



Kandidaatin tutkielma
Fysiikka

3d-siirtymämetallien K-kuoren XANES-spektroskopia

Emmi Tikkanen

23.5.2017

Ohjaaja: Simo Huotari

Tarkastaja: Simo Huotari

HELSINGIN YLIOPISTO
FYSIIKAN LAITOS

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto

Sisältö

1 Johdanto.....	1
2 Johdatus XANES:iin.....	2
2.1 Teoria.....	2
2.2 XAFS-spektri.....	4
2.2.1 Hyödyt ja käyttö.....	4
2.2.2 XANES-alue.....	4
2.2.3 EXAFS-alue.....	6
3 XANES-spektrin tulkinta.....	8
3.1 Hapetusluku.....	8
3.2 Moninkertainen sironta.....	10
3.3 Sidottujen tilojen siirtymät.....	10
4 Yhteenveto.....	13
Kirjallisuusluettelo.....	13

1 Johdanto

Tässä tutkielmassa tarkastellaan 3d-siirtymämetallien K-kuorten röntgenabsorptiospektroskopiaa. Erityisesti keskitytään XAFS-spektrin (x-ray absorption fine structure) XANES-alueeseen (x-ray absorption near-edge structure), joka on spektrin pienimmän energia-alueen osa ja joka vastaa elektronin siirtymiä alimmille vapaille viritetyille tiloille. XANES-menetelmällä saadaan tietoa näytteen kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista.

Röntgenfotonit vuorovaikuttavat aineen kanssa kolmella eri tavalla: valosähköisellä absorptiolla sekä koherentilla ja epäkoherentilla sironnalla. Valosähköinen absorptio on hallitseva pehmeiden röntgensäteiden ja osittain myös kovien röntgensäteiden alueella. 3d-siirtymämetallien K-kuorten tapauksessa käytetään kovia röntgensäteitä, jotka ovat suuruudeltaan noin 5-10 keV. Nämä energiat vastaavat kyseisten metallien K-kuoren elektronien sidosenergioita. XANES-menetelmä perustuu siis valosähköiseen absorptioon.

XAFS-menetelmällä on tehty tutkimuksia 1970-luvun puolivälistä alkaen ja sitä kehitetään edelleen. Röntgensäteilylähteenä käytetään synkrotronilähteitä. Vaikka perusilmiö ymmärretäänkin, XAFS-spektrin tulkinta ei aina ole suoraviivaista. Erityisesti XANES-menetelmä on yhä osittain kvalitatiivisen menetelmän tasolla johtuen sen monimutkaisuudesta. Kuitenkin menetelmää hyödynnetään monilla tieteenaloilla, koska sillä voidaan tutkia myös epäjärjestäytyneitä materiaaleja. Tässä työssä esitellään XAFS- ja XANES-menetelmien teoriaa ja käydään läpi erilaisia tapoja tulkita XANES-spektriä.

2 Johdatus XANES:iin

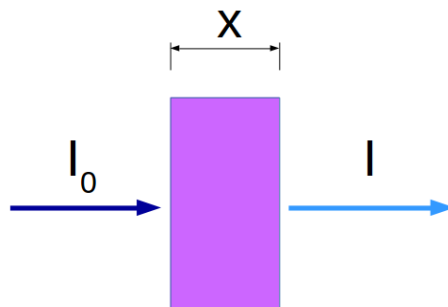
2.1 Teoria

Röntgensäteily on lyhytaaltoista ja ionisoivaa sähkömagneettista säteilyä, joka syntyy atomin elektronien viritystilojen purkautuessa. Röntgenabsorptio selittyy valosähköisen ilmiön avulla. Elektronit ovat sidottuja elektronikuorilleen jokaiselle elektronikuorelle ominaisella ja diskreetillä sidosenergialla. Kun atomiin saapuu röntgenfotoneita, fotonin energia voi riittää irrottamaan tai viritämään elektronin. Jos röntgenfotonin energia on vähintään elektronin sidosenergian suuruinen, elektroni irtaantuu sidotulta tilalta. Röntgenfotonin irrottamaa elektronia kutsutaan fotoelektroniksi. Elektronin irrotessa absorptiospektrissä havaitaan jyrkkä nousu, jota kutsutaan absorptiorajaksi tai absorptioreunaksi. Ylimääräinen energia muuttuu fotoelektronin liike-energiaksi. Tätä kutsutaan valosähköiseksi absorptioksi [1].

Beerin-Lambertin laki kertoo, kuinka röntgensäteily vaimenee väliaineessa [2]

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

missä I_0 on saapuvan röntgensäteiden intensiteetti, I on läpäisseen röntgensäteiden intensiteetti, x on väliaineen paksuus ja μ on absorptiokerroin. Tätä on havainnollistettu kuvassa 1.

