

Divulgación

Espectroscopía de Absorción de Rayos-X, XAFS: Una Técnica Para Análisis Local en Sólidos

A. I. Figueroa-García

Ingeniería Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia

Recibido: 1 de Mayo de 2007; Revisado: 22 de Julio de 2007; Aceptado: 01 de Septiembre de 2007

Resumen—El estudio local en sólidos representa una herramienta de gran utilidad en el desarrollo de nuevos materiales puesto que permite analizar interna, estructural y detalladamente su comportamiento a nivel atómico y de sus vecindades. El presente artículo pretende dar una visión general de una de las técnicas usadas por los científicos en el estudio de materiales como lo es la absorción de rayos-X en estructura fina, XAFS, mostrando generalidades acerca de su funcionamiento, los equipos que emplea y ejemplos de aplicaciones en los que este tipo de técnicas puede resultar de gran utilidad.

Palabras Clave: XAFS, Técnicas de Análisis Experimental, Ciencia de los materiales.

Abstract— Local study in solids represents a very useful tool towards new materials development since it leads an internal, structural and detailed analysis about their behavior in an atomic and its neighborhood level. This paper pretends to give a general overview about one of the techniques used by scientists to study materials, which is the X-ray Absorption Fine Structure, XAFS, showing its general working characteristics, instrumentation and application examples in which this kind of techniques can be very useful.

Keywords: XAFS, Experimental Analysis Techniques, Material Science.

I. INTRODUCCIÓN

PODER estudiar y entender el comportamiento de los átomos a nivel local, es decir, saber que sucede alrededor de cada uno de los átomos en un material, ha sido uno de los desafíos a los que se han enfrentado los científicos en el último medio siglo, y para lo cual han aprovechado los aportes y posibilidades de investigación en materiales que brindan los diferentes métodos de análisis experimental. Muchas de estas técnicas experimentales permiten dar una idea de la estructura del material, entre ellas algunas técnicas espectroscópicas, otras por difracción de rayos X, scattering de neutrones, scattering de rayos X y por efecto Mössbauer, pero pocas dan una descripción del arreglo de los átomos a corto rango.

Dentro de los análisis por espectroscopía que sí permiten este estudio a nivel local se encuentra la técnica de absorción de rayos-X en estructura fina (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure), la cual estudia en detalle como los rayos-X son absorbidos por los átomos dentro de la estructura del

compuesto de interés, determinando la variación de su coeficiente de absorción (parámetro que indica el grado de absorción de radiación por parte de un átomo) para ciertos rangos energéticos de interés [1]. Esta característica, de ser una técnica a corto rango, representa un aspecto fundamental de la misma y lo que la diferencia de otras. En efecto, la muestra a analizar no necesita tener una estructura periódica para ser analizada por XAFS, lo que sí es requerido por las técnicas de difracción normales, ya que, por ejemplo, la difracción de rayos-X provee una imagen de la estructura promedio de porciones similares del sólido (es decir, en aquellos arreglos cristalinos del mismo), mientras que XAFS conduce a una visión de la estructura promedio que rodea cada sitio de absorción [2]. En este aspecto, XAFS es similar al efecto Mössbauer pues su medida da información de los primeros átomos vecinos en la vecindad de una especie atómica seleccionada, pero en contraste con Mössbauer, XAFS puede ser usado en cualquier especie atómica. Ahora, una principal ventaja que tiene XAFS sobre las técnicas de scattering de neutrones y de rayos X para obtener información estructural de materiales no cristalinos es que XAFS siempre aísla las funciones de distribución de átomos alrededor de aquel seleccionado para la absorción [3].

En efecto, XAFS revela valiosa información con respecto a la estructura electrónica y geométrica del material, como lo representa la determinación del tipo de especie atómica, distancias interatómicas y número de coordinación del átomo que absorbe la radiación (número de átomos vecinos que lo rodean). XAFS es una de las pocas técnicas que pueden estudiar la estructura molecular de especies químicas en solución o en sólidos amorfos como el vidrio y, para sólidos cristalinos, provee información que es complementaria a técnicas a largo rango como las nombradas anteriormente [2].

