

CBPF-NF-081/83

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (EXAFS)

por

Aldo F. Craievich

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF  
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150  
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

## RESUMO

EXAFS é uma sigla derivada da expressão Extended X-Ray Absorption Fine Structure que se utiliza para denominar a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X. Para energias de foton acima da energia de ionização associada à camada K de cada átomo constituinte do sistema em estudo, observa-se: a) uma diminuição contínua do coeficiente de absorção com a energia se tratar-se de um gás ou b) oscilações (EXAFS) no caso do sistema ser sólido ou líquido. Estas oscilações estão relacionadas com a ordem a curta distância em torno do átomo absorvente. A análise das oscilações EXAFS permite obter a distância entre próximos vizinhos e o número de coordenação associados a cada uma das espécies atômicas do sistema. Em condições favoráveis os ângulos entre ligações químicas podem também ser determinados. Esta técnica está sendo utilizada para estabelecer modelos estruturais de sistemas cuja complexidade não permite o seu estudo pelos métodos clássicos de difração de raios-X, tais como: sítios ativos de proteínas em solução, estrutura superficial e de volume de catalizadores, metais amorfos e efeitos de matriz associados a impurezas em soluções sólidas. A técnica comum de medida utiliza radiação de sincrotron e monocromadores tipo "channel-cut", detecção mediante câmaras de ionização e varredura passo a passo. O diagrama EXAFS é obtido com radiação de sincrotron em aproximadamente 30 minutos. Resultados de qualidade comparável exigem tempos da ordem de 20 a 30 dias com geradores de raios-X convencionais. Recentes progressos de instrumentação associados à monocromatização (lâmina dispersiva) e de detecção (elementos C.C.D.) permitem se obter diagramas de EXAFS em tempos da ordem de  $10^3$  segundos. Isto abre novas perspectivas para o estudo de variações estruturais em processos dinâmicos e análises de sistemas com elementos em extremamente baixa concentração.

Palavras-Chave: EXAFS; Radiação sincrotônica; Espectroscopia de absorção

## 1 INTRODUÇÃO

EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) é uma técnica experimental de espectroscopia de raios-X que permite o estudo da ordem atômica de curto alcance em matéria condensada. Existem diferentes variantes de EXAFS. Todas elas utilizam radiação electromagnética incidente de espectro contínuo, na região dos raios-X duros ou moles. O espectro EXAFS é obtido analisando-se: a) o feixe transmitido (EXAFS por absorção), b) a radiação de fluorescência (EXAFS por fluorescência) ou c) os fotoelétrons liberados pelo material. Este último método é particularmente útil para o estudo de superfícies. Na Fig. 1 estão esquematizadas as três variantes de EXAFS. Nesta exposição nos referiremos, quase exclusivamente, a EXAFS por absorção.

## 2 DETERMINAÇÃO DA FUNÇÃO DE ABSORÇÃO

A função de absorção  $\mu(E)$  associada a um material de espessura constante  $x$  é obtida, em função da energia dos fotons  $E$ , a partir da equação

$$I_t(E) = I_o(E) e^{-\mu(E)x} \quad (1)$$

onde  $I_o(E)$  é a intensidade do feixe incidente e  $I_t(E)$  a do feixe transmitido (Fig. 1). Para se obter a função  $\mu(E)$ , pela técnica de absorção clássica, é necessário se dispor de uma fonte de radiação de espectro contínuo, um monocromador e dois detectores de radiação para a medição das intensidades  $I_o$  e  $I_t$ .

Um esquema do arranjo experimental é representado na Fig. 2. O monocromador é constituído de um cristal duplo, geralmente germanio ou silício, de planos cristalográficos paralelos. A energia do foton  $E$  está relacionada com o seu comprimento de onda  $\lambda$  por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

onde  $h$  é a constante de Plank e  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Variando-se o ângulo de incidência  $\theta$  do feixe incidente (Fig. 2) obtem-se um feixe refletido de comprimentos de onda dados pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

onde  $d$  é a distância interplanar da família de planos refletorres e  $n = 1, 2, \dots$  representa a ordem da reflexão. A partir das equações 2 e 3 obtem-se a relação entre a energia do foton e o ângulo de Bragg:

$$E = \frac{hc}{2d \sin \theta} \quad (4)$$

para a componente fundamental com  $n = 1$ .

