Espectroscopías basadas en la absorción de rayos X: estructura fina del espectro de absorción (XAFS)

Espectroscopía XAFS (X-ray absorption fine structure)

Permitted energy levels

Experimentos Cuánticos II: Curso 2025

# Contenido

### Técnicas experimentales basadas en la absorción de rayos X: repaso

- Interacción de la radiación con la materia
- El espectro de absorción de rayos X
- Radiación de sincrotrón: características, instrumentación

### Técnicas de absorción de rayos X (XAS): EXAFS y XANES

- XANES: aspectos generales, el espectro XANES, electrónica y estructura con XANES, instrumentación y ejemplos
- EXAFS: aspectos generales, teoría EXAFS, el espectro EXAFS, la ecuación EXAFS, instrumentación y ejemplos

### Experimental

- Fuentes de rayos X (repaso)
- Laboratorios de luz sincrotrón
- Laboratorio XAFS

### Interacción entre radiación y materia:



### Interacción entre radiación y materia:

### Bordes de absorción:



Proceso fotoeléctrico: dominante entre 10-100000 eV

# Absorción de rayos X: cronología

Röntgen (1885)	Descubrimiento de los rayos X
M. de Bloglie (1913)	Primera medida de un espectro de absorción
Fricke (1920)	Primera observación de la estructura fina de la absorción
Kossel (1920)	Primera teoría del fenómeno
Kronig (1931)	Teoría más completa del proceso
Hayasi, Sawada, Shiraiwa	Relación entre teoría y experimento de absorción
Kostarev, Kolenkov, Jonhston	Primer espectro de absorción medido en un sincrotrón
Lytle (1962)	Primera publicación utilizando el acrónimo EXAFS
Sayers, Stern, Lytle (1968-74)	Teoría moderna de EXAFS. Transformada de Fourier del espectro EXAFS (SSRL).



Primer espectro de absorción de rayos X tomado en 1920 (Fricke) a través del empleo de emulsiones fotográficas (arriba) y papel (abajo).

El espectro corresponde a una muestra de ún cristal de azúcar medido en el borde K del azufre (borde K) (Fricke H. *Physical Review 1920, Vol 16, p 202).* 

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

# Notación:

n *ℓ*=0...S 3/2  $j=\ell - s$  $j=\ell + s$ 

1...p 2...d 3...f

			(XPS)	(XAS)
Números Cuánticos		ánticos	Notación	Notación
n	1.1	j	Espectroscópica	Rayos X
1	0	1/2	1s	К
2	0	1/2	2s	L <sub>1</sub>
2	1	1/2	2p <sub>1/2</sub>	L <sub>2</sub>
2	1	3/2	2p <sub>3/2</sub>	L <sub>3</sub>
3	0	1/2	3s	M <sub>1</sub>
3	1	1/2	3p <sub>1/2</sub>	M <sub>2</sub>
3	1	3/2	3p <sub>3/2</sub>	M <sub>3</sub>
3	2	3/2	3d <sub>3/2</sub>	M <sub>4</sub>
3	2	5/2	3d <sub>5/2</sub>	M <sub>5</sub>



### Interacción entre radiación y materia:

### Interacción entre un fotón X y la materia: el proceso de absorción:



#### Estado final: reglas de selección $\rightarrow$ regla de oro de Fermi

### Interacción entre radiación y materia:

### Interacción entre un fotón X y la materia: el proceso de absorción:



#### Estado final: reglas de selección $\rightarrow$ regla de oro de Fermi

### Niveles electrónicos: átomo vs. sólido



### Bordes de absorción:

• Por encima y en la "vecindad" del borde de absorción el **proceso fotoeléctrico** es el dominante (XANES).

1s	K-edge		
2s	L1-edge	2p 3/2, 1/2	L3,2-edge
<b>3</b> s	M1-edge	3p 3/2, 1/2	M3,2-edge
		3d 5/2, 3/2	M4,5-edge

• Lejos del borde la **dispersión** (scattering del fotoelectrón, NO del fotón incidente) es el proceso más importante (EXAFS).



# Transiciones a estados desocupados (espectroscopía XANES)



Calculated instrumental energy resolution for the normal source compared with the natural width of the K and  $L_3$  core levels for three different slits apertures: (a) Si(111) and (b) Si(220) crystal monochromators.

