

# Röntgenspektroszkópiák az anyagszerkezet-kutatásban

Bajnóczi Éva és Németh Zoltán  
MTA Wigner FK  
nemeth.z@wigner.mta.hu

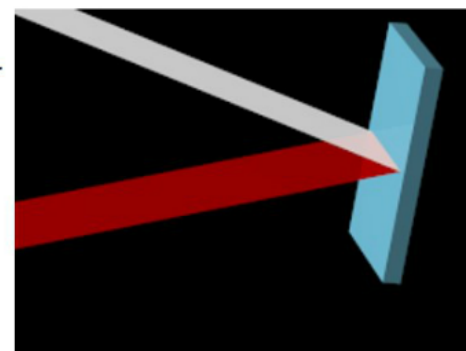
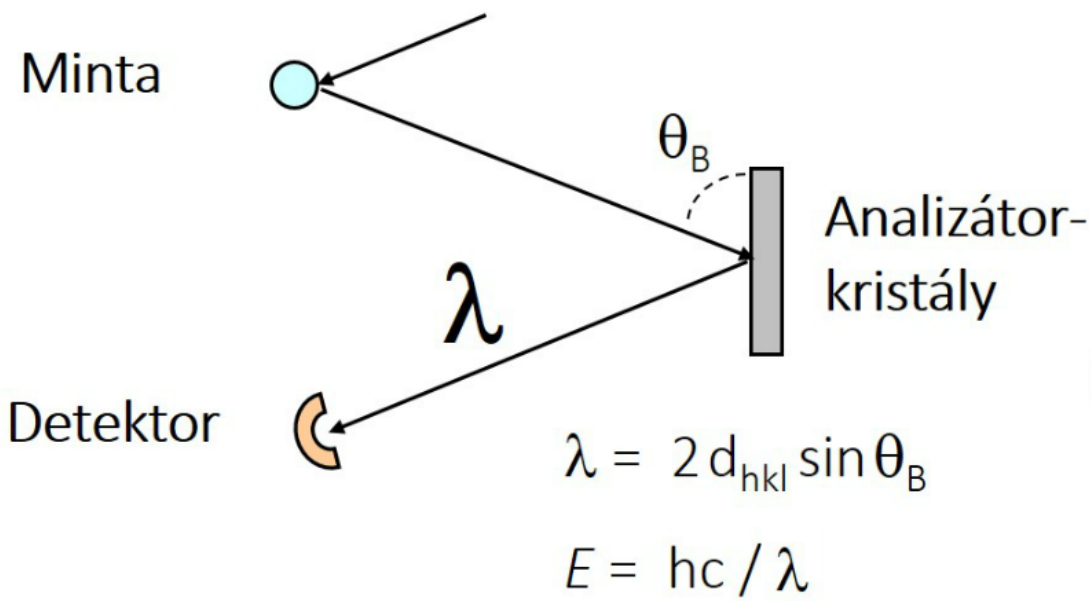
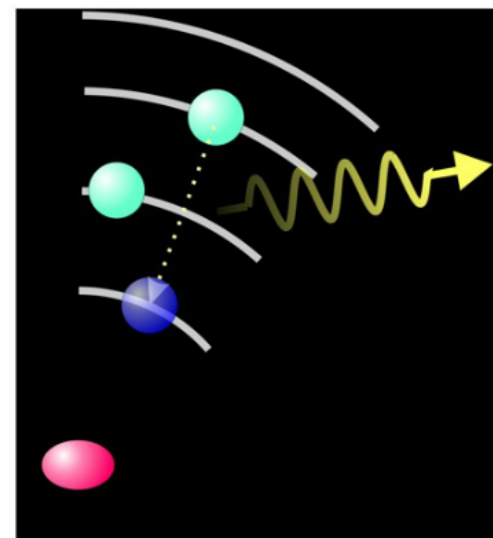
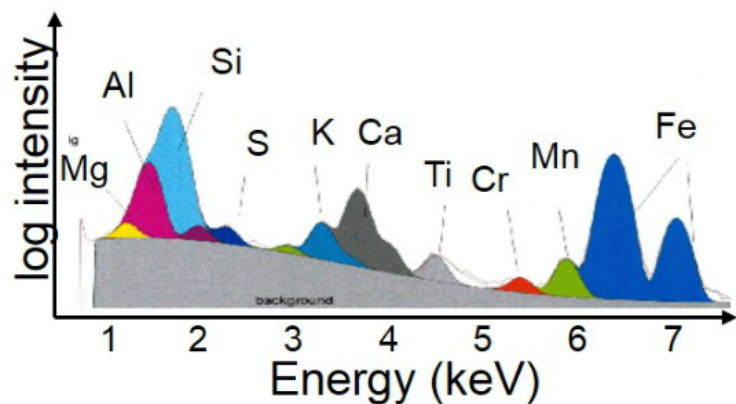
- 1) általános bevezető, módszerek csoportosítása, eszközök
- 2) legfontosabb röntgenabszorpciós technikák
- 3) specifikusabb módszerek: XES, RXES, XMCD

# Röntgenspektroszkópiák az anyagszerkezet-kutatásban

Bajnóczi Éva és Németh Zoltán  
MTA Wigner FK  
nemeth.z@wigner.mta.hu

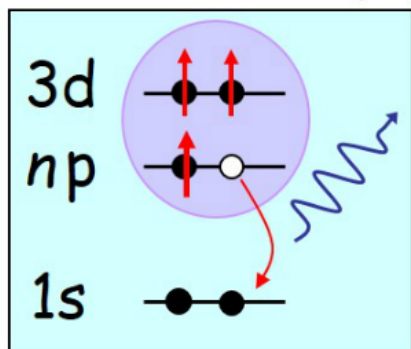
- 1) általános bevezető, módszerek csoportosítása, eszközök
- 2) legfontosabb röntgenabszorpciós technikák
- 3) specifikusabb módszerek: XES, RXES, XMCD

# X-ray emission spectroscopy (XES)

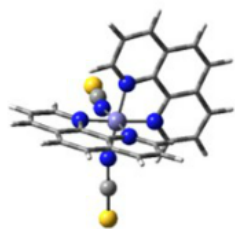


# 1s XES spinállapot-függése

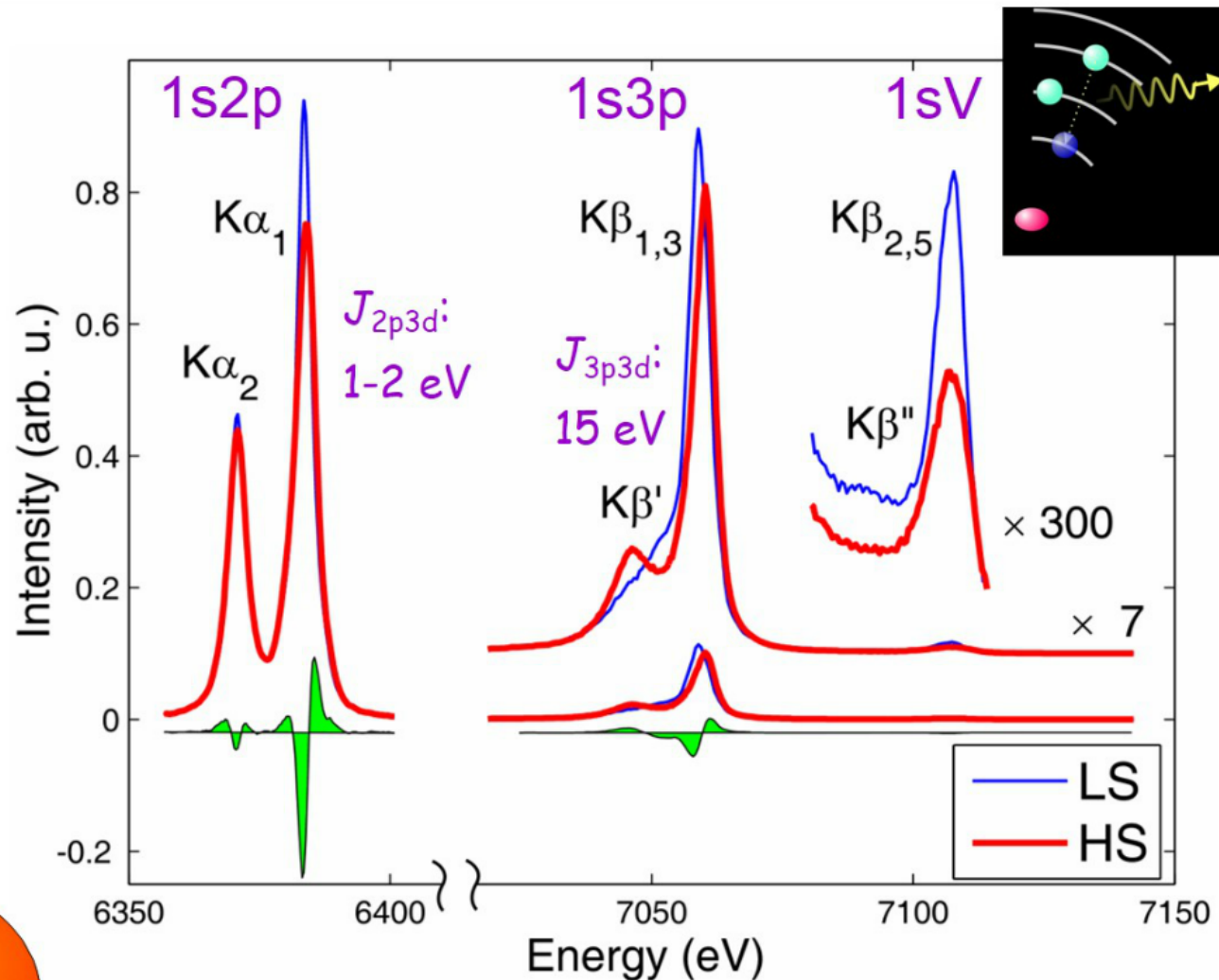
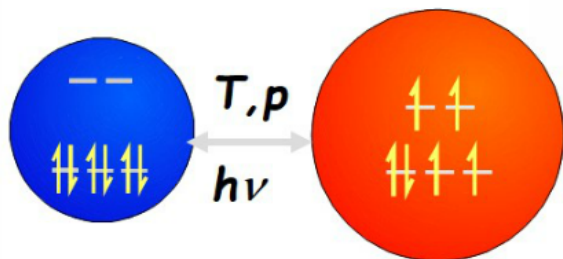
## kicszerélődés (J)



Fe<sup>II</sup> — 3d<sup>6</sup>

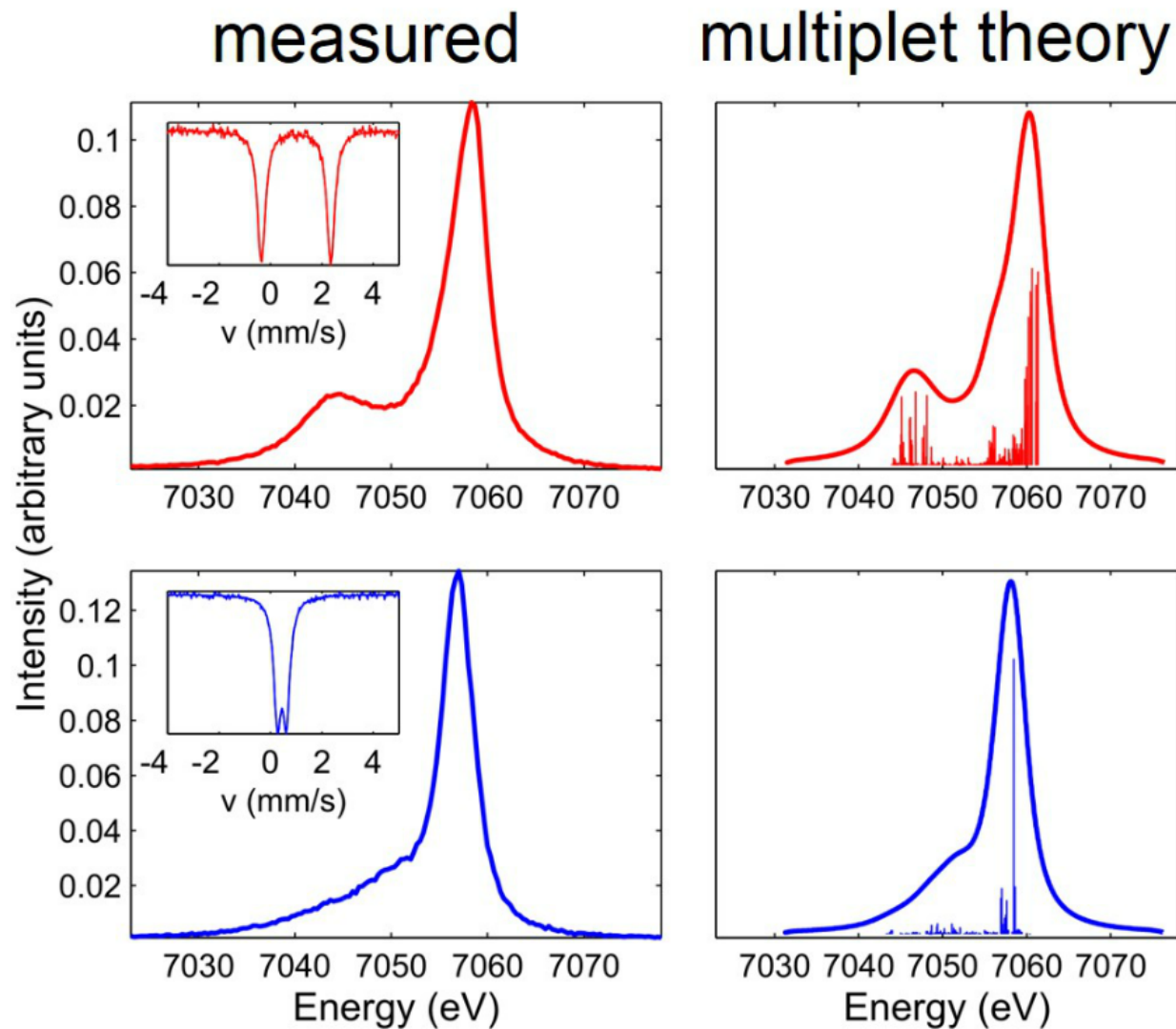
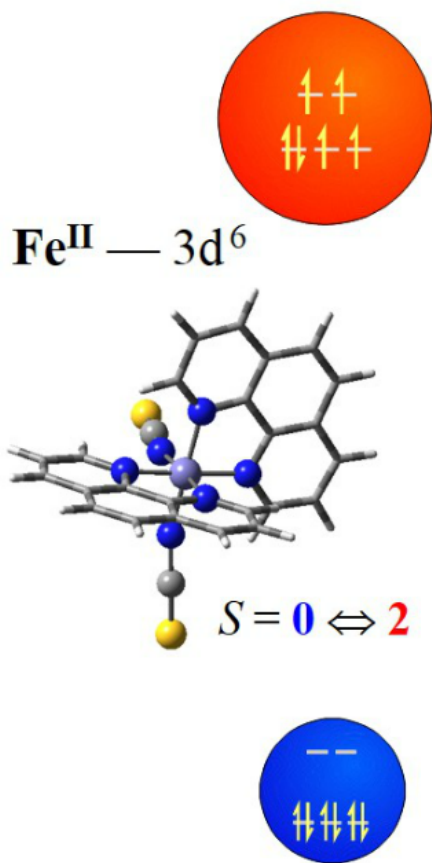


