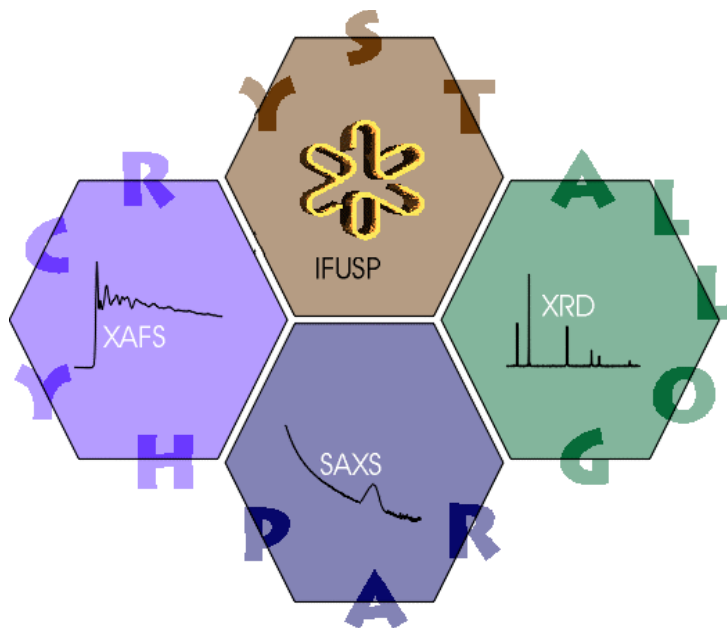




Espectroscopia de absorção de raios X

XAS: X-ray Absorption Spectroscopy
XAFS: X-ray Absorption Fine-Structure

XAS: Caracterização experimental de materiais em volume (bulk) e de filmes finos por meio das espectroscopias de absorção de raios X, conhecidas como

X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES)
e Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

- **Aspectos básicos:** Apresentação geral do fenômeno de absorção, que permite o estudo da ordem atômica e coordenação química de átomos selecionados. Desenvolvimento histórico da técnica de XAS. Determinação da função de absorção: aproximação de onda plana para um elétron espalhado. Parâmetros estruturais. Parâmetros eletrônicos. Exemplos de espectros XAS de metais e óxidos.

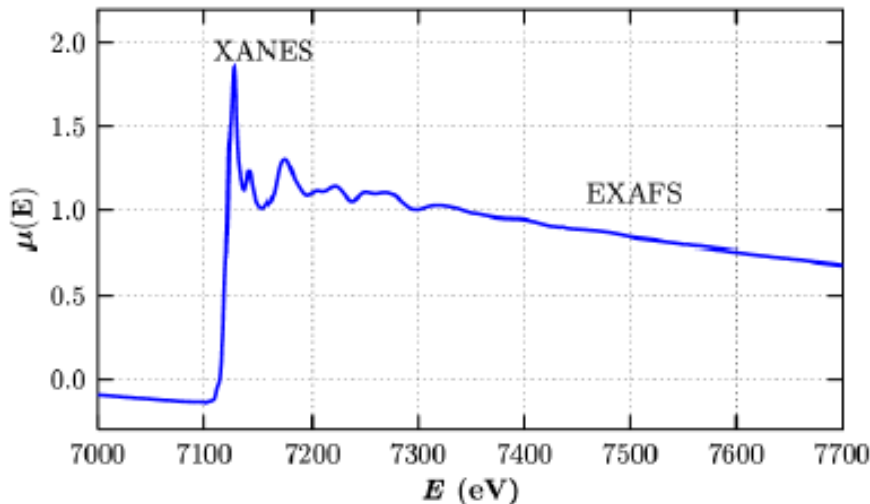
Aspectos básicos (referências)

- Matt Newville
Consortium for Advanced Radiation Sources
University of Chicago
- Valmor R. Mastelaro
Instituto de Física de São Carlos, USP
- Giorgio Margaritondo
"Introduction to Synchrotron Radiation"
- B.K. Teo
"EXAFS: Basic principles and data analysis"

O que é XAFS?

X-ray Absorption Fine-Structure (**XAFS**) é a modulação do coeficiente de absorção para raios X em energias próximas e acima de uma borda de absorção de raios X. XAFS também é chamada de X-ray Absorption Spectroscopy (**XAS**) e é dividida em 2 regimes:
XANES X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy
EXAFS Extended X-ray Absorption Fine-Structure,
que contêm informação um pouco diferente sobre a coordenação local de um elemento e seu estado químico.

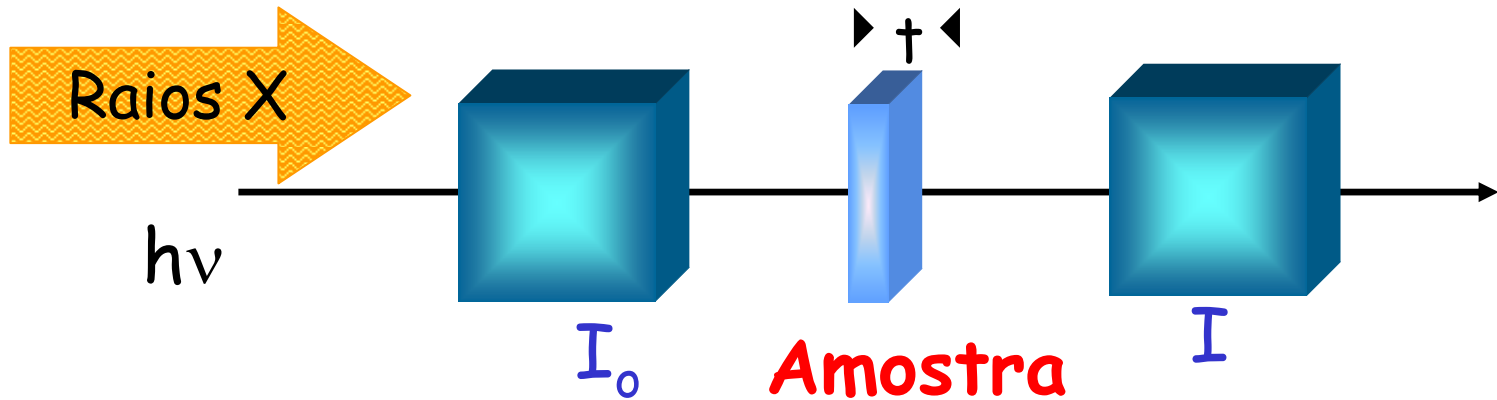
Borda K do Fe, XAFS de FeO:



Características XAFS:

- coordenação atômica local
- estado químico e oxidação
- aplica-se a qualquer elemento
- funciona a baixas concentrações

Medida de absorção

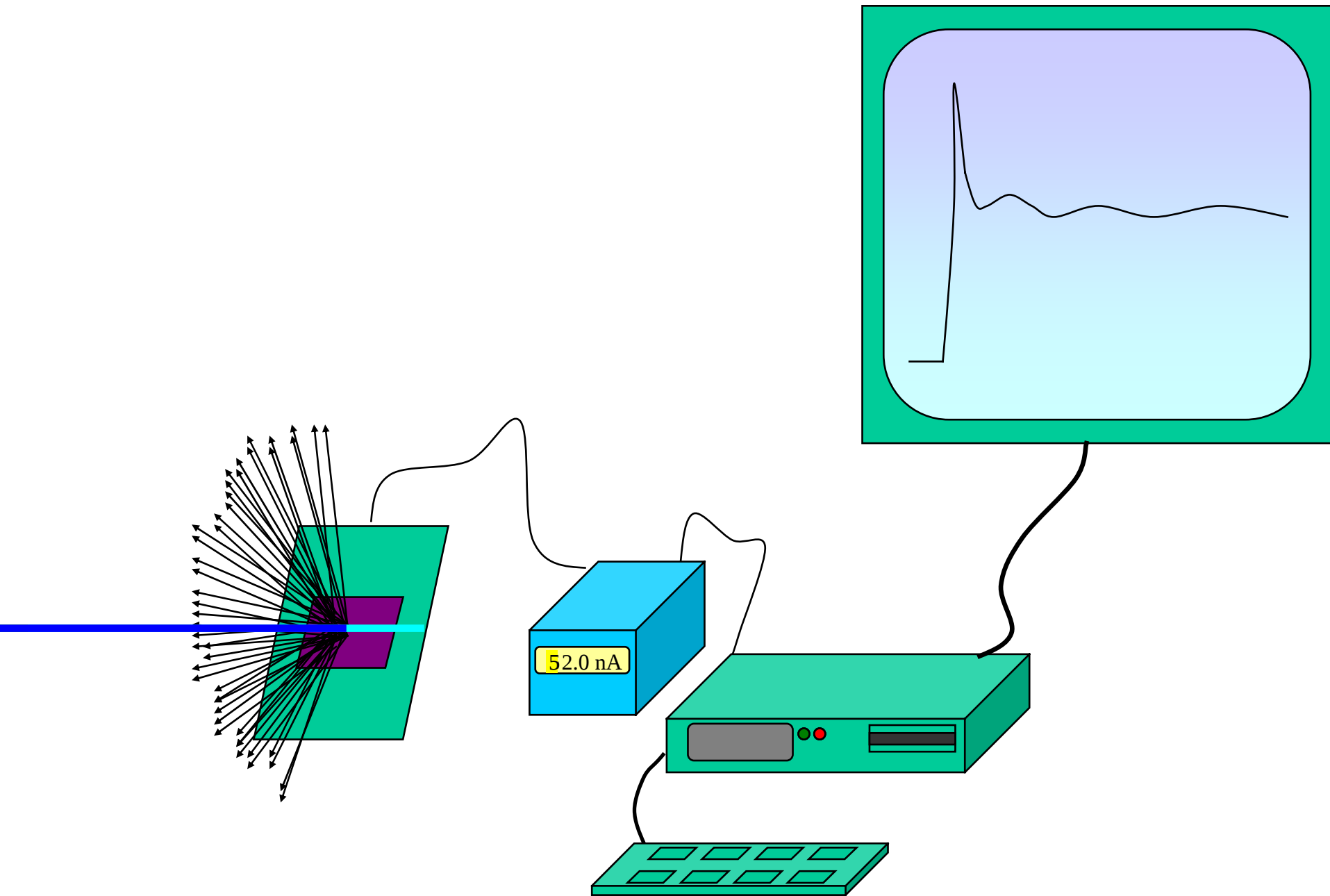


$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

$$\mu t = \ln(I_0/I)$$

Medidas de μ (E) como função de λ

$$E = hc/\lambda$$



A absorção de raios X passando pela matéria ocorre através de 3 processos:

- Espalhamento

- Absorção fotoelétrica → EXAFS

- Produção de pares (Auger)

→ Completa absorção dos fótons que dão sua energia aos elétrons.

→ A intensidade da luz transmitida decresce à medida que os fótons passam pela matéria.

A perda de intensidade é dada pela lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu t}$$

Breve História

- Röntgen (1895) Descoberta dos raios X
- M. de Broglie (1913) Primeira medida de um espectro de absorção
- Fricke (1920) Primeira observação da estrutura fina
- Kossel (1920) Primeira teoria do fenômeno
- Kronig (1931) Teoria mais completa
- Hayasi (1949), Sawada,
•Shiraiwa (1958) Relação entre teoria e experimento
- Kostarev and Kolenkov
Jonhston, Tombouliau
(1954) Primeiro espectro de absorção medido com radiação
síncrotron
- Lytle (1962) Primeiro artigo usando o nome EXAFS
- Sayers, Stern (1968-74) Teoria moderna, transformada de Fourier do sinal EXAFS Lytle
radiação síncrotron (SSRL)

Ref: R. Stumm, Ann. Phys. Fr 14, 377 (1989) - J. Sync. Rad. 6, 123 (1999);5 (1998)

Nomenclatura

XAS: X-Ray Absorption Spectroscopy

XAFS: X-Ray Absorption Fine Structure

EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure

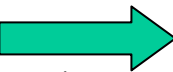
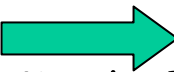
XANES (NEXAFS): X-Ray Absorption Near Edge Structure

SEXAFS: Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure

REFLEXAFS: Reflection X-Ray Absorption Fine Structure

EXELFS: Extended Energy Loss Fine Structure (TEM)

Princípio básico

- Descrição teórica do fenômeno de absorção requer o uso da Mecânica Quântica  fótons de ultra-violeta e de raios X promovem *transições ópticas* dos elétrons de um estado fundamental para um estado excitado.
- $h\nu = E_f - E_i$ (energia absorvida do fóton)  as transições ópticas envolvem o elétron e o princípio da exclusão de Pauli. Requer que o estado final esteja desocupado antes da transição ocorrer.
- Probabilidade de uma transição óptica : $P_{if} \propto |\langle \psi_i | r_A | \psi_f \rangle|^2$, onde as funções de onda de Schrödinger estão definidas e r_A é a projeção do vetor posição do elétron na direção do vetor polarização do fóton.
($P_{if} = 0$ implica em transições proibidas: *regras de seleção*)
- A contribuição de cada transição óptica ao coeficiente de absorção total é proporcional à probabilidade correspondente.
- O estudo de $\mu(h\nu)$ dá informação sobre os estados inicial e final, o que é possível com o uso da radiação síncrotron.