Quando o ângulo  $\theta$  é variado mediante uma rotação  $\omega$  do cristal monocromador, a amostra e detectores devem ser deslocados verticalmente para manter o feixe incidente em condições equivalentes (zona de análise do sistema constante). A correlação

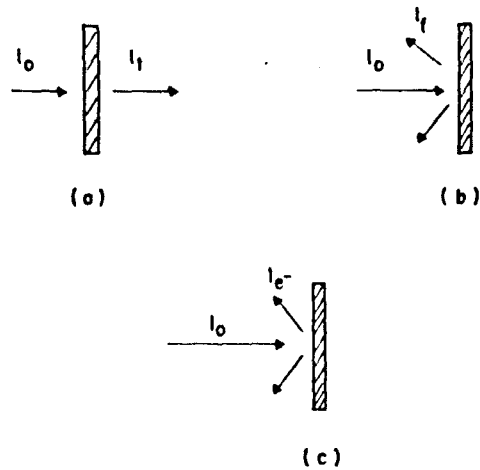


Fig. 1: Esquemas das três variantes de técnicas de EXAFS: a) EXAFS por absorção, b) EXAFS por fluorescência e c) EXAFS com análise eletrônica. A segunda é mais sensível que a primeira mas requer detectores mais elaborados. A terceira permite o estudo de estruturas de superfície devido à curta distância percorrida pelos fotoelétrons no interior dos sólidos.

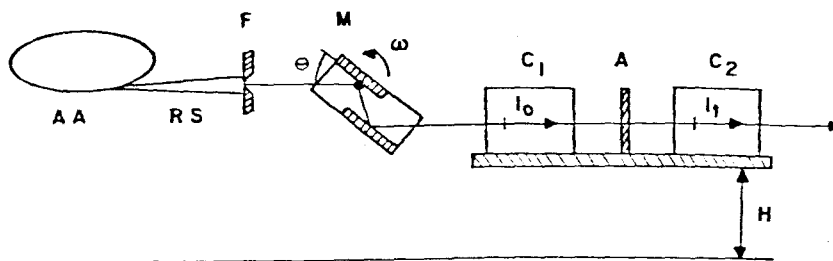


Fig. 2: Arranjo experimental clássico em estudos de EXAFS usando radiação síncrotron (RS) proveniente de um anel de armazenamento (AA) e varredura em energia passo a passo. O monocromador tipo "channel cut" M é geralmente um cristal de germânio ou silício monolítico com um canal cortado nele com faces paralelas a uma das famílias de planos de alta refletividade. As intensidades incidentes  $I_0$  e transmitida  $I_t$  são medidas mediante duas câmaras de ionização,  $C_1$  e  $C_2$ , situadas a ambos os lados da amostra A.

da rotação do monocromador,  $\omega$ , e o deslocamento vertical,  $H$ , é usualmente controlada por computador, o qual geralmente fornece o coeficiente de absorção em função da energia do foton,  $\mu(E)$ , a partir dos valores de intensidades  $I_0$  e  $I_t$  para cada ângulo  $\theta$ .

### 3 DEPENDENCIA COM A ENERGIA DA FUNÇÃO DE ABSORÇÃO

Os coeficientes de absorção de gases monoatômicos são funções decrescentes em todo range de energia, exceptuando as chamadas arestas de absorção (Fig. 3a). Estas discontinuidades de absorção correspondem a energias diferentes para cada elemento atômico e estão associadas às energias de ionização de cada camada eletrônica. Para valores de energia dos foton incidentes superiores às energias das diferentes arestas de cada elemento atômico do sistema, teremos no material absorvente, a produção de fotoeletrons (eletrons que são ejetados pelo átomo) emergentes da respectiva camada atômica.

Para entender as características e propriedades do espectro de absorção, devemos salientar que o tipo de função de absorção mostrado na Fig. 3a é observado apenas quando o sistema se encontra em estado de gas monoatômico. Quando se trata de um gas molecular ou de um sistema condensado (líquido, cristalino ou amorfo) observam-se oscilações da função absorção num domínio de energia acima das arestas de absorção (Fig. 3b).