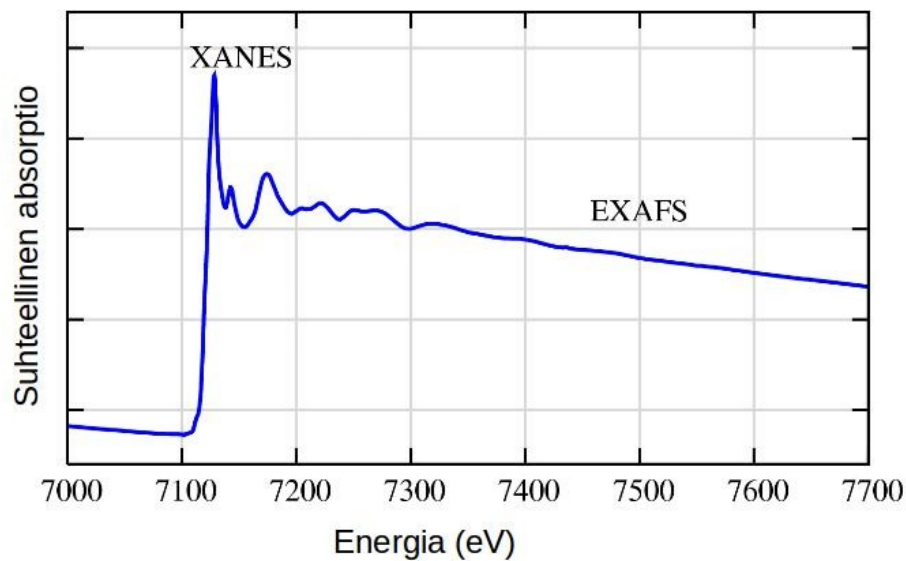


Kuva 1: Saapuva röntgensäde (I_0) ja läpäissyt säde (I).

Absorptiokerrointa voidaan approksimoida kaukana absorptioreunoista [2]

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3}, \quad (2)$$

missä ρ on näytteen tiheys, Z on järjestysluku, A on atomimassa ja E on käytetyn röntgensäteilyn energia. Absorptiokerroin riippuu vahvasti järjestysluvusta ja röntgenfotonien energiasta, jolloin absorptiokerroin on selvästi erilainen eri materiaaleilla. Tästä syystä röntgenabsorptiomittaukset toimivat erinomaisesti materiaalien karakterisoinnissa [2].



Kuva 2: Rautaoksidinäytteen (FeO) raudan K-kuoren absorptiospektri [2].

XAFS-spektri (x-ray absorption fine structure) eli röntgenabsorptiospektri voidaan jakaa kahteen alueeseen kuvan 2 mukaisesti. XANES-alueella (x-ray absorption near-edge structure), jossa energiat ovat pienempiä, moninkertainen sironta on hallitseva. EXAFS-alueella (extended x-ray absorption fine structure), eli suuremmilla energioilla, havaitaan yksinkertaisesta sironnasta johtuvat ilmiöt.

Kun tulkitaan XAFS-spektriä, on ymmärrettävä perusteet elektronien vyöteoriasta. Kiinteän olomuodon fysiikassa elektronien energiat ovat kasautuneet vöihin. Energiavöitä ovat esimerkiksi valenssivyö ja johtavuusvyö, joiden välissä on vyöaukko. Jotta elektronit voisivat muuttaa liiketilaansa, ne tarvitsevat vapaan energiatilan. Yleensä valenssivyötä alemmilla energioilla olevat vyöt ovat täynnä ja ylemmillä energioilla olevat ovat täyttymättömiä vöitä. Kuten fysiikassa muulloinkin, systeemit pyrkivät kohti pienintä mahdollista energiatilaa. Yksittäisillä atomeilla on edelleen diskreetit atomiorbitaalit, mutta kun suuri määrä samanlaisia atomeita muodostaa kiinteän aineen, niiden atomiorbitaalit menevät osittain päällekkäin. Paulin kielto­säännön mukaan elektronit eivät voi olla yhtä aikaa täsmälleen samassa kvanttitilassa, jolloin atomiorbitaalit jakautuvat molekyyliorbitaaleiksi. Näitä orbitaaleja on yhtä paljon kuin atomeitakin, jolloin tilannetta voidaan taas tarkastella vyöteorian avulla [4].

2.2 XAFS-spektri

XAFS-spektri eli röntgenabsorptiospektri on mallinnus atomin absorptiotodennäköisyydestä. Absorptiotodennäköisyys riippuu atomin kemiallisesta ja fysikaalisesta tilasta. XAFS antaa yksityiskohtaista tietoa siitä, kuinka tutkittava atomi absorboi röntgensäteitä energioilla, jotka ovat lähellä sisäelektronin sidosenergiaa. XAFS-spektrit ovat herkkiä atomin hapetusluvulle, koordinaatiokemialle ja atomien välisille etäisyyksille [2]. Röntgenabsorptiomittauksissa tutkitaan absorptiokerrointa μ energian E funktiona energioilla, jotka ovat lähellä sisäelektronin sidosenergiaa. Mittauksen kohteena on siis se, kuinka paljon näyte absorboi röntgensäteitä valosähköisen ilmiön kautta.