$S = 0 \leftrightarrow 2$



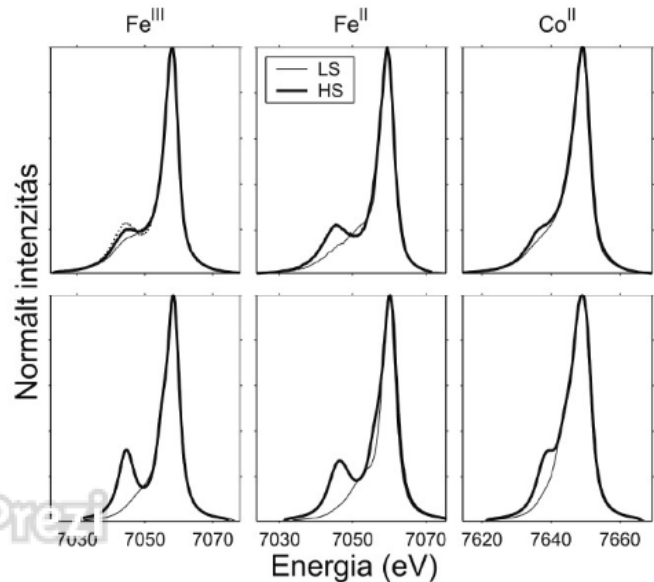
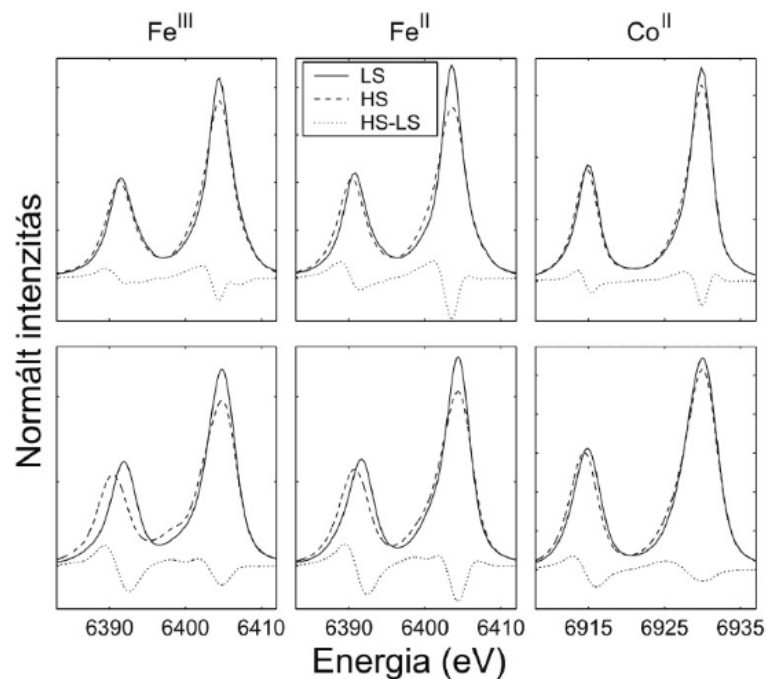
G. Vankó *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 11647

# 1s3p XES spinállapot-függése

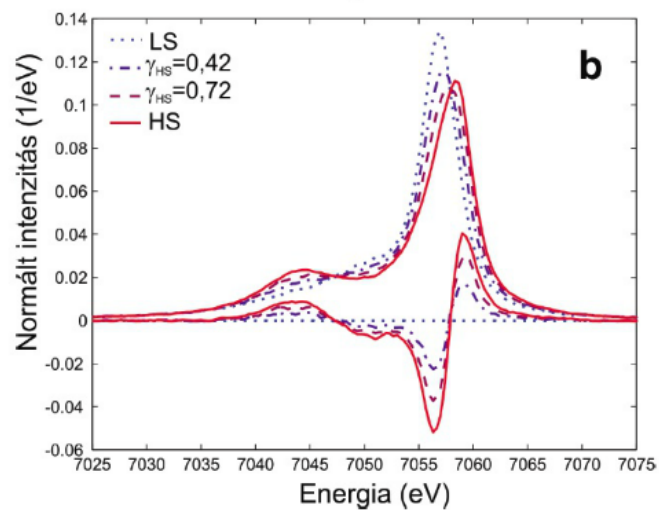
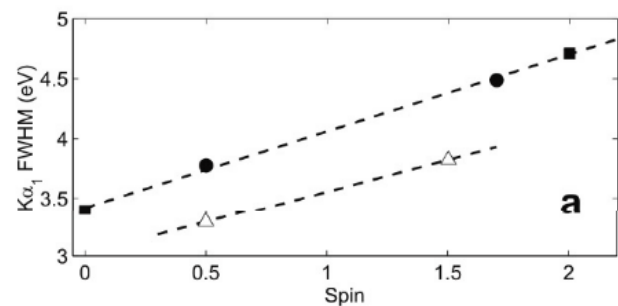