As características diferentes dos espectros de absorção de átomos em matéria condensada (ou em gas molecular) e os de átomos livres (gases monoatômicos) permitiram concluir que as oscilações no espectro estão relacionadas com a ordem atômica a curto alcance ao redor do átomo absorvente e não com a estrutura eletrônica interna do átomo. Por isso, devido a ausência de ordem atômica em gases monoatômicos ideais, a função de absorção destes sistemas não apresenta essas oscilações.

### 4 FUNÇÃO EXAFS

Na Fig. 4 se apresentam as contribuições à função de absorção,  $\mu_0(E)$ , das camadas L, M, etc. e as contribuições da camada  $k$  corresponde a um átomo livre  $\mu_{k1}$  e ao sistema em estudo  $\mu_k(E)$ . A parte oscilatória  $\chi(E)$  devido a ordem atômica a curto alcance, é chamada função EXAFS. Esta função é obtida mediante a expressão:

$$\chi(E) = \frac{\mu_k(E) - \mu_{k1}(E)}{\mu_{k1}(E)} \quad (5)$$

A função  $\mu_0(E)$  é obtida para  $E > E_K$  mediante extrapolação linear. A função  $\mu_k$  pode assim ser determinada ( $\mu_k = \mu - \mu_0$ ). A função  $\mu_{k1}$  é deduzida a partir do conjunto de pontos de inflexão da curva  $\mu_k(E)$ . A função EXAFS é em geral expressada em função do número de onda,  $k$ , do fotoeletron ejetado pelo átomo absorvente. O número de onda do fotoeletron está relacionado com a energia do foton por

$$k = \frac{2\pi}{h} [2m(E-E_0)]^{1/2} \quad (6)$$

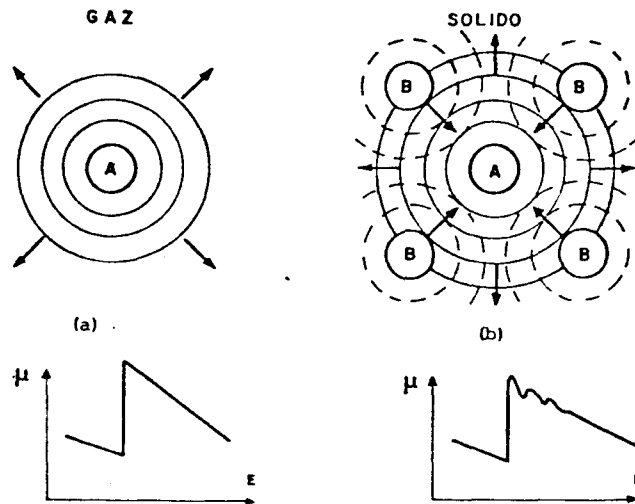


Fig. 3: Na parte superior se esquematizam as frentes de ondas associadas aos fotoeletrons (linha cheia) para os casos de átomos absorventes (A) livres e num meio de matéria condensada. As circunferências tracejadas indicam as frentes de onda associadas aos fotoeletrons após espalhamento pelos átomos primeiros vizinhos (B). Na parte inferior se esquematizam curvas de coeficientes de absorção em função da energia dos fôtons incidentes.

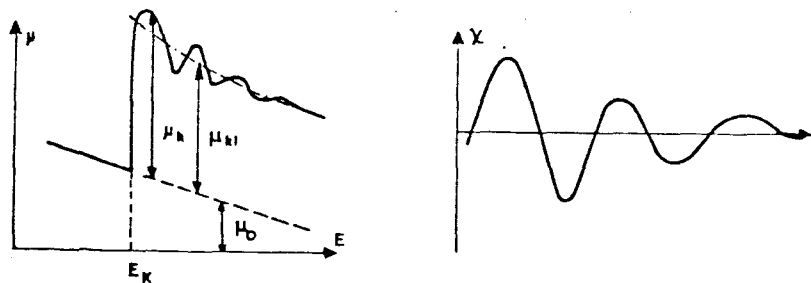


Fig. 4: A esquerda se representa uma função de absorção com as contribuições das camadas K e das outras camadas. A parte oscilatória (espectro EXAFS) da função de absorção está representada esquematicamente à direita.

onde  $m$  é a massa do elétron e  $E_0$  é a energia limiar associada ao zero da energia cinética do fotoelétron. A equação 6 se deduz da equação de conservação da energia no processo de fotoemissão.