2.2.1 Hyödyt ja käyttö

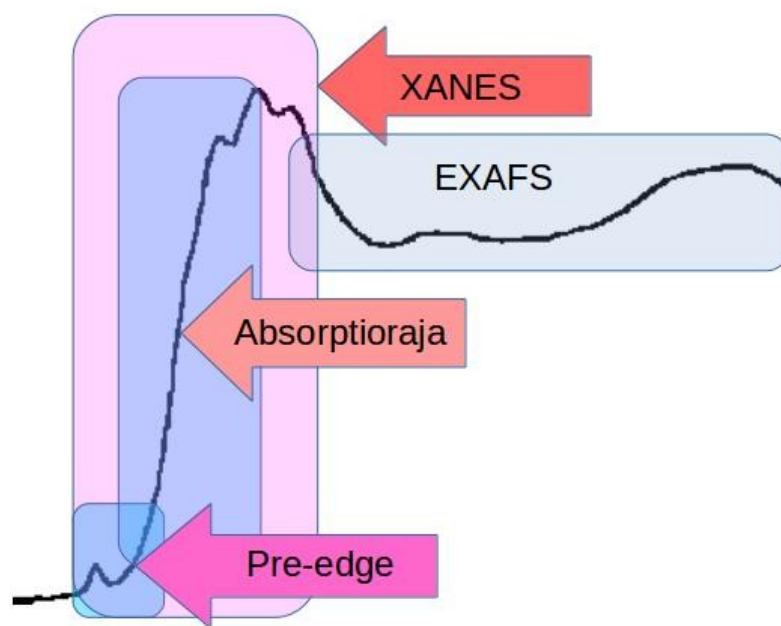
Röntgenabsorptioon perustuvat mittaukset ovat suhteellisen suoraviivaisia, kun käytössä on voimakas röntgenlähde. Röntgenlähde voi olla esimerkiksi sykrotronilähde, josta lähtevää röntgensäteilyn energiaa voidaan säädellä. XAFS-spektri voidaan teoriassa mitata mille tahansa alkuaineelle, koska kaikilla atomeilla on kuorielektronit. XAFS-menetelmällä saadaan yksityiskohtaista tietoa ilman, että näyte on rakenteeltaan järjestäytynyttä. Kiteisyys ei siis ole vaadittava ominaisuus XAFS-mittauksen näytteelle. XAFS-menetelmää hyödynnetään monilla tieteenaloilla: kemiassa, katalyyttitutkimuksessa, biologiassa, materiaalitieteessä, ympäristötieteissä ja geologiassa. Sillä voidaan tutkia monia systeemejä kuten kiteitä, lasia, nesteitä ja heterogeenisiä seoksia [3].

2.2.2 XANES-alue

XAFS-spektri jaetaan kuvan 2 mukaisesti XANES-alueeseen ja EXAFS-alueeseen. Vaikka molempien alueiden spektrikuviot syntyvät fysikaalisesti tarkasteltuna samalla tavalla, jako tehdään helpottamaan spektrien tulkintaa. Yleisesti XANES-alueeseen kuuluu energia-alue, joka sisältää noin 30eV:n alueen absorptiorajan molemmin puolin [2]. XANES-alue sisältää kuvan 3 mukaisesti pre-edge-alueen ja absorptiorajan, joita esitellään seuraavaksi tarkemmin.

Pre-edge-alueella tarkoitetaan absorptiorajaa edeltävää aluetta ja tämä voitaisiin suomentaa esimerkiksi esireuna-alueeksi. Yleisesti tutkijoiden keskuudessa käytetään kuitenkin sanaa pre-edge, ja niin tässäkin tutkielmassa. Pre-edge-alueella voi esiintyä heikkoja teräviä piikkejä, jotka syntyvät elektronin virittyessä alimmille sidotuille tiloille. K-

kuoren 3d-siirtymämetallien XANES-spektroskopiassa tämä tarkoittaa siirtymiä 1s-kuorelta 3d-kuorelle. Nämä ovat niin kutsuttuja kvadrupolisiirtymiä, jotka ovat varsin heikkoja verrattuna dipolisiirtymiin, mikä selittää pre-edge-alueen intensiteetin suhteellisen heikkouden. Dipolisiirtymien vaikutus on usein noin sata kertaa suurempi kuin kvadrupolisiirtymien [6]. Kuitenkin metallien K-kuoren XANES-mittauksissa kvadrupolisiirtymät ovat joskus selkeästi havaittavissa. Tämä voi johtua esimerkiksi hybridisaatiosta p-orbitaalien kanssa, jolloin 3d-orbitaalilla on myös p-luonnetta ja siirtymät ovat osittain dipolisallittuja [5].



Kuva 3: XANES-alueet ja EXAFS-alue havainnollistettuna nikkeliyhdisteen (NiCr_2O_4) K-kuoren XAFS-spektrin avulla [5].

