

### O que é XAFS ou XAS?

X-ray Absorption Fine-Structure (XAFS) é a modulação do coeficiente de absorção em energias próximas ou acima de uma borda de absorção de raios X. XAFS é também conhecida como X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) e se divide em 2 regimes:

XANES X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy

EXAFS Extended X-ray Absorption Fine-Structure

os quais contêm informações diferentes, mas relacionadas, sobre a coordenação local de um elemento e seu estado químico. XAFS permite estudar a coordenação atômica local, o estado químico/oxidação, é aplicável a qualquer elemento e também a baixas concentrações.

A absorção de raios X através da matéria ocorre através de 3 processos:

- Espalhamento
- Absorção fotoelétrica (EXAFS)  
Há a completa absorção dos fótons que transferem sua energia para os 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:  $I = I_0 \cdot e^{-\mu t}$
- Produção de pares (elétrons Auger)

### Princípio básico

- A descrição teórica do fenômeno de foto-absorção requer o uso da Mecânica Quântica, pois os fótons de ultra-violeta e 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). Significa que as transições ópticas envolvem os elétrons e obedecem ao princípio da exclusão de Pauli, o que requer que o estado final esteja desocupado para que a transição ocorra.
- A probabilidade da transição é  $P_{if} \propto |\langle \psi_i | r_A | \psi_f \rangle|^2$ , onde as funções de onda de Schrödinger estão definidas e  $r_A$  é a projeção do vetor posição do elétron na direção de polarização do fóton. ( $P_{if} = 0$  implica 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 se faz através da utilização de radiação síncrotron devido à necessidade de variação da energia dos fótons incidentes.

O tratamento teórico do fenômeno utiliza a regra de ouro de Fermi e a aproximação de dipolo (o comprimento de onda dos fótons deve ser muito maior que o "tamanho" do estado inicial). A função obtida é:

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

onde  $\mu$  = coeficiente de absorção (*grandeza modulada*) .

$|i\rangle$  e  $|f\rangle$  estados eletrônicos relacionados com as energias  $E_i$  e  $E_f$ .

$H$  = Hamiltoniana que descreve as interações entre o fóton e o átomo absorvedor ( $H = \varepsilon \cdot r \cos \theta$  para a aproximação de dipolo).

→

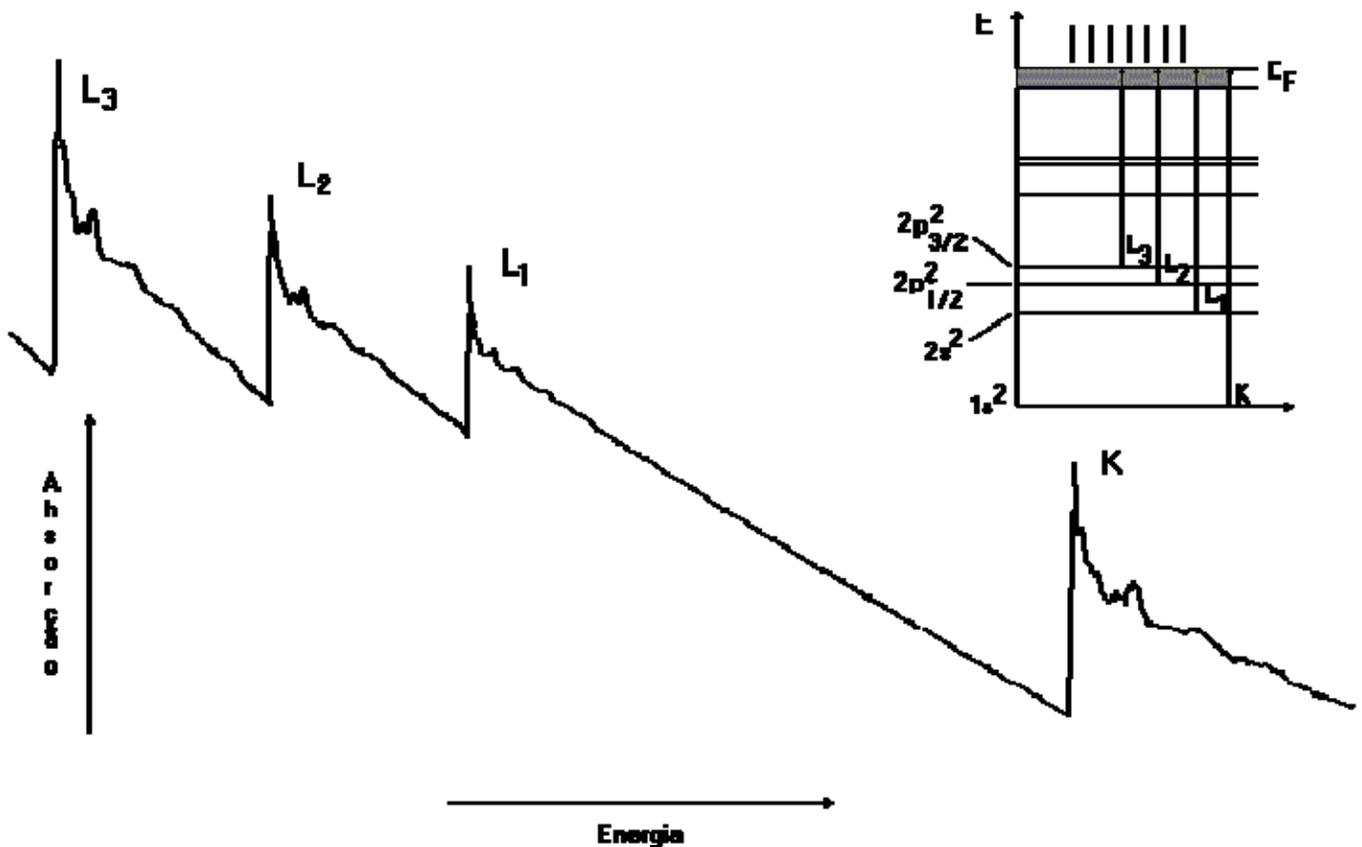
$\varepsilon$  - vetor polarização do campo elétrico