## 5 EXAFS E ORDEM A CURTO ALCANCE

As primeiras medições em laboratório das oscilações EXAFS de veram-se a Ray(1) e Kievit and Lindsay(2) ao redor de 1930. A primeira tentativa teórica para relacionar o EXAFS com a estrutura do sólido deve-se a Kronig(3) que utilizou o conceito de estrutura de faixas de energia. Este enfoque do problema foi chamado de teoria da ordem a longo alcance. Foi provado 40 anos mais tarde, por Perel e Deslattes(4), que esta teoria não é a correta para explicar as oscilações EXAFS. Um argumento simples contra a teoria da ordem a longo alcance é a observação de que as oscilações EXAFS de sólidos cristalinos e amorfos são bastante semelhantes.

Uma teoria alternativa para EXAFS, elaborada a partir de 1930, postulou que as oscilações são consequência de efeitos de interferência entre a onda associada ao fotoelétron ejetado pelo átomo absorvente e as ondas retro-espalhadas pelo próximos vizinhos. Este modelo clássico foi desenvolvido posteriormente em base a conceitos de mecânica quântica. Os resultados teóricos mostraram que a probabilidade de transição entre um estado eletrônico inicial profundo (da camada K por exemplo) e um estado de "elétron livre" é uma função que decresce monotonicamente com a energia para energias maiores que a energia de ionização da camada correspondente ao estado inicial. - A probabilidade de transição é modulada quando o estado final não é um estado de elétron livre, como no caso de sólidos ou líquidos(5). A modulação da probabilidade de transição se manifesta na função EXAFS. Este enfoque constituiu a chamada teoria da ordem a curto alcance.

A função EXAFS teórica de um sistema isotrópico com ordem a curto alcance foi obtida sob a hipótese de que os processos envolvem apenas um elétron e que o espalhamento dos fôtons é simples (ausência de espalhamento eletrônico múltipla). A função EXAFS pode ser expressada nessas condições por:

$$\chi(k) = \sum_i N_i F_i(k) \frac{\sin[2kr_i + \phi_i(k)]}{kr_i^2} e^{-2\sigma_i k^2} e^{-\frac{r_i}{\lambda}} \quad (7)$$

onde  $k$  é o número de onda do fotoelétron definido na equação 6.  $F_i(k)$  é a amplitude de retroespalhamento (espalhamento para ângulo de scattering  $\epsilon = \pi$ ) dos  $N_i$  átomos vizinhos do tipo  $i$  localizados a uma distância  $r_i$  do átomo absorvente,  $\exp(-2\sigma_i k^2)$  é o fator de Debye-Waller,  $\exp(-r_i/\lambda)$  é o termo que tem em conta o curto caminho que percorre o elétron devido à absorção ou espalhamento inelástico e  $\phi_i(k)$  é a defasagem eletrônica total (função do número de onda) nos processos de emissão e espalhamento elástico dos elétrons ejetados pelo átomo absorvente, pelos átomos vizinhos de tipo  $i$ .

Os parâmetros estruturais que podem ser obtidos das curvas experimentais de EXAFS usando-se a equação 7 são: a) os números de coordenação  $N_i$  e b) as distâncias de próximos vizinhos

$r_i$ , de todas espécies atômicas do sistema. A característica importante do EXAFS é que as oscilações associadas a todas as espécies absorventes podem ser obtidas separadamente. Cada uma delas se localiza na região de energia vizinha as arestas de absorção do correspondente elemento atômico.

Os ajustes das curvas teóricas e experimentais permitiriam também a determinação dos parâmetros  $\sigma$ ,  $\lambda$  e  $E_0$ , mas os valores que deles se obtêm são em geral de baixa precisão devido as aproximações envolvidas na teoria que conduz a expressão de  $\chi(E)$ .

É interessante observar que a equação fundamental do EXAFS (equação 7) foi derivada a partir de primeiros princípios por Sayers, Stern e Little(5) em 1971 mas ela era já conhecida como o produto de contribuições teóricas iniciadas em 1930. A componente trigonométrica da equação 7 ( $\sin 2kr_i$ ), associada a interferência entre as ondas associadas ao elétron ejetado pelo átomo absorvente e retroespalhado, foi proposta em 1932 por Kronig(6) para moléculas. Petersen(7) em 1932 incluiu as defasagens  $\phi_i$  à teoria para moléculas. Um importante progresso foi devido a Kostarev(8) que em 1941 afirmou que a teoria de ordem a curto alcance em moléculas era, também, válida para sólidos. O termo de vida média dos fotoelétrons  $\exp(-r_i/\lambda)$  foi introduzido por Sawada(9) em 1959 e, finalmente, Shmidt(10) em 1961 adicionou o fator de Debye - Waller  $\exp(-2\sigma k^2)$ .