A partir de los estudios realizados hasta el momento, XAFS ha provisto una visión valorable en la estructura de moléculas, líquidos, materiales amorfos y una amplia variedad de sólidos desordenados.

Este artículo pretende dar una visión acerca de este interesante método de análisis experimental mostrando los fundamentos y características que lo diferencian de otros y ejemplos de la gran variedad de aplicaciones en las que esta técnica llega a ser útil para el estudio en ciencia de materiales.

II. ¿CÓMO FUNCIONA LA TÉCNICA?

XAFS se refiere en detalle a como rayos-X con energías cercanas o por encima de aquellas correspondientes a niveles de energía próximos al núcleo de un átomo central, son absorbidos por este. La Fig. 1 muestra un esquema simplificado de la absorción de un fotón de rayos-X. En este proceso un fotón de rayos-X incide sobre el átomo central y desaparece. Después de dicha interacción, un fotoelectrón es emitido y, dependiendo de la energía del fotón incidente, diferentes procesos pueden ocurrir: si el nivel de energía de cierto electrón en el átomo central es igual a la energía del fotón de rayos-X, existe un pico de absorción bien definido, llamado borde de absorción, correspondiente a la emisión de un fotoelectrón a los estados del continuo, por fuera de los estados energéticos donde los electrones están ligados al átomo. Estos niveles de energía en el átomo central se representan en la Fig. 2.

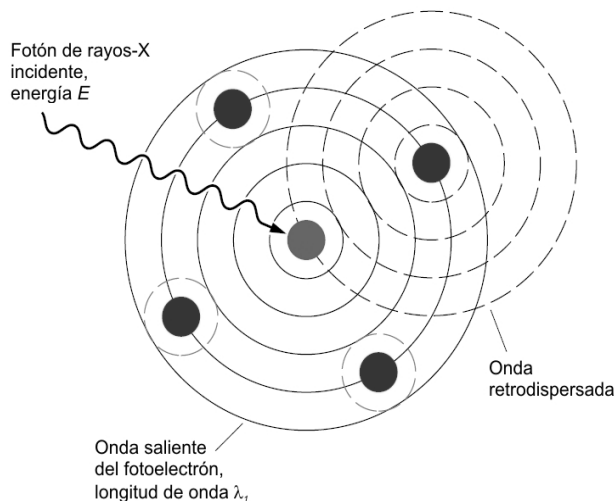


Fig. 1. Proceso de absorción del fotón de rayos-X. [2]

Siempre que la energía del fotón de rayos-X sea mayor que el nivel de energía en el que se encuentran los electrones más internos del átomo central, un electrón será liberado. Las energías a las cuales aparecen los bordes son únicas para cada elemento y esto da la posibilidad de identificar la especie atómica que está absorbiendo la radiación. Con la absorción de la energía del fotón E , el electrón sufre una transición hacia un estado no ligado en el continuo y por conservación de la energía, adquiere una energía cinética $(E-E_0)$, con E_0 siendo la energía potencial de ionización, es decir, la energía necesaria para liberar un electrón. [1,2]

Un importante punto de discusión aquí es que la absorción debida a un nivel nuclear recae en la existencia de un estado disponible para el fotoelectrón: un estado con la energía y momento angular exactos. Si no hay un estado disponible no habrá absorción desde ese nivel nuclear. Sin embargo, existe absorción debido a que electrones de niveles superiores pueden ser promovidos al continuo, pero no existe absorción a nivel nuclear. Es por ello que la técnica hace uso de energías dentro del rango de los rayos X.