G. Vankó, F. de Groot, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 177101.

# spinállapot meghatározása

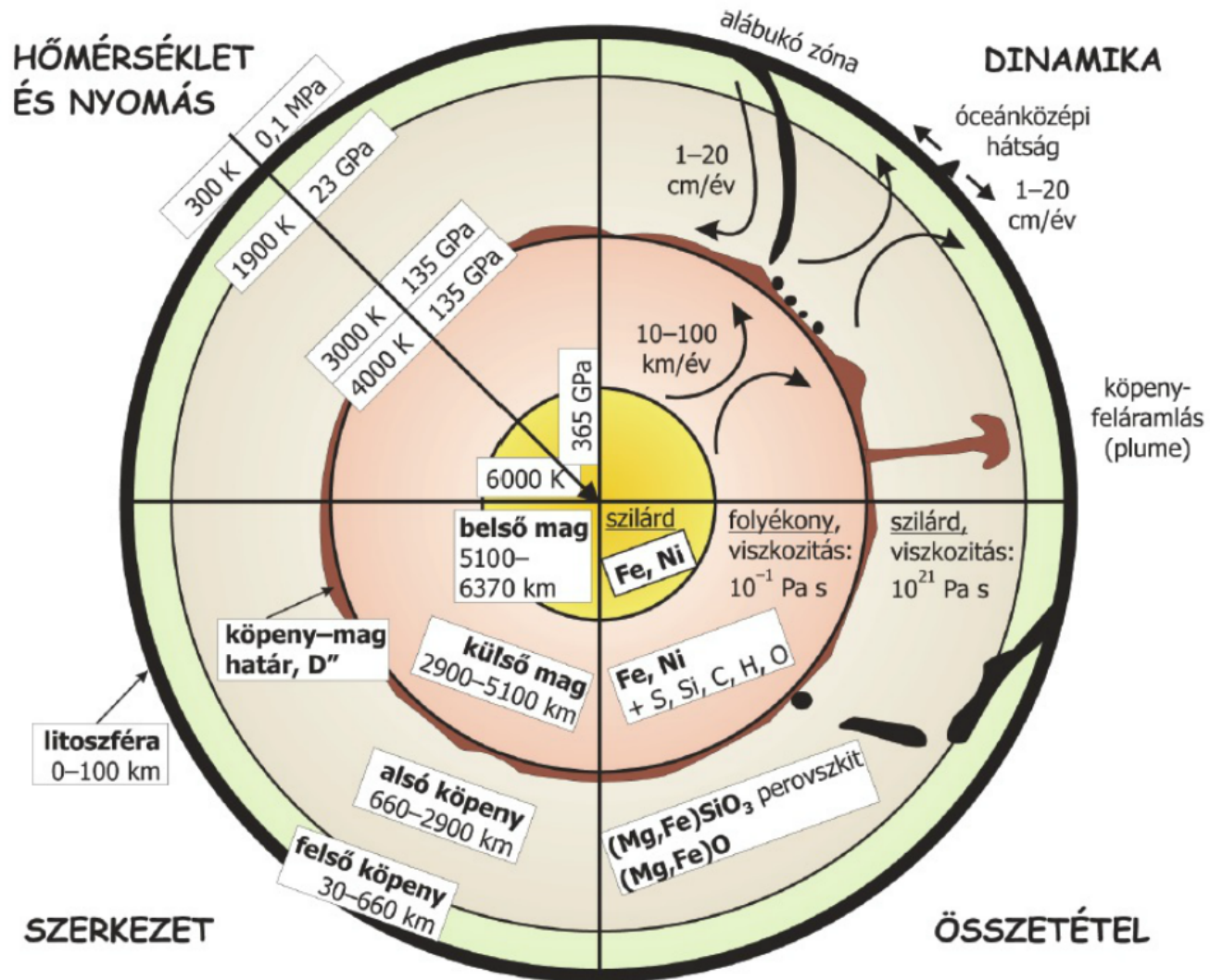


vonalszélességekből

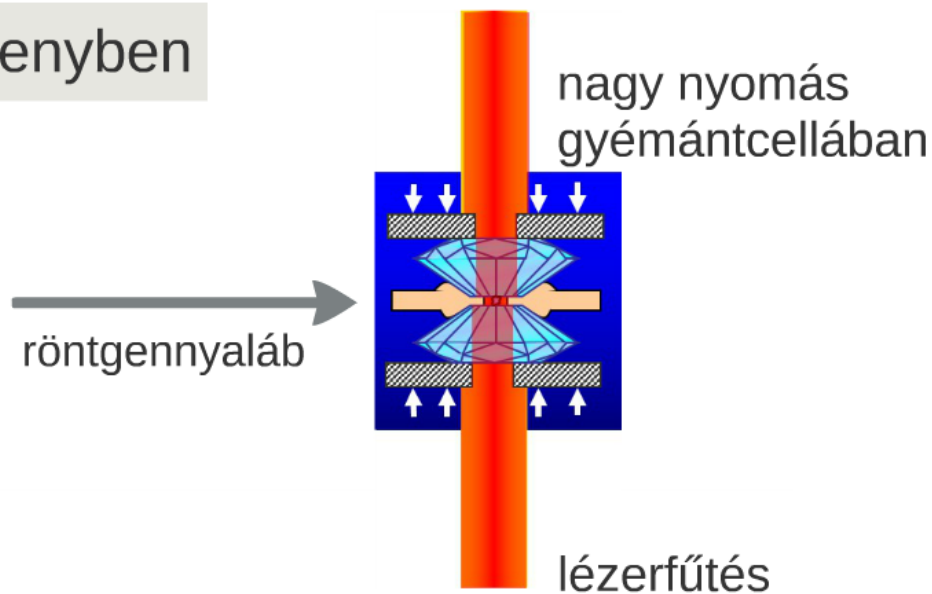


IAD módszer:  
integrált abszolút különbségek

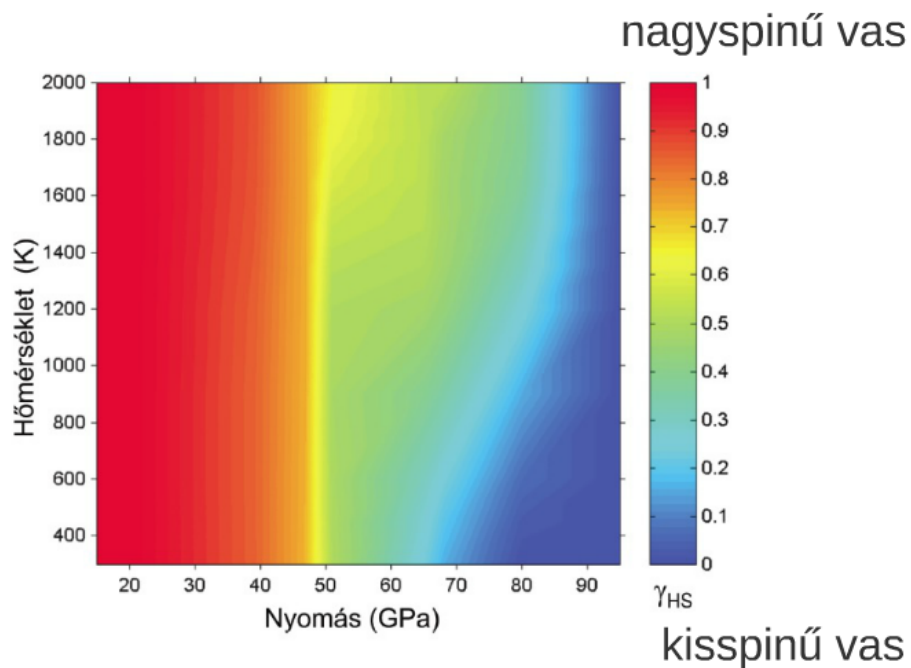
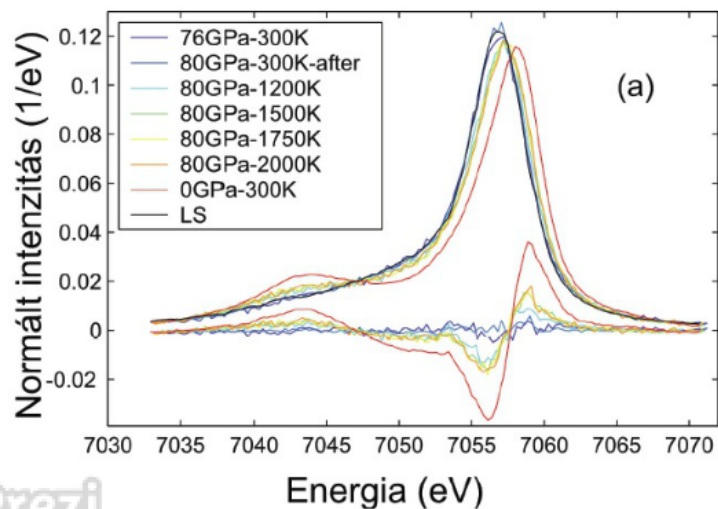
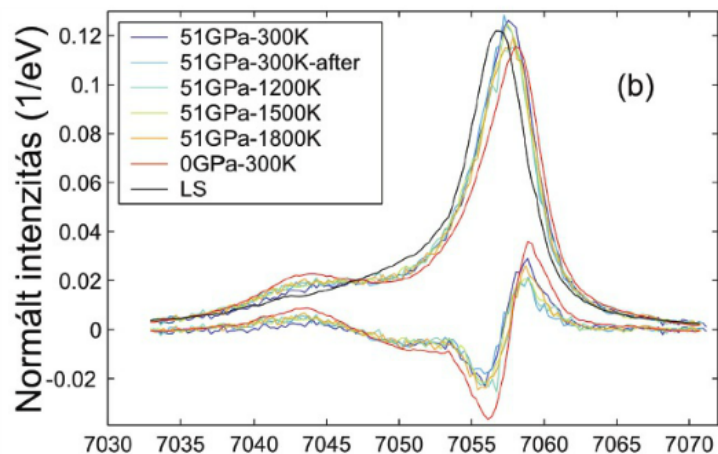
# a Föld szerkezete



# spinállapotváltozás az alsó köpenyben

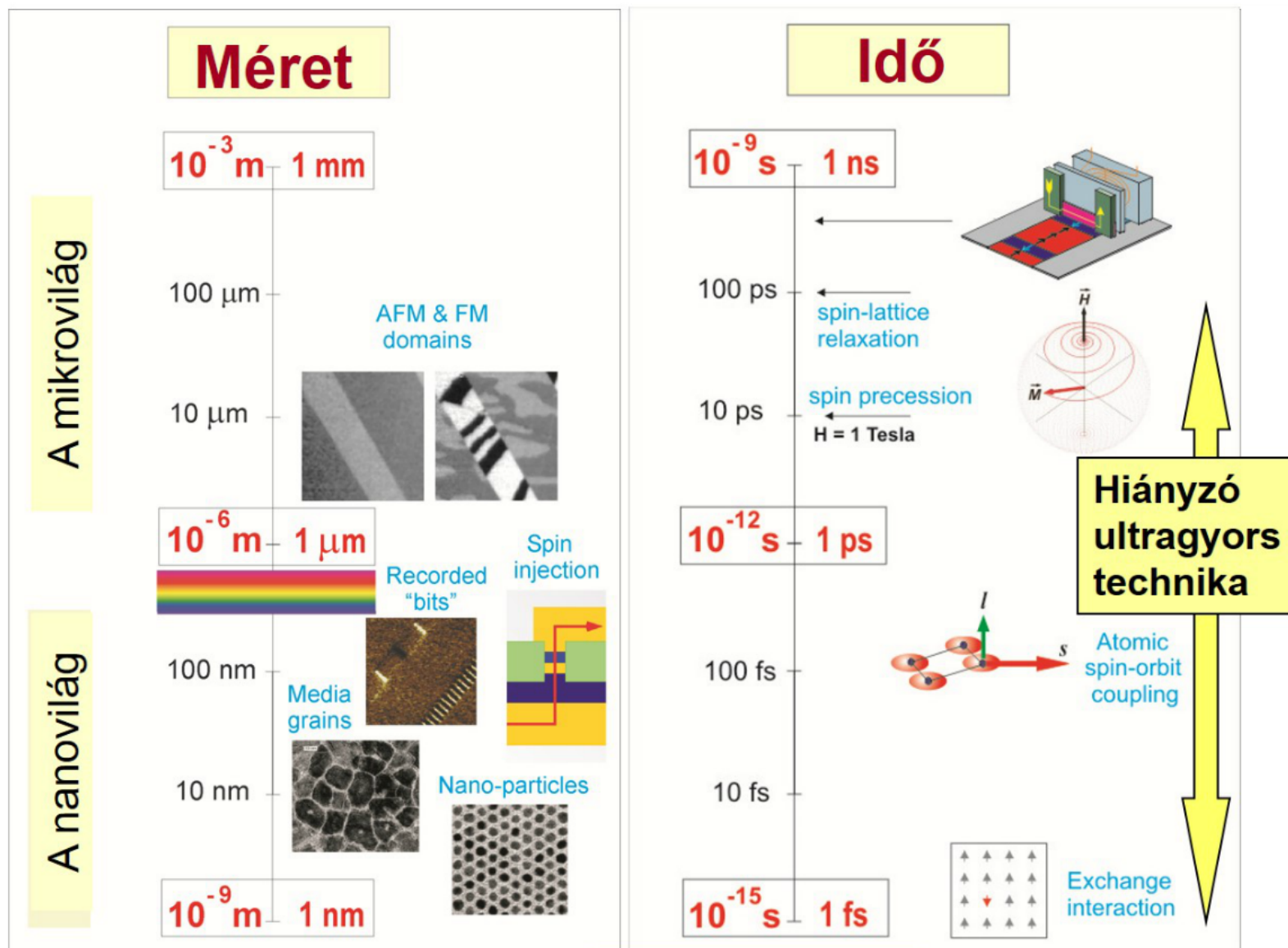


Mg<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>O ferroperiklász



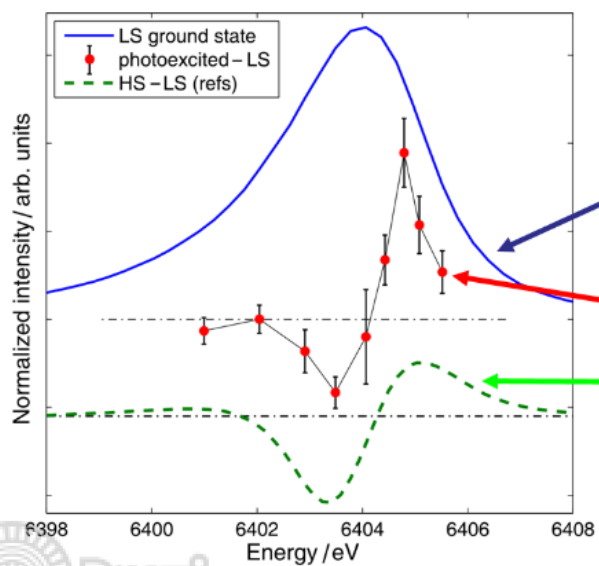
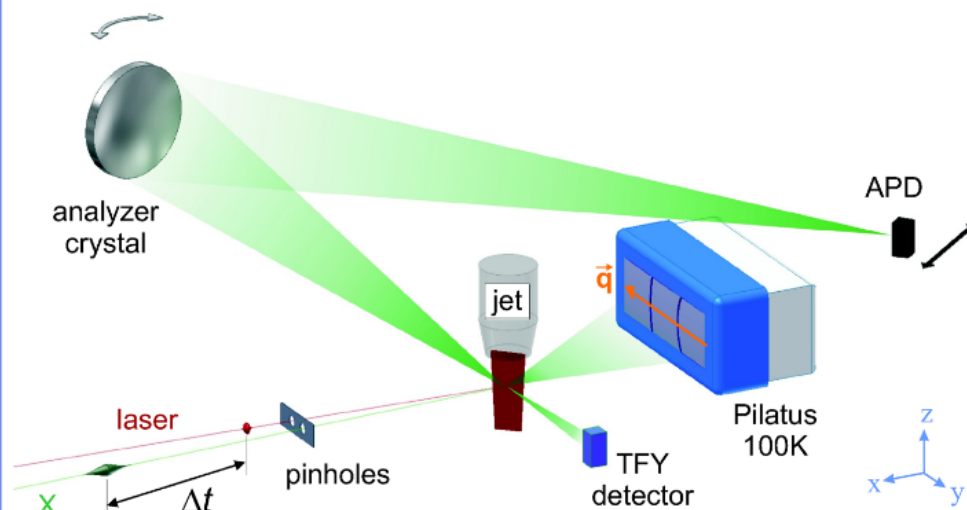
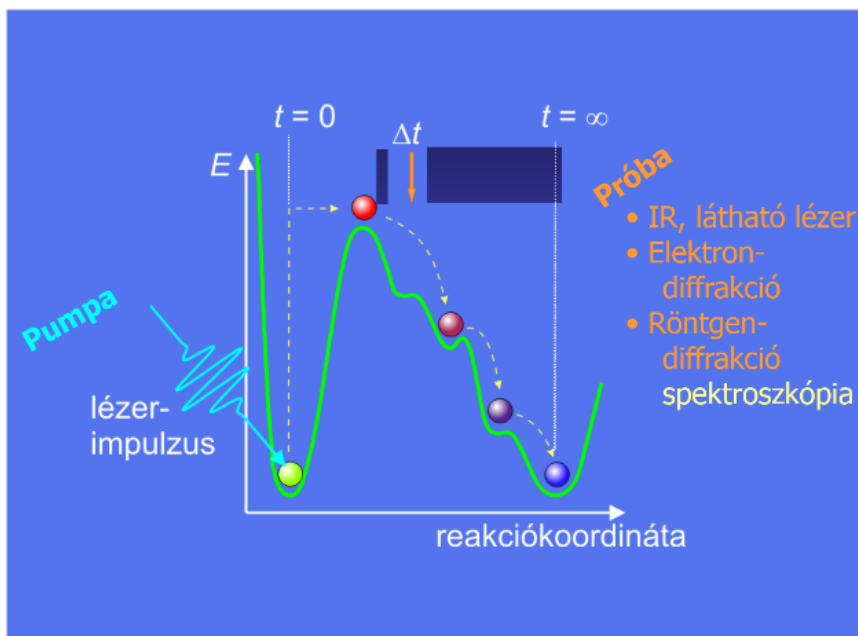


# kapcsolható molekulák



Note:  $\Delta t \text{ (fs)} = 4 / \Delta E \text{ (eV)}$

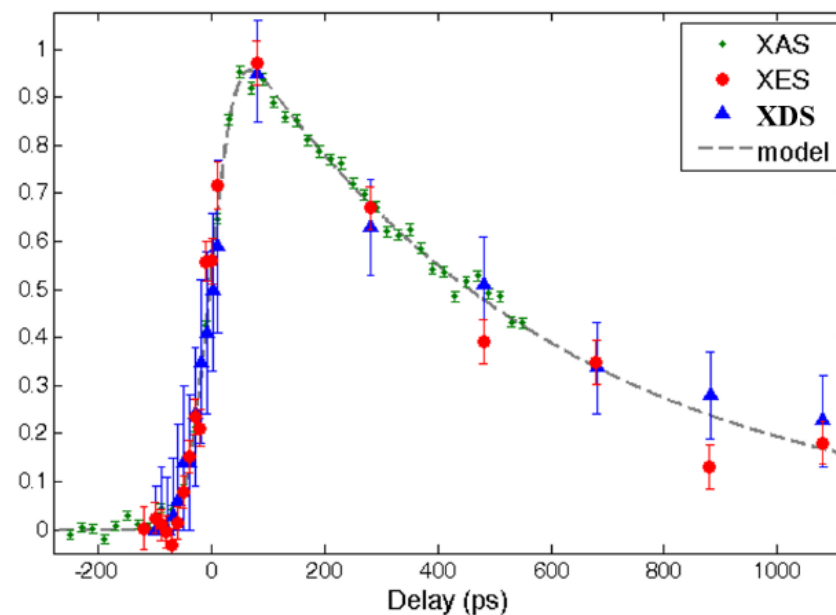
# optikai pumpa - XES szonda mérés szinkrotronnál