Regra de ouro de Fermi

Aproximação de dipolo: o comprimento de onda dos fótons é muito maior que a largura do estado inicial.

$$\mu \approx |\langle i | H | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - h\nu)$$

μ = Coeficiente de absorção (MODULADO)

$|i\rangle$ e $|f\rangle$ estados eletrônicos relacionados às energias E_i e E_f

H = Hamiltoniana que descreve a interação entre o fóton e o átomo absorvedor ($H = \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$ na aproximação de dipolo)

→

ε - vetor polarização do campo elétrico

→

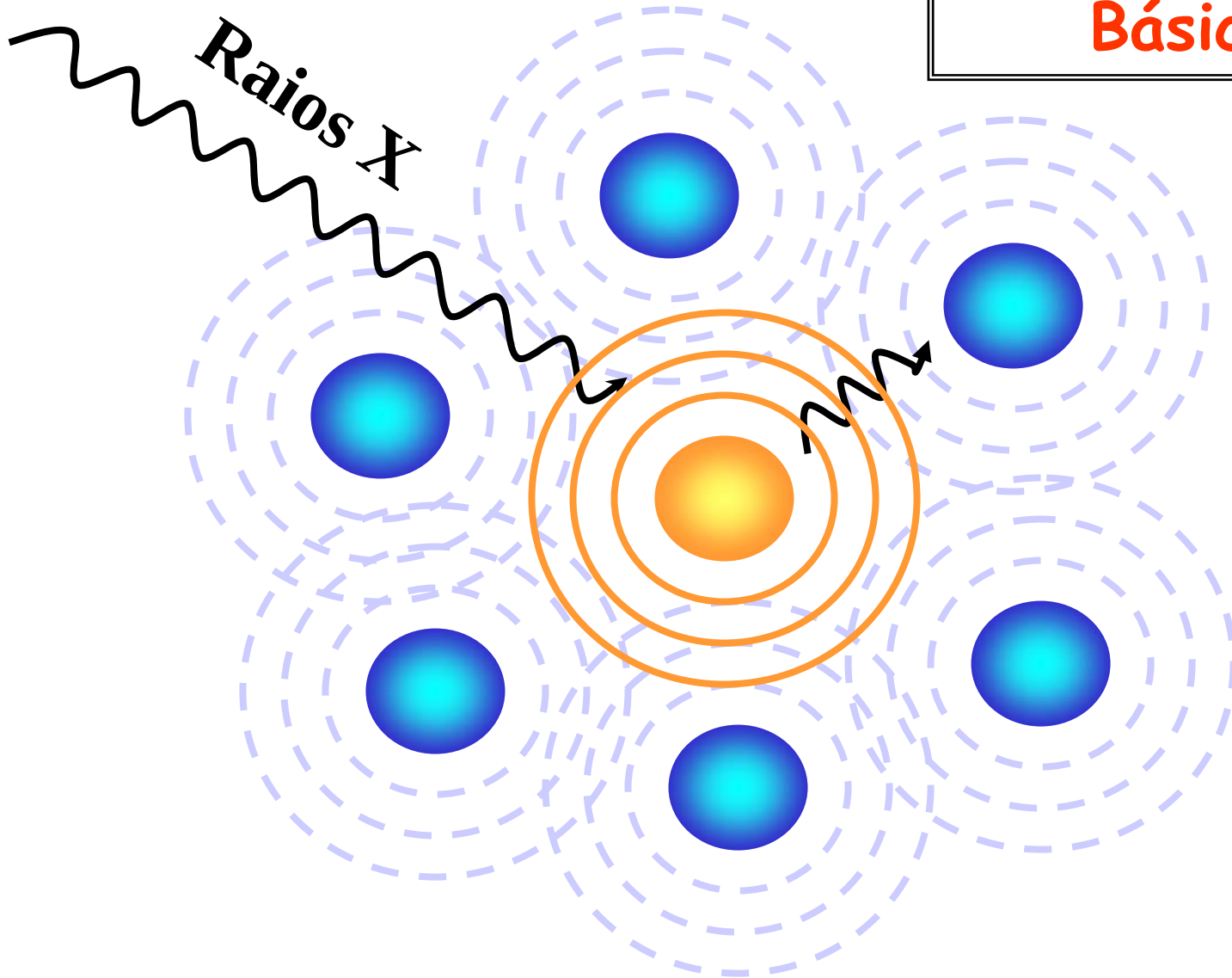
r - vetor posição

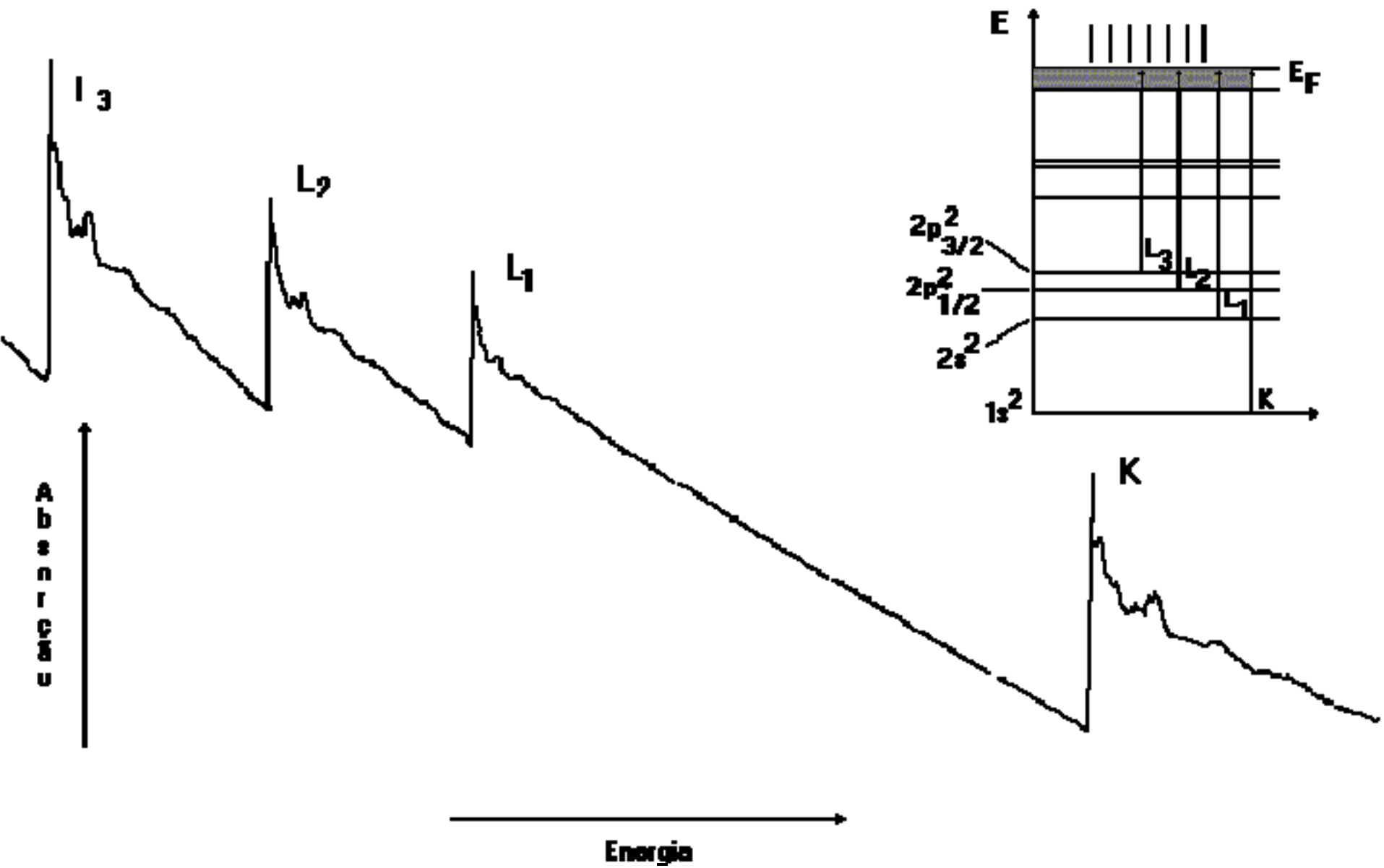
Fenômeno Básico

Além da estrutura próxima à borda, o coeficiente de absorção de sólidos e moléculas exibem estrutura numa região espectral que se estende várias centenas de elétron-volt acima da energia da borda. Esta estrutura estendida é causada por efeitos de interferência na função de onda do elétron excitado. A função de onda, que se propaga, afastando-se do átomo onde a excitação ocorreu, é parcialmente refletida por cada átomo da vizinhança.

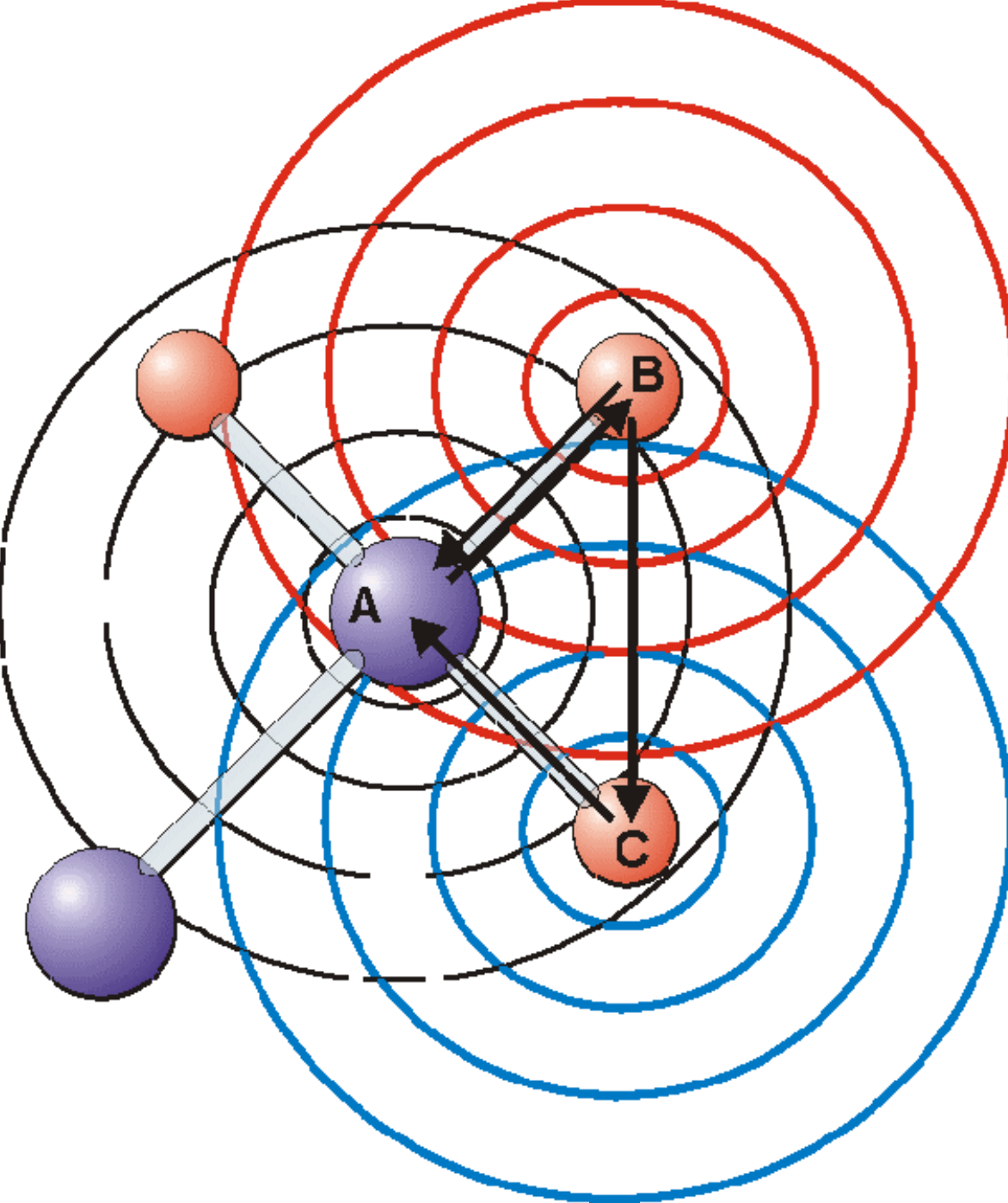
A interferência entre a onda que deixa o átomo e as ondas retro-espalhadas produzem a estrutura estendida do coeficiente de absorção.