Absorptioreuna kuvaa elektronin siirtymää sisäkuorelta vapaille tiloille. Koska jokaisella atomilla on kuorielektroneja, joiden sidosenergia tunnetaan tarkasti, voidaan XAFS-mittauksen röntgenlähde asettaa tuottamaan energialtaan sopivan suuruista röntgensäteilyä. Todellisuudessa kuorielektronin sidosenergia ei aina ole täysin sama kuin absorptioreunan energia [3]. Lähellä absorptiorajaa elektronin saama energia ei vielä riitä irrottamaan sitä atomista kokonaan, vaan se siirtyy ylemmille sidotuille tiloille. Sidosenergia on määritelty suhteessa kuorielektronin ionisaatioenergiaan, jotka on mitattu fotoelektronispektroskopialla. Kiinteän olomuodon tapauksessa ionisaatioenergian suuruuteen

tehdään korjaus työfunktion avulla. Työfunktio vastaa energiaeroa alimman tyhjän tilan ja jatkumotason välillä. Fotoelektronispektroskopian tapauksessa virittyminen voidaan kirjoittaa

$$\Psi_0 \rightarrow \Psi_0 \underline{c} + \epsilon \quad , \quad (3)$$

missä Ψ_0 on perustila, \underline{c} on aukko, joka jää irronneen elektronin tilalle ja ϵ on elektroni. Röntgenabsorptiospektroskopialle pätee

$$\Psi_0 \rightarrow \Psi_0 \underline{c} \nu \quad , \quad (4)$$

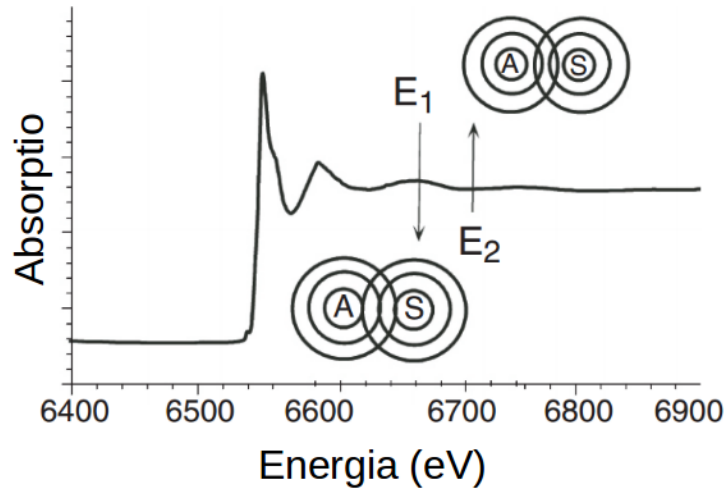
missä $\underline{c} \nu$ on virittyminen sisäkuorelta valenssikuorelle [3]. Fotoelektronispektroskopiassa atomi virittyy tilalle, jossa on yksi elektroni vähemmän, elektronin irrotessa atomin potentiaalista. Absorptiospektroskopiassa perustila virittyy sisäkuorelta valenssikuorelle. Fotoelektronispektroskopiassa sidosenergia E_B määritellään

$$E_B = \Omega - E_K - \phi \quad , \quad (5)$$

missä Ω on fotonin energia, E_K on elektronin mitattu kineettinen energia ja ϕ on työfunktio. Työfunktio on siis myös pienin mahdollinen energia, jolla elektroni voi irrota materiaalista. Metallien tapauksessa absorptioreunan voidaan olettaa olevan sama kuin fotoelektronispektroskopiamittauksen mukainen sidosenergia, koska juuri sillä energialla siirtymä on mahdollinen alimmalle tyhjälle tilalle [3].

2.2.3 EXAFS-alue

EXAFS-alue määritellään usein alkavan noin 30 eV absorptiorajan yläpuolelta. Tällä energia-alueella fotoelektronilla on niin suuri energia, että sen de Broglien aallonpituus on verrattavissa atomienvälisiin etäisyyksiin. EXAFS-menetelmällä määritetään tutkittavan atomin koordinaatioluku, etäisyys naapuriatomeihin ja mitä ainetta naapuriatomit ovat. Kuvassa 4 esitetään EXAFS-alueen spektrikuvioiden synty. Kuvassa fotoelektronia esittävät ympyrät absorboivan atomin (A) ympärillä. Välit ympyröiden välillä vastaavat de Broglien aallonpituutta. Fotoelektroni siroaa ympäröivistä atomeista, jotka ovat tässä kuvassa yksinkertaistettu yhdeksi sirottavaksi atomiksi (S). Energialla E_1 lähtevät ja takaisin sironneet aallot ovat samassa vaiheessa, jolloin ne vahvistavat toisiaan. Havaitaan myös paikallinen maksimi. Hiukan suuremmalla energialla E_2 ja siten pienemmällä aallonpituudella aallot ovat jonkin verran eri vaiheessa ja ne heikentävät toisiaan. Havaitaan paikallinen minimi [6].



Kuva 4: EXAFS-spektrikuvioiden synty [6].

Absorboivan ja sirottavan atomin muodostavan parin interferenssiaallon vaihtelu minimien ja maksimien välillä välittyy sinimuotoisena absorptiospektriin. Aaltovektori k määritellään

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e(E - E_0)} \quad , \quad (6)$$

missä m_e on elektronin massa, E_0 on absorptioreuna ja h on Planckin vakio. EXAFS-menetelmässä ollaan kiinnostuneita absorptioreunan yläpuolella, jolloin EXAFS-funktio määritellään

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu_0} \quad , \quad (7)$$

missä μ on mitattu absorptiokerroin, μ_0 on absorptiokerroin ilman sirontavuorovaikutuksia ja $\Delta\mu_0$ on mitattu muutos absorptiossa energialla E_0 . EXAFS-yhtälö saadaan muotoon

