



Röntgenabszorpció

Bajnóczi Éva, Németh Zoltán

2017. április 28.

A jelenség felfedezése, rövidítések

2

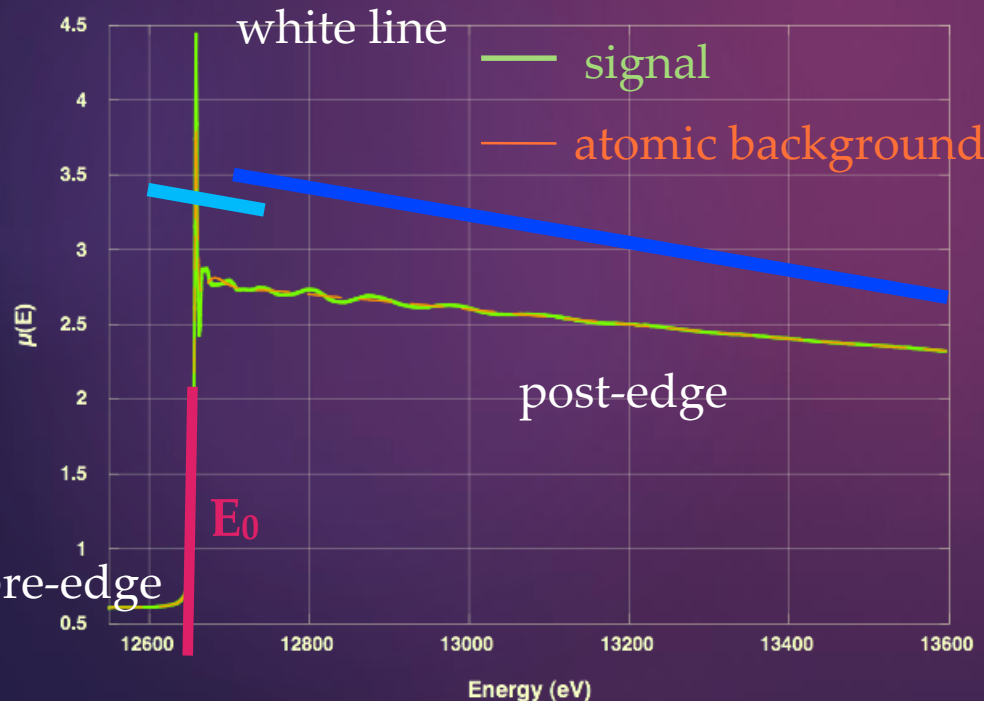
1895 *Wilhelm Conrad Röntgen* – felfedezi a röntgensugárzást

1913 *Maurice De Broglie* – első abszorpció élmérés

1920 *Hugo Fricke* – az abszorpció élméközeli 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