As contribuições capitais do trabalho de Sayers, Stern e Little(5) foram: a) ter percebido que a transformada de Fourier:

$$F.T. = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \int k\chi(k) \exp(-2ikr) dk$$

permite obter a função de distribuição parcial de pares (associado ao átomo absorvente)  $g_i(r)$ , a qual representa uma contribuição evidente ao estabelecimento dos modelos estruturais e b) ter mostrado a aplicabilidade e confiabilidade do método de transformação de Fourier, determinando mediante EXAFS as estruturas locais, já bem conhecidas, do germanio cristalino e amorfo. Segundo Sayers(11) a evidência da possibilidade de obtenção direta a partir das oscilações EXAFS, de parâmetros estruturais bem definidos, representa a contribuição mais relevante do trabalho da referência 5.

Aos efeitos de se determinar as distâncias de próximos vizinhos  $r_i$  e os números de coordenação  $N_i$ , é necessário se conhecer as defasagens e a amplitude de espalhamento associadas a cada par de átomos em função do número de onda do fotoelétron para valores de  $k$  compreendidos entre 0 e  $20\text{\AA}^{-1}$ . Foram realizados numerosos cálculos desses parâmetros cujos resultados são satisfatórios para valores médios e altos de  $k$ . Em particular as defasagens  $\phi(k)$ , calculadas teoricamente para valores de energia inferiores a 50 eV, são de baixa precisão.

Dois métodos gerais são comumente usados para determinar  $r_i$  e  $N_i$ : a) o método de transformação de Fourier, já descrito, e b) o método direto de ajuste entre as curvas de EXAFS experimentais e as calculadas teoricamente a partir de modelos de estrutura. No caso de se querer determinar somente as distâncias de próximos vizinhos é usado um método mais simples de transforma-



ção de Fourier, filtrado e transformação inversa(12). Este método não precisa do conhecimento das amplitudes de espalhamento (apenas as defasagens são necessárias).

## 6 APLICAÇÕES

Aos efeitos de avaliar a importância do EXAFS como uma ferramenta experimental em Ciências dos Materiais e Biofísica, devemos lembrar que nestas disciplinas se estudam sistemas "complexos", usualmente compostos de vários ou muitos elementos atômicos. Citaremos em Ciências dos Materiais os diversos tipos de ligas, vidros comuns ou metálicos, catalizadores e minerais e, em Biofísica, membranas e proteínas em solução. As estruturas locais na vizinhança de cada uma das espécies atômicas destes sistemas não podem ser conhecidas com precisão mediante técnicas de difração de raios-X.

As técnicas de difração de raios-X utilizadas em materiais amorfos ou vítreos permitem a obtenção da função  $g(r)$ , chamada função de distribuição radial total.  $4\pi r^2 g(r) dr$  representa o número médio de centros atômicos situados a distâncias compreendidas entre  $r$  e  $r+dr$ , medidas a partir de cada um dos átomos do sistema. É difícil se obter um modelo estrutural para um sistema a partir de  $g(r)$  quando ele é composto de mais de duas espécies atômicas. Como exemplo citaremos estudos de vidros de sílica: a estrutura do  $\text{SiO}_2$  puro foi determinada mediante a técnica de difração, a qual, entretanto, conduziu a resultados errados quando utilizada em vidros de sílica contendo óxidos modificadores ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ).

Estando as oscilações EXAFS associadas a cada átomo absorvente em regiões diferentes do espectro, é possível se isolar mediante transformação de Fourier as funções  $g_i(r)$ , que são as funções de distribuição radial parciais associadas a cada uma das espécies atômicas do sistema. A função de distribuição radial total está relacionada com as funções de distribuição radial parciais por

$$g = \sum c_i g_i,$$

onde  $c_i$  são as frações atômicas de cada um dos átomos presentes. O conhecimento das funções parciais  $g_i$  permite um estudo independente das estruturas associadas às vizinhanças de cada tipo de átomo ao sistema. Em Biofísica essa característica da técnica EXAFS é utilizada no estudo estrutural de certos "sítios ativos" associados a um tipo particular de átomo, que pode conter as informações relevantes para a compreensão da função molecular.