LS  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$   
 alapállapot

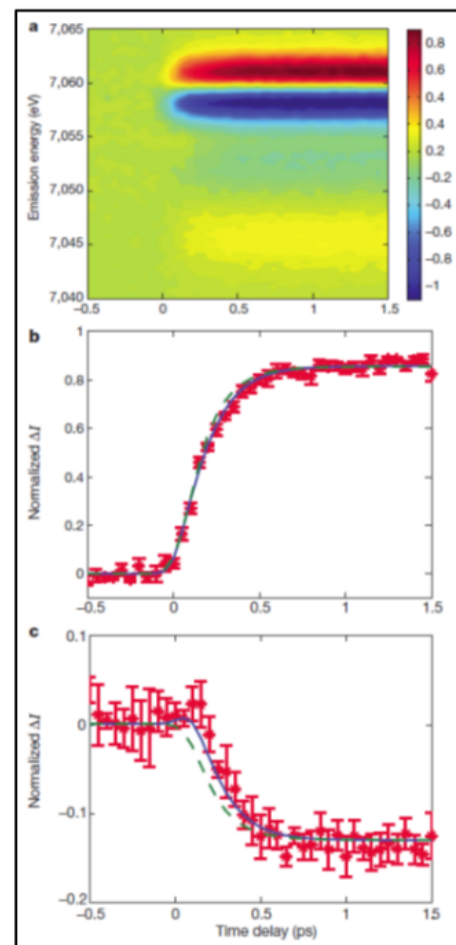
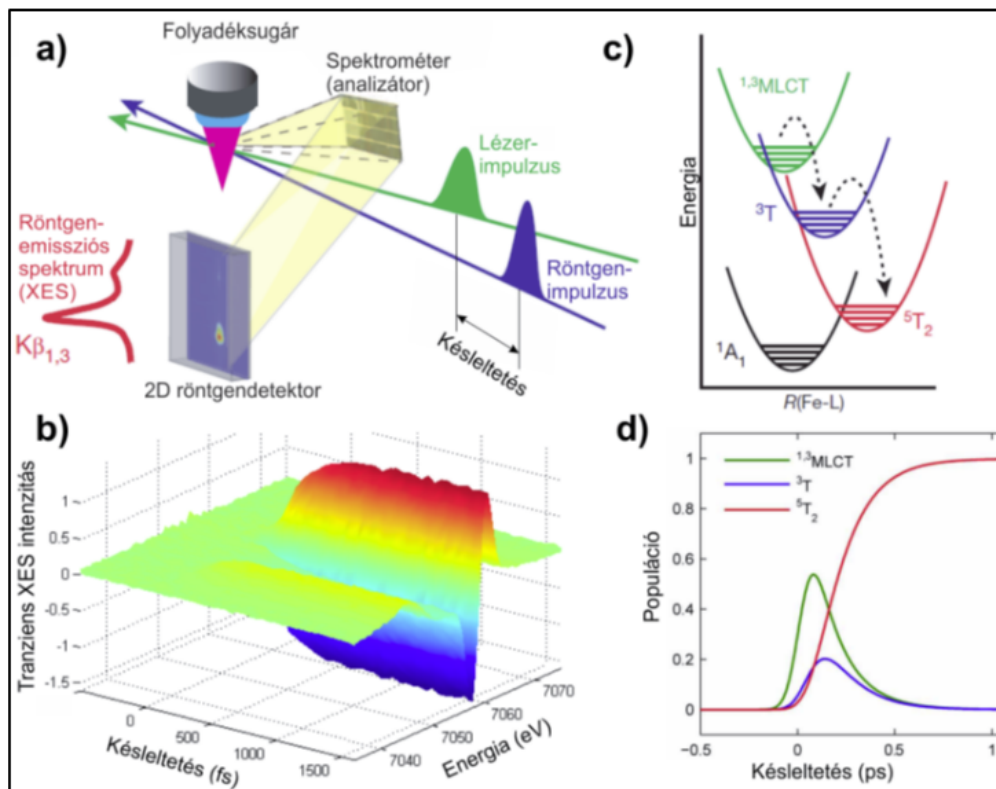
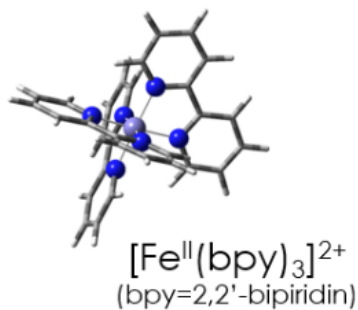
mért adatok

várt spektrum  
 (10% HS)



J. Phys. Chem. A 2012, 116, 9878

# optikai pumpa - XES szonda mérés XFEL-nél



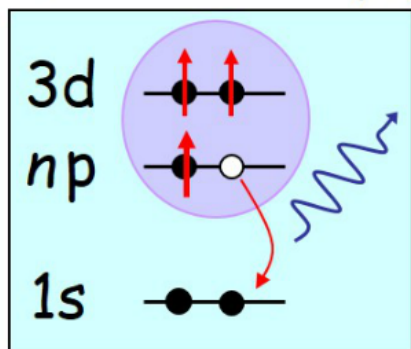
XES különb-  
ségi spekt-  
rumok az  
idő függ-  
vényében

spektum-  
intenzitás  
különbsége  
7061 eV-nál

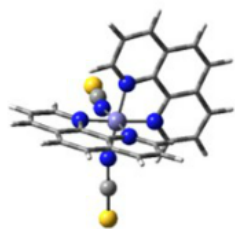
spektum-  
intenzitás  
különbsége  
7054 eV-nál

# 1s XES spinállapot-függése

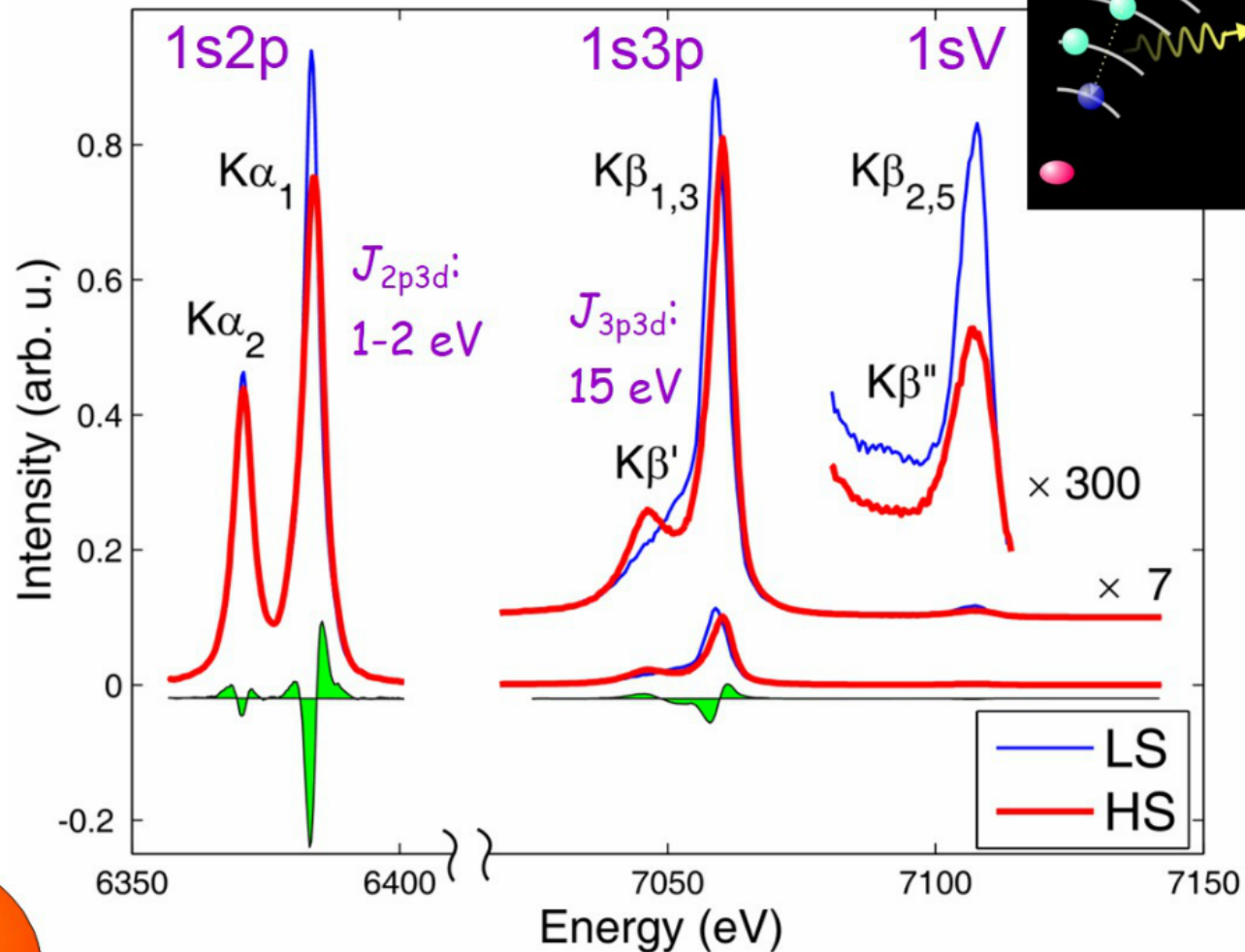
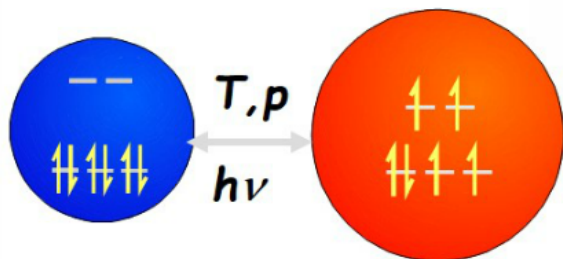
## kicszerélődés (J)



Fe<sup>II</sup> — 3d<sup>6</sup>

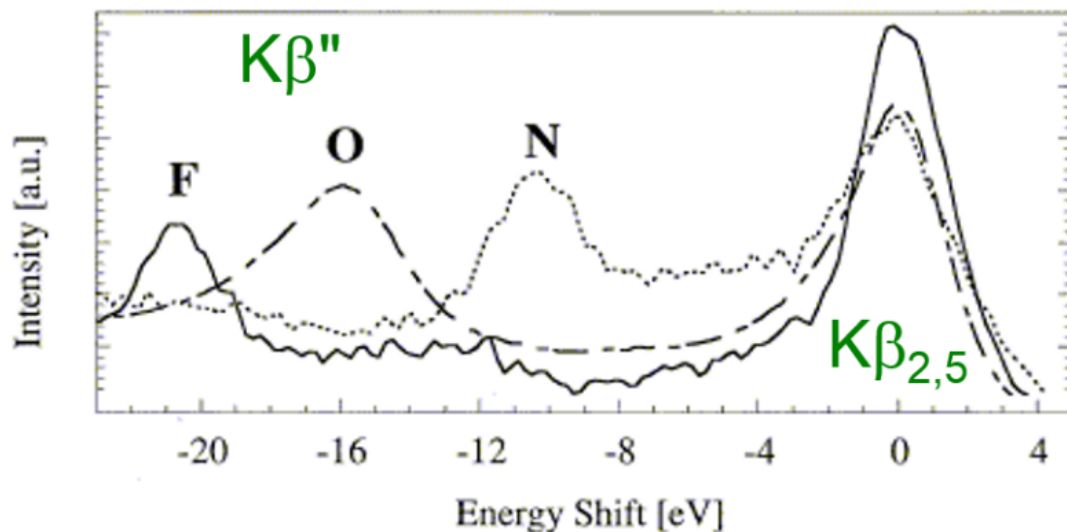


$S = 0 \leftrightarrow 2$



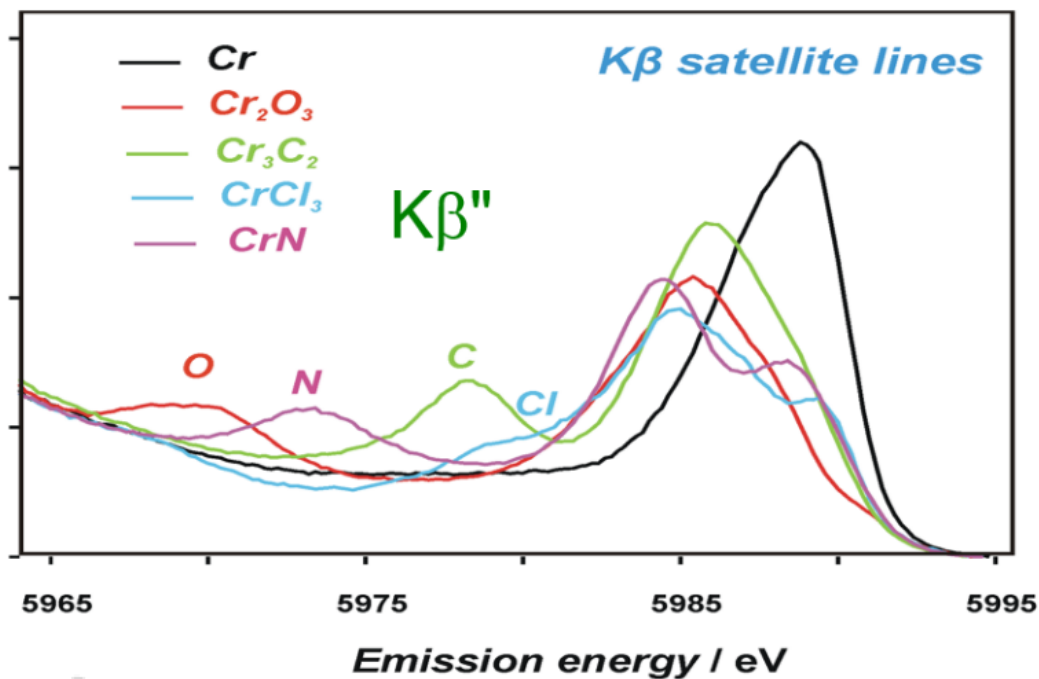
G. Vankó *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 11647

# vegyértékemissziós (aka vtc, valance-to-core) XES



Mn-L

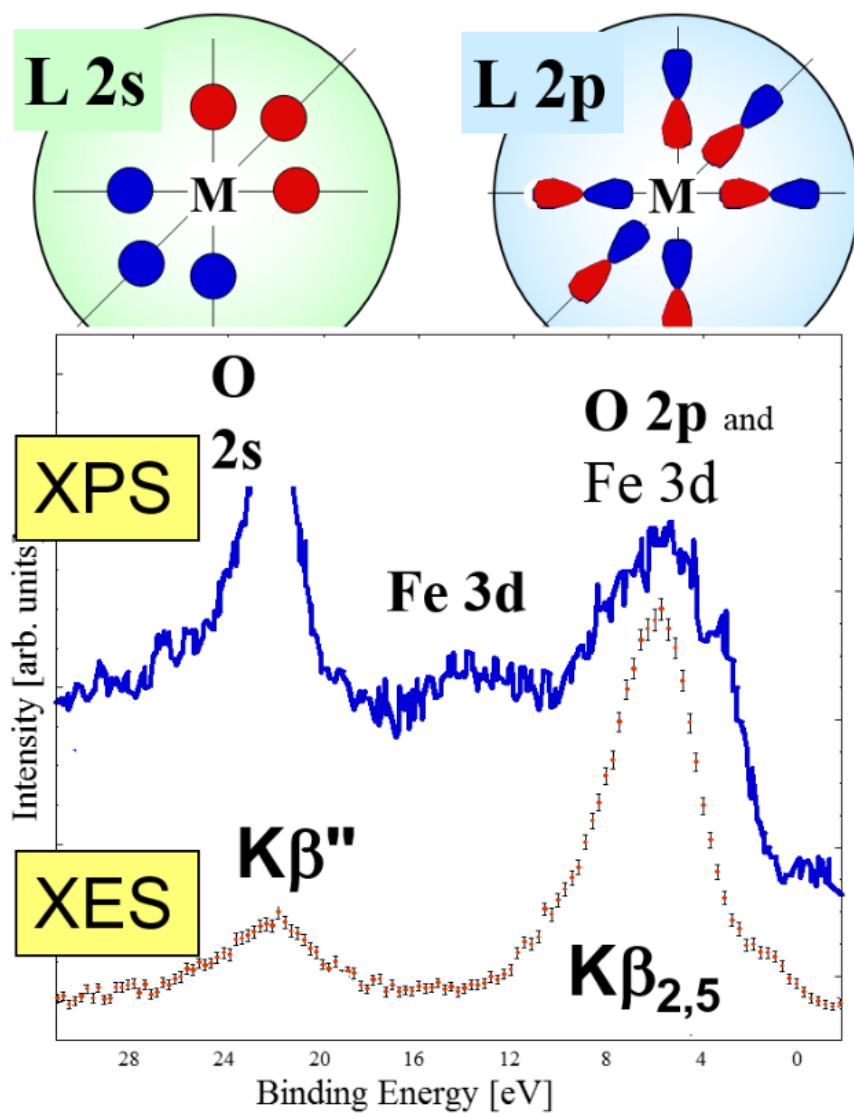
U. Bergmann *et al.*,  
Chem. Phys. Lett.  
302 (1999) 119.