Fenômeno Básico



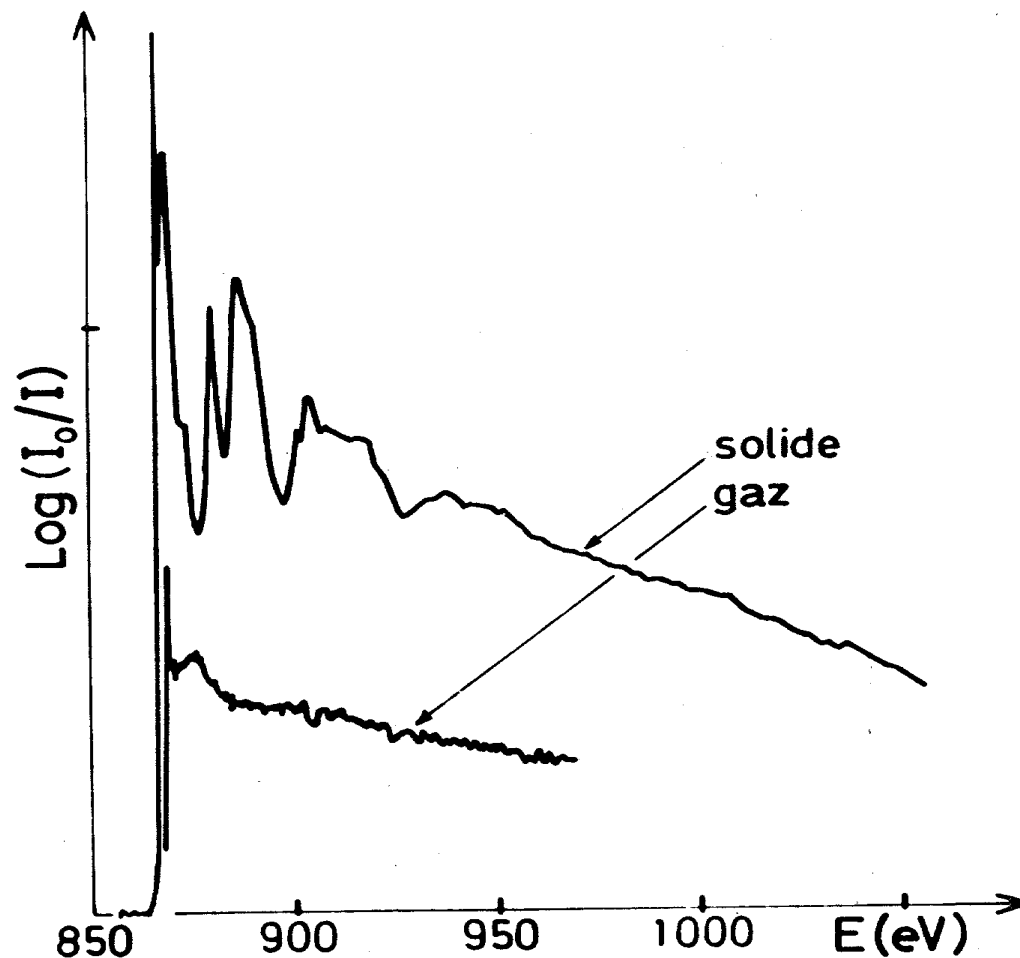


Espalhamento da
função de onda
gerada em A pelos
vizinhos B e C.



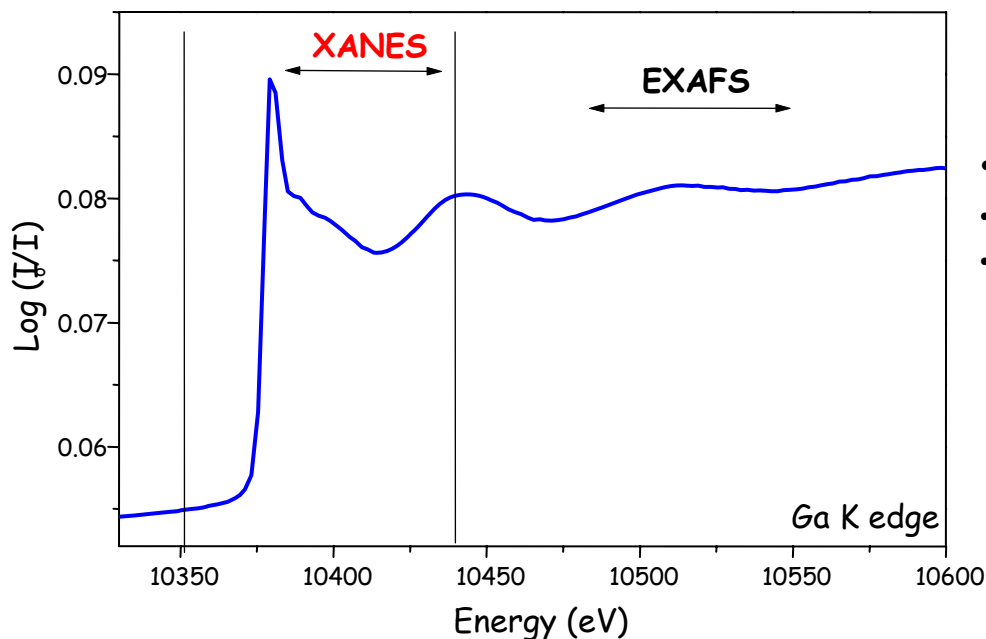
Efeito causado pelos átomos vizinhos:

Espectro de absorção do Ne (borda K) como gás e sólido



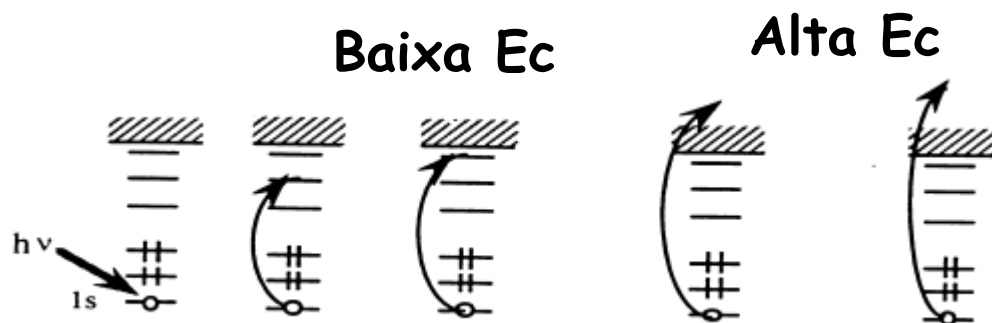
XANES

- Simetria do sítio
- Estado químico



EXAFS

- Número de coordenação
- Distância média de ligação
- Desordem estrutural



- Eventos $\rightarrow$ Transições para níveis discretos
 $\rightarrow$ Contínuo

Absorção de raios X

• Raios X (luz com comprimento de onda $0,03 < \lambda < 12 \text{ \AA}$ ou energia $1 < E < 500 \text{ keV}$) são absorvidos por toda matéria através do *efeito*

foto-elétrico:

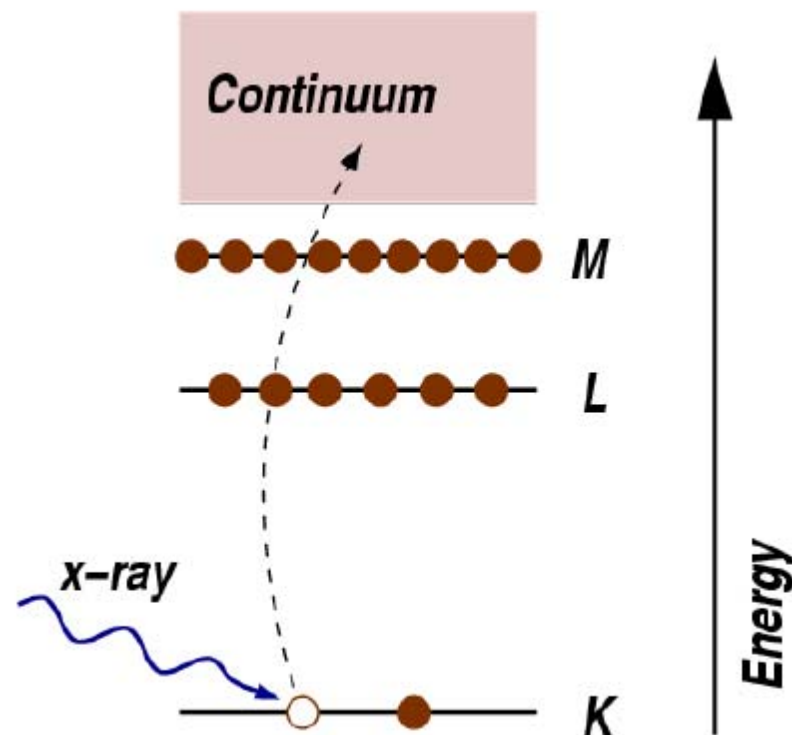
• Fóton de raios X absorvido pelo átomo promove um elétron de caroço (camadas *K*, *L*, ou *M*) para fora do átomo e para o contínuo.

• O átomo é deixado num

estado excitado

com um nível eletrônico vazio (um *buraco de caroço*).

• O elétron ejetado do átomo é chamado de *foto-elétron*.