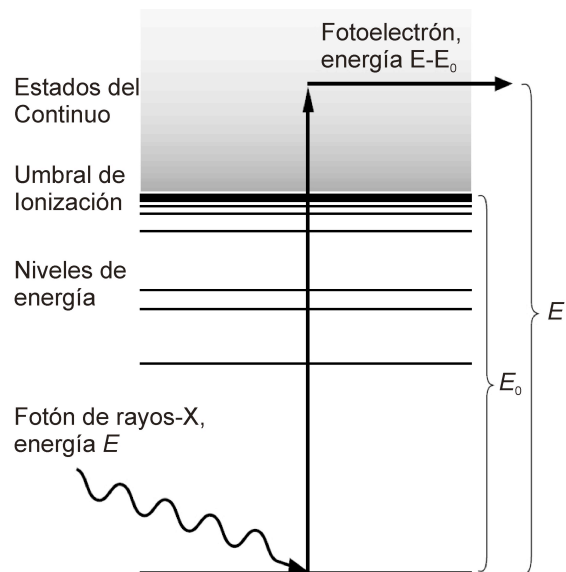


Fig. 2. Diagrama esquemático de los niveles de energía de un átomo que absorbe la energía del fotón de rayos - X incidente.

El coeficiente de absorción que se mide con XAFS, es en primera instancia una función suave que depende de parámetros atómicos, como la masa y número atómico, de la densidad de la muestra y de la energía del fotón de rayos X que incide sobre el átomo. Por tanto, existe un espectro de absorción para cada átomo que absorbe la energía de la radiación porque conforme varía la energía de los fotones de rayos X incidentes en el material, el coeficiente de absorción presenta variaciones.

Sin embargo, estas variaciones en el coeficiente de absorción también van a depender de ciertas interacciones del fotoelectrón emitido por el átomo que absorbió la radiación, con los átomos vecinos a él, pues el fotoelectrón, con su carácter ondulatorio, puede sufrir dispersión (scattering) por parte de ellos: el fotoelectrón puede dispersarse por los átomos vecinos y regresar al átomo que lo generó. Debido a que el coeficiente de absorción depende si existe un estado electrónico disponible (si existe un electrón en la posición del átomo a la energía y momento apropiados), la presencia del fotoelectrón retrodispersado por el átomo vecino altera el coeficiente de absorción, reflejándose en una serie de oscilaciones en el espectro. Los detalles de las oscilaciones dependen fuertemente de la vecindad, es decir, del ambiente local donde se encuentra el átomo debido a la existencia del fotoelectrón retrodispersado.

En la Fig. 3 se presenta un espectro de absorción típico de XAFS, donde el salto abrupto corresponde al borde de absorción, y a su vez a la excitación de un electrón de su respectivo orbital energético. Este espectro es para el átomo de hierro, Fe, en un compuesto de FeO.

Un espectro típico de XAFS se puede dividir en dos regiones, como se observa en la Fig. 3: la región cercana al borde (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure), generalmente entre ± 50 eV alrededor del borde de absorción principal y la región extendida (EXAFS – Extended X-ray

Absorption Fine Structure) que va desde 50 eV hasta 2000 eV por encima del borde de absorción.

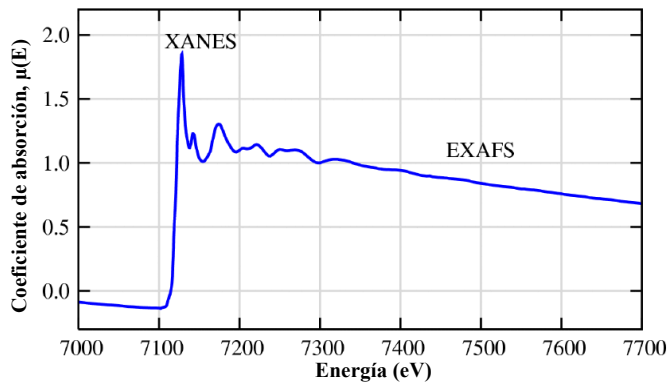


Fig. 3. Espectro de absorción de los rayos-X. [1]

La descripción física de las dos regiones es básicamente la misma pero algunas aproximaciones y límites permiten interpretar el espectro extendido en una forma más cuantitativa que en el espectro cercano al borde y esto se debe a que para la región de EXAFS existe una ecuación que parametriza lo observado en el espectro de absorción dentro de esta región, cosa que no existe para XANES.