H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezar and N. Watanabe J. Synchrotron Rad. (2001) 8, 1040



### Características:

- Decrecimiento general la energía incidente, lo que está de acuerdo con cálculos semi-clásicos simples que predicen un comportamiento del tipo  $\mu(E)^{\sim}E^{-3}$
- Presencia de un aumento abrupto de la absorción a determinadas energías denominadas bordes, que semejan funciones escalón
- Por encima de los bordes, una estructura oscilatoria que modula la absorción



No puede ser descripto a través de una sola ecuación:

No existe un modelo general





No puede ser descripto a través de una sola ecuación:

### No existe un modelo general

Sólo EXAFS admite una ecuación







Datos generados de: physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html

La probabilidad de los varios canales de decaimiento (proceso Auger y fluorescencia) depende de Z. El ancho del nivel determina la resolución experimental necesaria para su separación.



#### Incerteza intrínseca del nivel:



La probabilidad de los varios canales de decaimiento (proceso Auger y fluorescencia) depende de Z. El ancho del nivel determina la resolución experimental necesaria para su separación.



### Probabilidad de absorción parcial y total:

• La probabilidad de transición desde un nivel interno (core) electrónico (sección eficaz de absorción parcial) depende de la energía y la simetría de los estados iniciales y finales y de la energía del fotón incidente.

Implicación espectroscópica: -> intensidad

• Para una dada energía del fotón incidente, todos los electrones del átomo con energía de ligadura menor que aquella, pueden ser excitados. Así, la sección eficaz total de absorción es la suma de las secciones eficaces parciales de absorción (de todos los niveles involucrados).

#### **Reglas de selección:**

Las reglas de selección dipolar son requerimientos impuestos por la conservación del momento angular entre los estados iniciales y finales para definir las transiciones permitidas:  $\Delta I = \pm 1$ ,  $\Delta j = \pm 1$ , 0.

Así, las transiciones que tienen por estado inicial a electrones en los niveles K (1s) y  $L_1$  (2s) (l = 0) están sensando (probing) estados finales con carácter p (l = 1).

Los niveles  $L_{3,2}$  ( $2p_{3/2,1/2}$ , I = 0, s = 1/2, j = 3/2,1/2) a su vez tienen como estado final, luego de las transiciones, niveles con carácter d y s. En general el proceso dominante es una transición p  $\rightarrow$  d.



# Regla de oro de Fermi

### Densidad de estados:

La Regla de Oro de Fermi permite calcular la probabilidad de transición (por unidad de tiempo) de un (auto)estado inicial a un estado o combinación de estados finales debido a una perturbación externa.



The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation.

By P. A. M. DIRAC, St. John's College, Cambridge, and Institute for Theoretical Physics, Copenhagen.

(Communicated by N. Bohr, For. Mem. R.S.-Received February 2, 1927.)

#### § 1. Introduction and Summary.

The new quantum theory, based on the assumption that the dynamical variables do not obey the commutative law of multiplication, has by now been developed sufficiently to form a fairly complete theory of dynamics. One can treat mathematically the problem of any dynamical system composed of a number of particles with instantaneous forces acting between them, provided it is describable by a Hamiltonian function, and one can interpret the mathematics physically by a quite definite general method. On the other hand, hardly anything has been done up to the present on quantum electrodynamics. The questions of the correct treatment of a system in which the forces are propagated with the velocity of light instead of instantaneously, of the production of an electrom have not yet been touched. In addition, there is a serious difficulty in making the theory satisfy all the requirements of the restricted

⇒ en un sólido no existe una línea característica de absorción. En su lugar existen numerosas transiciones a diferentes energías.

Se define la densidad de estados  $\rho(E)$  o DOS con:

 $\rho(E)dE = número de estados por átomos en el rago de energías (E, E+dE)$ 

La regla de oro de Fermi describe la probabilidad de transición entre niveles en término de la disponibilidad de estados (DOS), la intensidad de la perturbación (intensidad de fotones incidentes) y el acoplamiento entre niveles (elementos de la matriz de transición).

# Regla de oro de Fermi



Se trata de la probabilidad de la transición entre un estado inicial (1s) y un final inducido por una perturbación dependiente del tiempo (campo EM). La teoría de perturbaciones indica que, en priumer orden, la perturbación es proporcional al cuadrado de la amplitud de la transición (elemento de matriz).