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta(k)] \quad , \quad (8)$$

missä $f(k)$, $\delta(k)$ ja N ovat naapuriatomien amplitudi, vaihesiirto ja lukumäärä. R on absorboivan atomin etäisyys naapuriatomeista ja σ^2 on lämpöliikkeestä johtuva epätarkkuus naapuriatomien etäisyydessä. Haasteena EXAFS-menetelmässä on ollut erityisesti amplitudin $f(k)$ ja vaihesiirron $\delta(k)$ tarkka määrittäminen. Aiemmin on hyödynnetty tunnettuja ja rakenteeltaan järjestäytyneitä kiteitä, mutta nykyisin päästää tarkkoihin tuloksiin esimerkiksi FEFF- ja GNXAS-ohjelmilla [2].

3 XANES-spektrin tulkinta

XANES-spektri on helpompi mitata kuin EXAFS, koska sillä alueella intensiteetin vaihtelut ovat suuremmat ja sen energia-alue on kapeampi. XANES-mittauksissa näytteen konsentraatio voi olla matalakin. Toisena hyötynä voidaan pitää sitä, että jo yksittäisten XANES-spektrin kuvioiden voidaan tietää johtuvan tietyistä elektronirakenteista. EXAFS-spektristä havaituista sirontakuvioista ei saada tietoa ilman käsittelyä.

Huolimatta näistä eduista ja siitä, että XANES-spektri saadaan myös aina EXAFS-mittausten yhteydessä, XANES-alueen tulkinnalle ei juurikaan ole olemassa kvantitatiivisia menetelmiä. EXAFS-kaava ei enää toimi pienillä k :n arvoilla johtuen $1/k$ -termistä, eikä XANES-menetelmälle ole olemassa vastaavaa analyttistä kaavaa. Syynä kvantitatiivisten menetelmien puutteeseen on oletettavasti XANES-menetelmän monimutkaisuus ja moninkertainen sironta kauemmista atomeista. Spektrin XANES-alue sisältää kuitenkin paljon kemiallista tietoa ja sitä voidaankin selittää kvalitatiivisesti koordinaatiokemialla, molekyyliorbitaaleilla, vyörakenteella ja moninkertaisella sironnalla. Nämä kaikki ovat kaikki toki yhteydessä toisiinsa ja pohjimmiltaan kyse on siitä, mitkä energiatilat fotoelektroni voi täyttää.

EXAFS-spektriin verrattuna XANES-spektri on vaikeampi ymmärtää täysin. XANES-spektrin täydellinen ja tarkka tulkinta on edelleen hidasta ja vaikeaa, ja joskus tulkinta voi olla jopa epäluotettava. Menetelmää ja tulosten tulkintaa kehitetäänkin jatkuvasti. Monissa tapauksissa, esimerkiksi määrittäessä rakenteellisia ominaisuuksia, XANES-menetelmä on erittäin toimiva.

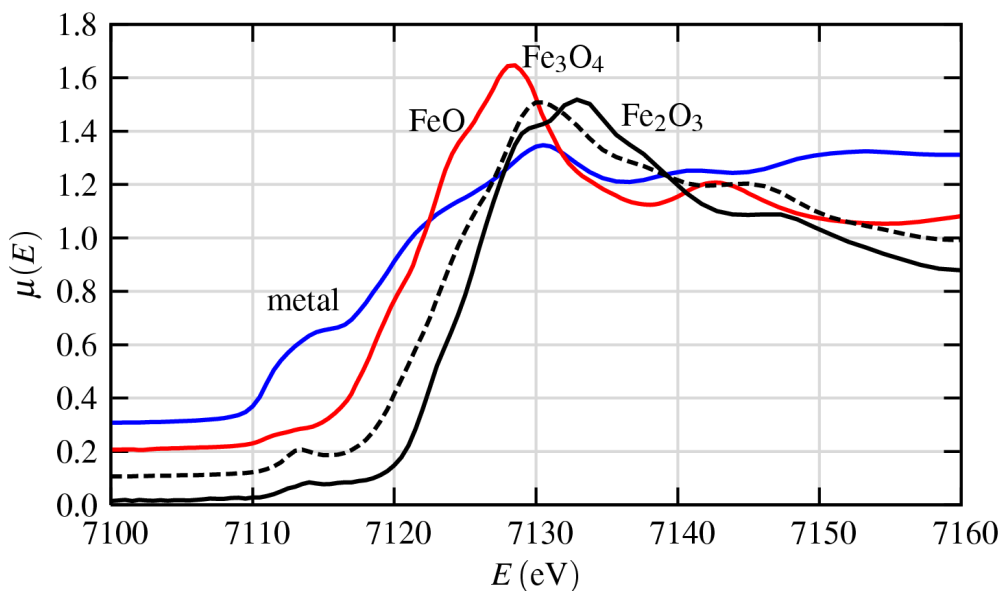
XANES-alueen hallitsevaa moninkertaista sirontaa voidaan pitää myös etuna sen monimutkaisuudesta huolimatta. Fotoelektroni nimittäin siroaa eri suuntiin antaen tietoa kolmiulotteisesti. Yksi tapa tulkita eri näytteiden XANES-spektrejä on verrata niitä tunnettuihin mallispektreihin. Mallispektrien käytön lisäksi on kolme yleistä tapaa tulkita XANES-spektriä: määrittää hapetusluku, päätellä kolmiulotteinen rakenne ja käyttää elektronirakenteen mallikappaleena [6].