Az abszorpció jelensége

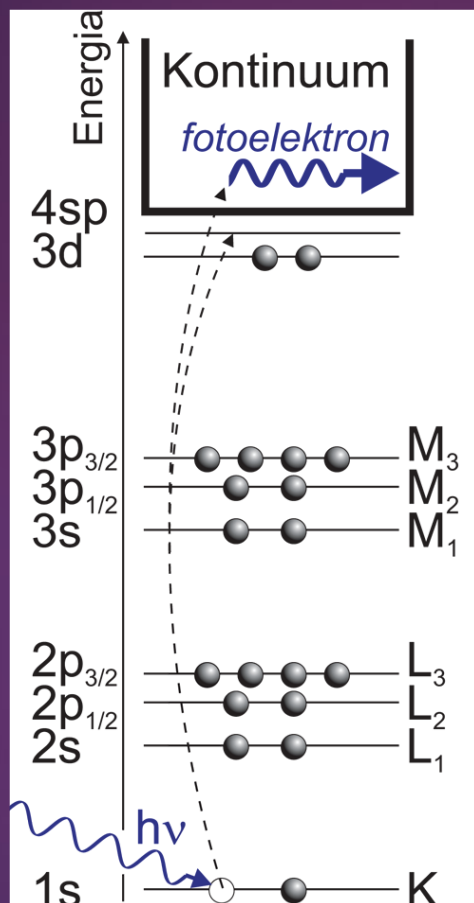
3

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

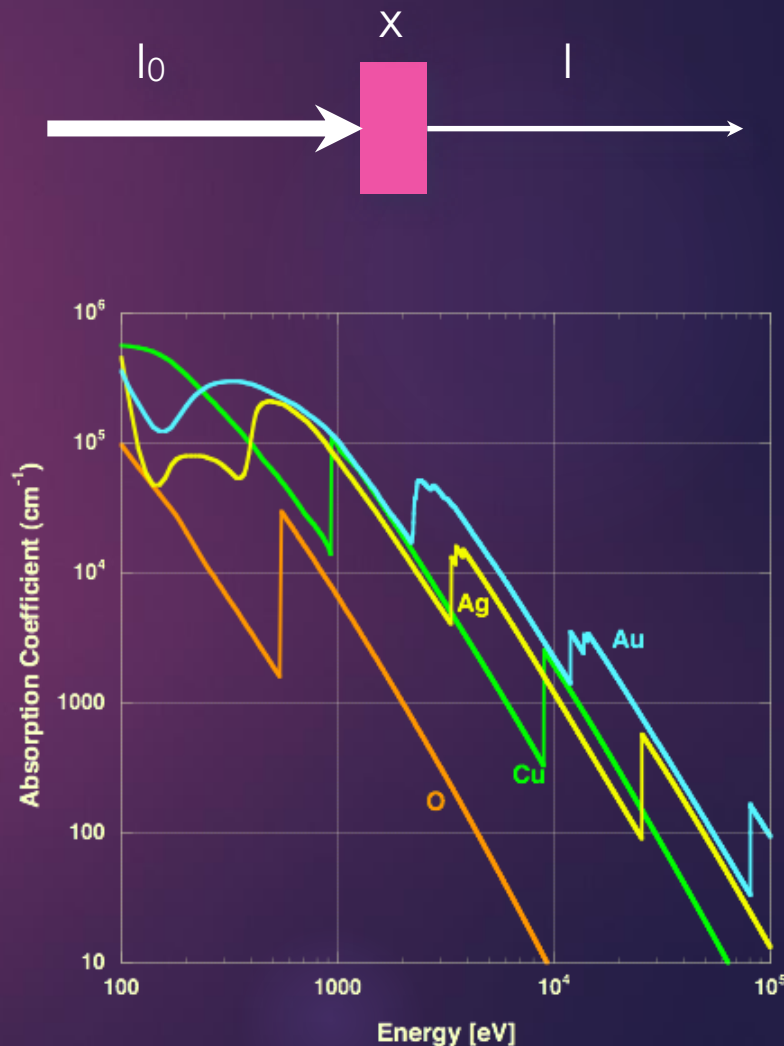
Lambert-Beer
törvény

μ – abszorpciós
koefficiens

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

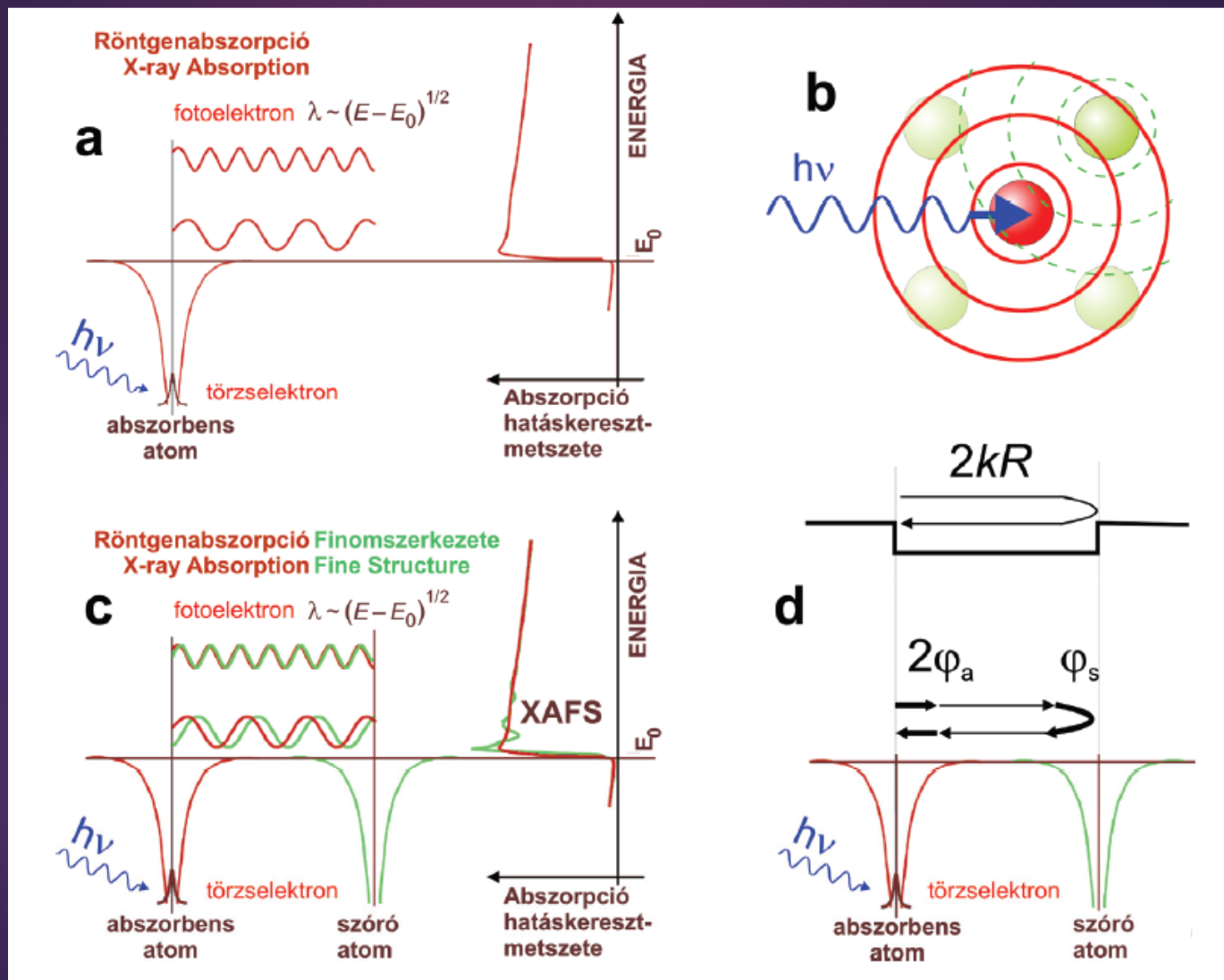


Elemsspecifikus módszer!



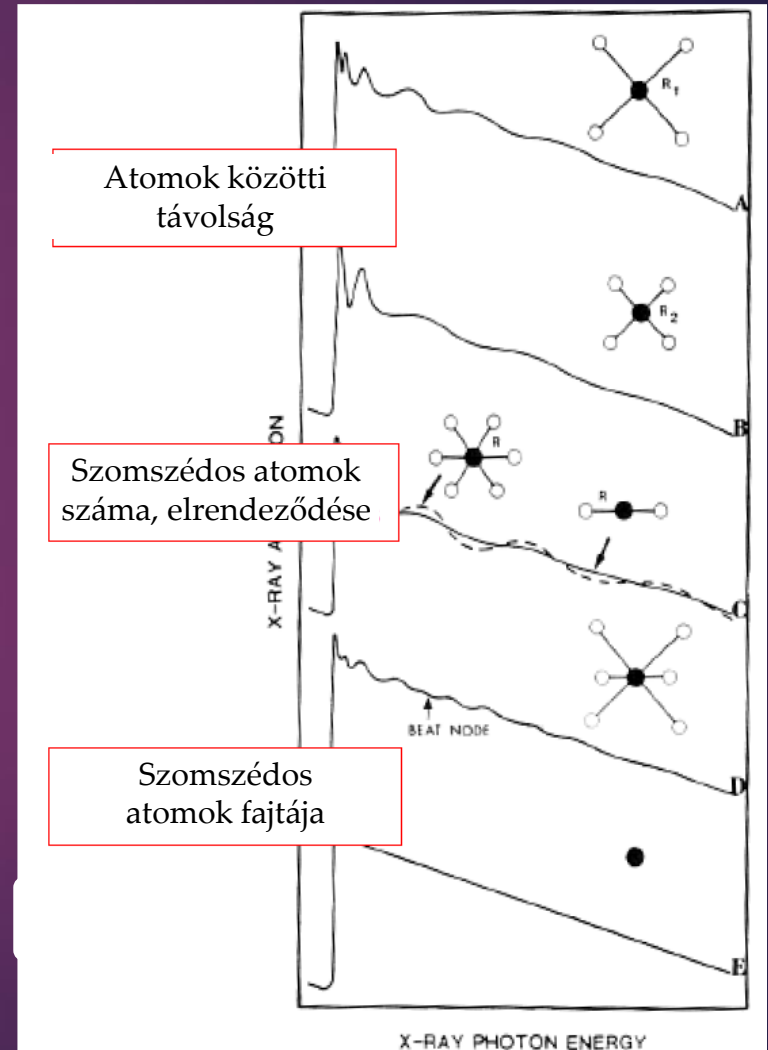
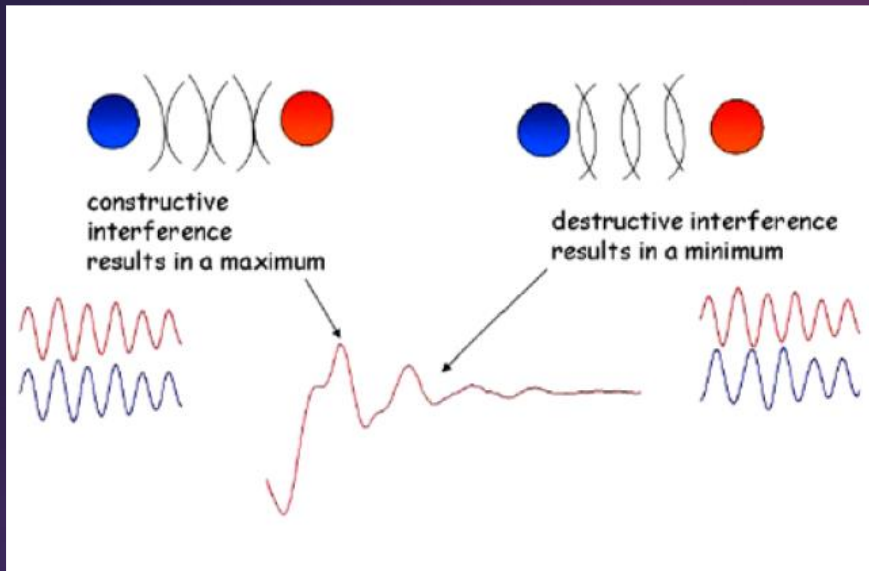
A finomszerkezet kialakulása I.

4



A finomszerkezet kialakulása II.

5



XANES régió

6

Dipólus átmenet:

s – p

K-él: $1s - 3p$

L_I -él: $2s - 5p$

p – d

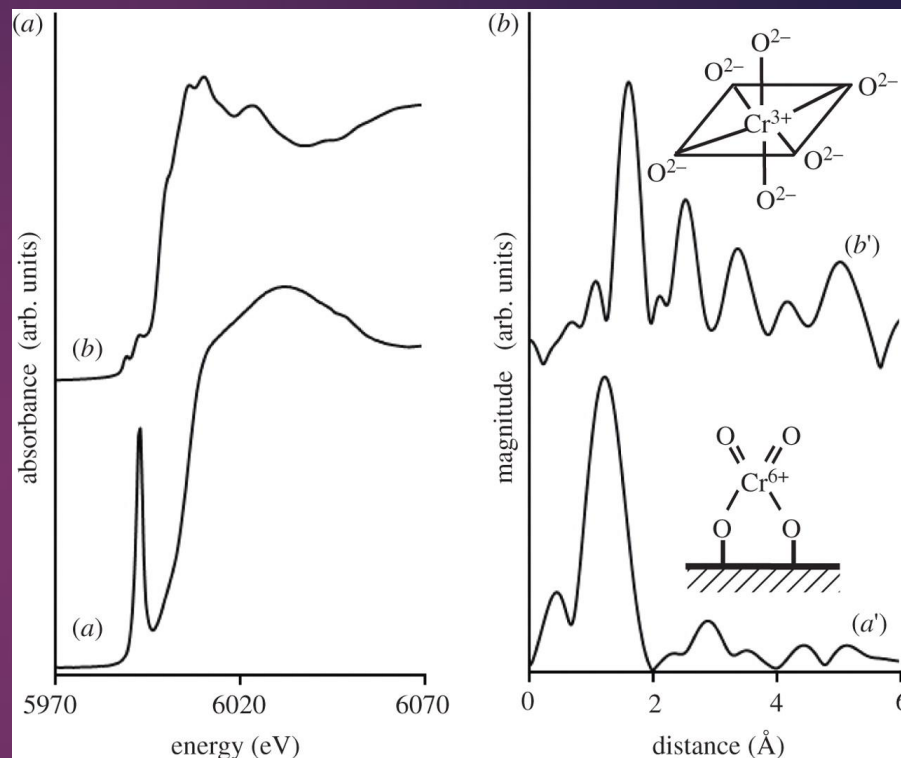
L_{II} -él: $2p_{1/2} - 5d_{3/2}$

L_{III} -él: $2p_{3/2} - 5d_{5/2}$

Kvadrupól átmenet:

$\Delta l = \pm 2$ vagy 0

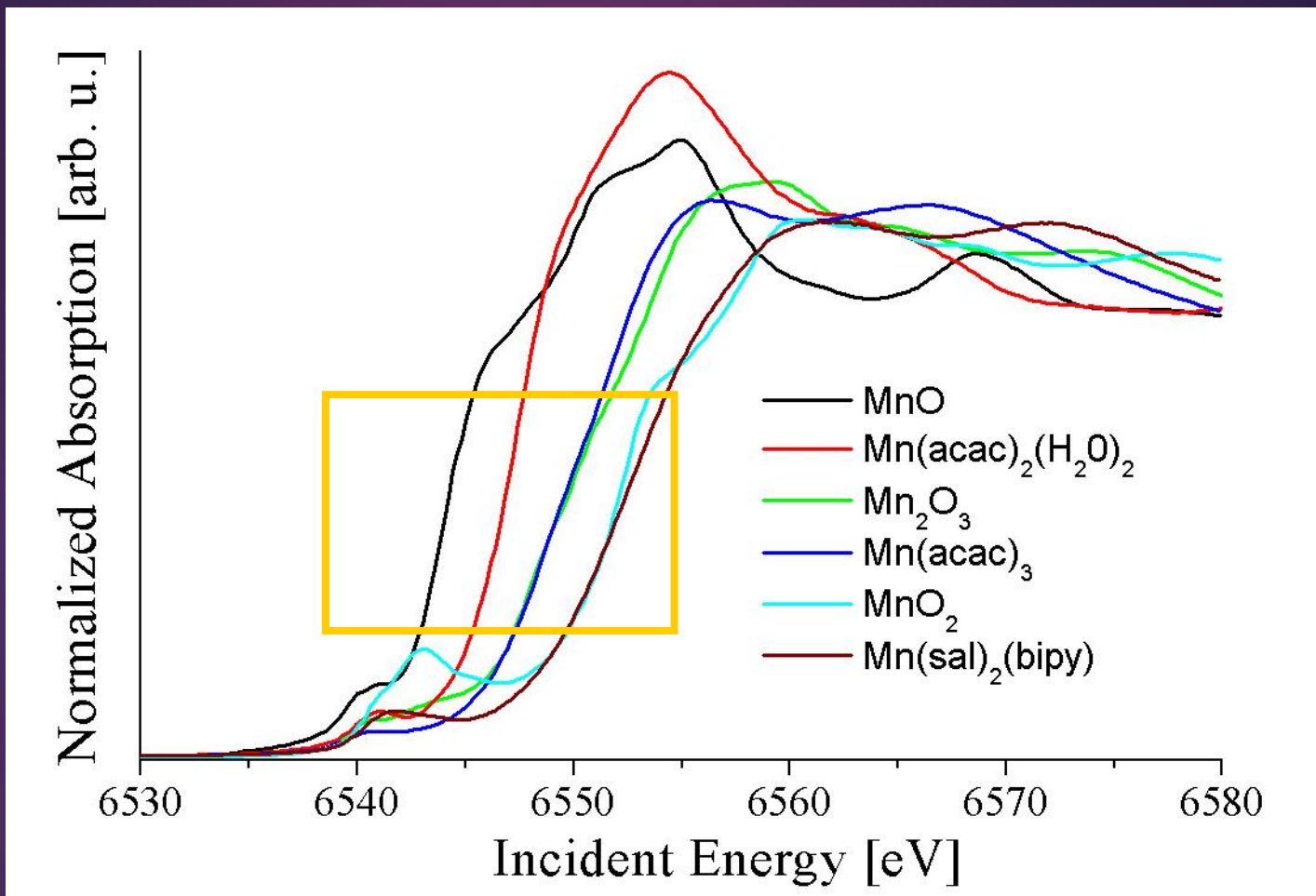
2-3 nagyságrenddel gyengébb



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

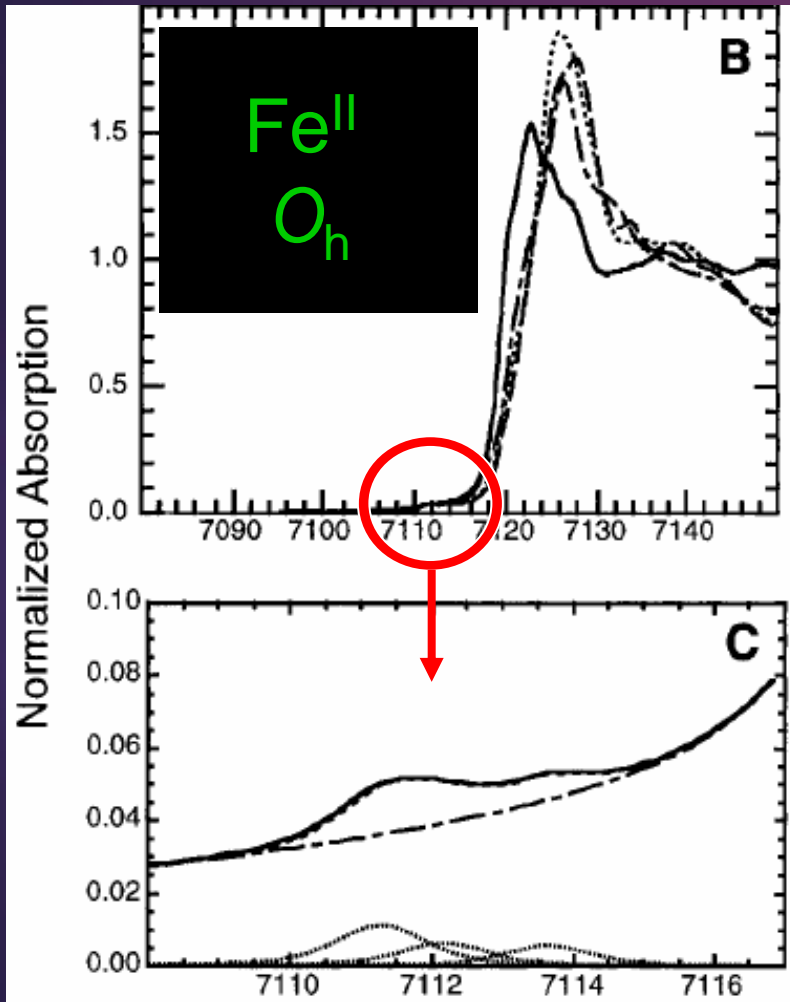
Különböző oxidációs állapotok

7



Előél (pre-edge)