→

$r$  - vetor posição do elétron

### Descrição do fenômeno básico

Além da estrutura próxima da borda, o coeficiente de absorção óptico dos sólidos e das moléculas exibe uma estrutura (modulação) na região espectral que se estende a diversas centenas de elétron-volts acima de cada borda de energia. Esta estrutura prolongada é causada por efeitos de interferência na função da onda do elétron excitado. A função de onda, que se propaga afastando-se do átomo central é parcialmente refletida pelos átomos circunvizinhos. A interferência entre a onda que parte e as ondas retro-espalhadas produz a estrutura "extendida" no coeficiente de absorção, como mostra a figura abaixo.



Na região próxima à borda (acima de ~50 eV), conhecida como XANES, obtém-se informação acerca da simetria do sítio atômico e do estado químico do átomo absorvedor. Na região de EXAFS, (> 100 eV), que se estende a cerca de 1000 eV, obtém-se informação sobre o número de coordenação, a distância média das ligações e a desordem estrutural.

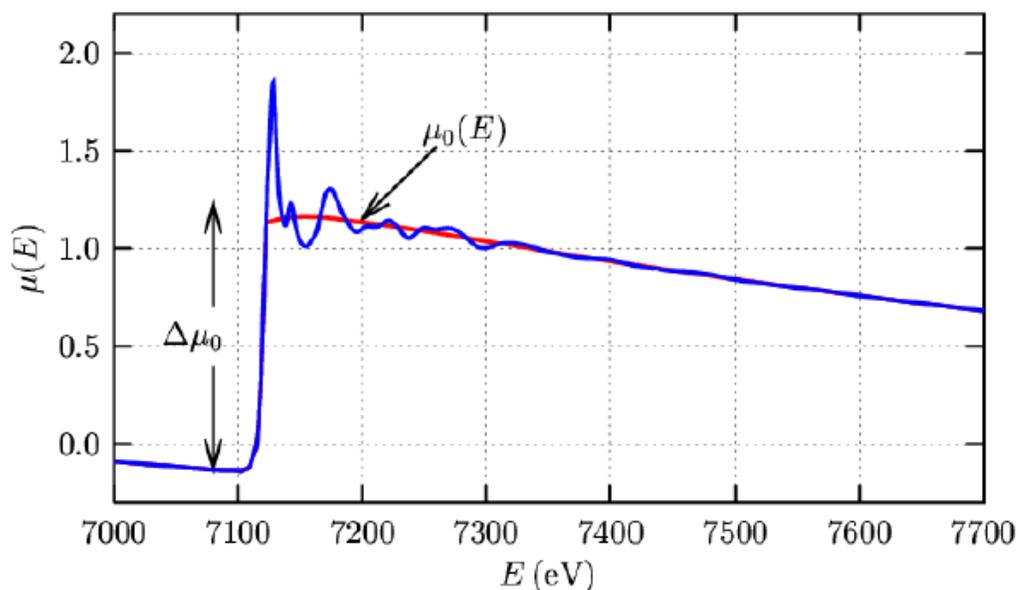
No processo de absorção, o raio X (luz com comprimento de onda  $0.03 < \lambda < 12 \text{ \AA}$  ou energia  $1 < E < 500 \text{ keV}$ ) é absorvido pela matéria através do efeito fotoelétrico. O raio X absorvido pelo átomo promove a remoção do elétron do caroço (camadas K, L ou M) para fora do átomo. O átomo é deixado em um estado excitado com um nível eletrônico vazio (um buraco de caroço). O elétron ejetado do átomo é chamado o fotoelétron. Outro elétron de um nível de energia mais alto decai para para o estado vazio (buraco de caroço) e raio X fluorescente é produzido ou um elétron Auger é emitido. A energia do raio X fluorescente é igual à diferença de energia entre os níveis envolvidos no decaimento. O efeito Auger decorre da remoção para o contínuo de um elétron de outro nível de energia, diferente daqueles envolvidos no processo de de-excitação. Ambos os processos permitem identificar o átomo absorvedor, pois ocorrem em energias discretas.