 $\left|\frac{2\pi}{\hbar}\right| < \psi_f |H'|\psi_i > |^2 
ho_i$ 

Regla de Oro de Fermi

Para la interacción entre un campo EM y un electrón:

 $W_{i \to f} = \frac{1}{h} E_0^2 \left| \varepsilon_{if} \right|^2 \rho(E_i + h\nu)$ 

La probabilidad de transición depende de:

- la intensidad (E<sub>0</sub><sup>2</sup>)

- la 'intensidad del acoplamiento' o elemento de matriz  $\mu_{kn}$  y la

- disponibilidad de estados finales (DOS) con energía  $E = E_i + E_{fotón}$ 

Nota: en algunos casos  $\varepsilon = 0$  corresponde a una *transición prohibida* 

**Aproximación dipolar:** la longitud de onda de los fotones debe ser mucho mayor que la asociada al estado inicial de la transición (alternativamente: "multiple scattering").

# Regla de oro de Fermi

En la **aproximación dipolar**, la sección eficaz σ para un la absorción de un fotón por **un átomo** se puede expresar en términos de la probabilidad de transición, es decir:

$$\sigma = 2\pi/\hbar \sum \langle f | \hat{W} | i \rangle^2 \,\delta(E_f - E_i - \omega)$$

Donde el operador de la transición dipolar producida por la radiación electromagnética incidente está dada por:  $\hat{W} = e \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$ 

E es el vector de campo eléctrico de la onda incidente y *e***r** es el momento dipolar atómico , *Ef* y *Ei son las energías del átomo en los estados inicial y final respectivamente*.

En términos del vector polarización:

$$\mathbf{\varepsilon} = \mathbf{E}/|E|$$

la sección eficaz de absorción para las transiciones dipolares y cuadrupolares tiene, respectivamente, la forma:

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha^2 \hbar\omega \sum \langle f | \mathbf{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega),$$

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha^2 \frac{1}{4}\hbar\omega \sum \langle f | (\mathbf{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle^2 \\ \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega),$$

Estas expresiones permiten analizar las siguientes características del proceso de absorción:

(i) La excitación está gobernada selectivamente para aquellos valores de energía del fotón incidente hv;

(ii) existe dicroísmo y está determinado por el operador de transición dipolar:  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$  según la componente  $\mathbf{e} \times \mathbf{z}$  o ( $\varepsilon x - i\varepsilon y$ )( $\varepsilon x + i\varepsilon y$ );

(iii) Deben cumplirse las reglas de selección  $\Delta l = \pm 1$ ;

# Regla de oro de Fermi: aproximaciones

Aproximación de un solo electrón:

$$\sigma(E) \propto \sum_{f}^{E_{f} > E_{F}} \left| \left\langle f \left| W \right| i \right\rangle \right|^{2} \delta(E - E_{f} + E_{i})$$

- |i
  angle es el estado inicial de estado ligado (core level) fuertemente localizado: (e.g.  $|1s
  angle = 2Z^{3/2}e^{-Zr}/\sqrt{4\pi}$ )
- $\langle f |$  es un estado desocupado en presencia de un hueco electrónico en el nivel profundo (el efecto colectivo del resto de los electrones se puede representar a través del efecto de un "hueco" electrónico cargado positivamente)

#### En la aproximación DIPOLAR:

- *W* es el operador de transición electrónica (dipolar):
  - $W = \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$
  - El fotón es considerado como una onda clásica:  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}A_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ :

• Para una excitación de un nivel profundo  $e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$  (aproximación dipolar) porque r es pequeño debido a la fuerte localización del estado inicial

• El término +  $i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  (aproximación cuadrupolar) es ~ $Z/(2 \ge 137)$  veces más débil y para elementos como Pb, Au, Pt no es estrictamente despreciable

# Resumen:

- La absorción fotoeléctrica es el principal proceso de absorción en el rango de energía de los rayos X.
- XAFS es químicamente selectiva debido a que la energía del fotón incidente puede ser seleccionada para un valor específico. Prácticamente la totalidad de los elementos puede ser seleccionada (salvo el H y algunas dificultades para elementos muy livianos).
- Debido a las reglas de selección se puede "escoger" el estado final de la transición que se desea estudiar
- XAS es sensitivo al "llenado" de las bandas de estados finales resultando así sensible al estado de oxidación del elemento.
- El producto escalar r·e refleja la sensibilidad a la anisotropía respecto a la dirección de polarización de la onda incidente. Las muestras orientadas presentan más información sobre la simetría de los sitios de los elementos absorbentes.