8



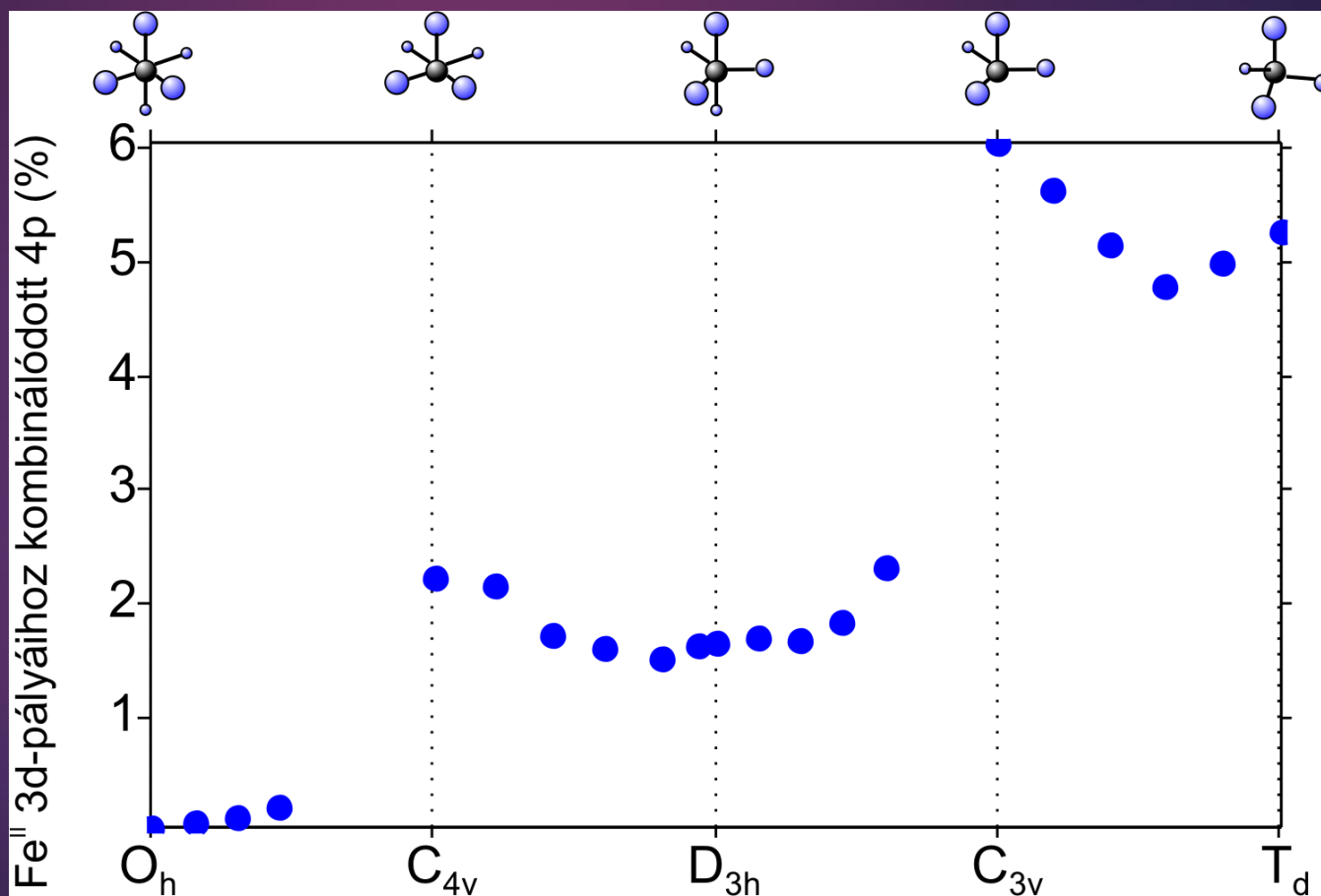
Gyenge, rosszul felbontott jel a XANES-ben

Probléma:

- Kvadrupól átmenet gyenge
- Nagy élettartam kiszélesedés 1s

4p járulék keveredése különböző geometriák esetén

9



Az EXAFS egyenlet

10

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

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

11

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

szórási
erősség

csillapítás

rendezetlenség

- S_0^2 amplitúdó redukciós tényező – inelasztikus veszteség az abszorberen belül, értéke általában 0.7 – 1.1 között
- λ 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
- φ fáziskülönbség – amelynek oka a fotoelektron és a coulomb potenciálok közötti kölcsönhatás, amely k -függő

Az EXAFS egyenlet

12

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

szórási
erősség

csillapítás

rendezetlenség

σ^2 rendezetlenség – Debye-Waller faktor

Dinamikus

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

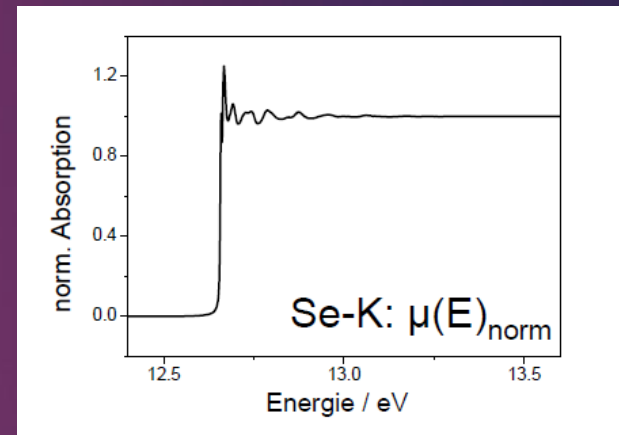
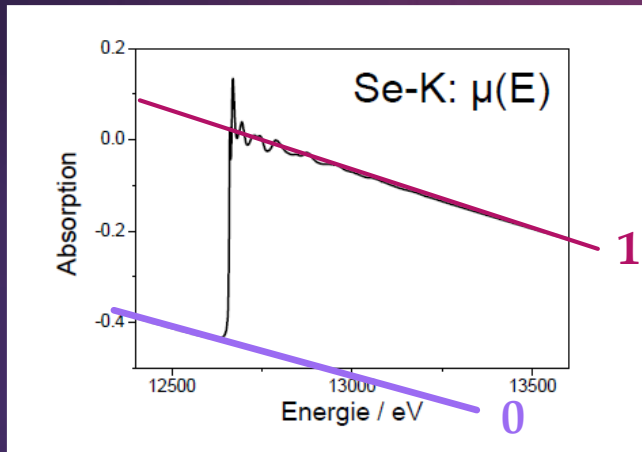
Statikus

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

Hogyan lesz mindebből szerkezet?

13

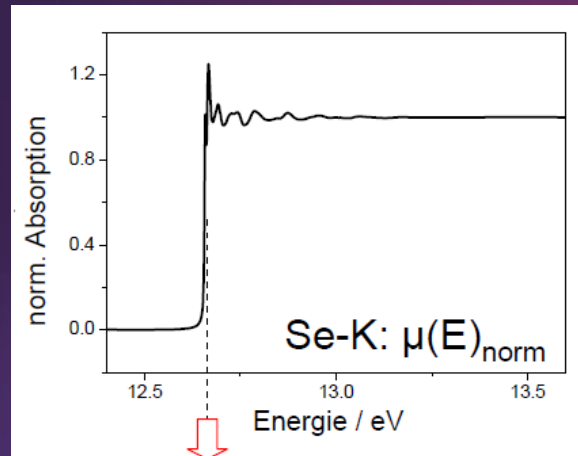
1. Normalizáció



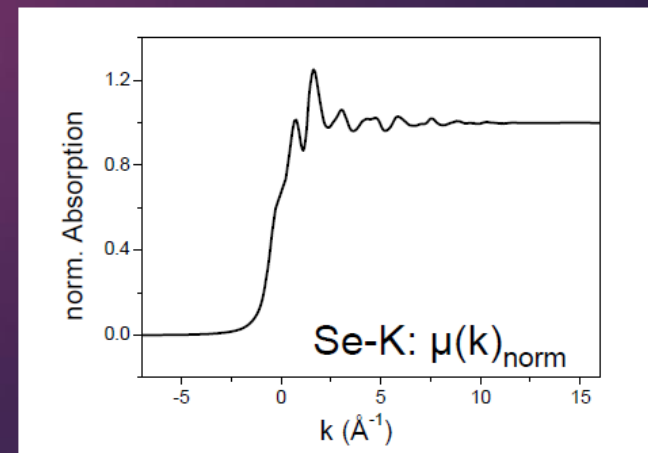
Hogyan lesz mindebből szerkezet?

14

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



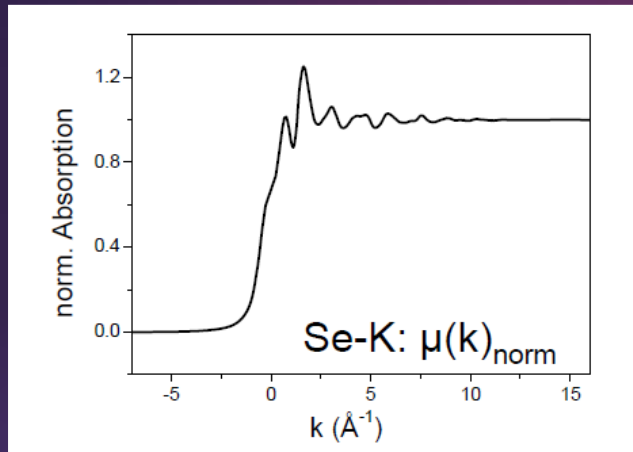
$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$