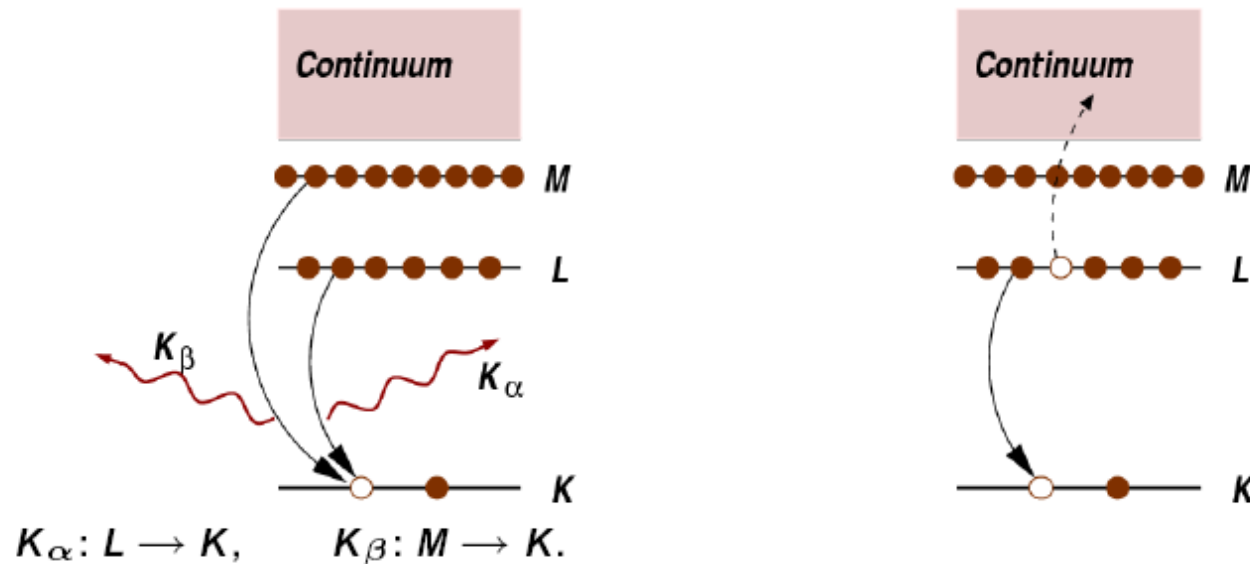


Fluorescência de raios X

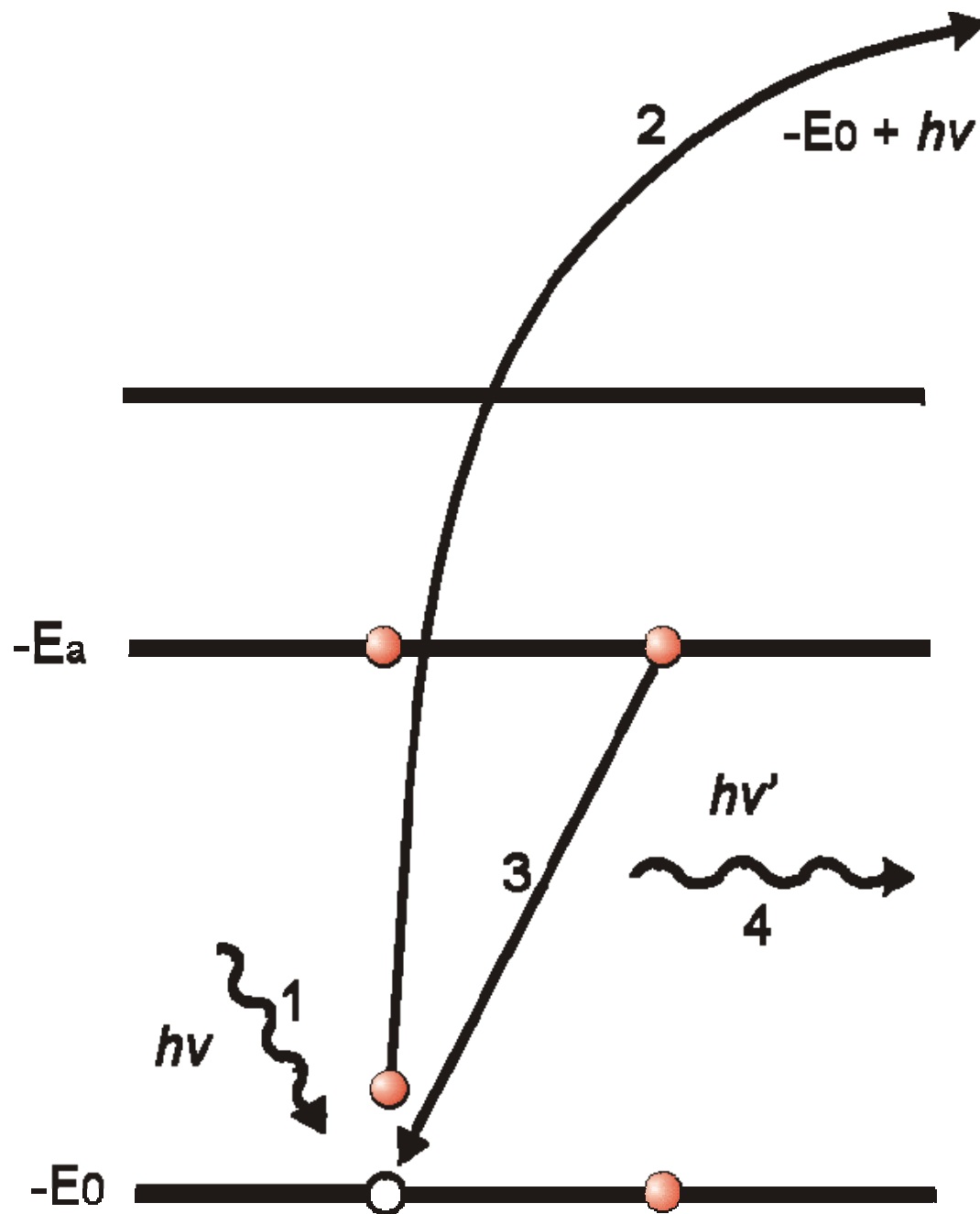
Quando raios X são absorvidos por efeito foto-elétrico, o buraco de caroço excitado relaxa de volta ao "estado fundamental" do átomo. Um elétron de caroço de nível mais alto decai para o buraco de caroço, e um *raio X fluorescente* ("livre caminho maior" = baixas concentrações) ou um *elétron Auger* (TEY) é emitido.

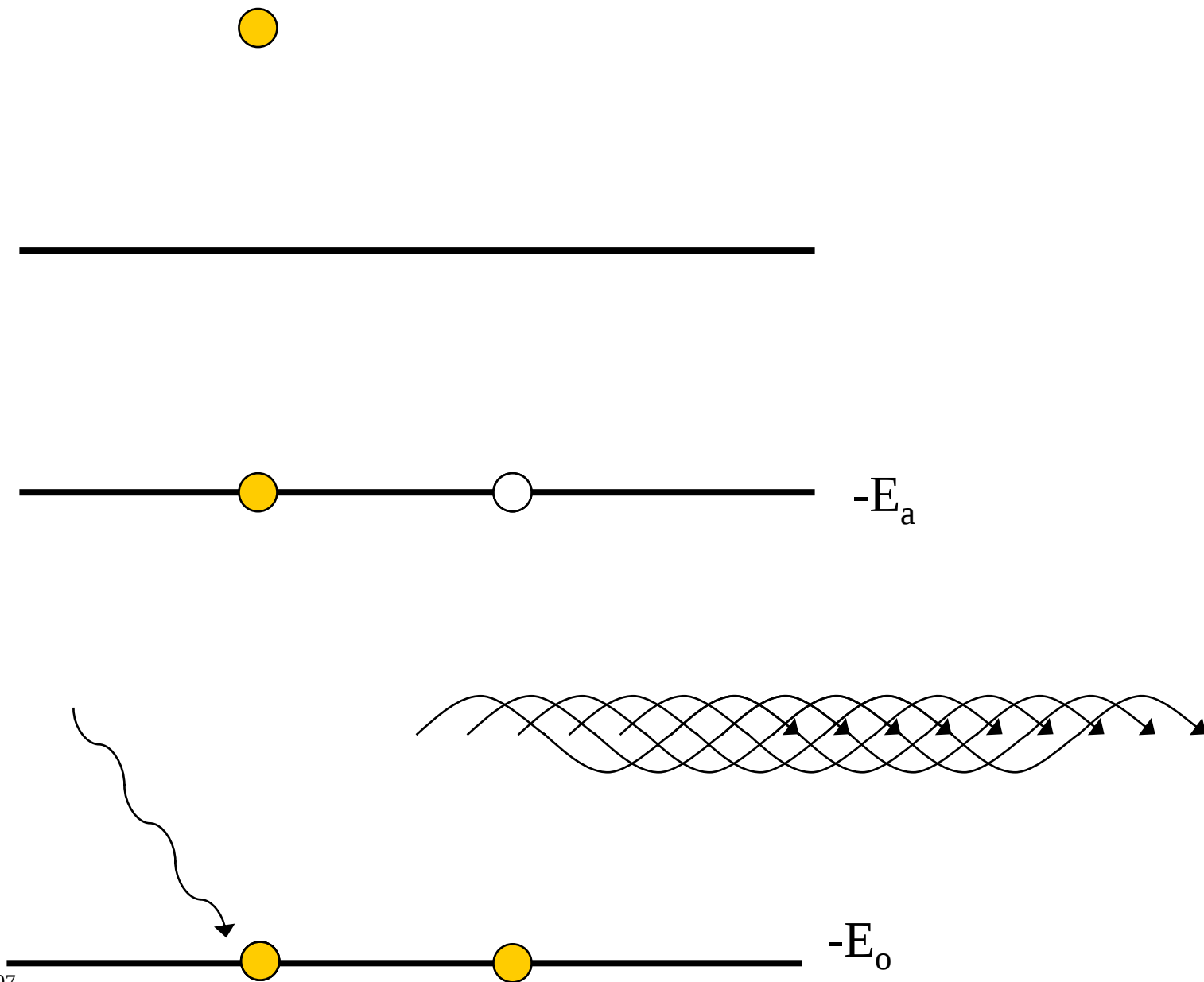
Fluorescência de raios X: Um raio X com energia = diferença dos níveis de caroço é emitida.

Efeito Auger: Um elétron é promovido para o contínuo de um outro nível de caroço.



Fluorescência de raios X ocorre em energias discretas, que são características do átomo absorvedor, e podem ser usadas para identificar o átomo absorvedor.





Coefficiente de absorção para raios X: μ

A intensidade de um feixe de raios X à medida que ele passa através de um material de espessura t é dada pelo *coeficiente de absorção* μ :

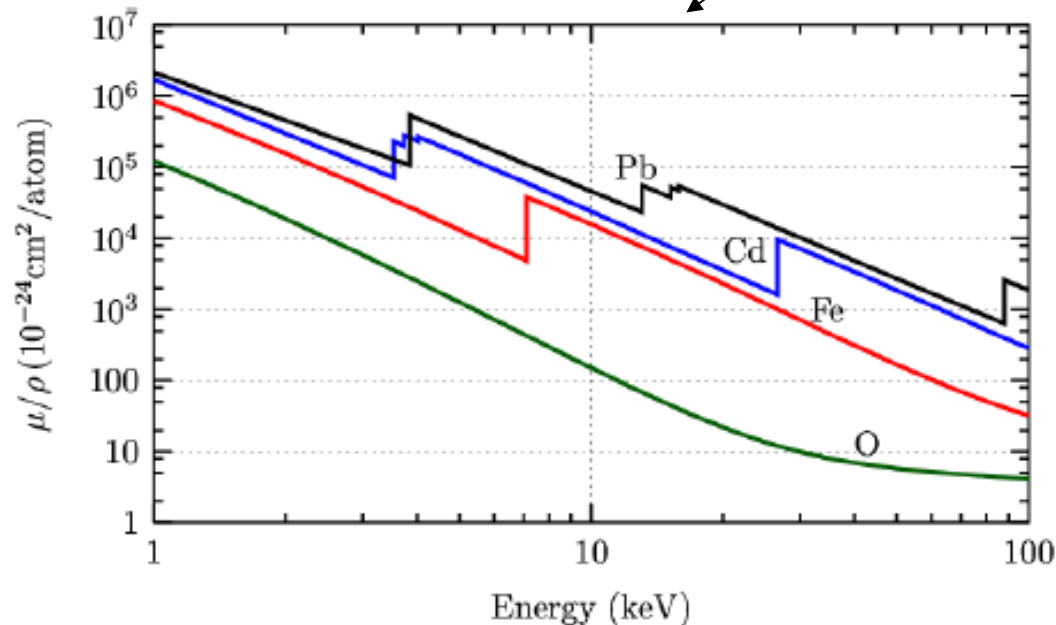
$$\boxed{I = I_0 e^{-\mu t}} \quad \xrightarrow{I_0} \quad \begin{array}{c} t \\ \hline \text{Material} \end{array} \quad \xrightarrow{I}$$

onde I_0 é a intensidade dos raios X incidentes e I é a intensidade transmitida através do material.
 μ depende fortemente da energia E dos raios X, do número atômico Z , da densidade e da massa atômica A :

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3}$$

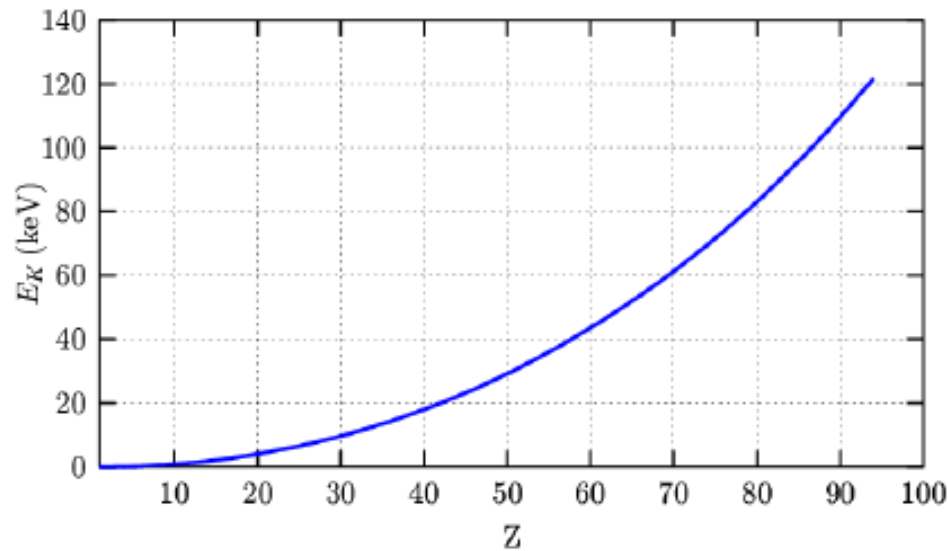
Além disso, μ tem *Bordas de absorção* abruptas, que correspondem às energias características dos níveis de caroço do átomo.

$$\begin{aligned} Z_O &= 8, E_K = 0.5431 \text{ keV} \\ Z_{Fe} &= 26, E_K = 7.112 \text{ keV} \\ Z_{Cd} &= 48, E_K = 26.711 \text{ keV} \\ Z_{Pb} &= 82, E_K = 88.005 \text{ keV} \end{aligned}$$

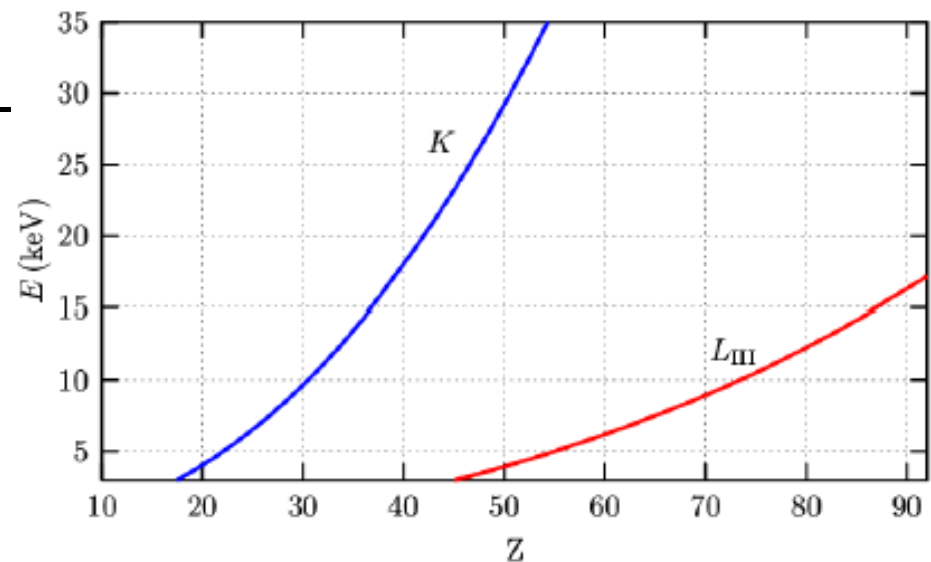


Energias da borda de absorção

As energias da borda K de absorção dependem aproximadamente da forma $E_K \sim Z^2$



Todos os elementos com $Z > 18$ têm uma borda K ou L entre 3 e 35 keV, a qual pode ser acessada em muitas fontes síncrotron.