 $\sigma \, \propto |\langle i| \, \epsilon_{\text{-}} r |f\rangle|^2 \rho(E_{f})$ 





 $E \ (eV)$ 

Acronimo por "X-ray absorption near edge fine structure". Porción del espectro que comienza en el borde y se extiende hasta unos 30 eV más allá del mismo.

#### **NEXAFS**

**XANES:** 

Acrónimo por: "near edge xray absorption fine structure"

Es un sinónimo de XANES, sólo que se emplea en caso de energías de fotón incidente de hasta unos 1000 eV (mientars que XANES para energías mayores).



Acrónimo por: "Extended xray absorption fine structure".

**EXAFS:** 

La región EXAFS comienza por los 30 eV por encima del borde (y típicamente se mide, con uan extensión de unos 1000 eV, sólo se trata de unlímite práctico dada la disminución de lós eventos para mayres energías).

EXAFS propiamente dicho se refiere a la oscilación y otras características visibles en la región.







E(eV)

E<sub>o</sub>:

Constituye la energía de referencia (cero) del espectro.

E<sub>o</sub> resulta ser el origen de energía para el electrón cuando el átomo absorbe un fotón X. No existe una forma "completamente" precisa de definir a este parámetro.

En la práctica, E<sub>o</sub> puede ser definido de manera reproducible, pero siempre arbitraria.



#### E<sub>o</sub>:

Constituye la energía de referencia (cero) del espectro.

E<sub>o</sub> resulta ser el origen de energía para el electrón cuando el átomo absorbe un fotón X. No existe una forma unívoca de definir este parámetro.

En la práctica, E<sub>o</sub> puede ser definido de manera reproducible, pero siempre arbitraria.



- En la posición del primer pico de la primera derivada.
- En la posición del pico más intenso de la primera derivada.
- En la posición de la mitad del salto.
- De manera consistente para que existe un acuerdo con los modelos teóricos de EXAFS.



#### ¿Qué es un laboratorio de sincrotrón?



Es una máquina o "facility" en la que se produce radiación (SR) en un amplio rango de energías y con un alto brillo.

Se trata de una *fuente sintonizable de radiación X*.

Esta radiación es utilizada para realizar diferentes tipo de experimentos en las "líneas de luz".

#### **Características:**

- 1 Amplio rango espectral (pocos eV hasta varias decenas de keV)
- 2 Excelente coherencia espacial
- 3 Polarización bien definida
- 4 Estabilidad
- 5 Gran flujo de fotones

#### Primeros experimentos: 1940

Primer laboratorio dedicado como fuente de luz: 1970

#### Sincrotrones en el mundo: más de 50

#### ¿Qué es la radiación de sincrotrón (SR)?

La SR es radiación electromagnética que se produce cuando una partícula cargada viaja en una trayectoria acelerada (curva).

Fue descubierta accidentalmente (by product) en los primeros sincrotrones que se utilizaban con el propósito de acelerar partículas.

Rápidamente se orientó esta dificultad como aplicación para obtener radiación X dando lugar a los sincrotrones de primera generación.

El poder radiativo de la SR depende de la masa m de las partículas que son aceleradas y resulta proporcional a  $m^{-4}$ .

La mayoría de los sincrotrones utilizan electrones (aunque algunos también utilizan positrones: APS).

#### **Aplicaciones:**

- Biología: cristalografía de proteínas, diseño de fármacos, estudios de procesos virales-celulares ...
- Ciencia de materiales: cristalografía, ciencia de superficies, caracterización electrónica, estructural y magnética detallada, estudios in situ, ...
- Química: estructuras moleculares, dinámica de procesos químicos, ...
- Tecnología: microlitografía, microsoldaduras, nanotecnología, ...
- Antropología: análisis no destructivos por imágenes 3D, ...
- Física: estudio de propiedades fundamentales (transporte, magnetismo, nanofísica, ...)



