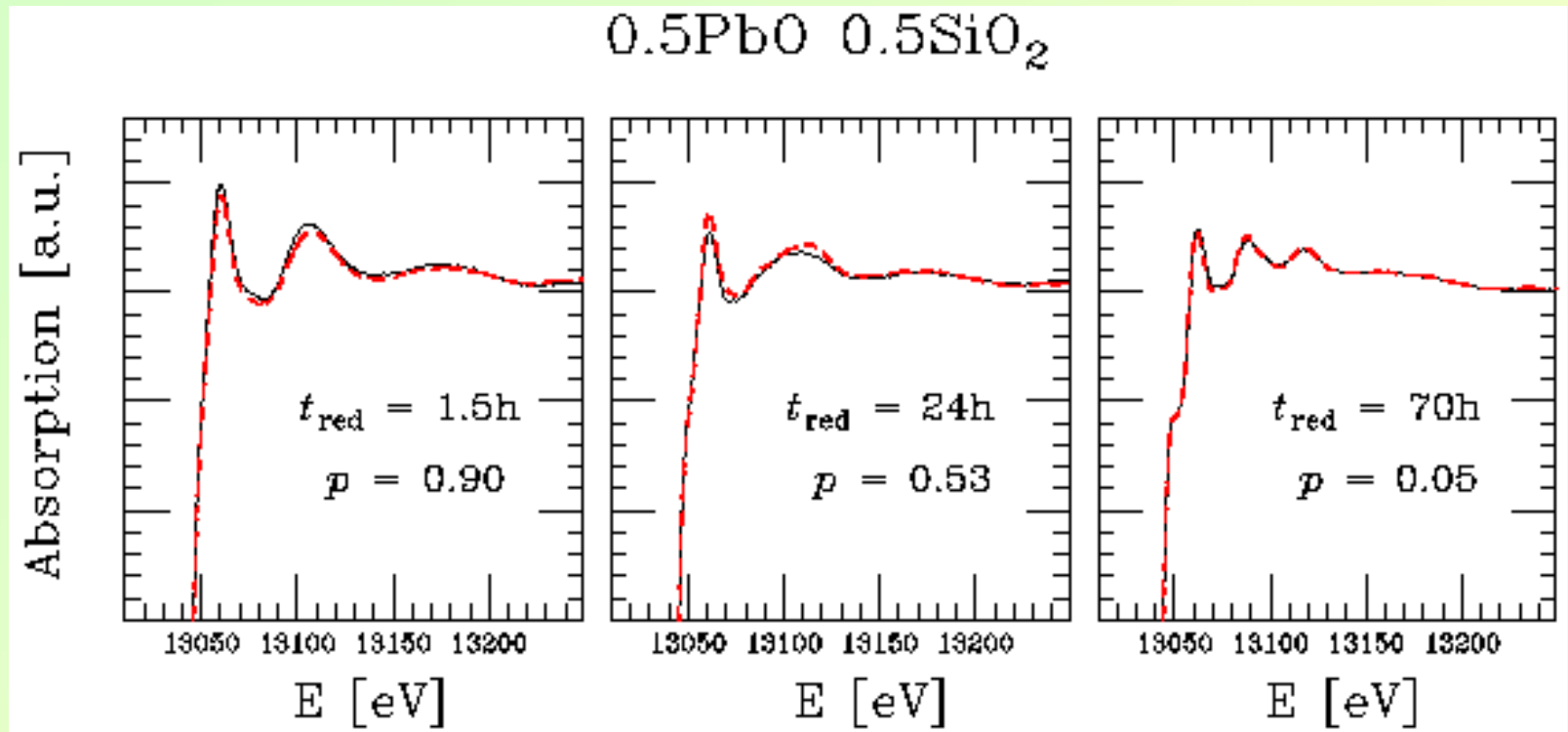
$R_0$

# EXAFS - rezultaty

## Parowa funkcja rozkładu



# EXAFS - rezultaty



$p$  - wkład od otoczenia typu I

$1 - p$  - wkład od otoczenia typu II

# EXAFS – rezultaty

	kryształy	szkła	cieczce
$\Delta R$	0.001 Å	0.005 Å	0.01 Å
$\Delta\sigma^2$	$\leq 10\%$	$\cong 10\%$	$\cong 10\%$
$\Delta\beta$	$\cong 10\%$	$\cong 30\%$	$\cong 20\%$
$\Delta N$	0.0 (5%)	$\cong 10\%$	$\leq 10\%$
$\Delta\theta$	0.1°	0.5°	0.5°
$\Delta\sigma_\theta^2$	0.8 deg <sup>2</sup>	1 deg <sup>2</sup>	1 deg <sup>2</sup>
$\Delta E_0$	$\leq 0.5$ eV	0.2 eV	0.2 eV