III. LOS EXPERIMENTOS DE XAFS

Dadas las características y fundamentos en que se basa el funcionamiento de la técnica, las medidas de XAFS son realizadas con fuentes de radiación de rayos-X intensas y sintonizables, como es posible de obtener gracias a los aceleradores sincrotrón. La energía electromagnética producida en este tipo de dispositivos es debida a la aceleración de electrones en un anillo a velocidades muy altas. Esta radiación tiene características de alta intensidad, brillo, continuidad (la luz se emite constantemente sin saltos energéticos violentos en el rango empleado en los experimentos), alto flujo de fotones, estable y sintonizable (la energía de la radiación es ajustable a valores dentro del rango del espectro electromagnético entre la energía del infrarrojo hasta los rayos gamma). Los experimentos de estudio de materiales en los laboratorios con este tipo de aceleradores se realizan en una serie de equipamientos electrónicos y ópticos llamados líneas de luz que recogen la radiación que proviene del anillo y la llevan directamente hacia la muestra para que interactúe con ella y, dependiendo del mecanismo como se realice esta interacción, sea analizada por diversas técnicas de análisis experimental, como XAFS.

Un diagrama esquemático de un experimento típico de XAFS se muestra en la Fig. 4. La banda de energía de la radiación electromagnética correspondiente a los rayos-X, proveniente de un acelerador sincrotrón es dirigida hacia un monocromador, sea de doble cristal o channel-cut, ambos comúnmente fabricados de silicio, alineado un cierto ángulo θ con respecto al haz incidente. La red del cristal difracta los rayos-X incidentes sobre él y solamente ciertas longitudes de onda λ_i específicas de esta radiación pueden satisfacer la condición de dispersión de Bragg: $n\lambda_i = 2d\sin\theta$, con n siendo

un entero positivo y d la distancia interplanar del cristal. Solo rayos-X con energía $E_n = nhc/\lambda_i$, c es la velocidad de la luz en el vacío, pueden reflejarse del cristal y por lo tanto ser difractada, de tal forma que cambiando la orientación del cristal con respecto al haz incidente se puede realizar un barrido de longitud de onda de la radiación y por ende de su energía. Posteriormente, el haz monocromático pasa a través de una cámara de ionización que monitorea la intensidad I_0 del haz incidente absorbiendo un parte de ella. El haz pasa entonces a través de la muestra y la medida de la absorción de la radiación se puede realizar por dos formas diferentes: transmisión y por procesos de decaimiento como fluorescencia.

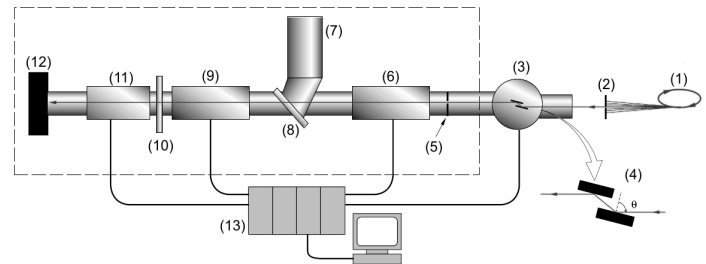


Fig. 4. Diagrama de un montaje típico de XAFS, mostrando cada uno de los instrumentos empleados en la medida de absorción de la radiación [2]. En el montaje se identifican las siguientes partes del arreglo experimental: (1) Anillo del acelerador sincrotrón. (2) Rendija de entrada de la radiación. (3) Monocromador de doble cristal. (4) Cristales de Si. (5) Rendijas. (6) Monitor de radiación incidente, I_0 . (7) Detector de fluorescencia. (8) Muestra. (9) Detector de radiación transmitida, I . (10) Muestra de referencia. (11) Detector de energía de calibración. (12) Parada del Haz. (13) Electrónica de control y procesamiento.

Para medidas en transmisión, un segundo detector, generalmente una cámara de ionización, localizado detrás de la muestra registra la intensidad I del haz transmitido. De esta forma, para calcular la absorbancia de la muestra que estamos midiendo utilizamos la ley de Beer-Lambert

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t} \quad (1)$$

Donde I e I_0 representan las intensidades del haz de rayos-X registradas antes y después de pasar por la muestra, $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción del material que depende de la energía de la radiación incidente, E y t es el grosor de la muestra.