#### **Aplicaciones:**

- Biología: cristalografía de proteínas, diseño de fármacos, estudios de procesos virales-celulares ...
- Ciencia de materiales: cristalografía, ciencia de superficies, caracterización electrónica, estructural y magnética detallada, estudios in situ, ...
- Química: estructuras moleculares, dinámica de procesos químicos, ...
- Tecnología: microlitografía, microsoldaduras, nanotecnología, ...
- Antropología: análisis no destructivos por imágenes 3D, ...
- Física: estudio de propiedades fundamentales (transporte, magnetismo, nanofísica, ...)
- •1<sup>era</sup> Generación: Equipamiento conceptual, evaluación teórica.
- •2<sup>da</sup> Generación: Desarrollo de nuevas técnicas y mejores fuentes de radiación.

•3<sup>era</sup> Generación: Instalación de técnicas ya establecidas, una nueva herramienta aceptada y ampliamente divulgada en la investigación científica.

•4<sup>ta</sup> Generación: Concebidas para el máximo brillo y muy alta energías para fotones incidentes (región gama).
# INTERVALO

- Región: desde algunos eV antes del borde de absorción hasta 40-50 eV más allá del mismo.
- Los estados finales son estados desocupados (o metaestables dentro del continuo)





Aspectos teóricos (interpetaciones alternativas):

A diferencia de EXAFS, para XANES no hay una interpretación teórica única.

Interpretación vía Teoría de Dispersión Múltiple Total (FMS - Full Multiple Scattering)

Interpretación vía Teoría de Orbitales Moleculares

Interpretación vía Teoría de Campo Cristalino/Ligante

Interpretación vía Teoría de Multipletes Atómicos

#### Región del "pre-borde": coordinación y simetría

El espectro XANES en la región anterior a la "línea blanca" es especialmente sensible a la coordinación del átomo absorbente.



Borde K del Ti

Teoría de orbitales moleculares



Teoría de orbitales moleculares



Teoría de orbitales moleculares



Teoría de orbitales moleculares



Teoría de orbitales moleculares





#### Región del "pre-borde": coordinación y simetría

El espectro XANES en la región anterior a la "línea blanca" es especialmente sensible a la coordinación del átomo absorbente.



Cr<sup>6+</sup>: tetraédrico (se favorece la hibridización de niveles 2p del O con 3d del Cr) Cr<sup>3+</sup>: octaédrico (sitio de mayor simetría

Región del "pre-borde": coordinación y simetría



Borde K del V

Energía del borde de absorción: estado de oxidación



Energía del borde de absorción: estado de oxidación



La posición del borde esta asociada con el estado de oxidacion del elemento y aumenta con la valencia.

Si se consideran efectos puramente Coulombianos, esta variación es lineal.

Energía del borde de absorción: estado de oxidación



La posición del borde esta asociada con el estado de oxidacion del elemento y aumenta con la valencia.

Si se consideran efectos puramente Coulombianos, esta variación es lineal.

Energía del borde de absorción: estado de oxidación

Catalizadores Fe-H-MEL



Borde K del Fe

Energía del borde de absorción: estado de oxidación



#### Borde K del Mo

Borde L3 del Mo



Calculated instrumental energy resolution for the normal source compared with the natural width of the K and  $L_3$  core levels for three different slits apertures: (a) Si(111) and (b) Si(220) crystal monochromators.

H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezar and N. Watanabe J. Synchrotron Rad. (2001) 8, 1040



From "NEXAFS Spectroscopy" J. Stöhr, Springer-Verlag, 1982

#### Experimentos con luz polarizada:



La información obtenida depende del angulo entre la dirección de polarización de la radiación incidente con la de los enlaces presentes en el átomo absorbente



Estructura química de las moléculas sobre la superficie. En aire o medio no polar los grupos están expuestos, mientars que en agua o medio polar los grupos ocupan la superficie.

Información Electrónica que se obtiene

- Estados de oxidación promedio
- DOS (estados finales)
- Geometría / Distorsiones
- Estados de espin (polarización)
- Interacciones espin-orbita
- Transferencia de carga
- efectos de campo cristalino y campo
- ligando
- Efecto de multipletes atómicos

Información Electrónica que se obtiene



J.G. Chen, Surf. Science Report 1997, 30, 1.