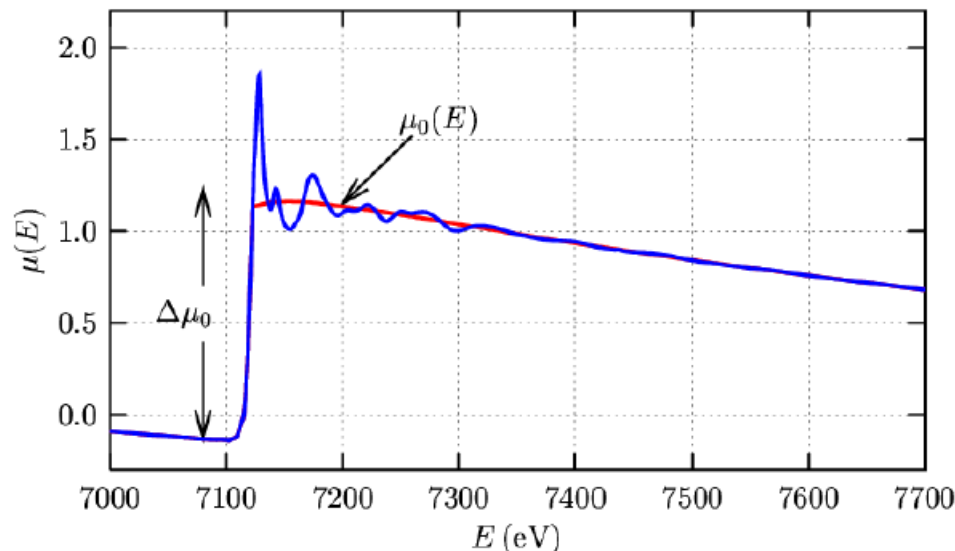


Estrutura fina de absorção de raios X

Estamos interessados na dependência das oscilações com a energia em $\mu(E)$, pois isso irá nos dizer algo sobre os átomos vizinhos. EXAFS é definido como as:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

Subtraímos a contribuição "lisa" de *fundo do átomo isolado* $\mu_0(E)$, e dividimos pelo *degrau da borda* $\Delta\mu_0(E_0)$ para se obter as oscilações normalizadas por 1 evento de absorção:

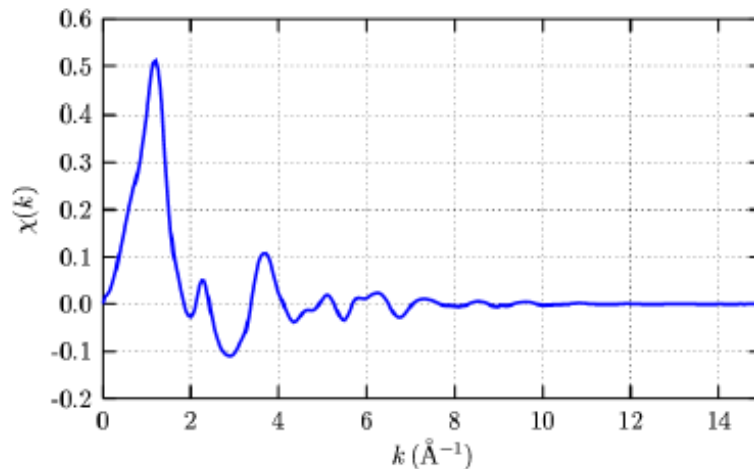


Sinal EXAFS: $\chi(k)$

É conveniente pensar em XAFS em termos do *número de onda do foto-elétron* k :

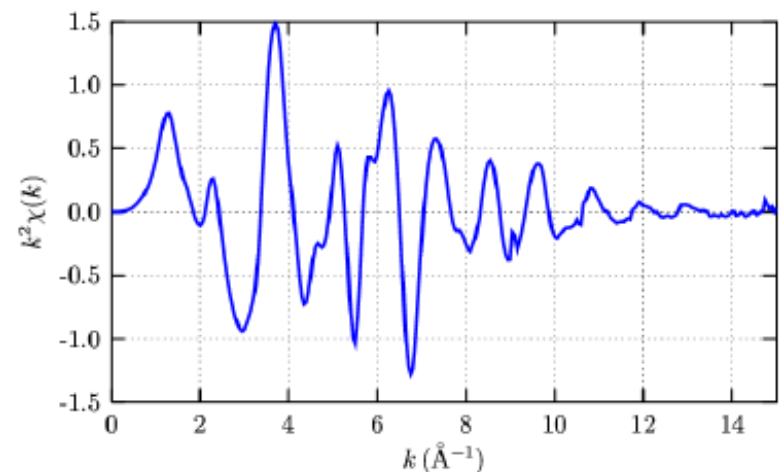
$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

Ao invés da energia do raio X, de forma que temos: $\chi(k) = \chi(k[E])$:



$\chi(k)$ é frequentemente ponderado por k^2 ou k^3 para ampliar as oscilações a alto k :

E é a energia do fóton e E_0 é a energia de ligação do elétron.
 $E - E_0$ = energia cinética do elétron.



O elétron se comporta como um elétron livre: espalhamento simples

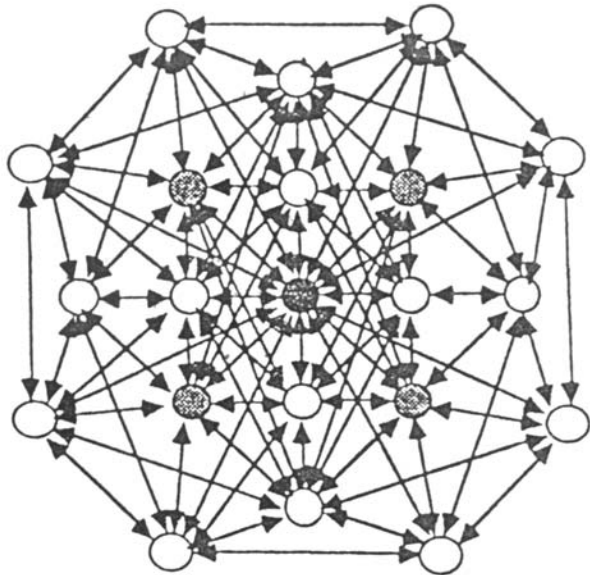
└─> Análise EXAFS padrão

A energia do foto-elétron determina o formalismo a ser usado:

Baixa energia (XANES)

Livre caminho médio dos foto-elétrons é grande

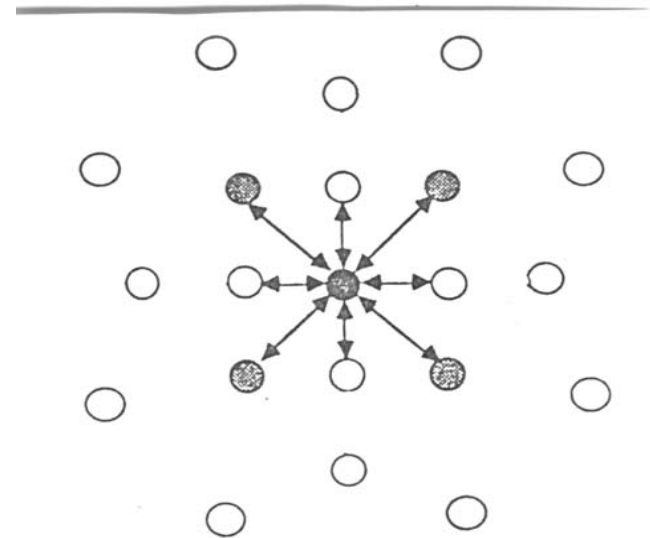
Ocorre espalhamento múltiplo



Alta energia (EXAFS)

Livre caminho médio dos foto-elétrons é pequeno

Espalhamento simples domina



A equação EXAFS

Para modelar EXAFS, usa-se a *Equação EXAFS* :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

Onde $f(k)$ e $\delta(k)$ são as propriedades de *espalhamento* do átomo vizinho. Conhecendo-as pode-se determinar:

R distância ao átomo vizinho.

N número de coordenação ao átomo vizinho.

σ^2 desordem média quadrática ao átomo vizinho.

A amplitude de espalhamento $f(k)$ e a defasagem $\delta(k)$ dependem do número atômico Z do átomo espalhador.

Equação multiplicada por S_0^2 e $e^{-2R_j \lambda(k)}$ (perdas e espalhamento inelástico)

Parâmetros eletrônicos:

S_o^2 : fator de redução devido a perdas intrínsecas

$f_j(k)$: amplitude retro-espalhada do átomo j-ésimo

$\delta_c(k)$: defasagem do átomo central

$\delta_j(k)$: defasagem do átomo j-ésimo

$\lambda(k)$: Livre caminho médio do foto-elétron

Parâmetros estruturais :

N_j : número de vizinhos do tipo j

R_j : distância efetiva do átomo j-ésimo

σ_j : fator de Debye-Waller relacionado com o átomo j

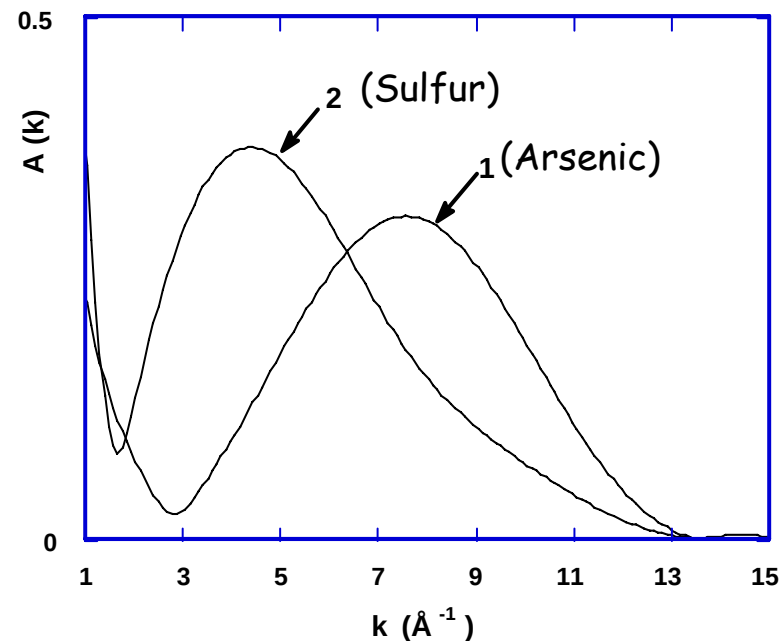
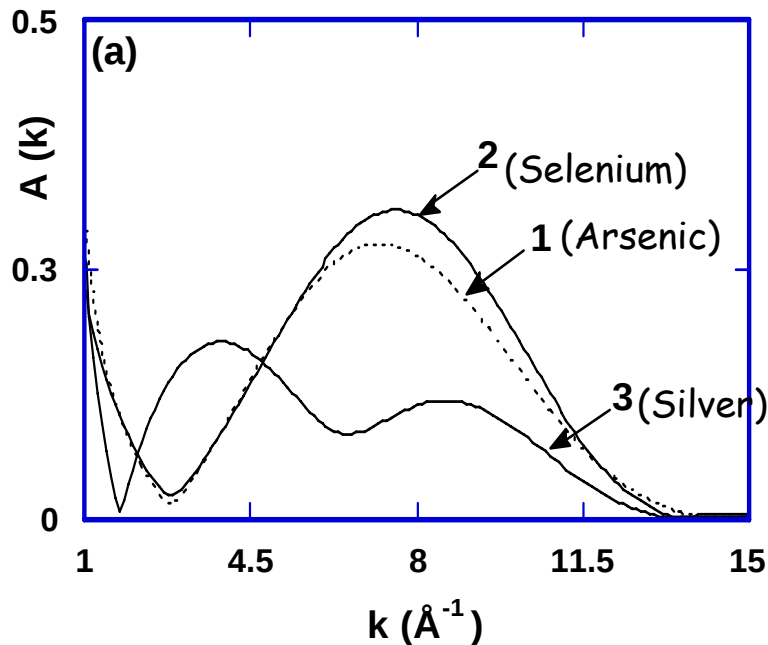
Função de fase: $2kR_j + \delta_j(k)$

$2kR_j$ - elétron percorre 2 vezes a distância R_j

$\delta_j(k) = 2\alpha_1(k) + \beta_j(k)$ está relacionada com o potencial atômico do átomo absorvedor e do átomo retro-espalhador.

Valores experimentais e calculados (McKale, FEFF, etc.)