### Estrutura fina na absorção dos raios X

Nós estamos interessados na função  $\mu(E)$ , porque esta nos dirá sobre os átomos vizinhos. O sinal EXAFS é definido como:

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

Subtrai-se a parte correspondente ao átomo isolado  $\mu_0(E)$ , e divide-se pelo valor da diferença de absorção na borda, dependente de  $\mu_0(E_0)$ , o que dá oscilações normalizadas a 1 evento de absorção, como mostra a figura abaixo.



O sinal EXAFS:  $\chi(k)$

É conveniente pensar no sinal EXAFS em termos do vetor de onda do fotoelétron,  $k$  :

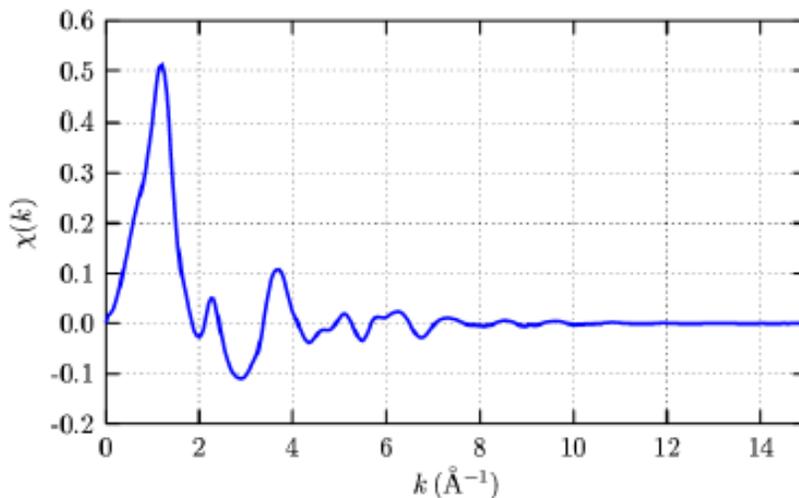
$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

ou seja, na figura abaixo temos

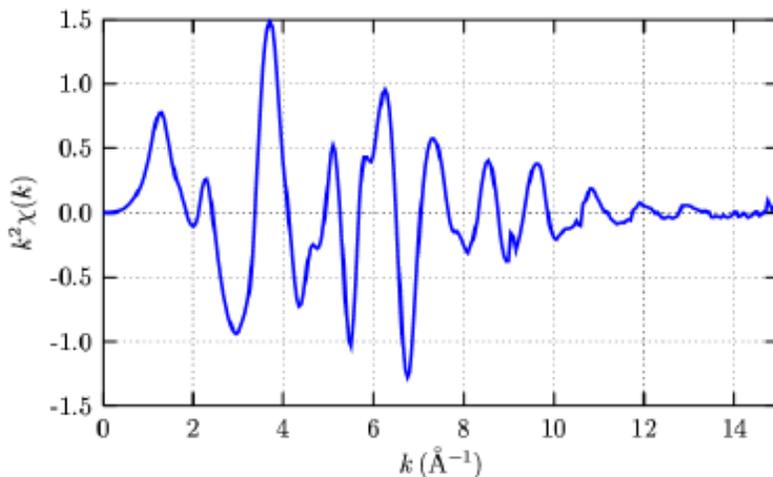
$$\chi(k) = \chi(k[E]):$$

com  $E$  = a energia do fóton e  $E_0$  = a energia do elétron ligado.

$E - E_0$  = energia cinética do elétron



Na análise do sinal EXAFS mais comum admite-se que o elétron se comporta como um elétron livre e admite-se a ocorrência de espalhamento simples.  $\chi(k)$  é freqüentemente ponderado por  $k^2$  ou  $k^3$  para ampliar as oscilações a alto  $k$  ( $R$  pequeno), como se vê abaixo.



Na região de XANES o livre caminho médio dos elétrons ( $\lambda$ ) é grande e ocorre espalhamento múltiplo. Na região de EXAFS  $\lambda$  é pequeno e predomina-se o espalhamento simples.

### A equação EXAFS

Para modelar o sinal EXAFS usa-se a seguinte equação:

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

onde  $f(k)$  e  $\delta(k)$  são as propriedades de espalhamento (amplitude e fase) dos átomos vizinhos. Conhecendo-se estes valores pode-se determinar:

$R$ , a distância ao átomo vizinho.

$N$ , o número de coordenação relativo ao átomo vizinho.

$\sigma^2$ , a desordem média quadrática à distância média.

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

Esta equação é multiplicada por  $S_0^2$  e por  $e^{-2R_j/\lambda(k)}$ , para que se considere a existência de perdas e espalhamento inelástico. Assim a expressão geral é:

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

### **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”