#### Por qué XANES?

- Químicamente selectiva
- Versátil (casi todos los elementos de la tabla periódica)
- Buena relación señal/ruido
- Determinaciones directas (cualitativas, "finger print")
- Determinaciones "In situ" (mejor para rayos X-duros)
- Sensible: orden local, energía, altas diluciones
- Determinaciones cuantitativas
- En algunos casos es posible contar con un modelo para interpretar los espectros



#### Pero ...

No existe una ecuación general simple para describir el proceso XANES

#### Resumen: en la región XANES



Corrimiento del estado final a menores energías debido al excitón

Huella digital (espectroscópica)

Borde de absorción



Región de pre-picos



Línea blanca

# STOP!

# ¿Queda tiempo, están cansados, seguimos?

# Transiciones al contínuo: Región EXAFS

Estados desocupados 

Contínuo



Este proceso puede ser descripto a través de una sola ecuación:

#### Existe un modelo

Determinación de parámetros con sentido físico



## Transiciones al contínuo: Región EXAFS



Este proceso puede ser descripto a través de una sola ecuación:

#### Existe un modelo

Determinación de parámetros con sentido físico



# Transiciones al contínuo: Región EXAFS

Origen de la oscilación EXAFS:

- Energía del fotón incidente hv >> energía de ligadura del electrón interno  $E_L$ : según el efecto fotoeléctrico:  $E_K = = hv - E_L$
- Fotoelectrón: onda esférica (vector de onda k)

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(hv - E_L)}{h^2}}$$



- Estado cuántico del fotoelectrón: superposición de ondas (entrantes y salientes).
- Desfasaje entre ambos conjuntos de ondas:  $\phi = 2kR$  (*R*: separación entre átomos)
- La interferencia modula la intensidad del coeficiente (probabilidad) de absorción:
  - Frecuencia de la oscilación: distancia entre la distancia entre el átomo central y los átomos dispersores del fotoelectrón.
  - Amplitud de la señal: número de vecinos y orden del arreglo atómico

# El proceso de absorción



#### Origen de la oscilación EXAFS:



Pasos para obtener la ecuación EXAFS:

- El estado final está perturbado por los átomos vecinos: |f >= |f<sub>0</sub>+Δf >, |f<sub>0</sub> > es el estado sin perturbar y puede ser representado a través de funciones con simetría esférica (Hankel) con un desfasaje
- $\mu$  se puede expresar como:  $\mu \propto \mu_0(1+\chi)$ , donde y  $\chi \propto \langle \Delta f / (\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{e}) / i \rangle$

$$\mu_0(E) \propto \sum_{f}^{E_f > E_F} \left| \left\langle f_0 \left| H_{\text{int}} \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E - E_f + E_i)$$

- El término | Δf > puede determinarse a través de una expansión en harmónicos esféricos alrededor del origen preservando las simetrías (por ejemplo "p" para el borde K).
- En el espacio de los momentos:  $k = (E E_F)^{\frac{1}{2}}$ , la función  $\chi$  puede ser parametrizada como [Stern, Sayers, Lytle]:

$$\chi(k) = \sum_{i} S_0 N_i \frac{F_i(k)}{kR_i^2} \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda}\right) \sin[2kR_i + \delta_i(k)]$$

Hipótesis:

- $k >> Z/a_0 (E >> 50 100 \text{ eV})$
- Simetría esférica para el potencial central.
- El potencial del excitón es despreciable.

 $r_{j}$ ,  $N_{j}$ ,  $\sigma_{j}^{2}$  son los parámetros estructurales (distancia, coordinación y número y distancia de vecinos),

 $\delta(k)$  es el corrimiento de fase debido al (sólo) átomo central,

F(k) es el factor global o amplitud de scattering.

#### Tratamiento de datos: extracción de la oscilación $\chi(k)$



Los diferentes pasos para extraer la parte oscilatoria de un espectro de absorción de rayos X. El espectro corresponde al borde L3 del Pt metálico.

- a) substracción del fondo (ajuste lineal antes del borde);
- b) normalización y determinación de la energía del borde;
- c) conversión al espacio k y substracción del fondo  $\mu_0$ ;
- d) extracción de la oscilación  $\chi(k)$ .