Amplitude retro-espalhada: $f_i(k)$



$S = 16$
 $As = 33$
 $Se = 34$
 $Ag = 47$

Fator de Debye-Waller σ :

Considera a dispersão de distâncias entre os átomos vizinhos e o átomo central

$$\underline{\sigma} = \underline{\sigma}_{\text{stat}}^2 + \underline{\sigma}_{\text{vib}}^2$$

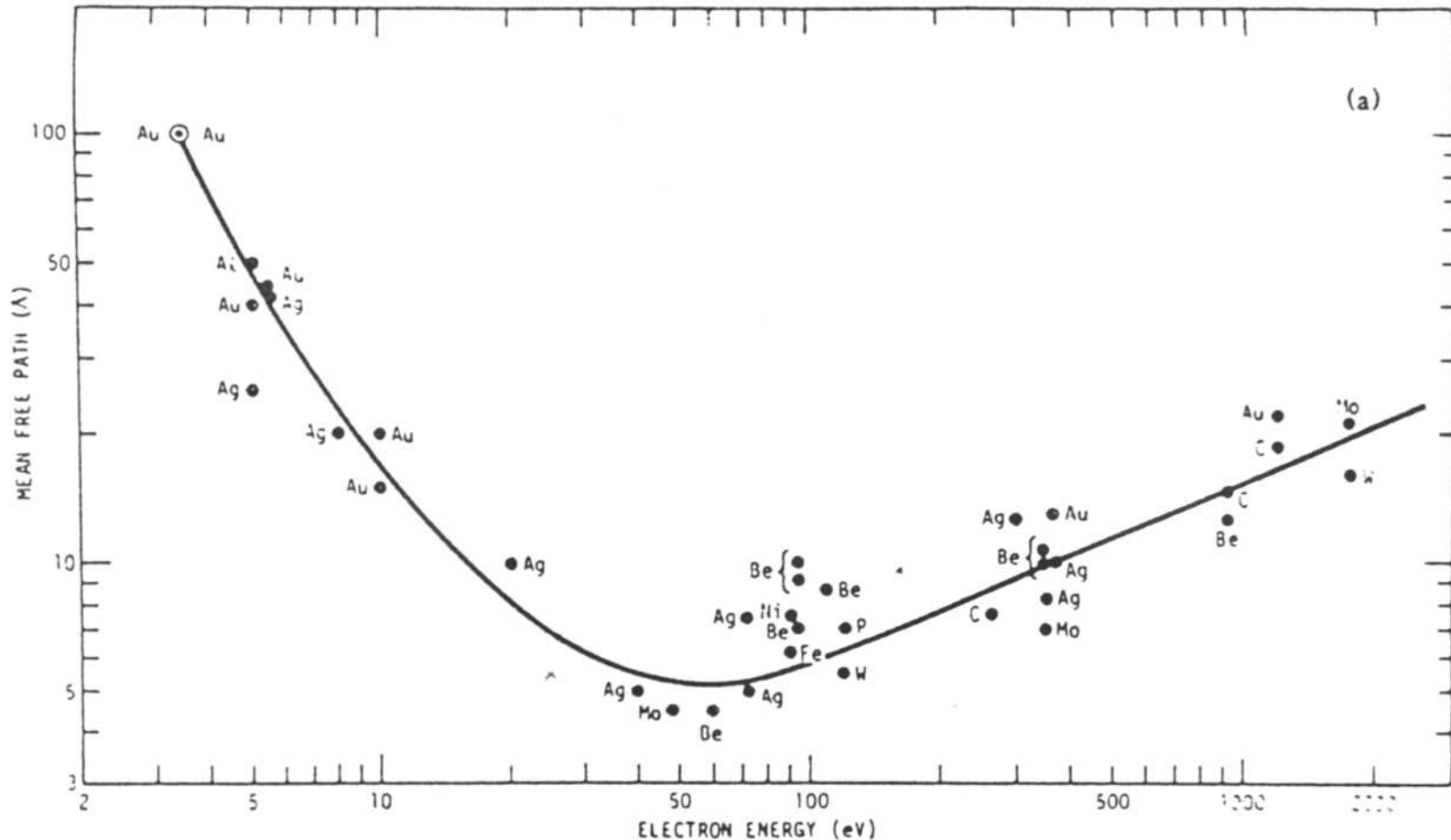
$\underline{\sigma}_{\text{sta}}$ está relacionado a desordem topológica

$\underline{\sigma}_{\text{vib}}$ depende das vibrações entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos

$\underline{\sigma}$ seu aumento gera uma diminuição amplitude das oscilações do espectro EXAFS

$S^2_o(k)$ - Considera o espalhamento inelástico (0.9 to 1.0)

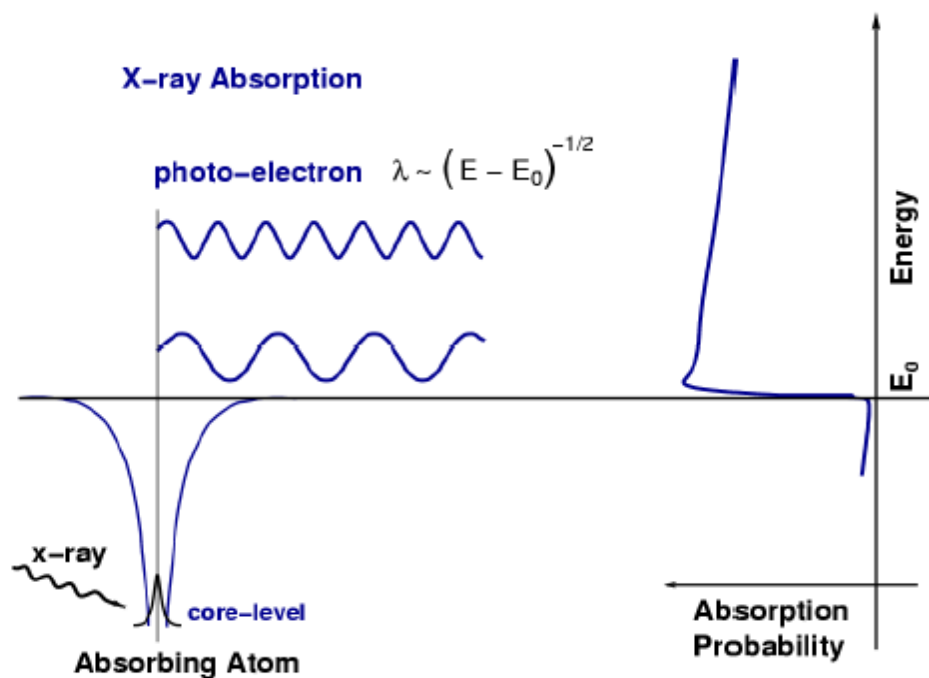
$\lambda(k)$ - Livre caminho médio dos foto-elétrons na região de EXAFS é apenas alguns Å.



Revisão com mais detalhes

XAFS Theory: X-ray Absorption by a Free Atom

An atom absorbs an x-ray of energy E , destroying a core electron with energy E_0 and creating a photo-electron with energy $(E - E_0)$. The core level is eventually filled, and a fluorescence x-ray or an Auger electron is ejected from the atom.



x-ray absorption needs an available state for the photo-electron to go into:

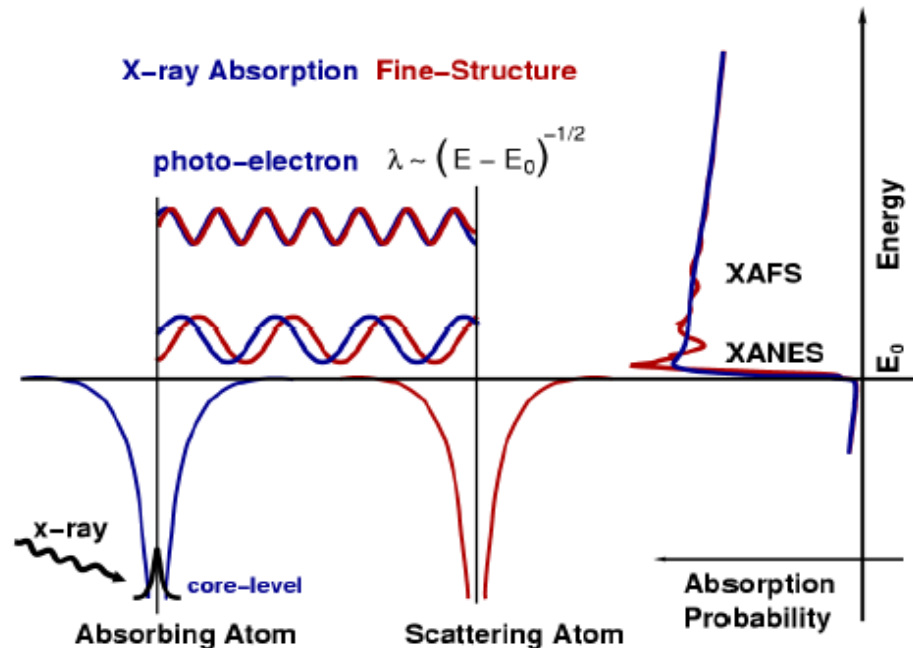
No available state:
No absorption

Once the x-ray energy is large enough to promote a core-level to the continuum, there is a sharp increase in absorption.

For an isolated atom, $\mu(E)$ has a sharp step at the core-level binding energy, and is a smooth function of energy above this absorption edge.

X-ray Absorption with Photo-Electron Scattering

With another atom nearby, the ejected photo-electron can **scatter** from a neighboring atom and return back to the absorbing atom.



When this happens, the photo-electron scattered back will interfere with itself.

μ depends on the presence of an electron state with energy $(E - E_0)$ and at the absorbing atom.

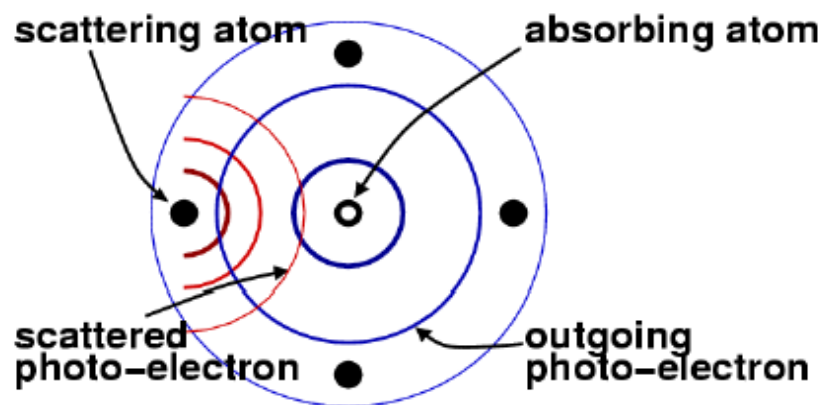
The amplitude of the back-scattered photo-electron **at the absorbing atom** will oscillate with energy, causing oscillations in $\mu(E)$.

The XAFS oscillations are an interference effect due to the presence of neighboring atoms.

The EXAFS Equation: simple description

Starting with $\chi \sim \psi_{\text{scatt}}(0)$, we can build a simple model for the EXAFS from the photo-electron as:

1. leaving the absorbing atom
2. scattering from the neighbor atom
3. returning to the absorbing atom



With spherical wave e^{ikr}/kr for the propagating photo-electron, and a scattering atom at a distance $r = R$, we get

$$\chi(k) = \frac{e^{ikR}}{kR} [2kf(k)e^{i\delta(k)}] \frac{e^{ikR}}{kR} + \text{C.C.}$$

C.C. = Complex Conjugate

where the neighboring atom gives the amplitude $f(k)$ and phase-shift $\delta(k)$ to the scattered photo-electron.

Development of the EXAFS Equation

Combining terms (including the complex conjugate), we get

$$\chi(k) = \frac{f(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]$$

for 1 scattering atom.

For N neighboring atoms, and with thermal and static disorder of σ^2 , giving the *mean-square disorder* in R , we have

$$\chi(k) = \frac{Nf(k)e^{-2k^2\sigma^2}}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]$$

A real system will have neighboring atom at different distances and of different type. We add all these contributions to get a version of the EXAFS equation:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$

The Photo-Electron Mean-Free Path

Getting to

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

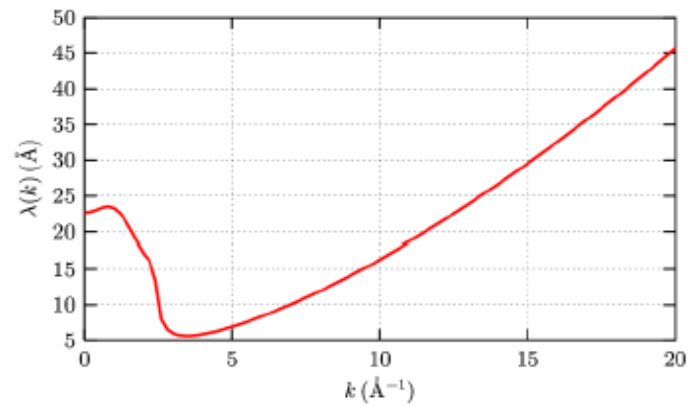
we used a spherical wave for the photo-electron: e^{ikr}/kr . The photo-electron can also scatter *inelastically*, and may not be able to get back the absorbing atom.