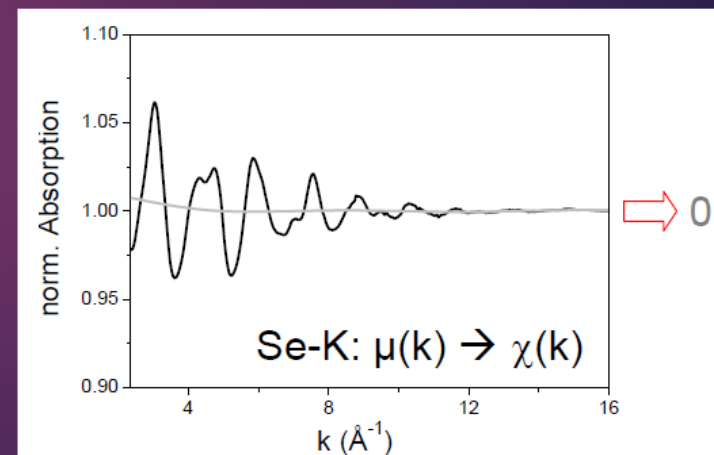
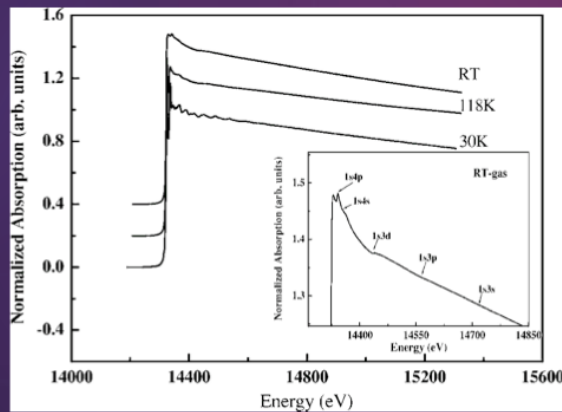
Hogyan lesz mindebből szerkezet?

15

3. $\mu_0(k)$ „atomi” háttér kivonása



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



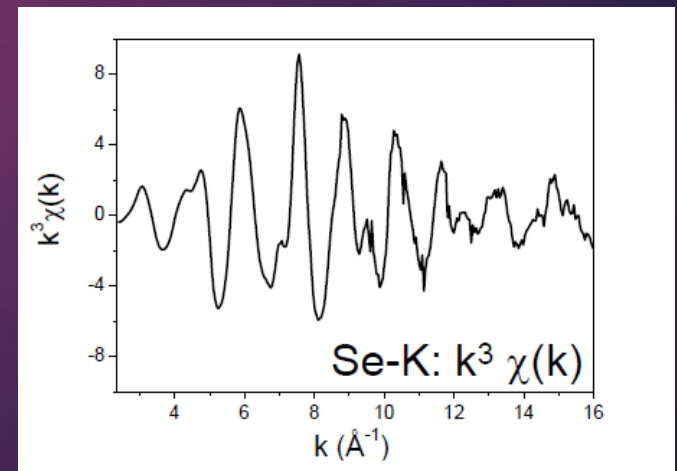
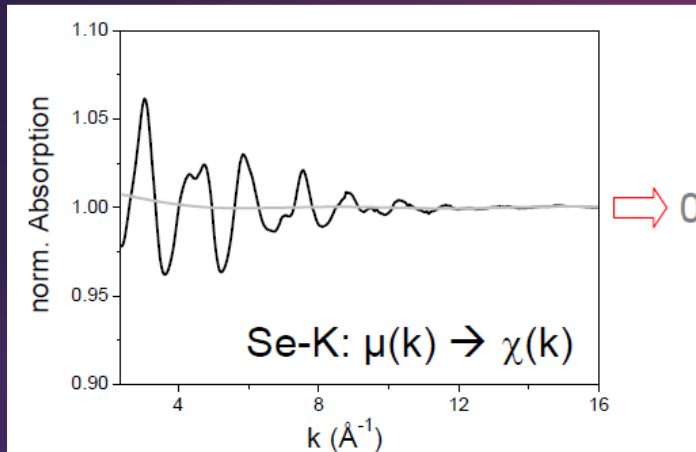
Kr: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Többelektronos gerjesztések!!!

Hogyan lesz mindebből szerkezet?

16

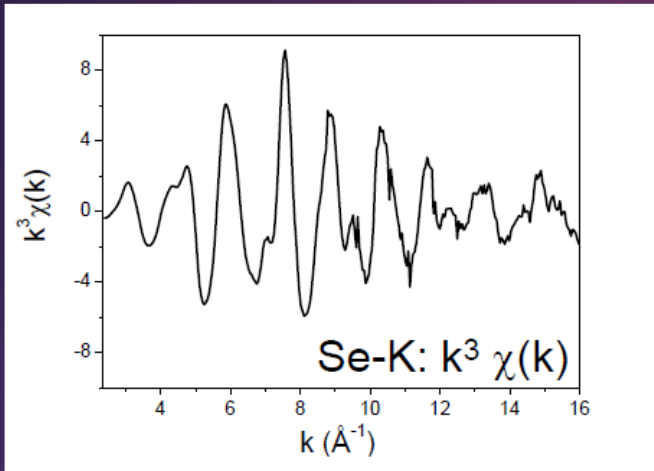
4. Súlyozás k-val



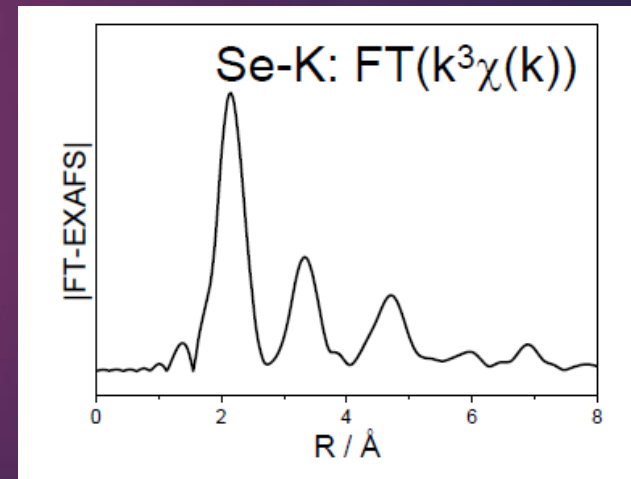
Hogyan lesz mindebből szerkezet?

17

5. Fourier transzformáció



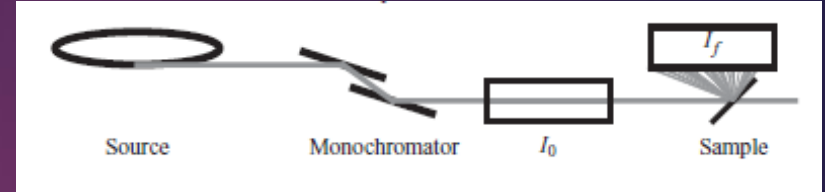
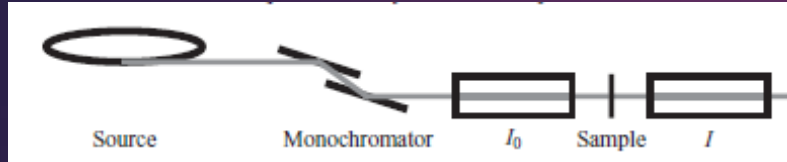
Atomok közötti távolságok



Pszeudo-radiális eloszlásfüggvény

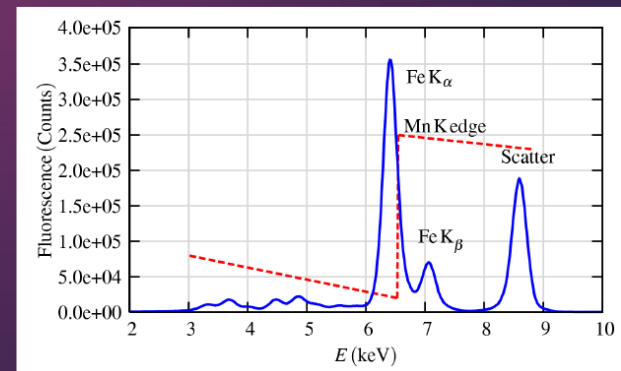
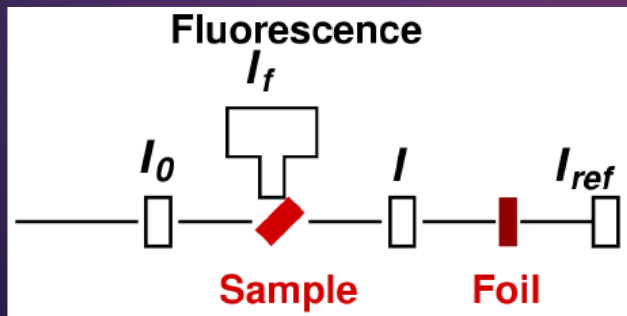
Mérési elrendezés, detektálási módok I.