#### La ecuación EXAFS:



#### La ecuación EXAFS:





Transformada de Fourier de la ecuación EXAFS:


Dependencia con "N":

$$\chi(k) = \sum_{i} \int_{0}^{\infty} N_{i} \frac{F_{i}(k)}{kR_{i}^{2}} \exp(-2k^{2}\sigma_{i}^{2}) \exp\left(\frac{-2R_{i}}{\lambda}\right) \sin[2kR_{i} + \delta_{i}(k)]$$



Dependencia con "R":

$$\chi(k) = \sum_{i} S_0 N_i \frac{F_i(k)}{kR_i^2} \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda}\right) \sin\left[\frac{2R_i}{kR_i} + \delta_i(k)\right]$$



Dependencia con " $\sigma$ ":



El espectro transformado como pseudo-distribución radial de átomos:



Amplitud de retrodispersión:

$$\chi_{\exp}(k) = \sum_{j=1}^{m} \frac{N_j}{k'_j R_j^2} e^{-2k_j \Delta \sigma_j^2} F'_{\text{Ref}}(k_j') \sin[2k_j'R_j + \varphi_{\text{Ref},j}(k_j'),$$





2 Opciones:

Referencias experimentales Cálculos ab-initio (FEFF)

Ajuste por cuadrados mínimos de la contribución de cada esfera de coordinación:

$$\chi_{\exp}(k) = \sum_{j=1}^{m} \frac{N_j}{k'_j R_j^2} e^{-2k_j \Delta \sigma_j^2} F'_{\text{Ref}}(k_j') \sin[2k_j'R_j + \varphi_{\text{Ref},j}(k_j'),$$





#### Dispersión múltiple:



# Intervalo

# Instrumentación

- Fuentes de radiación
- Laboratorios de sincrotrón
- Laboratorio de absorción:
  - Rayos X blandos
  - Rayos X duros
- Modos de detección
- Equipos " in-house"





# Producción de Rayos X

#### Fuente "convencional":

Los rayos X son productos de la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden 1000 eV) al chocar con un blanco metálico.

Según la mecánica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética, de este modo, el choque produce un espectro continuo de rayos X (a partir de cierta longitud de onda mínima). Sin embargo experimentalmente, además de este espectro continuo, se encuentran líneas características para cada material.

La producción de rayos X se da en un tubo de rayos X que puede variar dependiendo de la fuente de electrones y puede ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas.

El tubo con filamento es un tubo de vidrio al vacío en el cual se encuentran dos electrodos en sus extremos. El cátodo es un filamento caliente de tungsteno y el ánodo es un bloque de cobre en el cual esta inmerso el blanco. El ánodo es refrigerado continuamente mediante la circulación de agua, pues la energía de los electrones al ser golpeados con el blanco, es transformada en energía térmica en un gran porcentaje. Los electrones generados en el cátodo son enfocados hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de 45°) y producto de la colisión los rayos X son generados. Finalmente el tubo de rayos X posee una ventana la cual es transparente a este tipo de radiación elaborada en berilio, aluminio o mica.





## Producción de Rayos X



Fuente "convencional":



Espectro continuo de emisión

Espectro característico de emisión



# Producción de Rayos X

Fuente "convencional":



# Radiación de sincrotrón

- Introducción:
  - Motivación: modalidad de la investigación con luz de sincrotrón
- Laboratorio de sincrotrón: algunos aspectos prácticos
  - Anillo de almacenamiento
  - Líneas de luz
  - Tipos de técnicas: laboratorio XAFS
  - Equipo "in-house" de absorción de rayos X



#### Técnicas basadas en la radiación de sincrotrón.

#### **Antecedentes**

- **1897** Larmor: expresión potencia radiada por una carga acelerada.
- 1934 Max Steenbeck: construye el primer betatrón, Leó Szilárd desarrolla el primer concepto de Ciclotrón en 1932. En 1940 Kerst @ University of Illinois construye el 2do de 2.3-MeV.
- 1944 Ivanenko y Pomeranchuk calculan las pérdidas radiativas en un betatrón (límite de energía 0.5 GeV).
- **1947** Observación visual de la radiación de sincrotrón en un sincrotrón de 70 MeV de GE.
- 1956 Tomboulian y Hartman, primer experimento con luz de sincrotrón en el sincrotrón de 320 MeV en Cornell.
- 1961 National Bureau of Standards modifica su sincrotrón de 160 MeV para realizar experimentos con la radiación emitida.
- 1ra generación: funcionamiento parásito en aceleradores de partículas.
- 2da generación (1981): máquinas especialmente diseñadas para trabajar con radiación de sincrotrón.
- 3ra generación (ESRF 1994): optimización de la radiación emitida para mayor brillo con la utilización de nuevos dispositivos para la generación de la radiación.
- 1996: el sincrotrón brasilero (primero del hemisferio sur) abre sus puertas a usuarios externos.
- 2011: en Argentina se discute la participación en el sincrotrón brasilero SIRUIS.
- Actualmente: sincrotrón de 4ta generación