Cr-L

V. A. Safonov *et al.*,  
J. Phys. Chem. B  
110 23192 (2006)

# vtc XES vs. XPS



vegyérték XPS:

O 2s, 2p, Fe 3d

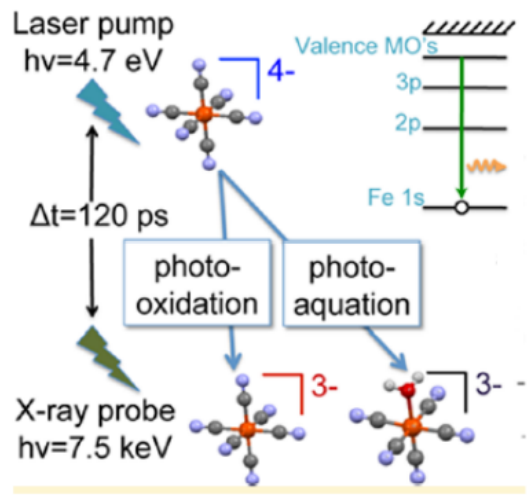
vegyérték-XES:

O 2s, O 2p

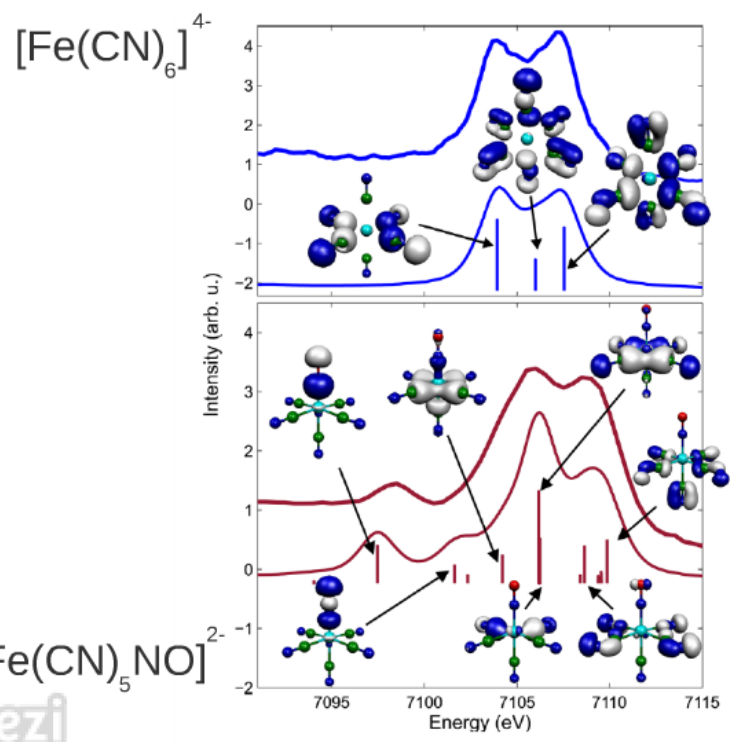
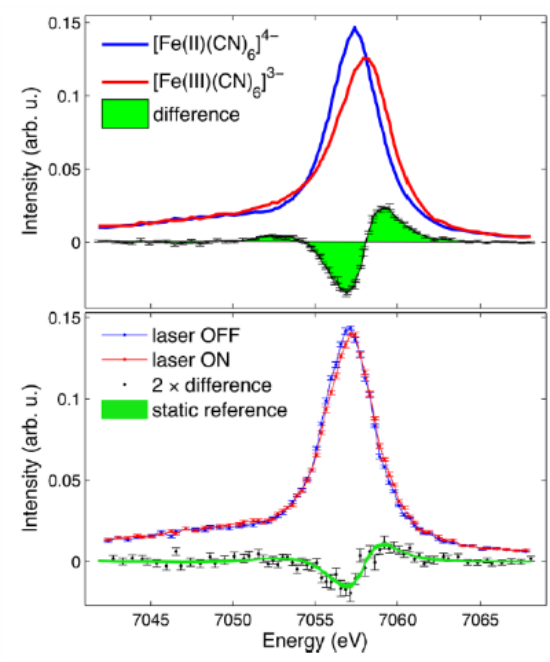
- azonos végállapotok
- XES-nél dipólus kiválasztási szabályok
- XES tömbi információt ad



# vtc XES pumpa-szonda kísérletben

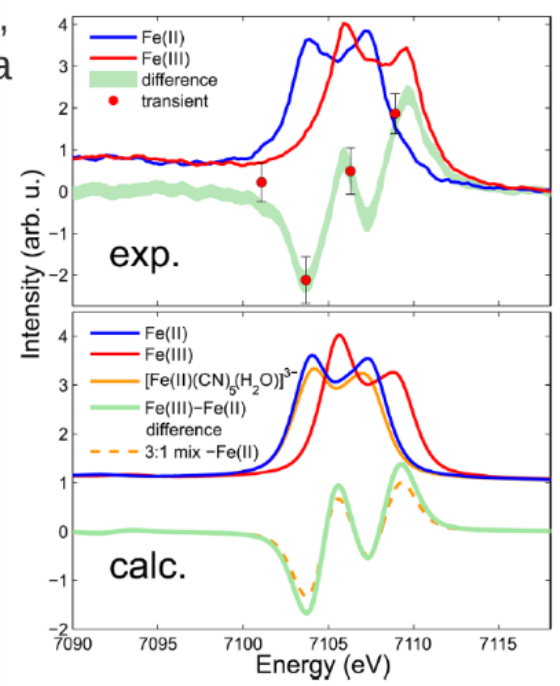


$K_{\beta}$  spektrumok:

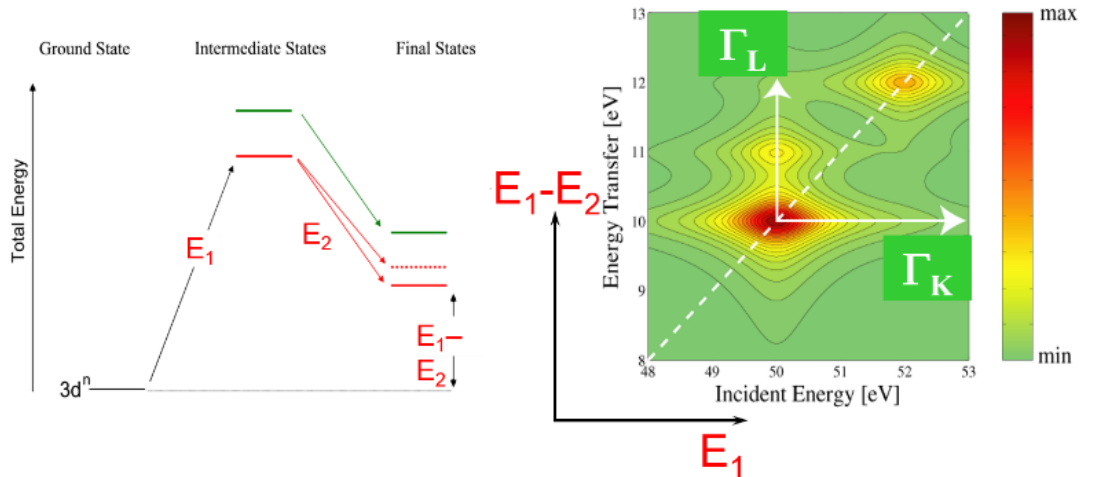


2012, APS (USA),  
Johann-geometria

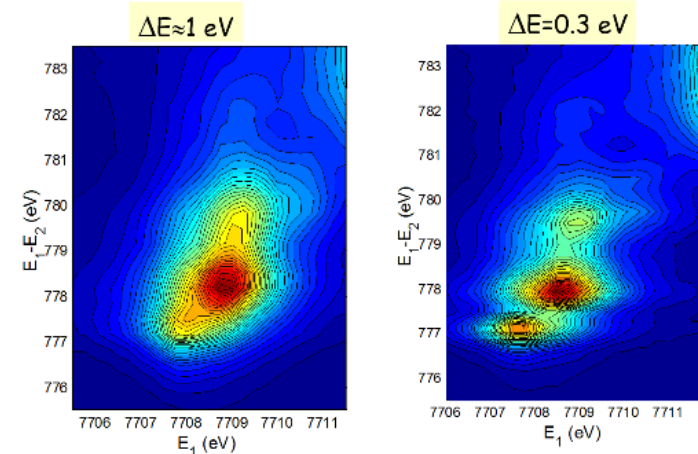
vtc-XES:  
4 pont / éjszaka



# rezonáns röntgenemissziós spektroszkópia (RXES)

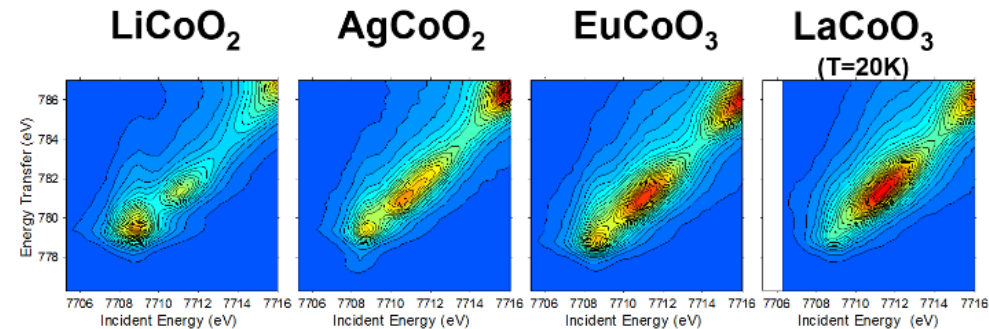
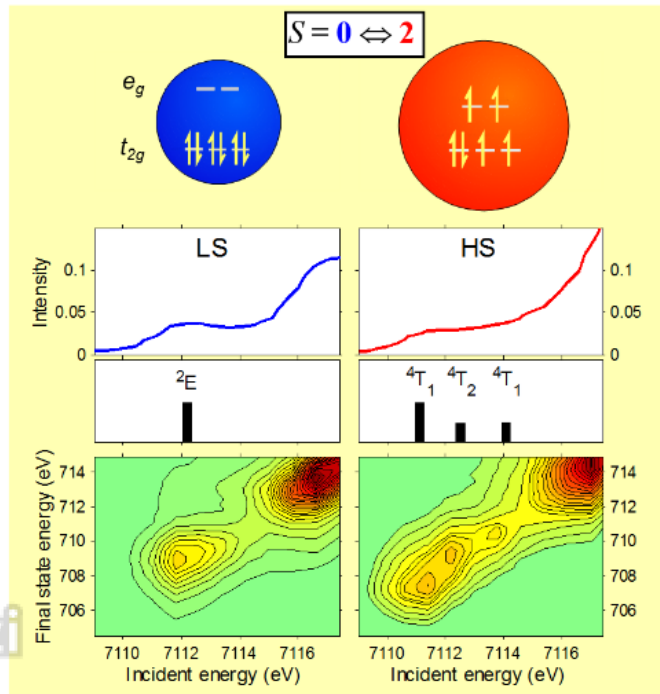


P. Glatzel & U. Bergmann,  
*Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 65.



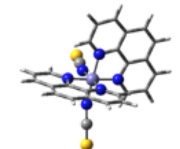
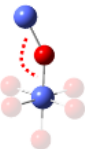
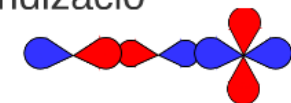
Analyzer: Si(531)  $R=1$ m  
 Mono: Si(440)

Si(531)  $R=2$ m  
 Si(440)



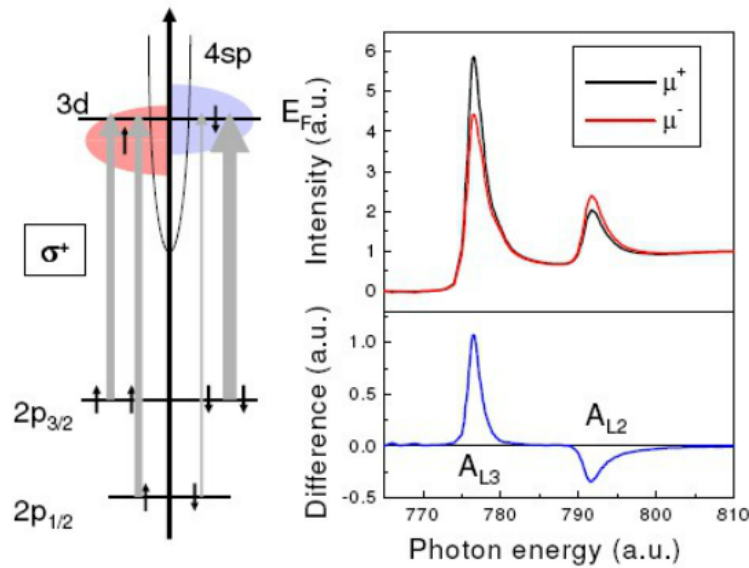
$\angle_{\text{Co-O-Co}} 94^\circ$      $97^\circ$      $153^\circ$      $163^\circ$