3.1 Hapetusluku

Absorptioreunan energia ei ole yleispätevästi määritelty. Useimmiten se määritellään spektrissä joko reunan korkeuden puolivälinä tai absorption energiaderivaatan maksimina.

Absorptioreunan spektrissä on usein määrittämättömiä siirtymiä päällekkäin, jolloin reunaenergia on lähes mahdoton määrittää. Reunaenergiat ovat kuitenkin osoittautuneet hyödyllisiksi absorboivan atomin hapetuslukua määrittäessä. Hapetusluvun kasvaessa absorptioreunan energia kasvaa. Hapetusluvun voidaan ajatella olevan atomin kuvitteellinen varaus. Sidoksessa elektronegatiivisempi atomi sitoo elektronit vahvemmin, jolloin sen hapetusluku pienenee. Atomilla, jolla on pienempi elektronegatiivisuus, on suurempi hapetusluku. Hapetusluku merkitään usein roomalaisilla numeroilla ja se voi siis olla positiivinen tai negatiivinen, tai myös nolla, eikä välttämättä kokonaisluku.

Absorptioreunan energian riippuvuus hapetusluvusta voidaan selittää sähköstaattisen mallin avulla. Atomit, joilla on korkeampi hapetusluku, on myös suurempi varaus. Tällöin kuorielektroni tarvitsee suuremman energian irrotakseen sidotulta tilalta. Toinen reunaenergian tulkinta on jatkumoresonanssit, jotka sisältävät kuorielektronin siirtymisen jatkumotasoa ylemmille, korkean energian tiloille. Esimerkkinä tästä on potentiaalikuoppa, jonka absorboiva atomi ja fotoelektronia sirottava lähiatomi luovat. Kun absorboivan atomin ja sirottaja-atomin välimatka pienenee, jatkumotason energia kasvaa verrannollisuuskertoimella $1/R^2$. Lyhyemmillä sidoksilla on korkeampi hapetusluku, jolloin molemmat mallit ennustavat reunaenergian kasvamista hapetusluvun kasvaessa. Tätä tietoa hyödynnetään koordinaatiokemistiassa [6].



Kuva 5: Raudan K-kuoren XANES-spektrikuviot usealle rautaoksidille [2].

Kuvassa 5 näkyy, kuinka absorptioreunan paikka riippuu näytteen hapetusluvusta. Kuvassa näkyy XANES-spektri raudalle, Fe^{2+} - ja Fe^{3+} -oksidoille ja niiden yhdisteille [2]. Pre-edge-piikkien paikasta, korkeudesta ja muodosta voidaan luotettavasti määrittää hapetusluku ja koordinaatiokemia. Tämä on esimerkki tapauksesta, kun XANES-alueen karkealla tulkintalla saadaan helpommin tietoa kuin EXAFS-alueen analyttisestä määrittämisestä [2].

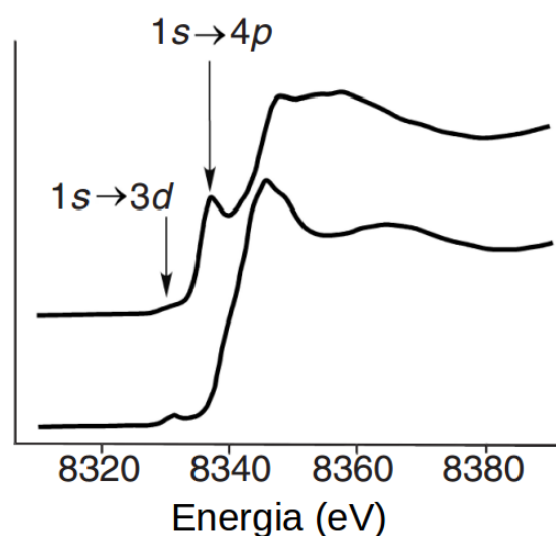
3.2 Moninkertainen sironta

Moninkertaisen sironnan avulla saadaan määritettyä absorboivan atomin läheisyydessä kolmiulotteinen rakenne, koska XANES-spektri on hyvin herkkä pienille rakenteellisille muutoksille. Vaikka kahden näytteen EXAFS-spektrit olisivat samanlaisia, voivat niiden XANES-spektrit olla hyvinkin erilaiset. Tämä selittyy sillä, että näytteiden väliset geometriset erot muuttavat moninkertaisen sironnan reittiä, jolloin spektri muuttuu absorptioreunan välittömässä läheisyydessä [6].

3.3 Sidottujen tilojen siirtymät

K-kuoren absorptiossa eli elektronin irrotessa 1s-tilalta fotoelektronin täytyy valintasääntöjen mukaan päätyä p-tilalle. Tällöin sivukvanttiluku kasvaa yhdellä. Vaikka fotoelektronilla olisi riittävästi energiaa päästä vapaille tiloille, se ei irtoa, ellei ole vapaita p-tiloja [2].