Using a damped wave-function: $\left[\frac{e^{ikr} e^{-r/\lambda(k)}}{kr} \right]$

where $\lambda(k)$ is the photo-electron's *mean free path*, the EXAFS equation becomes:

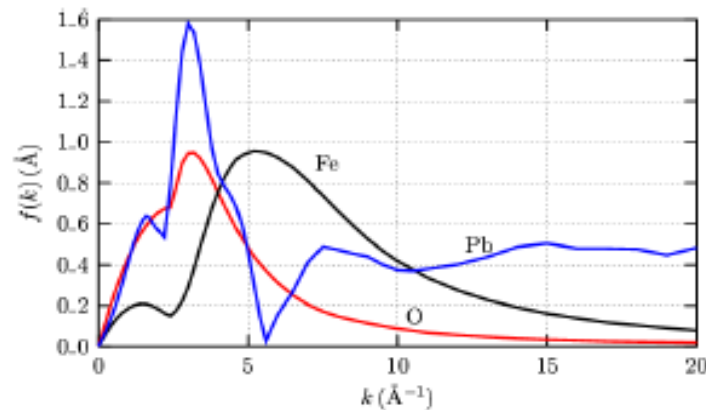
$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

The mean-free-path is $< 25 \text{ \AA}$
for much of the EXAFS range.
 λ and the R^{-2} term make
EXAFS a *local atomic probe*.

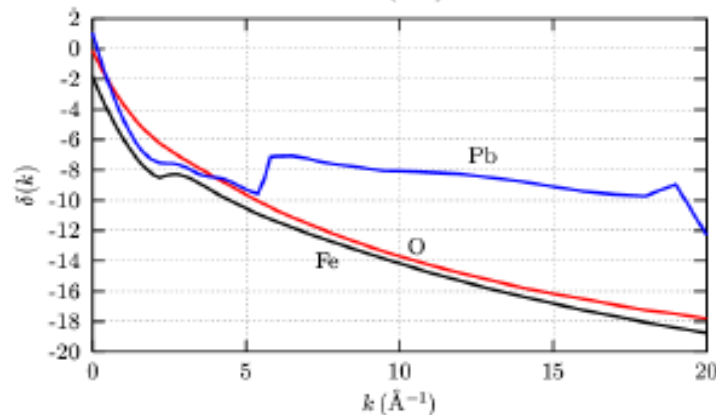


Scattering Amplitude and Phase-Shift

The scattering amplitude $f(k)$ and phase-shift $\delta_j(k)$ depend on atomic number.



The scattering amplitude $f(k)$ peaks at different k values and extends to higher- k for heavier elements. For very heavy elements, there is structure in $f(k)$.



The phase shift $\delta_j(k)$ shows sharp changes for very heavy elements.

These scattering functions can be accurately calculated, and used in the EXAFS modeling.

Z can usually be determined to within 5 or so. Fe and O can be distinguished, but Fe and Mn cannot be.

The EXAFS Equation

Finally we have an equation we can use to model and interpret EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

If we know the *scattering* properties of the neighboring atom: $f(k)$ and $\delta_j(k)$, and the mean-free-path $\lambda(k)$ we can determine:

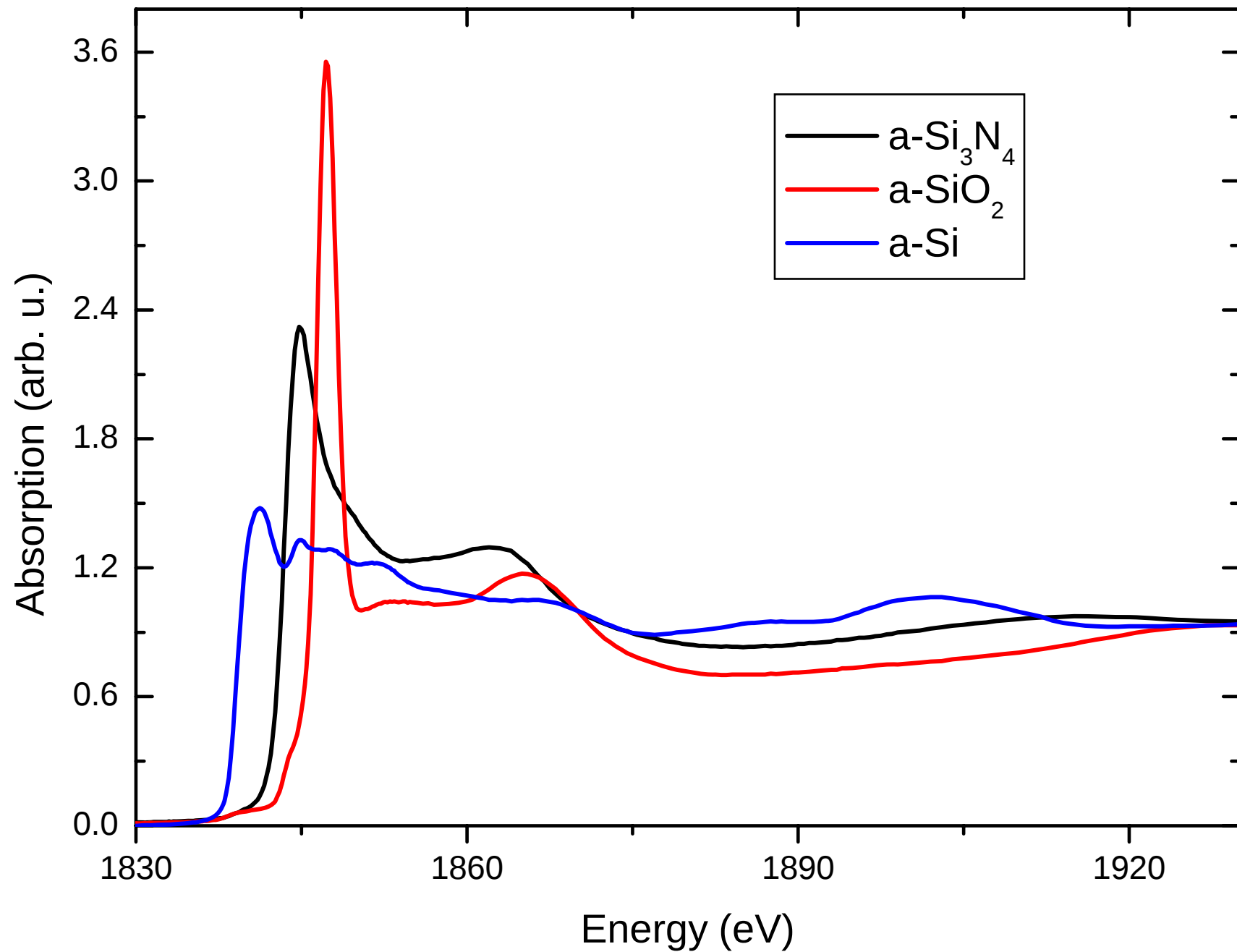
R distance to neighboring atom.

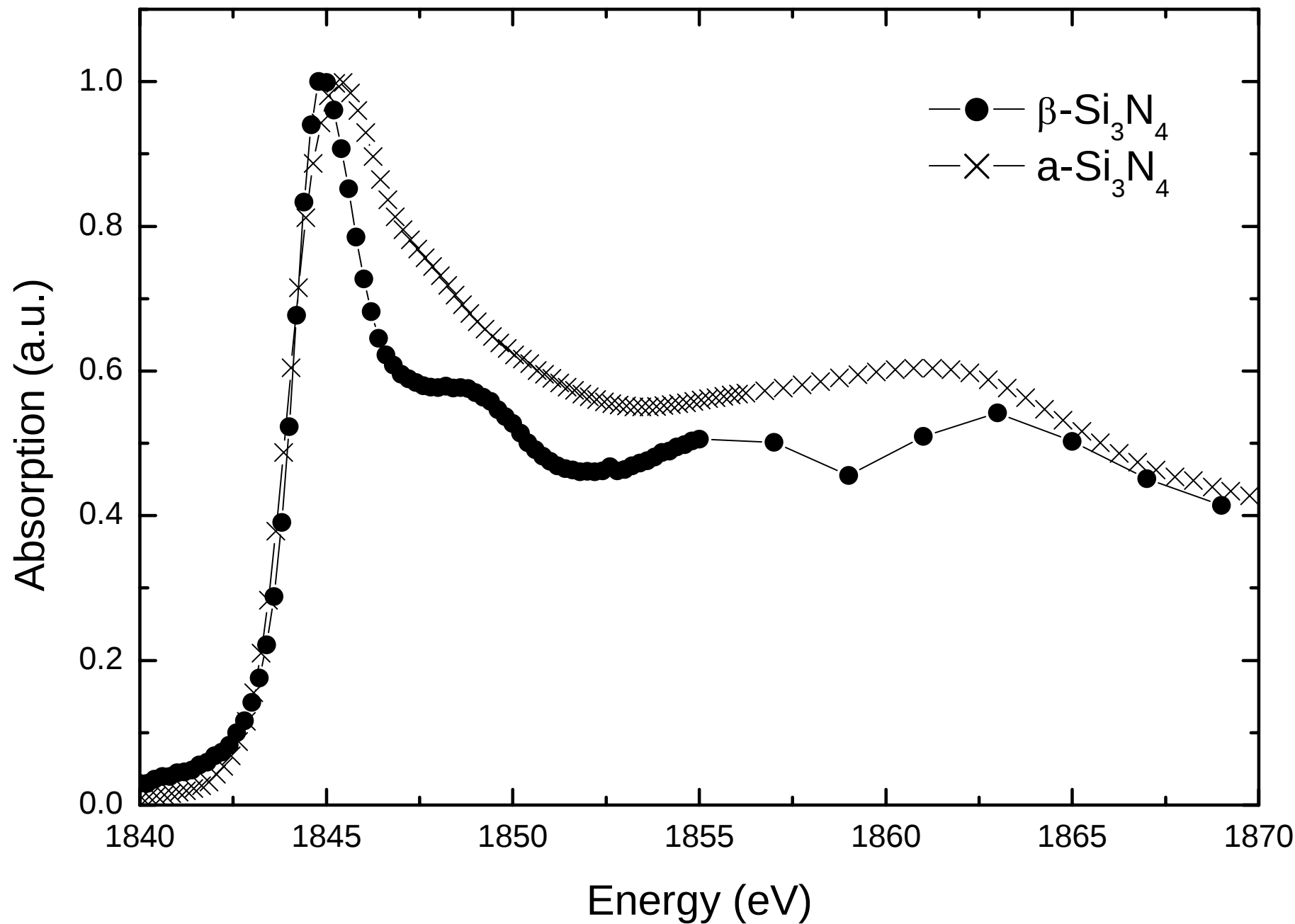
N coordination number of neighboring atom.

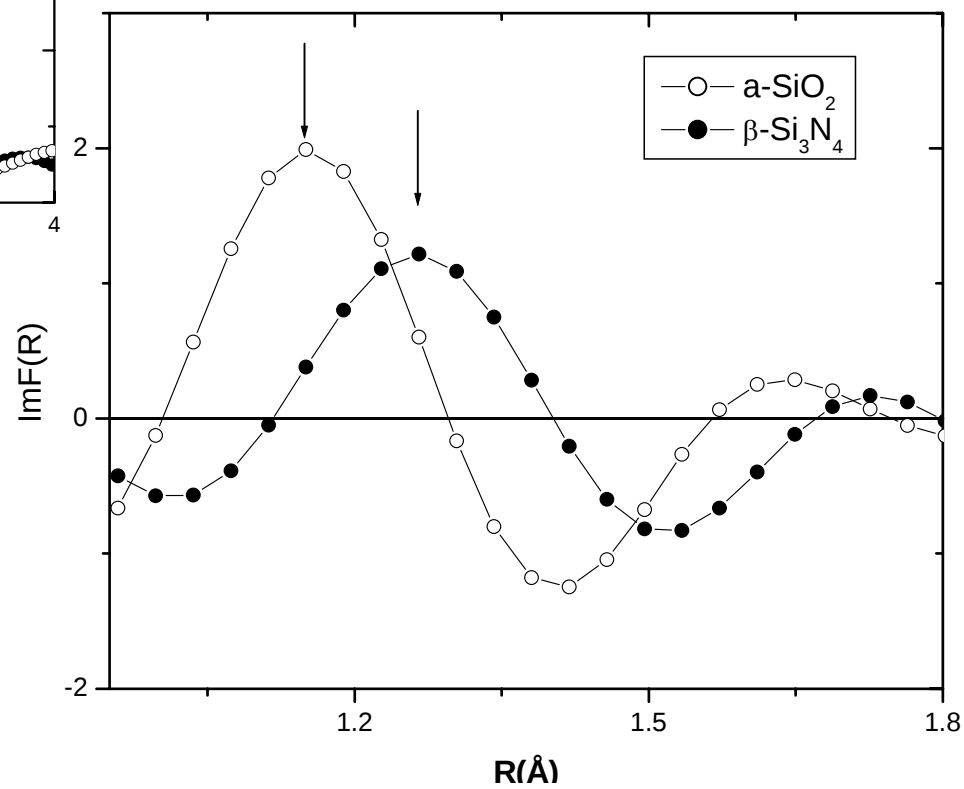
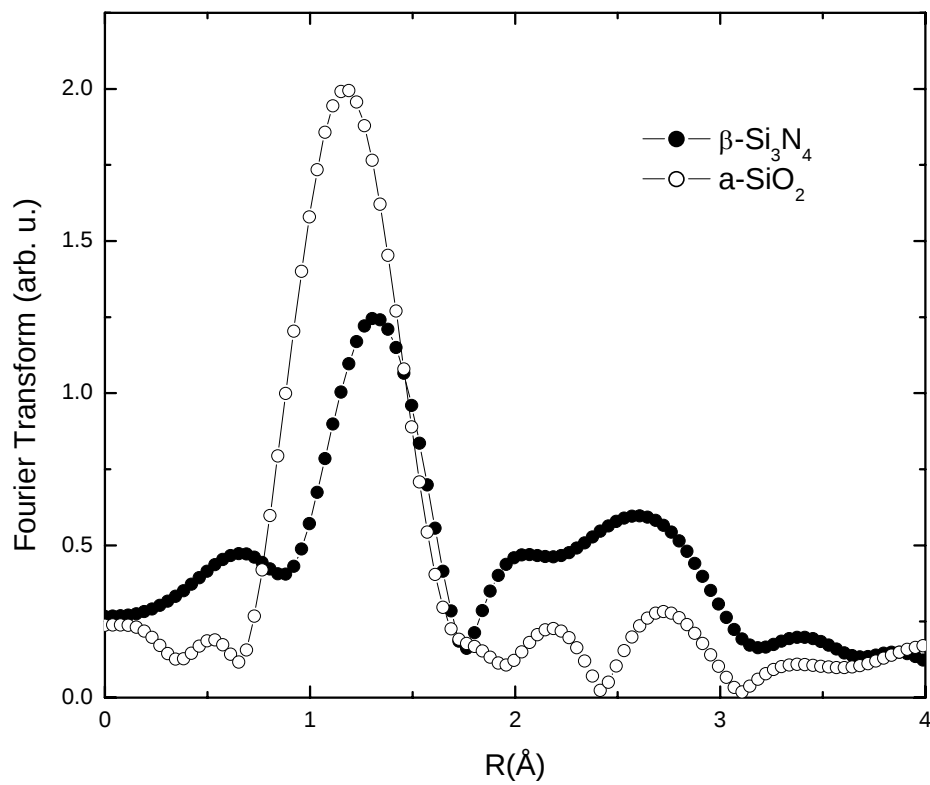
σ^2 mean-square disorder of neighbor distance.