Por ultimo, la muestra de referencia en sirve para resolver imprecisión en la toma de los espectros, de tal forma que esta medida se realiza sobre una muestra que contenga idealmente solo el tipo de átomo que esta siendo medido (aquel cuyo salto de absorción se encuentra en el rango energético para el que se esta tomando el espectro).

IV. EL ANÁLISIS DE DATOS DE XAFS

Aunque las medidas pueden ser simples, un completo entendimiento de XAFS involucra una maravillosa mezcla de física y química moderna, y un completo manejo del análisis de datos puede ser un poco mas desafiante. Aunque los fenómenos básicos están bien entendidos, un tratamiento teórico preciso esta escasamente involucrado y, en algunos aspectos, resulta ser un área de investigación activa [1]. Por lo tanto, la habilidad de entender la estructura local que rodea un

elemento en un ambiente desconocido depende de las habilidades de los experimentadores y sus destrezas analíticas [2].

V. ALGUNAS APLICACIONES DE XAFS

XAFS representa una técnica que puede ser empleada en cualquier campo en el que se necesite estudiar un material a nivel local, relacionado con su estructura y entorno químico del átomo central. Estos campos científicos incluyen biología, ciencia ambiental, catálisis y ciencia de los materiales. [1]

Dentro de las amplias posibilidades que brinda XAFS, la técnica que puede ser usada para determinar las diferencias entre un compuesto desconocido y un compuesto similar bien caracterizado o para realizar un seguimiento a una muestra que esta siendo sujeta a variaciones químicas, de temperatura o presión. Con experimentos bien planeados, XAFS es suficiente para detectar cambios en la estructura local que rodea al átomo central. Sin embargo, con frecuencia se necesita tener una buena idea de la estructura local de la especie que se esta analizando antes de comenzar los análisis. [2]

VI. CONCLUSIONES

La técnica XAFS ofrece grandes ventajas en el estudio de materiales puesto que permite tener un conocimiento acerca del estado químico de un átomo determinado e información a nivel estructural del arreglo de los átomos en el material alrededor de un átomo en específico, además de diferentes parámetros electrónicos y termodinámicos que se pueden extraer del análisis de los datos obtenidos por la técnica [3].

La espectroscopia XAFS es una herramienta poderosa

cuando es usada en conjunto con otros métodos de determinación de la estructura en materiales como difracción de rayos X y otras técnicas espectroscópicas [2], entre otros métodos ya mencionados en otros apartes de este artículo.

Este conocimiento abre camino a la comprensión del comportamiento atómico en sólidos, lo que contribuye desarrollo de nuevos materiales necesarios para suplir necesidades tecnológicas en el mundo actual

AGRADECIMIENTOS

La autora quiere agradecer a Gustavo Azevedo, PhD, por sus aportes al conocimiento acerca de la técnica XAFS que permitieron el desarrollo del presente artículo.

REFERENCIAS

- [1] M. G. Newville. *Fundamentals of XAFS*. Revision 1.6 July 22, 2004.
- [2] S. Conradson, *XAFS. A Technique to Probe Local Structure*. En: Los Alamos Science No.26 (2000); p. 422.
- [3] M. G. Newville. "Local Thermodynamic Measurements of Dilute Binary Alloys Using XAFS." Tesis Doctoral, University of Washington, 1995.

Adriana Isabel Figueroa García: Nacida en Popayán, Colombia, es estudiante tesista del programa de Ingeniería Física de la Universidad del Cauca y colaboradora del Grupo de Investigación en Ingeniería y Tecnologías Cuánticas de la Corporación Universitaria Autónoma del Cauca en Popayán, Colombia. Miembro de la Sociedad Colombiana de Física. Fue becaria del Programa de Bolsas de Verão del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Campinas, SP, Brasil, en el 2006. Su principal área de interés es la Materia Condensada, enfocada al estudio de las propiedades de expansión térmica en materiales.