Outros tipos de materiais "complexos", desde o ponto de vista da dificuldade dos estudos estruturais, são as soluções sólidas diluídas. Como exemplo particular podem ser citados os semicondutores com vários tipos de dopantes. Algumas características associadas à estrutura local na vizinhança dos átomos dopantes poderiam, em princípio, ser obtidas a partir de estudos de espalhamento difuso de raios-X ou neutrons. Isso, na realidade, não é possível devido à superposição do espalhamento produzido pelas imperfeições associadas a cada um dos dopantes. De novo, a técnica de EXAFS dá informação independente das estruturas locais na vizinhança de cada uma das espécies dopantes presentes.

No presente Encontro diversas aplicações de EXAFS em estudo de vidros(13), catalizadores(14) e sistemas biológicos(15) foram mencionadas. Com respeito à aplicação do EXAFS ao estudo de soluções metálicas diluídas, os resultados em Al-Zn (ver Fig. 5), Cu-Ag(16) e Mg-Zn(17) mostram as possibilidades do método para a determinação das distâncias de primeiros vizinhos e número de coordenação. Merece se salientar a séria discrepância entre os valores das distâncias  $r_1$  (entre os átomos de impureza e os primeiros vizinhos da matriz) obtidos a) por EXAFS, e b) a partir de medidas de variação parâmetro de rede com a concentração por difração de raios-X. O valor de  $r_1$  obtido por EXAFS é de 1.5 até 3 vezes o valor obtido a partir da lei de Vegard, via a teoria elástica do meio contínuo(7). Desde que o erro do valor obtido por EXAFS não é maior de 1%, percebe-se que a teoria elástica utilizada não é uma boa aproximação (como era de se supor) e que ela pode ser usada apenas em métodos qualitativos (16) (17).

## 7 PROGRESSOS RECENTES

Desde 1930 até 1972 os estudos experimentais de EXAFS não contribuíram significativamente ao conhecimento da estrutura dos materiais. Duas foram as razões: a) a pobre qualidade dos espectros EXAFS que eram obtidos, decorrente da relativa baixa intensidade do espectro contínuo da radiação fornecida por fontes de raios-X convencionais (tubos) e b) a ausência de método de análise que permitisse derivar os parâmetros estruturais relevantes a partir de curvas de EXAFS experimentais.

O trabalho de Sayers, Stern e Little(5) de 1971 provou que da função EXAFS pode-se derivar, mediante uma transformação de Fourier, a função de distribuição parcial de pares. Isto constituiu o início da utilização sistemática da equação 7 em estudos estruturais dos mais diversos sistemas. Quase simultaneamente com o trabalho de Sayers et al.(5) começaram a ser utilizadas fontes de radiação sincrotron, as quais forneceram radiação x de espectro branco com intensidade da ordem de  $10^4$  a  $10^5$  vezes maior que as disponíveis com geradores convencionais. Esta alta intensidade permitiu reduzir o tempo necessário para a obtenção de espectros EXAFS, mediante varredura em energia passo a passo, de várias semanas para meia hora, aproximadamente.

O progresso teórico que representou o trabalho de Sayers et al.(5) e a disponibilidade em diversos centros de radiação sincrotron produziram um enorme crescimento da atividade em pesquisa de EXAFS. Num deles em particular, o laboratório de LURE de Orsay, na França, existe uma montagem EXAFS operando desde 1975. A partir de 1979 um novo equipamento foi instalado no anel de baixa energia ACO para estudos de EXAFS na região dos raios-X moles ( $E = 1$  KeV). Isto permite o estudo de sistemas nos quais o átomo absorvente pode ser de número atômico relativamente baixo (Si, P, etc.). No presente ano, devido ao alto número de usuários, duas novas montagens foram instaladas. Existem em consequência na atualidade, no LURE, quatro estações de trabalho EXAFS em funcionamento.