18



- 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 vastagbb minták esetén
- Félvezető detektorok
- Z-1 szűrők

Energia kalibráció



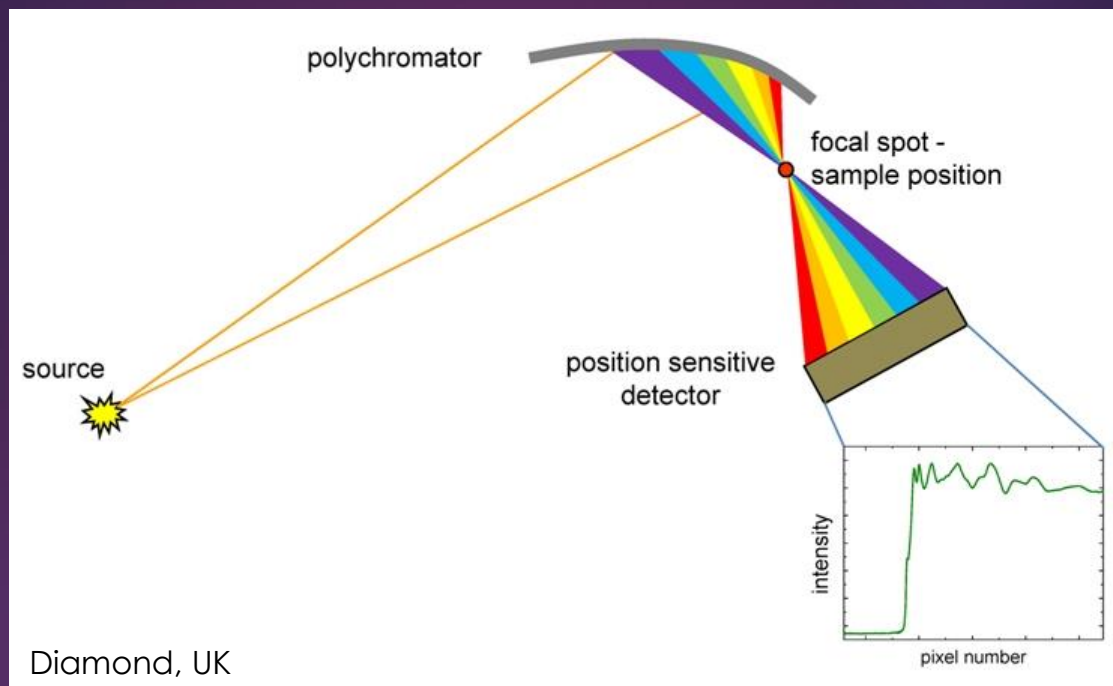
Mérési elrendezés, detektálási módok II.

19

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



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

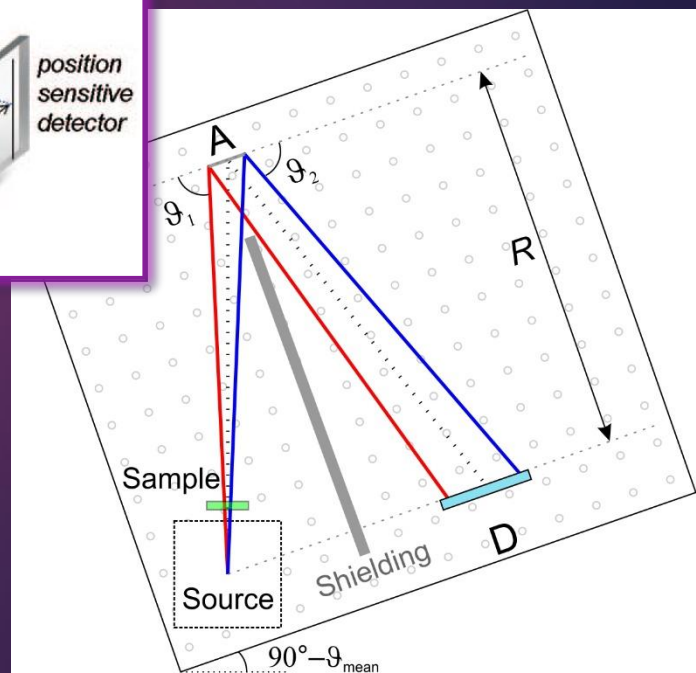


- Polikromatikus sugárzás → a teljes spektrum *egyszerre* rögzíthető, nagyon *rövid idő* alatt (akár $< 1\mu\text{s}$)
- A mintapozícióban fókuszált, stabil nyaláb, mivel nincsenek mozgó alkatrészek
- Jól kapcsolható más technikákkal (UV-vis, IR, MS)
- Kémiai reakciók vizsgálata → Katalízis

21

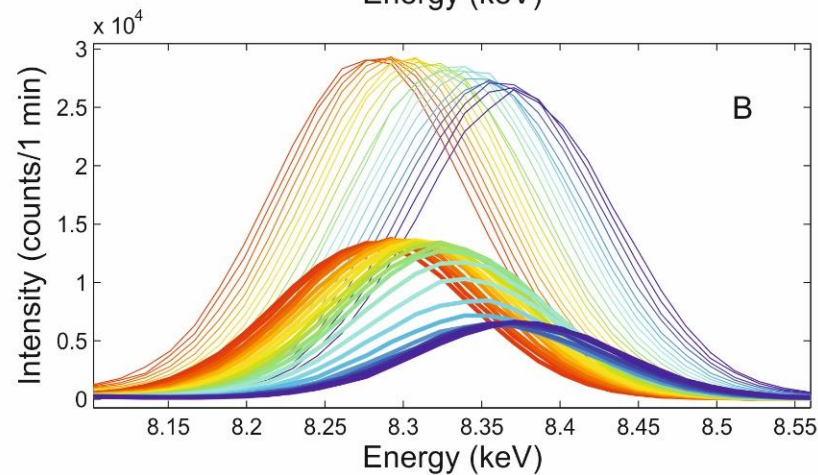
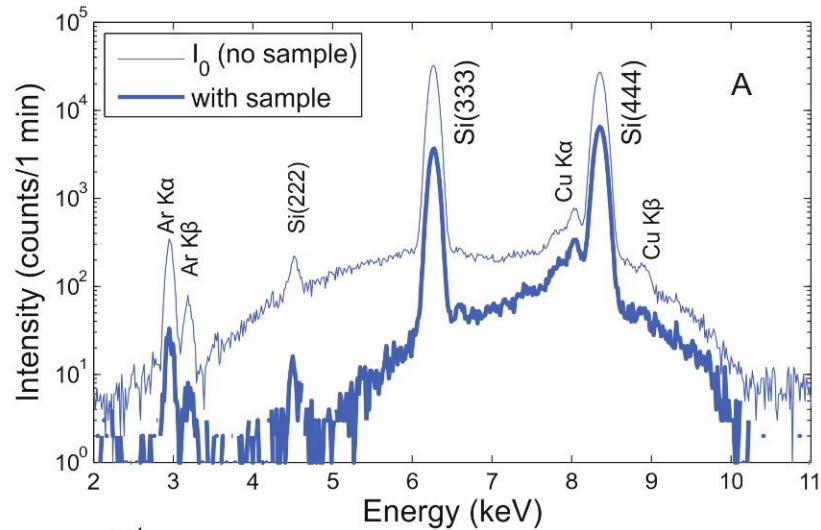
21

-

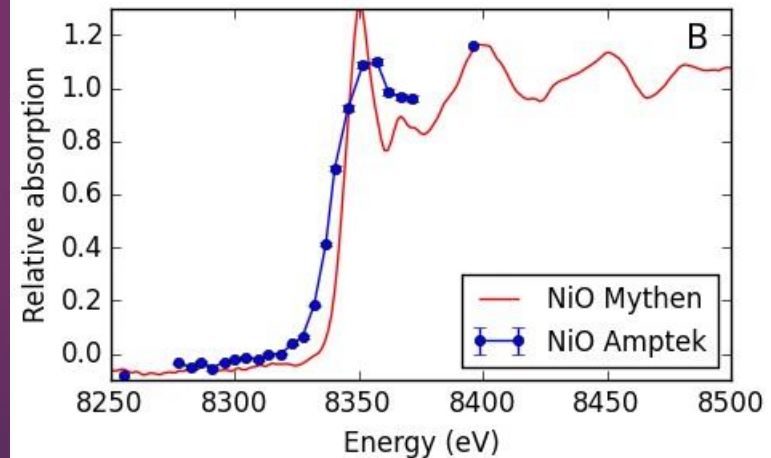
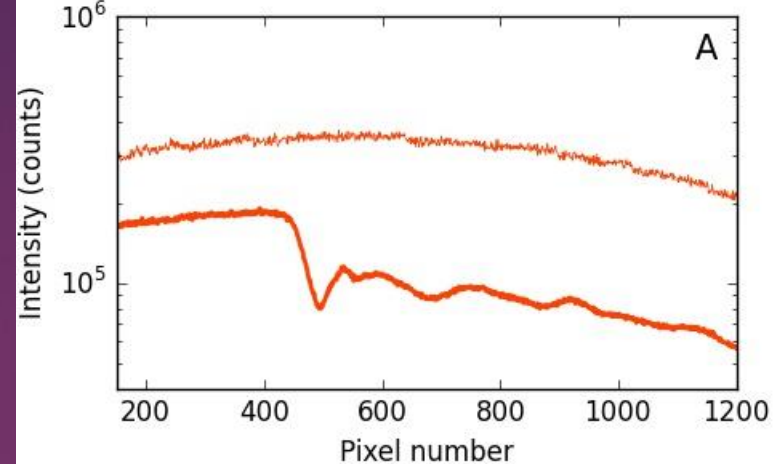