Co(4p)-O(2p)-Co(3d) hibridizáció  
 nő a kötőszöggel





# lágyröntgen mágneses cirkuláris dikroizmus (XMCD)

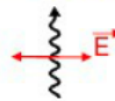
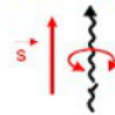
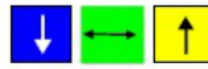
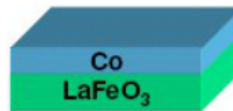
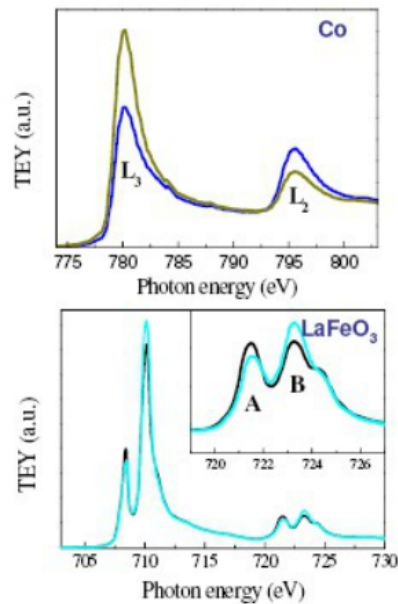


## Sum rules

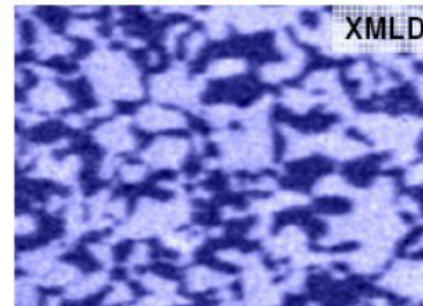
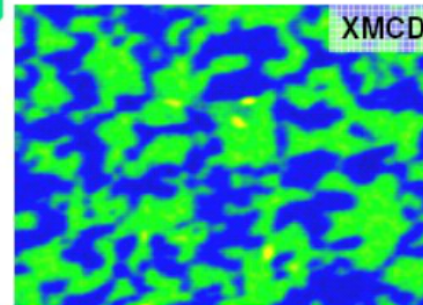
$$m_s/\mu_B \sim \frac{A_{L3} - 2A_{L2}}{A_{iso}}$$

$$m_l/\mu_B \sim \frac{A_{L3} + A_{L2}}{A_{iso}}$$

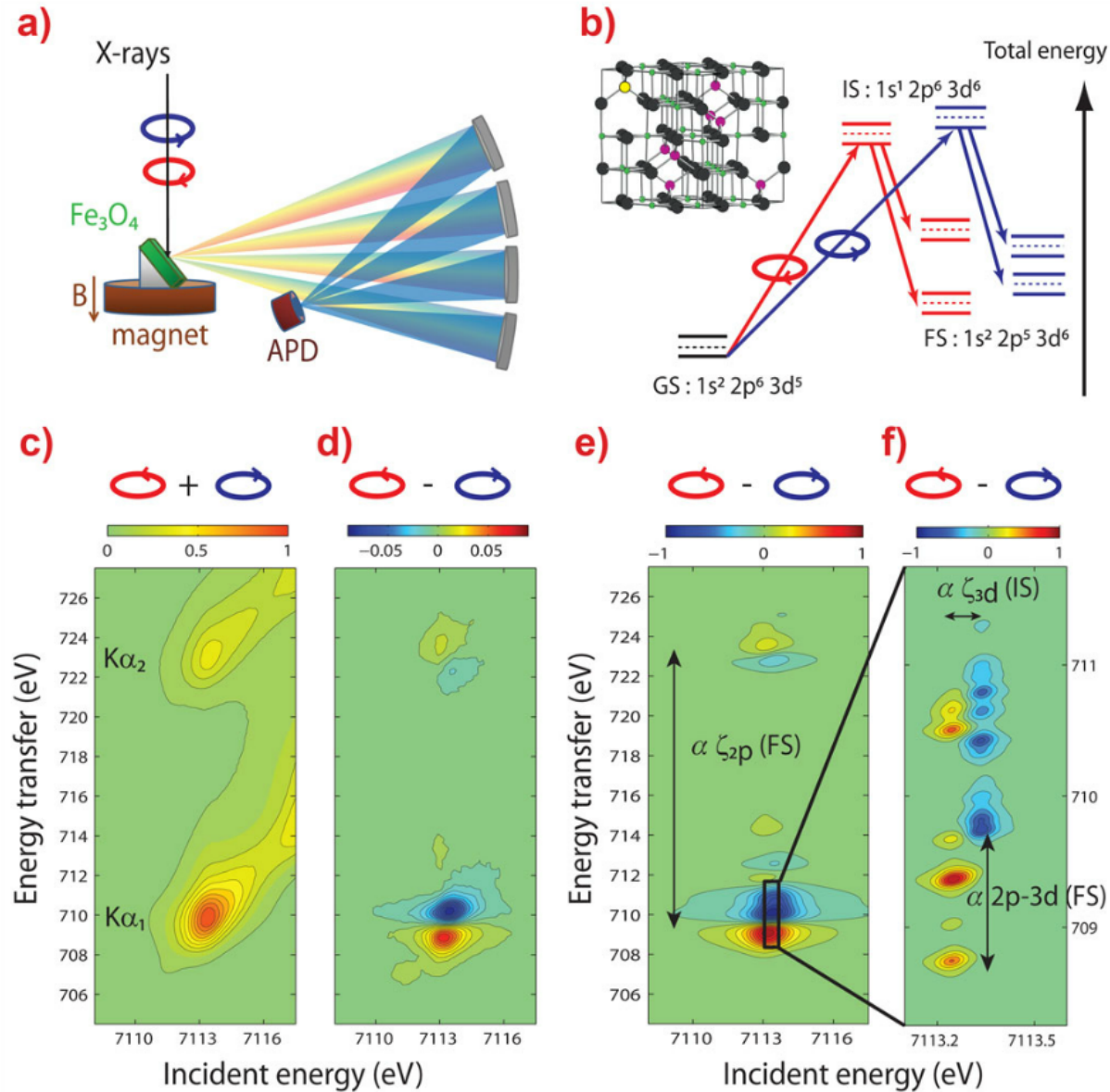
## Spectroscopy



## Microscopy



# 1s2p RXES - MCD



# Röntgenabszorpció

Bajnóczi Éva  
2016. november 23.

## A jelenség felfedezése, rövidítések

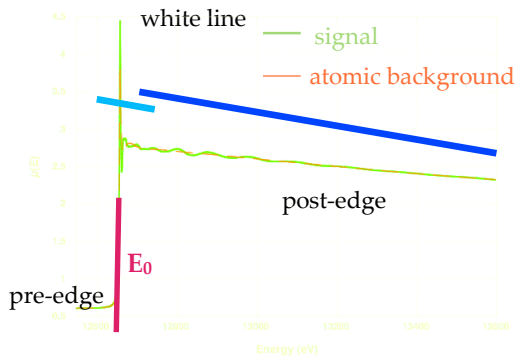
1895 *Wilhelm Conrad Röntgen* – felfedezi a röntgensugárzást

1913 *Maurice De Broglie* – első abszorpciós él mérés

1920 *Hugo Fricke* – az abszorpciós él közeli energiatfüggő változások első megfigyelése

...

1970 *Stern, Sayers és Lytle* – a röntgenabszorpció elméleti alapjainak lerakása



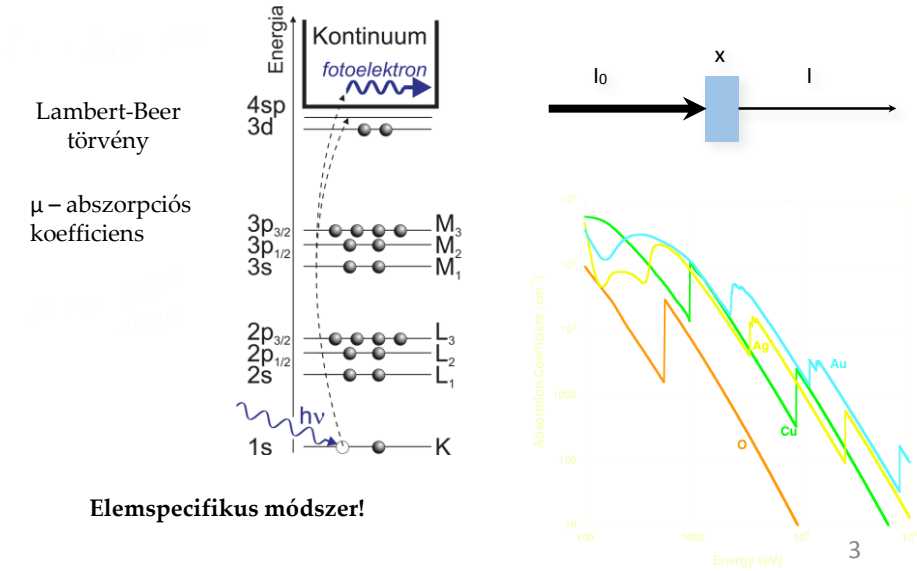
XAS (X-ray Absorption) -  
Röntgenabszorpció

XANES (X-ray Absorption Near Edge  
Structure) – az él és közvetlen  
környezete

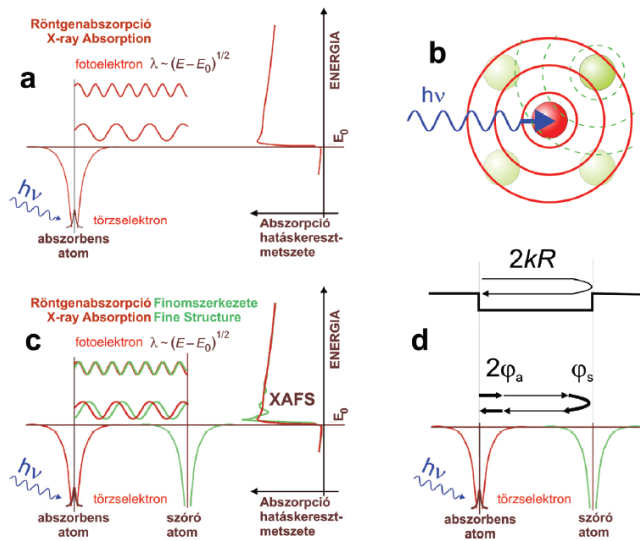
EXAFS (Extended X-ray Absorption  
Fine Structure) – az él feletti 50-100eV-  
től 1000eV-ig

2

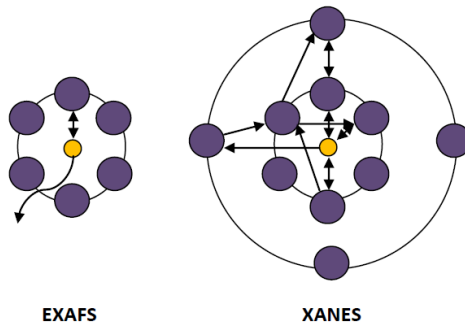
# Az abszorpció jelensége



# A finomszerkezet kialakulása I.

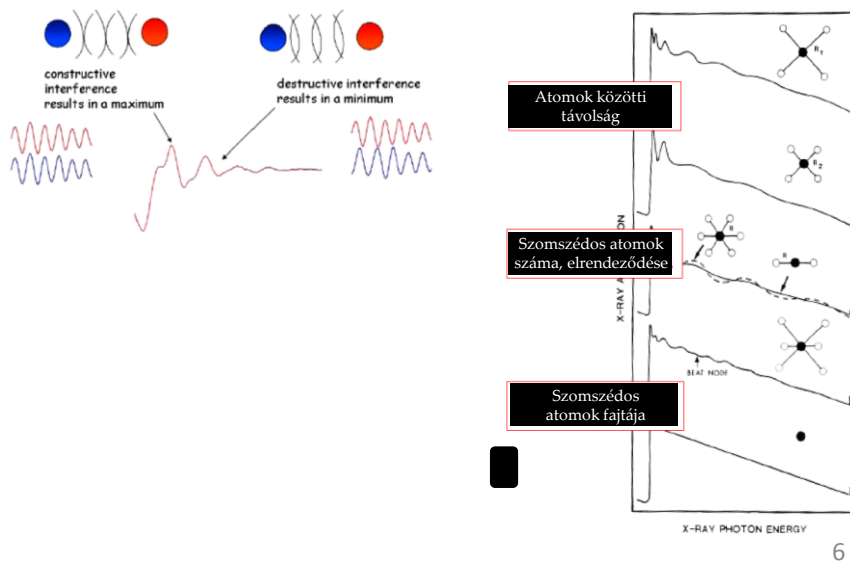


## Egyszeres és többszörös szóródás



5

## A finomszerkezet kialakulása II.



6

# XANES régió

Dipólus átmenet:

**s - p**

K-él:  $1s - 3p$

$L_I$ -él:  $2s - 5p$

**p - d**

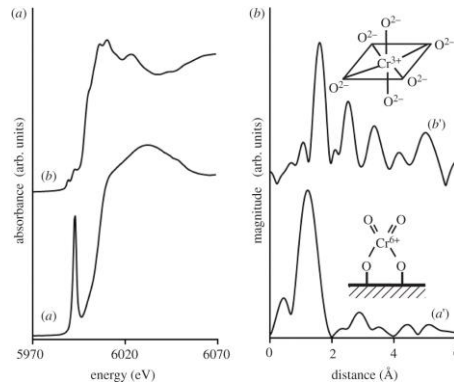
$L_{II}$ -él:  $2p_{1/2} - 5d_{3/2}$

$L_{III}$ -él:  $2p_{3/2} - 5d_{5/2}$

Kvadrupól átmenet:

$\Delta l = \pm 2$  vagy 0

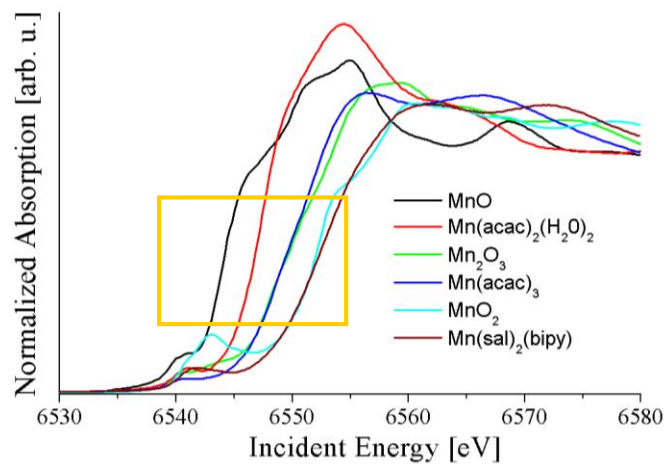
2-3 nagyságrenddel gyengébb



s - d átmenet dipól tiltott szabályos oktaéderez környezetben, DE részben megengedetté válik a torzulások, és az inverziós centrum megszűnése miatt (p és d pályák hibridizációja)

7

# Különböző oxidációs állapotok

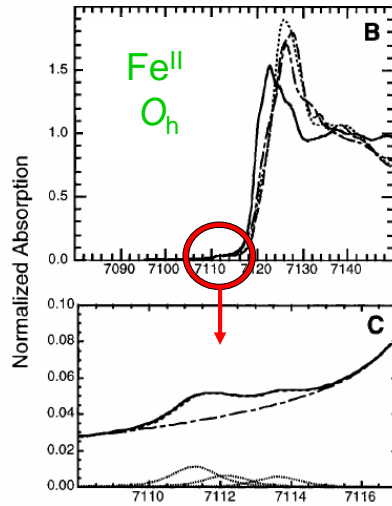


Mn(II)  $3d^5$

Mn(IV)  $3d^3$

8

## Előél (pre-edge)



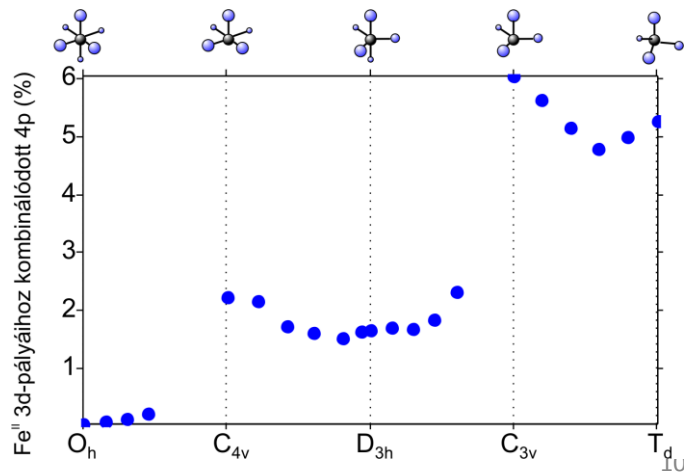
Gyenge, rosszul  
felbontott jel a  
XANES-ben

### Probléma:

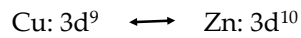
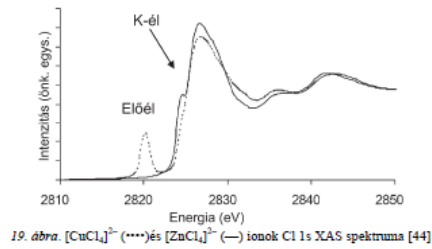
- Kvadrupól átmenet gyenge
- Nagy élettartam kiszélesedés 1s

9

## 4p járulék keveredése különböző geometriák esetén



## Ligandum K-él abszorbpció



## Az EXAFS egyenlet

$$\chi(k) = \sum_i N_i F_i(k) \frac{S_0^2}{k R_i^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(kR_i + \phi_i(k))$$

szórási erősség   
 csillapítás   
 rendezetlenség

- $R_i$  az abszorber atom és a szóró atomok távolsága (MS esetén a teljes távolság fele)
- $N_i$  szóró atomok száma az  $i$ -edik koordinációs szférában (koordinációs szám)
- $F$  szórási amplitúdó – függ a kémiai környezettől, *ab initio* számolható  
→ pl. FEFF programcsomag



## Az EXAFS egyenlet

$$F(k) = N_i F_i(k) \frac{S_0^2}{k R_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(kR_i + \varphi_i)$$

szórási erősség   
 csillapítás   
 rendezetlenség

- $S_0^2$  amplitúdó redukciós tényező – inelasztikus veszteség az abszorberen belül, értéke általában 0.7 – 1.1 között
- $\lambda$  a fotoelektron közepes szabad úthossza – annak a valószínűsége, hogy a fotoelektron „visszatér” az abszorberre anélkül, hogy inelasztikus szóródást szenvedne a szóró atom elektronjain, vagy betöltődne az lyuk
- $\varphi$  fáziskülönbség – amelynek oka a fotoelektron és a coulomb potenciálok közötti kölcsönhatás, amely  $k$ -függő

13

## Az EXAFS egyenlet

$$F(k) = N_i F_i(k) \frac{S_0^2}{k R_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(kR_i + \varphi_i)$$

szórási erősség   
 csillapítás   
 rendezetlenség

$\sigma^2$  rendezetlenség – Debye-Waller faktor

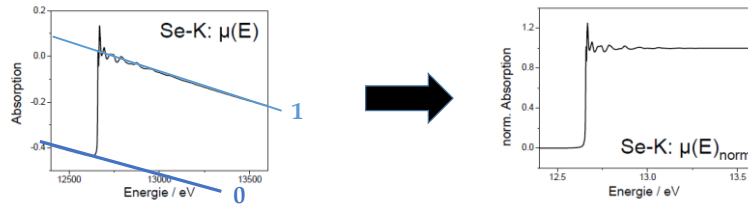
Dinamikus  $\sigma_{vibr}^2 = \left[ \frac{\hbar}{8\pi^2 m_i \nu} \right] \coth[\hbar\nu/2k_B T]$

Statikus  $\sigma_{conf}^2 = \sum_{j=1}^N \frac{(R_j - R_0)^2}{N}$

14

# Hogyan lesz mindebből szerkezet?

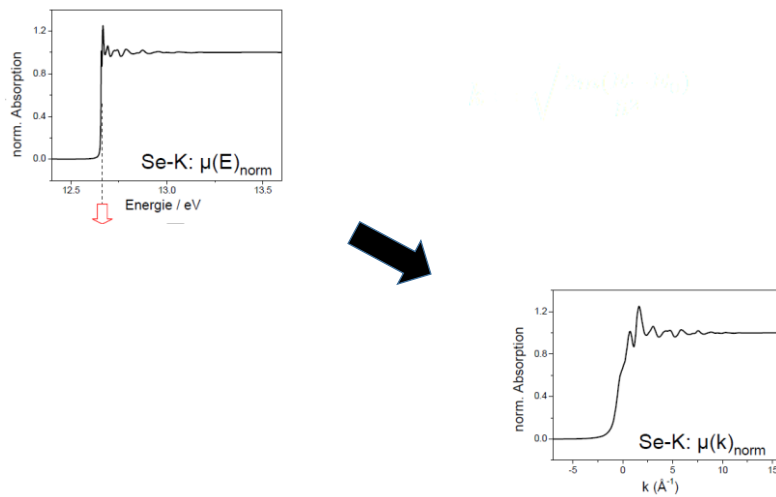
## 1. Normalizáció



15

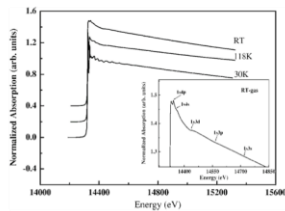
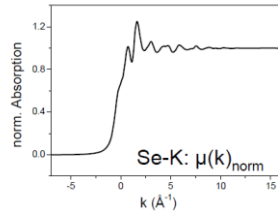
# Hogyan lesz mindebből szerkezet?

## 2. $\mu(E)_{\text{norm}} \rightarrow \mu(k)_{\text{norm}}$ transzformáció



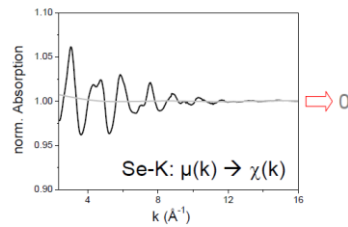
## Hogyan lesz mindebből szerkezet?

3.  $\mu_0(k)$  „atomi” háttér kivonása



Kr:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$

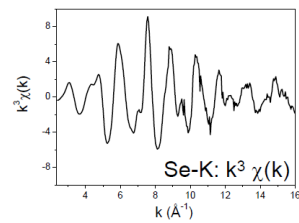
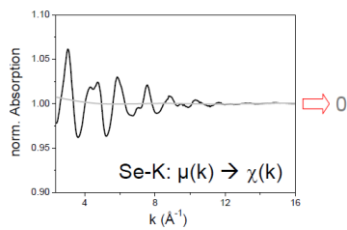
Többelelektronos gerjesztések!!!



17

## Hogyan lesz mindebből szerkezet?

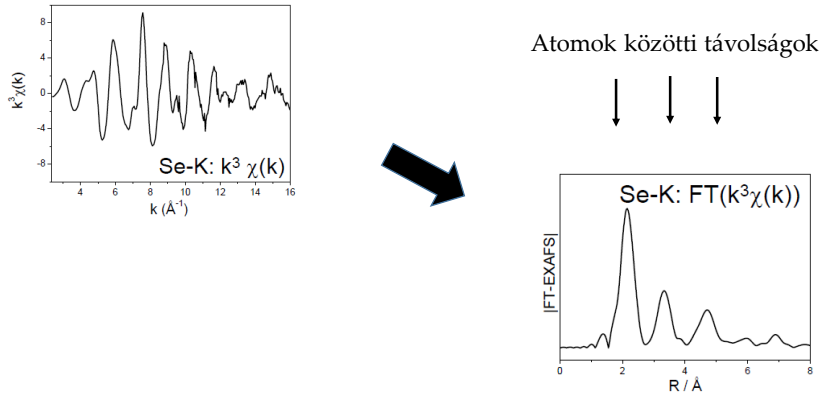
4. Súlyozás k-val



18

# Hogyan lesz mindebből szerkezet?

## 5. Fourier transzformáció



Pszedo-radiális eloszlásfüggvény

19

## Alkalmazás

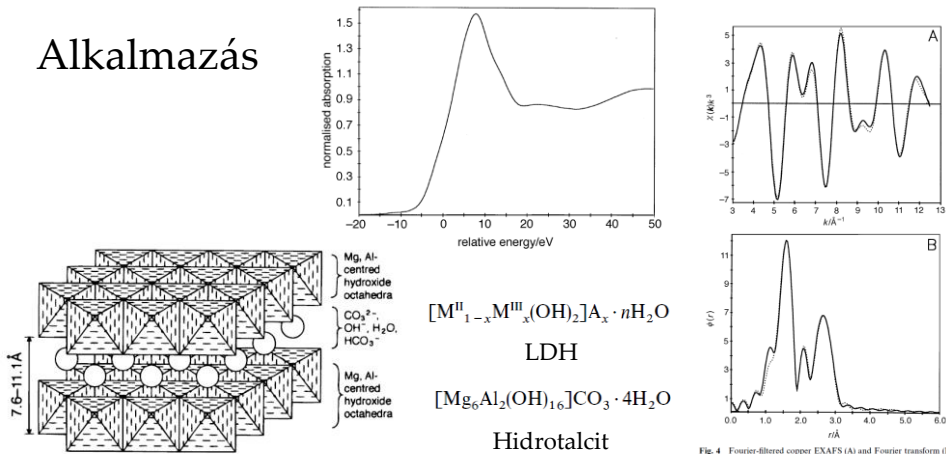


Fig. 1 Schematic representation of the structure of hydrotalcite

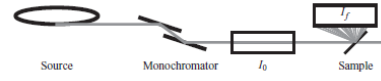
Fig. 4 Fourier-filtered copper EXAFS (A) and Fourier transform (B) of the first three coordination shells (solid lines) with results of the least-squares fit (dotted lines)

Table 1 Results from EXAFS curve-fitting of fourier-filtered contributions of the Cu-doped hydrotalcite<sup>a,b</sup>

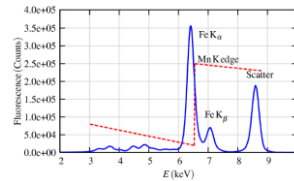
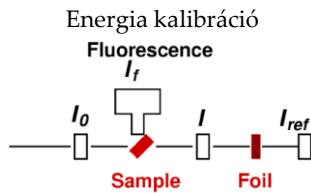
contribution	functions <i>j</i>	<i>N<sub>j</sub></i>	<i>R<sub>j</sub>/Å</i>	$\sigma_j^2/\text{Å}^2$	$\Delta E_{ij}/\text{eV}$	<i>R</i>
Cu—O (two-shell fit)	1st O	4.8	1.99	0.006	5.4	0.11
	2nd O	1.6	2.25	0.003		
Cu···Al (one-shell fit)	Al	4.3	3.05	0.006	6.0	0.22
	Mg	4.3	3.07	0.006	3.5	0.26
Cu—O <sup>+</sup> (one-shell fit)	1st O	4.6	1.98	0.005	5.3	0.10
	2nd O	2.8	2.24	0.009	5.3	
Cu···Al/Mg (three-shell fit)	3rd Al	4.6	3.05	0.007	4.0	

Köckerling,  
Geismar,  
Henkel  
Nolting, J.  
Chem. Soc.,  
Faraday Trans.,  
1997, 93(3), 481.