Kun XANES-menetelmällä saadaan määritettyä spektri tarkasti, voidaan näytteen elektronirakenteesta saada tietoa. 3d-siirtymämetallien tapauksessa tutkitaan joskus siirtymiä kuorelta 1s kuorelle 4p. Mallispektrien avulla on päätelty, että kompleksiyhdisteille, joiden rakenteessa on havaittavissa neliötasoista rakennetta, siirtymä aiheuttaa pre-edge-piikin, joka on selvästi voimakkaampi kuin tetraedrisesti koordinoituilla yhdisteillä. Tätä on havainnollistettu kuvassa 6. Kuvassa on kahden eri nikkeliyhdisteen spektrit, joista ylempi on neliötasoisesti ja alempi on tetraedrisesti koordinoitu. Neliötasoiselle kompleksiyhdisteelle $1s \rightarrow 3d$ siirtymä on heikompi kuin $1s \rightarrow 4p$. Kuvan 6 spektrin avulla saadaan siis tietoa geometriasta. Neliötasoisesti koordinoitun yhdisteen voimakkaampi piikki voi johtua vähentyneestä sekoittumisesta 4p-orbitaalin ja ligandiorbitaalien kanssa. Ligandi on molekyyli tai ioni, joka on sitoutunut keskusioniin koordinatiivisella sidoksella [6].



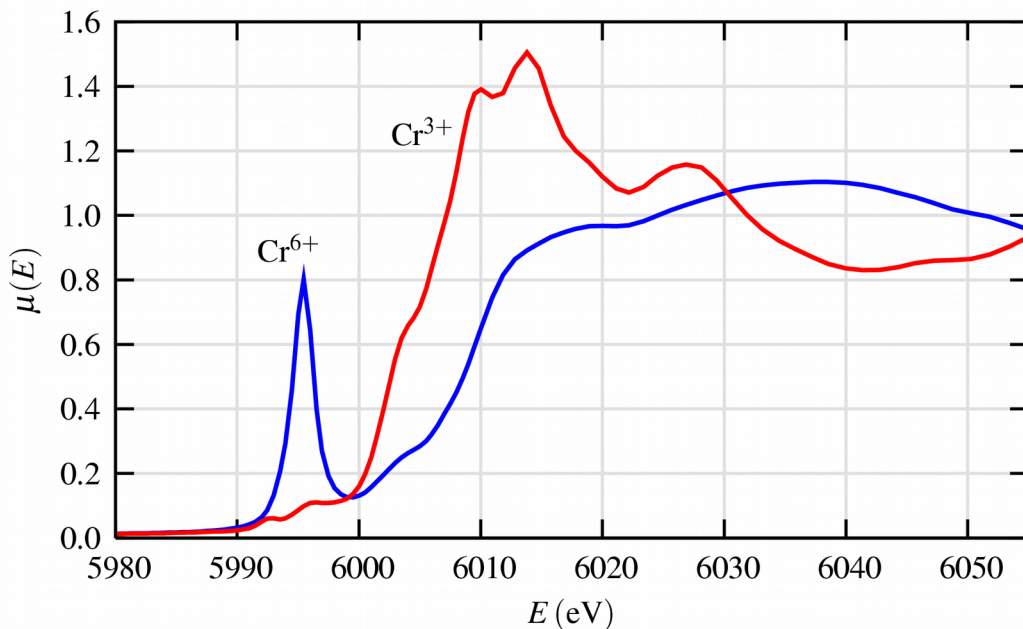
Kuva 6: K-kuoren XANES nikkeliyhdisteille. Ylemmän spektrikuvion $((\text{ClO}_4)_2)$ heikko $1s \rightarrow 3d$ siirtymästä aiheutuva piikki ja voimakas $1s \rightarrow 4p$ siirtymästä aiheutuva piikki johtuu sen neliötasoisesta koordinaatiosta. Alempi spektrikuvio on peräisin tetraedrisesti koordinoitusta yhdisteestä $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ [6].

Vaihtoehtoinen tapa tulkita XANES-spektriä onkin tutkia ligandien XANES:ia metallien XANES:in sijaan. Tämä tapa on hyödyllinen, kun tutkitaan esimerkiksi rikki- tai klooriligandeja. Tätä käytetään myös määrittämään eri yhdistelmien metallien ja ligandien orbitaalien sekoittumista. Ligandin XANES on hyödyllisempi kuin metallin, kun tutkittava siirtymä on ligandin tapauksessa $1s \rightarrow 3p$ ja metallien tapauksessa $1s \rightarrow 3d$. Ensimmäinen on sallittu siirtymä ja jälkimmäinen ei, jolloin jälkimmäinen on heikompi ja vaikeampi havaita.