#### Técnicas basadas en la radiación de sincrotrón.

#### "Aplicaciones instrumentales":



#### Tres grandes grupos de técnicas experimentales:

- Difracción y Dispersión (DRX, SAXS, XPD, etc.)
- Espectroscopías (XAFS, XPS, XRF, etc.)
- Imagen (radiografía, litografía, tomografía, microscopías, etc.)

### Partes de un sincrotrón

- 1. Cañón de electrones
- 2. Acelerador lineal
- 3. Booster
- 4. Anillo de almacenamiento
- 5. Líneas de luz
- 6. Estación terminal



Las primeras 5 deberán estar en ultra alto vacío.

El vacío en el anillo deberá estar entre 10<sup>-9</sup> y 10<sup>-11</sup> Torr. Este vacío será un factor determinante de la vida media del haz.

# Beamlines

Componentes de una línea de luz

- Ventanas (Be)
- Rendijas (colimadoras)
- Espejos
- Monocromadores (cristales (Si, Ge, InSb, Cuarzo, etc), redes de difracción)



Image Plate Area Detector

**SR Source** 

# Beamlines



View of the SXS beamline: (i) the bending-magnet source, (ii) the front-end, (iii) the mirror, (iv) the monochromator and (v) the workstation. There are two sets of slits and no windows along the beamline.

#### SXS Beamline @ LNLS, Campinas

# Laboratorio XAFS:



Rayos X "duros"





If 
$$\lambda_e = 1 \text{ Å}$$
  
 $E_{electrom} = h^2/2m\lambda_e^2$  ISO eV

Condiciones de ultra alto vacío (UHV)

# Laboratorio XAFS:

#### Modos de detección:



# Laboratorio XAFS:

#### Modos de detección:

Transmisión

Concentración atómica (> 1%)

**Muestras:** 

sólidos (polvo) líquidos, gases sustratos livianos HOMOGENEAS





Total electron yield (TEY)

**Muestras:** 

elementos livianos películas delgadas análisis de superficies CONDUCTORAS



Fluorescencia Concentración atómica (< 1%) Muestras: sólidos (polvo)

líquidos, gases cualquier sustrato elementos pesados ESTABLES (tiempo de adq.)



### Construcción de la señal: modo transmisión

Ley de Lambert:

$$dI = -\mu(E) I \, dx$$

 $\mu(E)$ : coeficiente de absorción de rayos X

$$\mu x = \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)$$

/ -





### Construcción de la señal: modo fluorescencia



# XAFS dispersivo (DXAFS)



### Fuentes de rayos X: laboratorios "in house"



#### MONOCROMADORES y REGION EN ENERGÍA Ge(220): 5.000 eV- 11.000 eV (Ti - As) Ge(111): 5.000 eV- 7.000 eV (Ti - Mn) Ge(400): 6.300 eV- 16.000 eV (Mn - Rb) Ge(311): 5.000 eV- 13.000 eV (Mn - Rb) Ge(840): 14.000 eV- 25.000 eV (Kr - Pd) Si(400): 6.300 eV- 17.000 eV (Mn - Sr) Si(620): 10.000 eV- 25.000 eV (Ga - Pd)

н																	He
Li	Be	K Edges											С	N	0	F	Ne
Na	Mg	L Edges										A1	Si	Р	S	Cl	Ar
К	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Ро	At	Rn
Fr	Rn	Ac															
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb







# RESUMEN

- Interacción radiación con la materia
- Absorción de rayos X
- Espectroscopías: XANES y EXAFS
- Fuentes de radiación. Laboratorios de sincrotrón. Aspectos experimentales de la absorción de rayos X.
- Pendiente: sincrotrones 4ta generación, experimentos XANES a analizar.

# FIN