Hámos-féle spektrométer működési elve

22



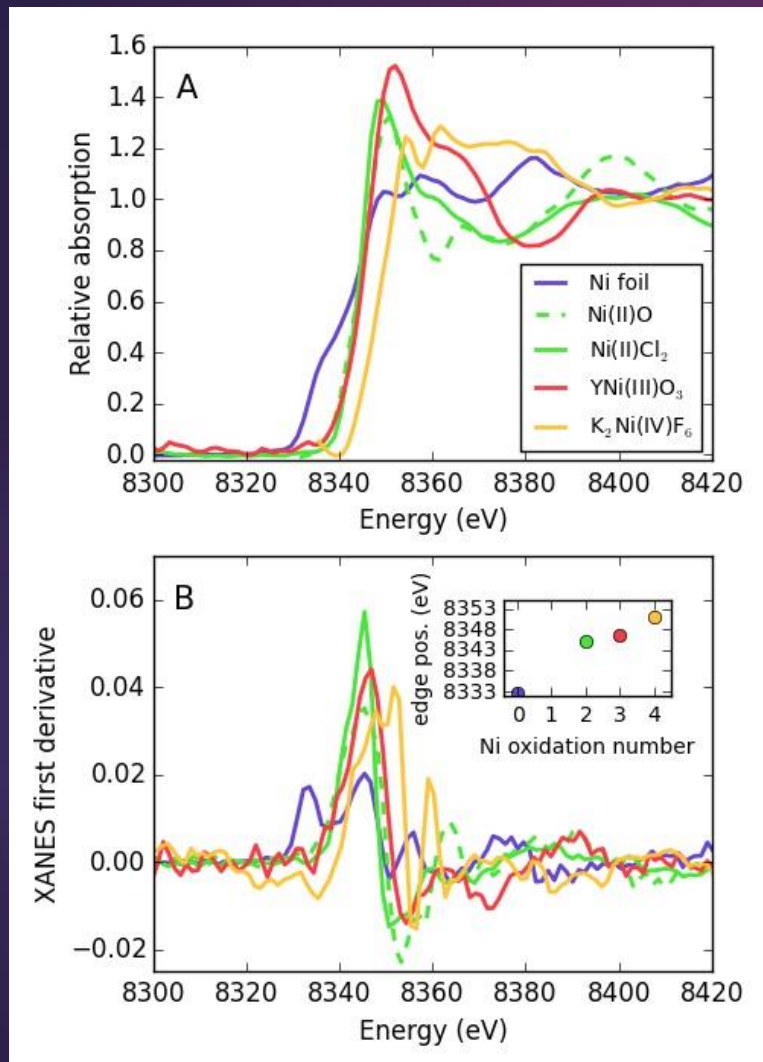
A: Si(111) reflexiója közvetlenül és NiO mintán keresztül (Amptek pontdetektor)
B: A Si(444) csúcs diszperziója



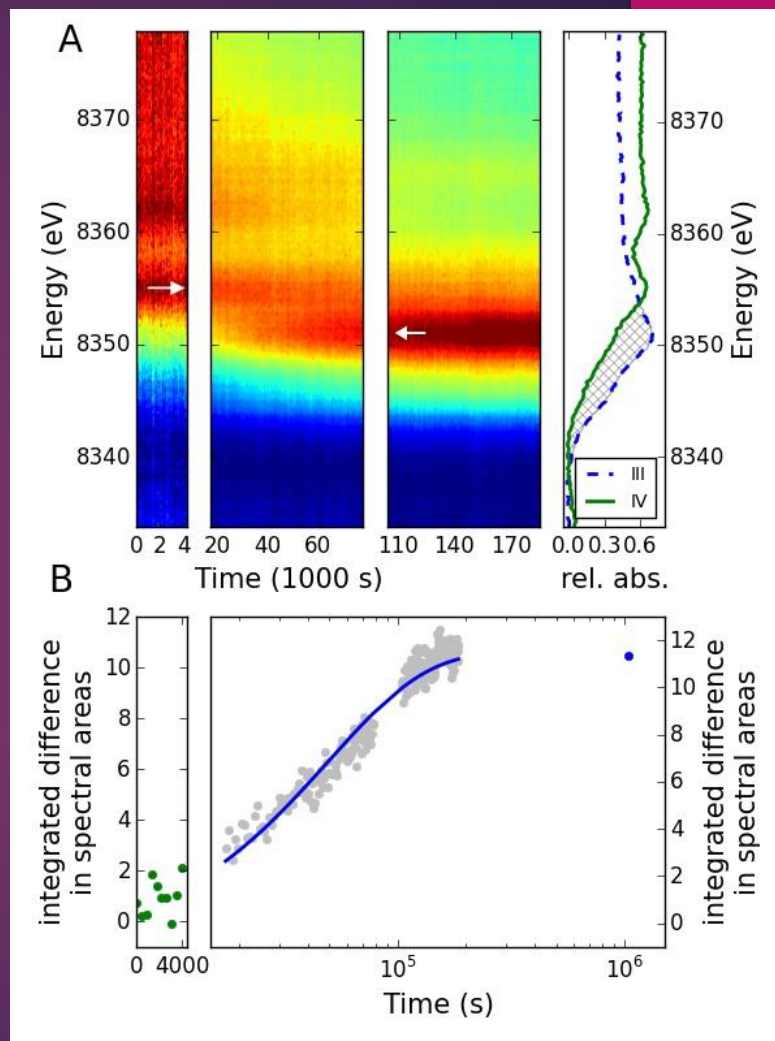
A: transzmissziós jel Mythen detektoron
B: NiO XANES spektruma Mythen és Amptek detektorokkal