Realizam-se no presente esforços paralelos em Stanford e Orsay para desenvolverem novos tipos de montagens EXAFS de tipo dispersivo. Nesta técnica se utiliza um monocromador curvado

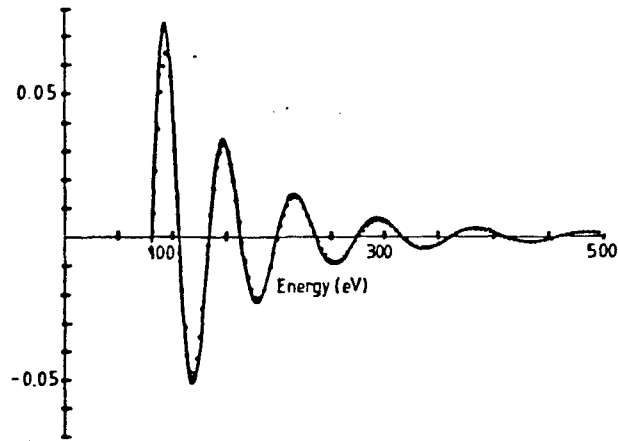


Fig. 5: Absorção pela solução sólida Al-4.4%Zn acima da aresta  $K$  do Zn (16). Comparação das oscilações EXAFS experimentais (pontos) e da calculada para um modelo de segregação (zonas de Guinier-Preston). As distâncias Zn-Zn e Zn-Al obtidas são 2.81 e 2.83 Å, respectivamente. Os números médios de átomos de Zn e Al (primeiros vizinhos do Zn) determinados são 1.5 e 10.5, respectivamente.

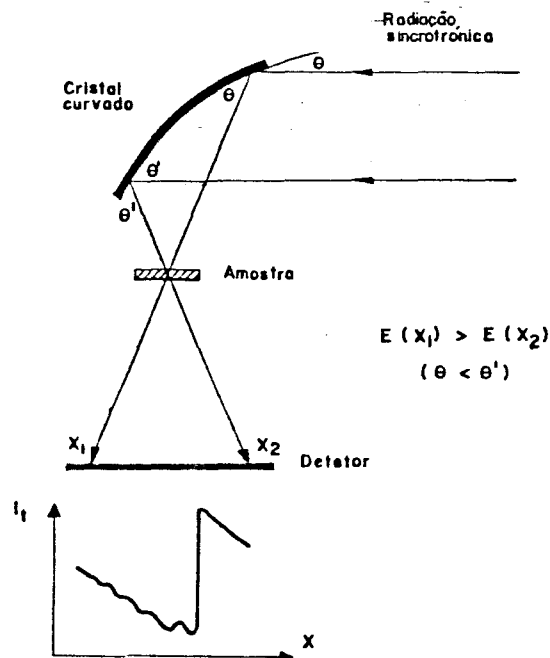


Fig. 6: Arranjo experimental de EXAFS mediante o método dispersivo. O espectro é obtido em filme ou detetor sensível à posição, simultaneamente para todo valor de energia(18). Os ângulos de Bragg são variáveis. A energia  $E$  associada a cada posição  $x$  no detetor, ou filme, é determinada com o auxílio da equação 4.

como se mostra na figura 6. Devido a que os ângulos de Bragg variam para cada raio, tem-se um feixe com larga faixa de espectro incidindo na amostra. Um filme ou um detector sensível à posição situado após a amostra permite a obtenção do espectro EXAFS sem necessidade de varredura. Tempos inferiores a 1 segundo são suficientes para se obter em numerosos casos espectros EXAFS em modo dispersivo com resolução em energia comparável ao método clássico.

## 8 LIMITAÇÕES

Para se obter parâmetros estruturais precisos mediante EXAFS é necessário se examinar vários aspectos do trabalho experimental e da teoria envolvida. Os mais importantes são a) possibilidade de contaminação do feixe incidente, após o monocromador, com harmônicos; b) não aplicabilidade da aproximação sobre "transferibilidade" das defasagens eletrônicas e c) não verificação das hipóteses de espalhamento eletrônico simples e processo de um elétron.

A "contaminação" do feixe com harmônicos é devida as características intrínsecas dos monocromadores. Eles são monocristais planos e refletem apenas a parte da radiação branca que satisfaz a lei de Bragg (equação 3). Para  $n = 1$  se tem a componente fundamental e para  $n = 2, 3$  etc. as contribuições dos harmônicos de ordem crescente.