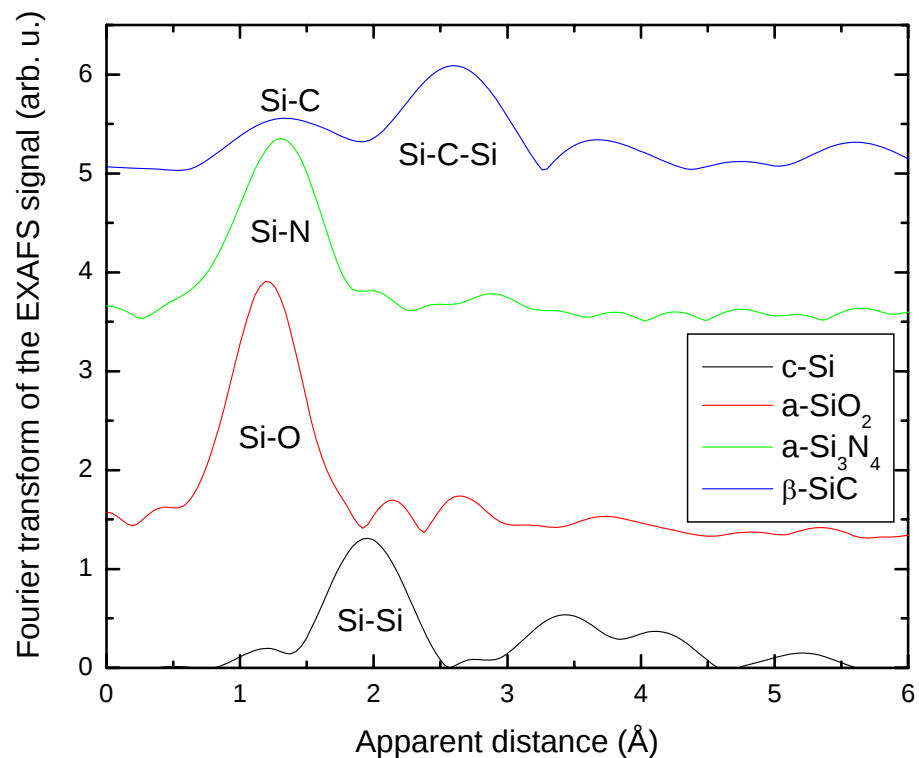
Since the scattering amplitude $f(k)$ and phase-shift $\delta_j(k)$ depend strongly on atomic number, XAFS is also sensitive to Z of the scattering atom.

EXEMPLOS





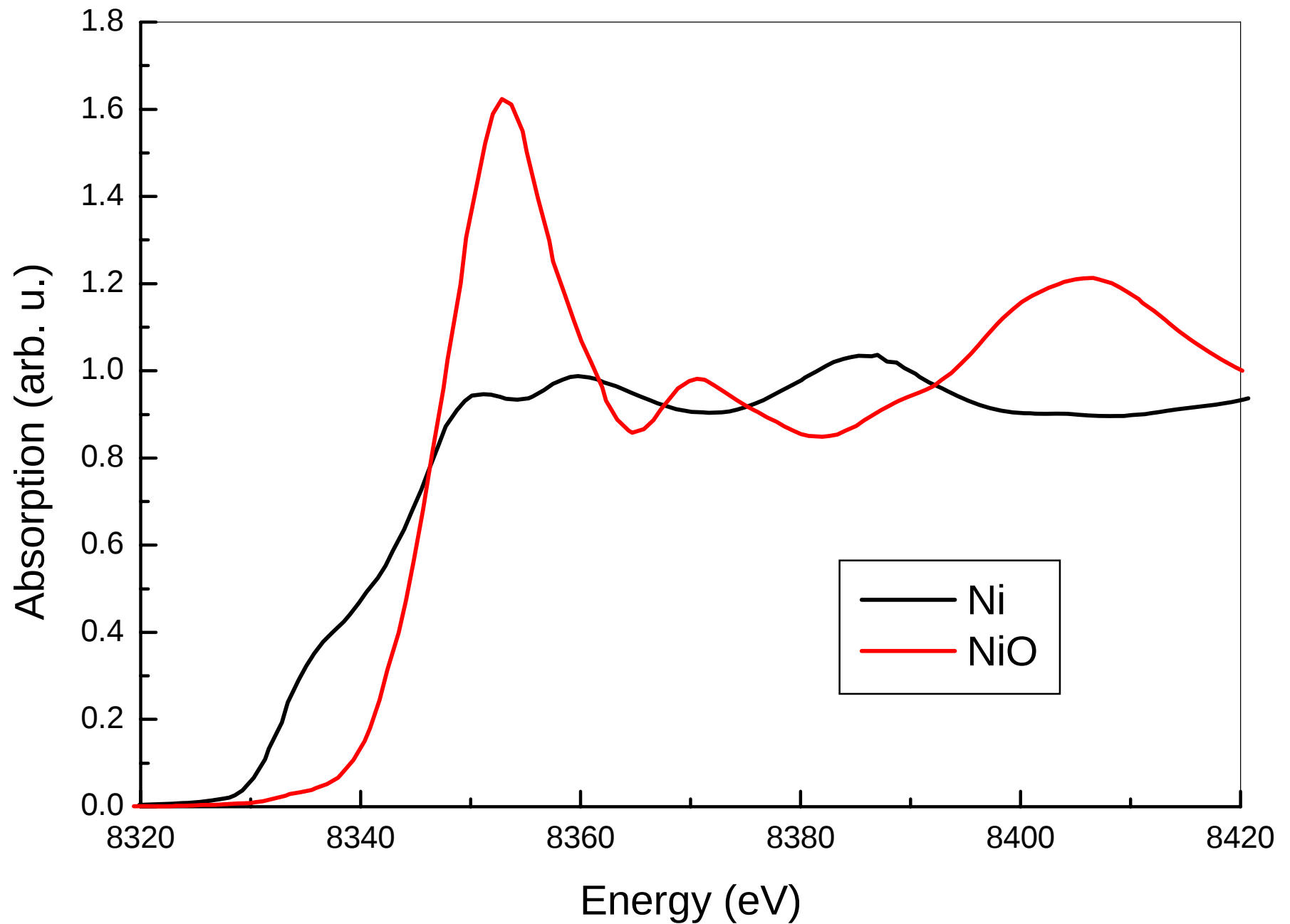


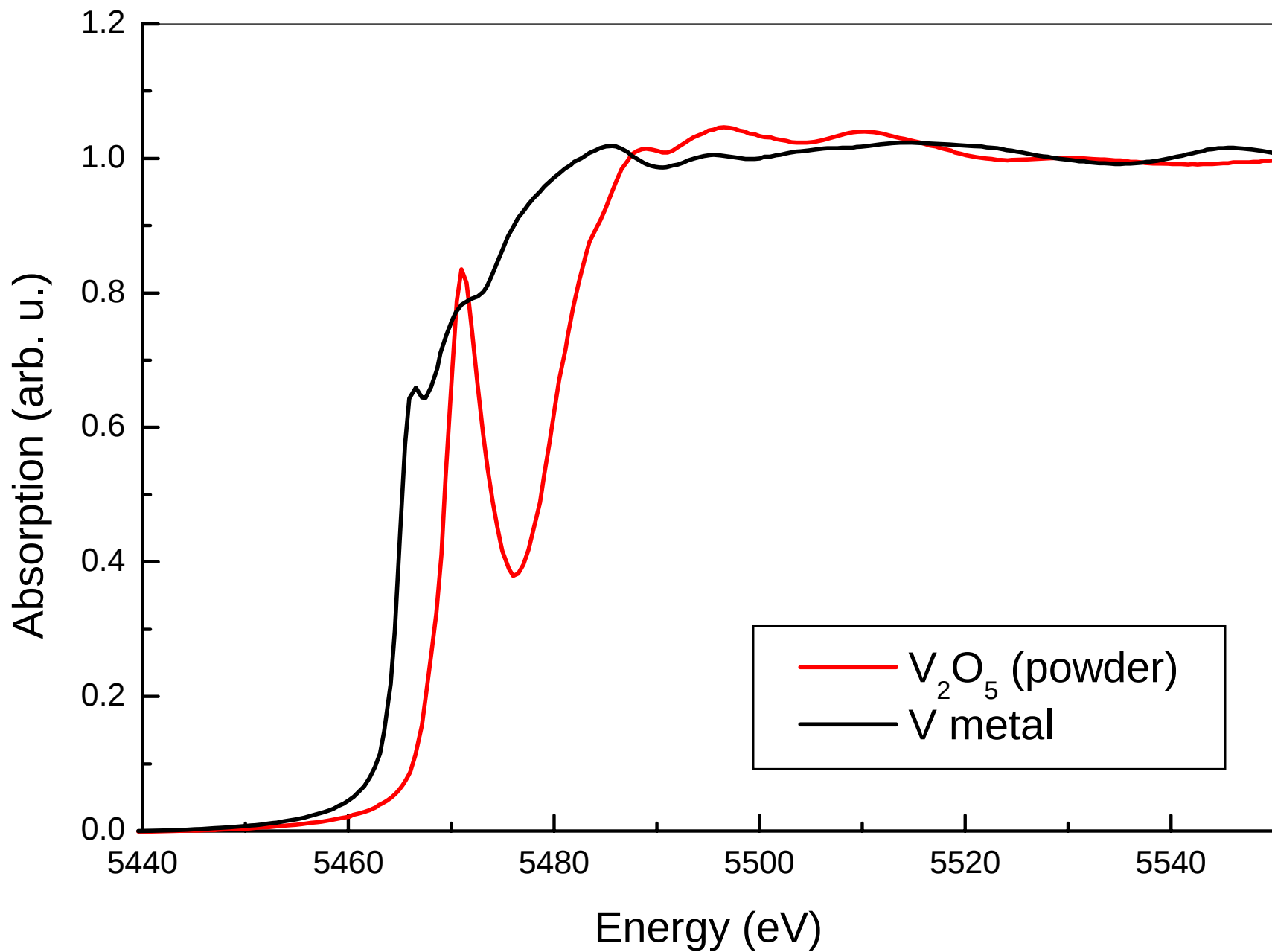


Número de coordenação e distâncias de ligação das amostras de referência.

Referência	Primeira camada de coordenação			Segunda camada de coordenação		
	Ligação	Distância de ligação (Å)	Número Coord.	Ligação	Distância de ligação (Å)	Número Coord.
<i>α</i> -SiO ₂	Si-O	1.61 Å	N _{SiO} = 4	-	-	-
<i>α</i> -Si ₃ N ₄	Si-N	1.73 Å	N _{SiN} = 4	-	-	-
β-SiC	Si-C	1.89 Å	N _{SiC} = 4	Si-C-Si	3.08 Å	N _{SiC-Si} = 12
c-Si	Si-Si	2.35 Å	N _{SiSi} = 4	-	-	-

Raios X duros





Análise

combinação de XANES e
EXAFS com outras técnicas
complementares