Laboratóriumi XANES - példák

23



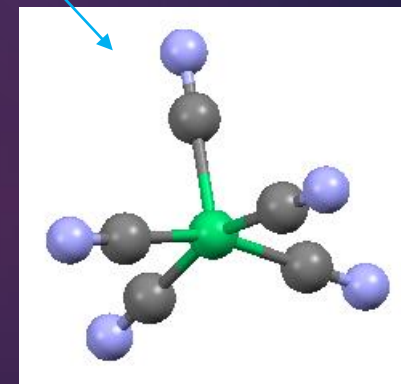
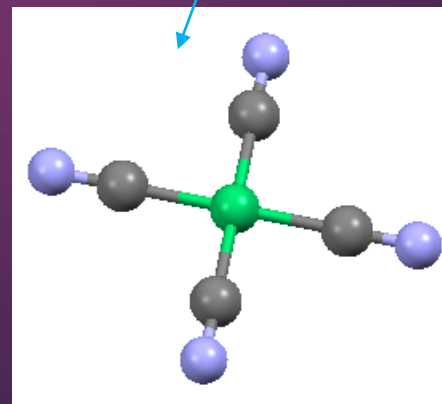
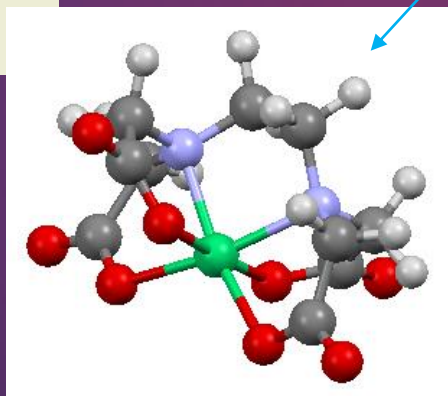
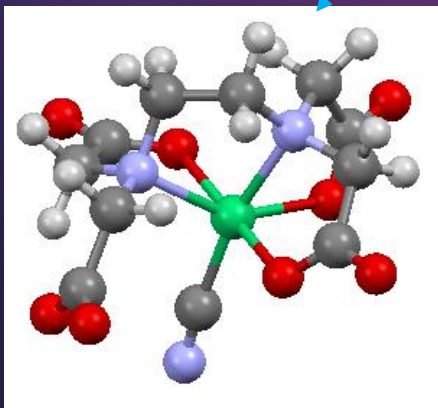
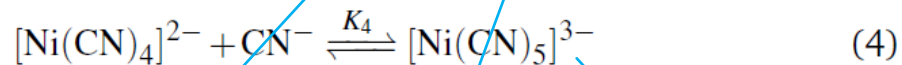
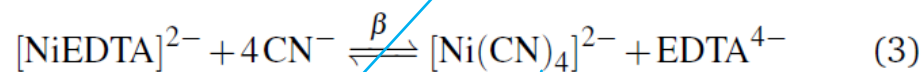
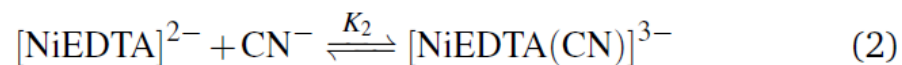
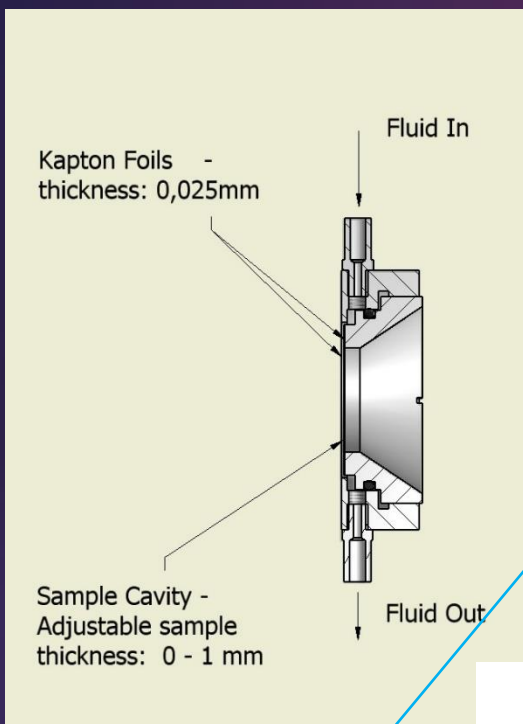
Különböző oxidációs állapotú
nikkelvegyületek Ni K-él XANES
spektruma és deriváltja



KNi^{IV}F₆ XANES spektrumai az idő
függvényében, és ennek elsőrendű
kinetikai illesztése.

Laboratóriumi XANES – oldat minta

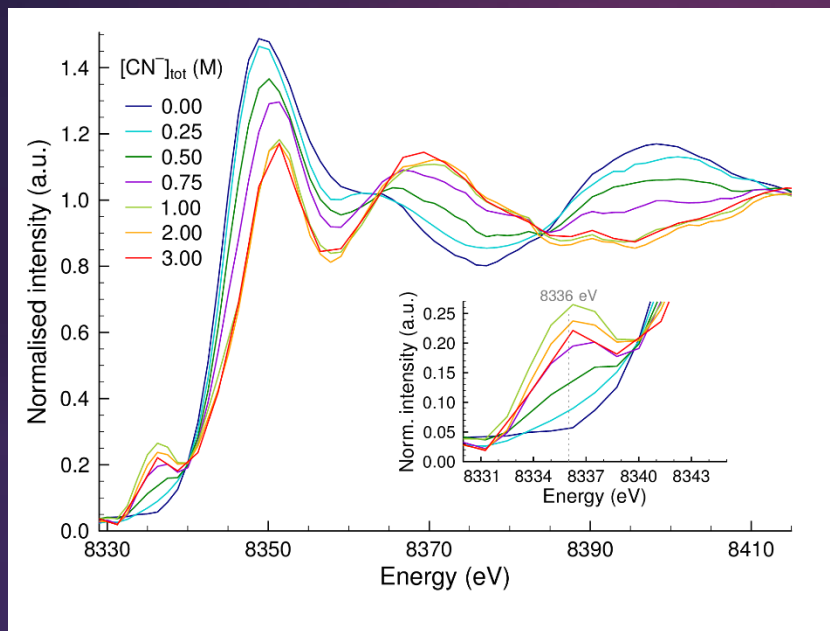
24



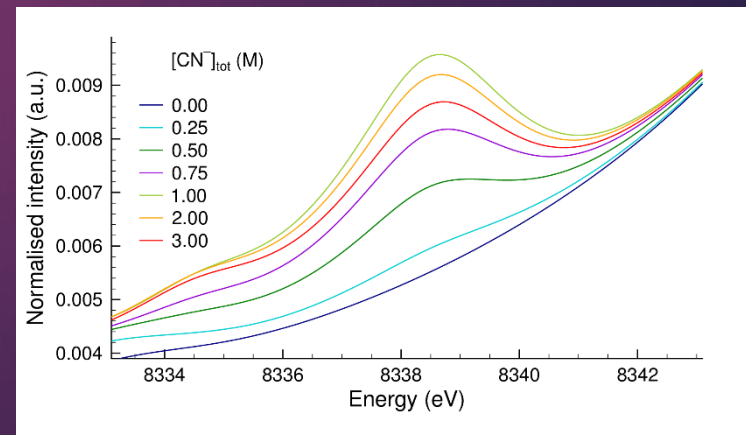
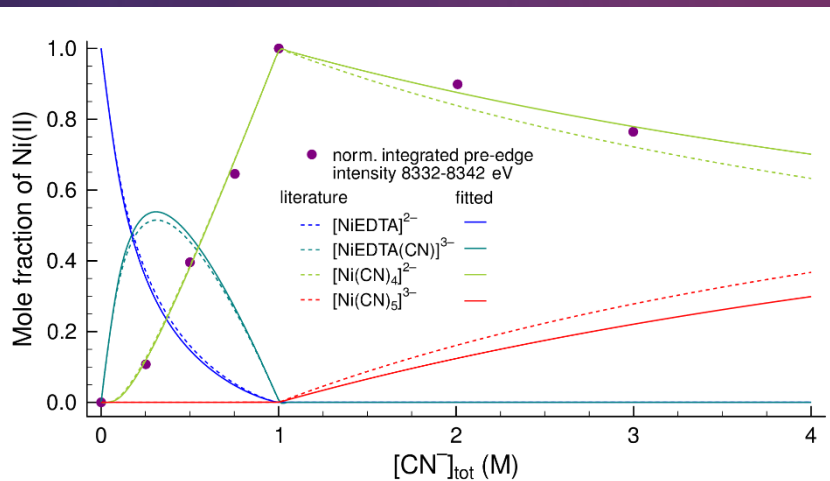
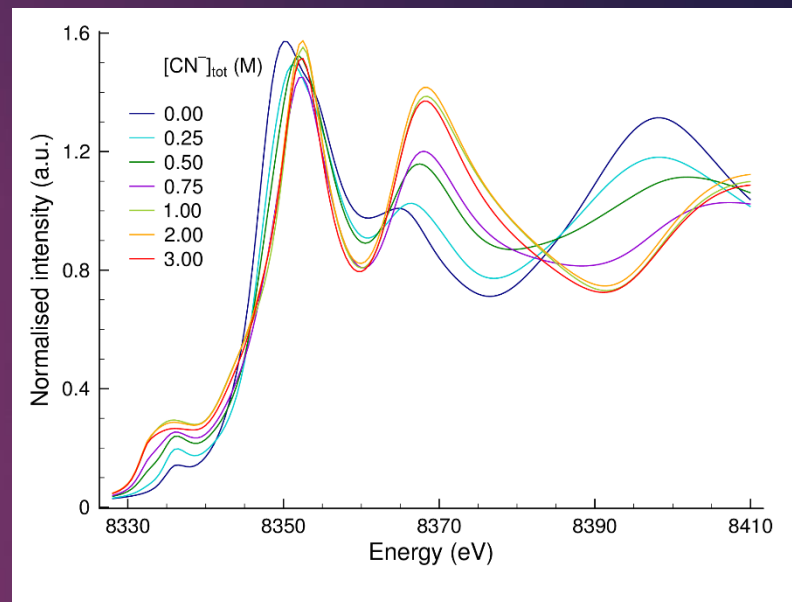
Laboratóriumi XANES – oldat minta

25

Kísérlet



MD számolások



- ✓ Elem specifikus.
- ✓ Lokális környezet vizsgálatára alkalmas, független a hosszútávú rendezettségétől.
- ✓ 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.

- 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....](#)