## Mérési elrendezés, detektálási módok I.



- Transzmisszió  $\mu x = \ln(I_0/I)$
- Nagyobb koncentrációjú minták  $w/w\% > 10\%$
- Ionizációs kamrák
- Mintaelőkészítés!
- Fluoreszcencia  $\mu = I_f/I_0$
- hígabb minták (akár néhány 10ppm!!!)
- önabszorpció léphet fel vastagabb minták esetén
- Félvezető detektorok
- Z-1 szűrők



21

## Mérési elrendezés, detektálási módok II.

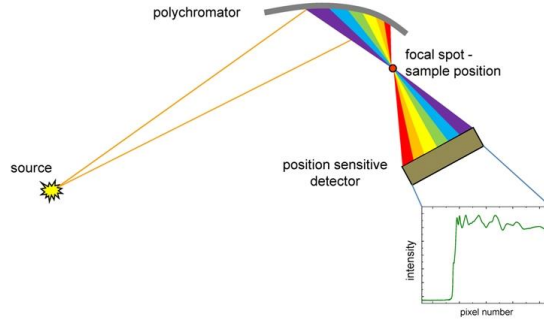
- Total Electron Yield  $\mu = I_{TEY}/I_0$  alacsony energiák, könnyű elemek, felszín (~ 10 nm), leginkább fémes minták esetén alkalmazható



- Auger Emission  $\mu = I_{Aug}/I_0$  alacsony energiák, könnyű elemek, felszín (~ 10 nm)

22

# Diszperzív XAFS



- Polikromatikus sugárzás → a teljes spektrum *egyszerre* rögzíthető, nagyon *rövid idő* alatt (akár < 1 μs)
- A mintapozícióban fókuszált, stabil nyaláb, mivel nincsenek mozgó alkatrészek
- Jól kapcsolható más technikákkal (UV-vis, IR, MS)
- Kémiai reakciók vizsgálata → Katalízis

23

# Diszperzív XAFS

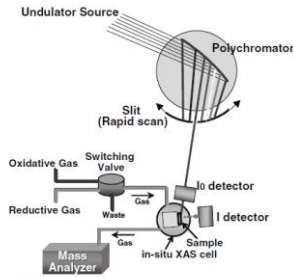


FIGURE 1. Experimental set-up for in-situ time-resolved Turbo-XAS in fluorescence mode at ID-24 (ESRF).

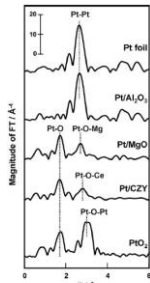


Fig. 6. Fourier-transformed  $k^3$  data of Pt  $L_{2,3}$ -edge EXAFS for supported 2 wt% Pt catalysts after 800 °C ageing in air and the standard samples of Pt foil and PtO<sub>2</sub> powder. The XAFS measurement was carried out at room temperature in air, at BL07B1 and BL16B2 of Spring-8.

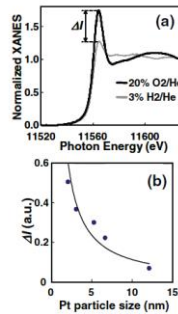


FIGURE 3. (a) Pt  $L_{2,3}$ -edge XANES of a Pt/CZY catalyst under oxidizing/reducing atmosphere at 400 °C. b) Relationship between Pt particle size and  $\Delta I$ .

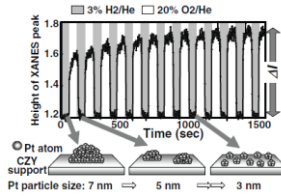


FIGURE 4. Time course of the XANES peak height for the sintered Pt/CZY catalyst (Pt particle size: 7 nm) and the schematic representation of the redispersion behavior. 20% O<sub>2</sub> / He gas and 3% H<sub>2</sub> / He gas were alternately introduced into the cell every 60 seconds at 600 °C throughout the measurements.

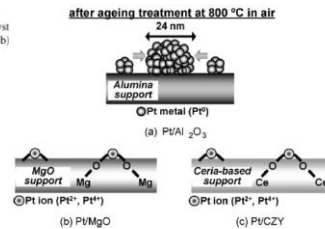


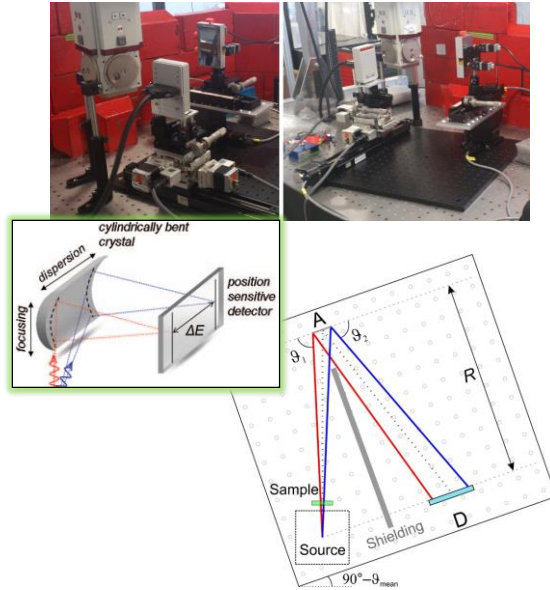
Fig. 7. Schematic illustration of the Pt supported catalysts after 800 °C ageing in air.

- Nagai, Y. et al. (2009) Dynamic in situ observation of automotive catalysts for emission control using X-ray absorption fine structure, *Catal. Today*, 145, 279–287.
- Nagai, Y. et al. (2007) Real-time observation of platinum redispersion on ceria-based oxide by in-situ Turbo-XAS in fluorescence mode, *AIP Conf. Proc.*, 882, 594–596.

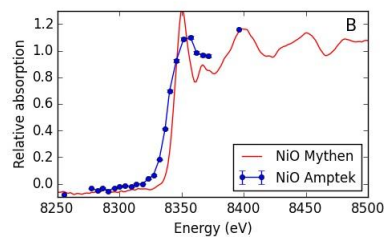
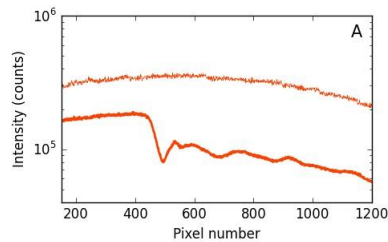
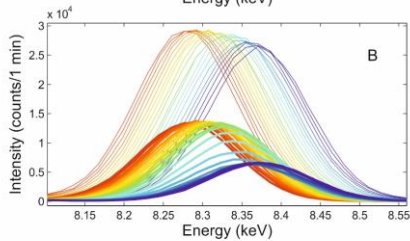
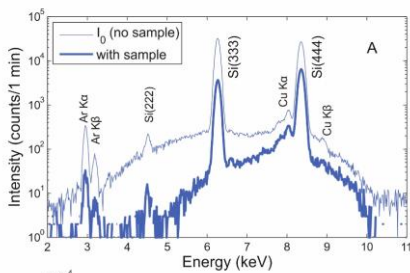
## Laboratóriumi XANES

### Nagyfelbontású Hámos-féle röntgenspektrométer laboratóriumi röntgensóvel:

- **forrás:** 2200 W Seifert DX-Cu 12x0.4-s vízhűtéses röntgensó
  - 1.2x0.4 mm<sup>2</sup> pontforrás (fókuszáló és diszperzív irányok)
  - 1.5x10<sup>9</sup> foton/(s×mm<sup>2</sup>) a 300 eV széles Ni K-él spektrum tartományában a mintán
- **monokromátor (analizátor):** 100 db 50x1mm<sup>2</sup> 300 μm vékony Si(111) lapka, 250 mm sugarú hengerpalást alakú hordozó belsején
- **detektor:**
  - Dectris Mythen 1K detektor 1280 db 50 μm×8 mm pixellel



## Hámos-féle spektrométer működési elve

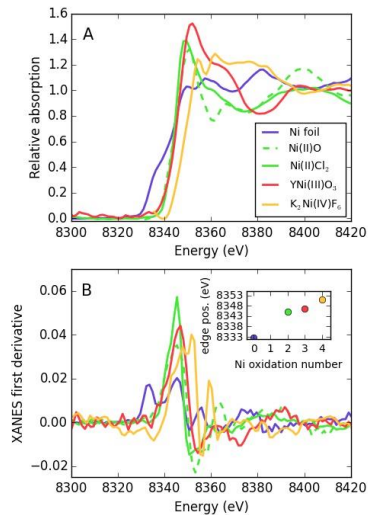


**A:** Si(111) reflexiója közvetlenül és NiO mintán keresztül (Amptek pontdetektor)  
**B:** A Si(444) csúcs diszperziója

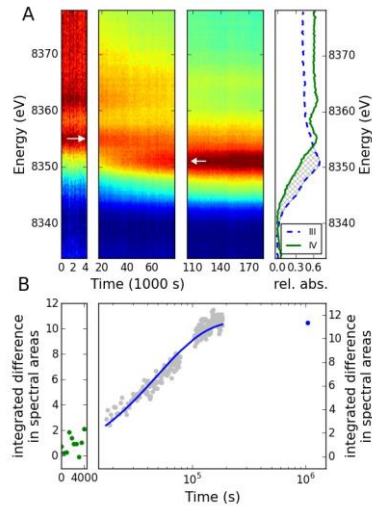
**A:** transzmissziós jel Mythen detektoron  
**B:** NiO XANES spektruma Mythen és Amptek detektorokkal

26

## Laboratóriumi XANES - példák

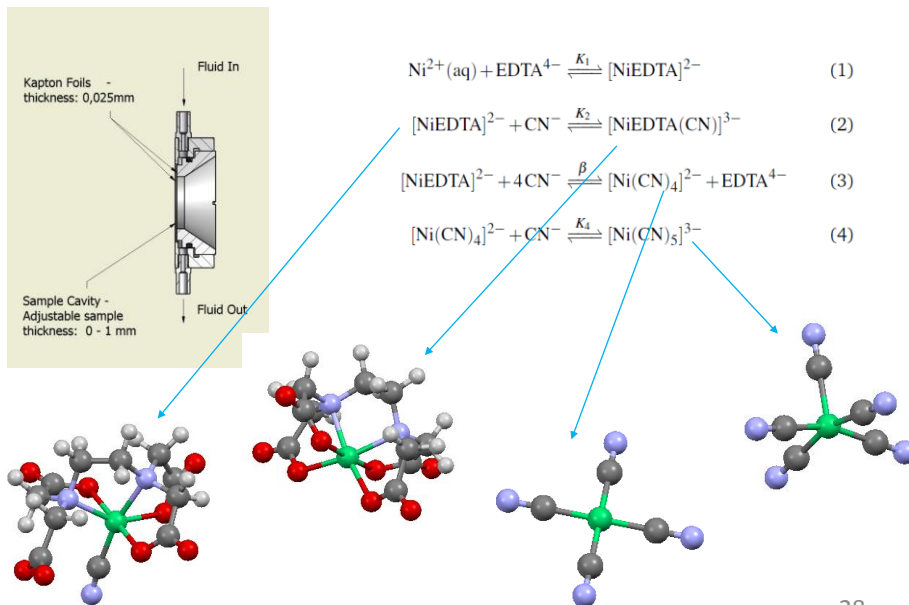


Különböző oxidációs állapotú nikkelvegyületek Ni K-él XANES spektruma és deriváltja



$\text{KNi}^{\text{IV}}\text{F}_6$  XANES spektrumai az idő függvényében, és ennek elsőrendű kinetikai illesztése.

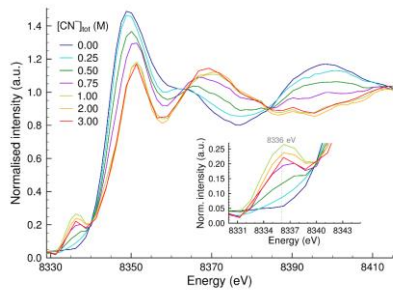
## Laboratóriumi XANES – oldat minta



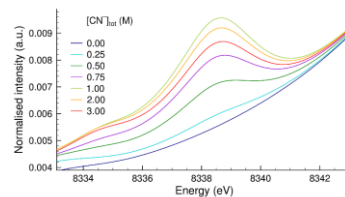
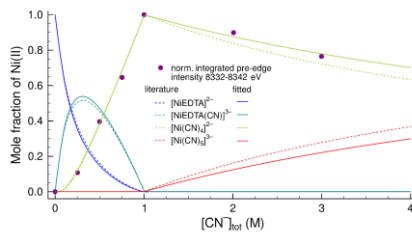
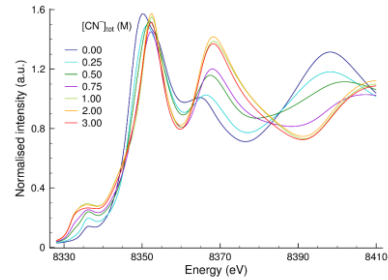


# Laboratóriumi XANES – oldat minta

Kísérlet



MD számolások



## Összegzés

- ✓ Elem specifikus.
- ✓ Lokális környezet vizsgálatára alkalmas, független a hosszútávú rendezettségtől.
- ✓ Mérhető gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú minta is.
- ✓ Oxidációs állapot meghatározható ( $E_0$ ).
- ✓ Geometria és szerkezet érzékeny.
- ✓ Megállapítható a szomszédos atomok száma és minősége.
- ✓ Információt ad a rendszer rendezetlenségéről.
- ✓ In-situ alkalmazható, más technikákkal kapcsolható
- ✓ Extrém mérési körülmények között is alkalmazható (nyomás, hőmérséklet)
- ✓ Alapvetően tömbi fázis vizsgálatára alkalmas, de felület szelektív mérési elrendezések is kialakíthatóak.

## Ajánlott irodalom

- Vankó György: A kémia legújabb eredményei 100. A szinkrotronsugárzás újszerű kémiai alkalmazásai, 2008, Akadémiai Kiadó
- Scott Calvin: **XAFS for Everyone**, 2013, CRC Press
- YasuhiroIwasawa, KiyotakaAsakura, MizukiTada ed.: XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials and Surfaces, Springer
- [www....](#)

31

Köszönöm a figyelmet!



32