Pre-edge-piikit syntyvät sidottujen tilojen siirtymistä. K-kuoren siirtymämetallien tapauksessa nämä siirtymät ovat usein kuorelta $1s$ kuorelle $3d$. Siirtymä on kielletty dipolisiirtymien valintasääntöjen nojalla, mutta selittyy $3d$ ja $4p$ kuorten hybridisaatiolla ja $3d$ -orbitaalien sekoittumisella ligandien p -orbitaalien kanssa. Hybridisaatio tarkoittaa kahden tai useamman saman atomin atomaarisen orbitaalin yhdistymistä uusiksi hybridiorbitaaleiksi. XANES-spektri onkin hyvin herkkä orbitaalien sekoittumiselle. Siirtymää kuorelta $1s$ kuorelle $3d$ voidaan käyttää ionin lähinaapurisymmetrian mittavälineenä. Pre-edge-piikin voimakkuus kasvaa, kun atomin keskisymmetrisyys vähenee. Tämä tarkoittaa sitä, että tetraedrisesti koordinoitun atomin spektrissä näkyy voimakkain piikki. Toiseksi voimakkain piikki olisi kompleksiyhdisteellä, joka on muodoltaan neliöpohjainen pyramidi ja

oktaedrisesti koordinoitulla olisi heikoin piikki [6].

Ionit, joilla on täyttämättömiä d-elektronivöitä, pd-hybridisaatio riippuu voimakkaasti koordinaatioympäristöstä. Tetraedriselle elektronirakenteelle hybridisaatio on voimakkaampi kuin oktaedriselle. XANES-spektrin muotoihin vaikuttaa myös huomattavasti p-elektronin mahdollisten tilojen määrä. Tilojen määrään vaikuttaa se, kuinka paljon d-orbitaalit ovat limittäin p-orbitaalien kanssa lähellä Fermi tasoa, joka on matalin täyttämätön tila. Tätä on havainnollistettu kuvassa 7. Tässä tapauksessa kromi 6+ on tetraedrisesti koordinoitu, jolloin tyhjät d-elektroniorbitaalit menevät limittäin p-tilojen kanssa, joita fotoelektroni pyrkii täyttämään. Kromi 6+:n tapauksessa pd-hybridisaatiosta aiheutuu hyvin lokalisoitunut molekyyliorbitaalitila. Tämä aiheuttaa spektriin voimakkaan pre-edge-piikin ennen absorptioreunaa, mikä voidaan tulkita siirtymänä sidotulle elektronitilalle [2].



Kuva 7: Kromin K-kuoren XANES-spektri Cr^{6+} - ja Cr^{3+} -oksidoille [2].

Siirtymämetallioksidoilla täyttämättömiä 3d-elektronitiloja lähellä Fermi tasoa ja täysi 3p-vyö. Lisäksi niillä on tyhjiä 2p-tiloja hapen takia, mutta nämä ovat liian kaukana, jotta ne menisivät limittäin metallin 1s-vyön kanssa. Tästä syystä metallien 3d-elektronit eivät yleensä osallistu absorptioprosessiin. Poikkeuksena on tilanne, jossa hapen 2p- ja metallin 3d-orbitaalit ovat vahvasti hybridisoituneet [2].

4 Yhteenveto

Tutkielmassa tutustuttiin XANES-menetelmän teoriaan ja tulkintaan 3d-siirtymämetalliesimerkkien avulla. Vaikkei XANES-menetelmälle ole olemassa täysin analyttistä tulkintaa, voidaan siitä saada monenlaista kemiallista ja fysikaalista tietoa tunnettujen mallispektrien avulla, määrittämällä hapetusluku ja päättämällä kolmiulotteinen rakenne. XANES-spektri on herkkä atomin hapetusluvulle ja koordinaatiokemialle.

XANES-alueella moninkertainen sironta vaikeuttaa analyttistä tulkintaa, mutta toisaalta se antaa ainutlaatuisella tavalla tietoa epäjärjestyneenkin aineen rakenteista. XANES-spektrin absorptiorajan energia kasvaa atomin hapetusluvun kasvaessa. Pre-edge-piikin muodosta voidaan päätellä mallispektrien avulla lähinaapureiden paikallinen symmetria. Pre-edge-piikin voimakkuus kasvaa, kun atomin keskisymmetrisyys vähenee.

XANES-alueen fysikaalinen synty tunnetaan, mutta analyttisiä ja teoreettisia työkaluja kehitetään edelleen. XANES-mittaukset ja analyysi ovat joskus hitaita ja epäluotettavia, mutta niistä saatava informaatio on merkittävää. Menetelmää hyödynnetään esimerkiksi kemiassa, biologiassa ja materiaalitieteissä.

Kirjallisuusluettelo

- [1] Als-Nielsen, J, McMorrow, D. *Elements of modern X-ray Physics*. Hoboken: Wiley, 2011
- [2] ”Fundamentals of xafs”. XAFS www-sivusto. http://xafs.org/Tutorials?-action=AttachFile&do=view&target=Newville_xas_fundamentals.pdf 16.3.2017
- [3] Henderson, G. S., Neuville, D. R., Downs, R. T., & Rosso, J. J. *Spectroscopic methods in mineralogy and materials sciences*. Chantilly, Virginia : Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 2014.
- [4] Harris, Randy. *Modern physics*. 2nd ed. San Francisco, CA: Pearson Addison-Wesley, 2008
- [5] Yamamoto T 2008 X-Ray Spectrom. **37**: 572-584
- [6] Penner-Hahn, J. E. *X-ray Absorption Spectroscopy*. University of Michigan, Ann Arbor. MI, USA