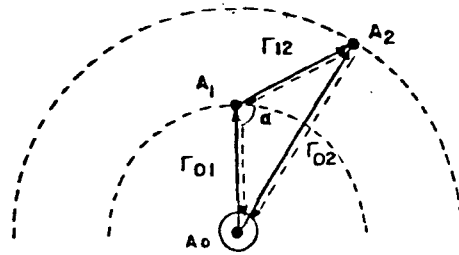
A contribuição dos harmônicos, quando significativa, impede de se obter resultados confiáveis dos espectros EXAFS. Para suprimir essa contribuição, a solução trivial é reduzir a energia dos elétrons do anel de armazenamento. Como o comprimento de onda mínimo  $\lambda_m$  do espectro de radiação síncrotron é dado aproximadamente por

$$\lambda_m [\text{Å}] = \frac{1}{3} \left( \frac{18.6}{\{E[\text{GeV}]\}^2 B[\text{Tesla}]} \right) \quad (8)$$

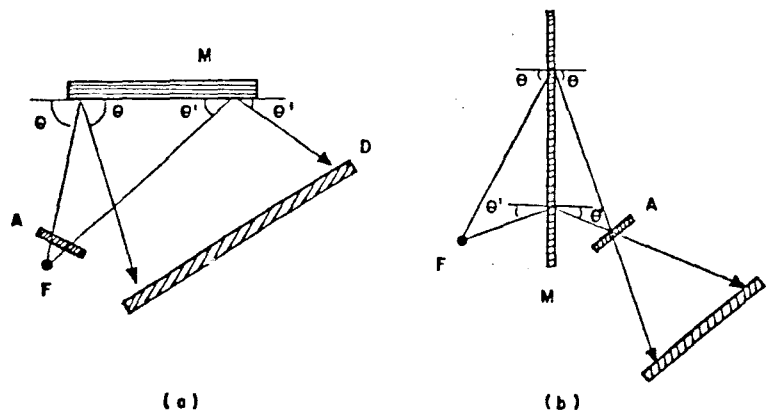
onde  $E$  é a energia dos elétrons e  $B$  o campo magnético do ímã de fletor, pode-se reduzir  $E$  até que  $\lambda_m$  seja superior ao comprimento  $\lambda/2$  do componente harmônico  $n = 2$ .

Quando a radiação síncrotron está sendo utilizada simultaneamente por vários usuários, a solução acima é frequentemente inviável. A solução alternativa é o uso de um monocromador duplo de cristais independentes (em lugar do cristal duplo monolítico). Desorientando ligeiramente um dos cristais com respeito ao outro pode-se reduzir em grau maior as intensidades dos harmônicos de ordem superior que a da componente fundamental (19). Isto permite reduzir a limites toleráveis a intensidade dos harmônicos perdendo-se da ordem de apenas 20% de intensidade da componente fundamental.

A hipótese da "transferibilidade" das defasagens e amplitudes de espalhamento dos elétrons supõe que qualquer par atômico tem essas funções definidas, independentemente do tipo de ligação química. Esta é, na realidade, uma aproximação e constitui a principal limitação da teoria existente de EXAFS. Ultimamente estes problemas estão sendo analisados criticamente, visando-se estimar a influência das aproximações utilizadas nos valores dos parâmetros estruturais obtidos (20).



**Fig. 7:** Esquema onde se mostram os caminhos que contribuem ao termo trigonométrico de equação 7 e o novo parâmetro  $\alpha$  que representa o ângulo entre ligações químicas. No caso de espalhamento simples eles são:  $2r_{01}$  e  $2r_{02}$ . Incluindo o espalhamento duplo tem-se  $\Delta' = 2(r_{01} + r_{12})$  e também  $\Delta'' = r_{01} + r_{12} + r_{02}$ . Para  $\alpha \lesssim \pi/2$  a contribuição do espalhamento duplo é pequena (23), mas no caso limite de  $\alpha = \pi$  é a contribuição  $\Delta'$  a predominante (A<sub>0</sub>: átomo absorvente, A<sub>1</sub>: primeiro vizinho, A<sub>2</sub>: segundo vizinho).



**Fig. 8:** Arranjos experimentais do tipo dispersivo para montagens de laboratório com geradores convencionais: a) geometria Bragg e b) geometria Laue. F: fonte de raios-X, A: espécimen, M: monocromador, D: detetor sensível a posição ou filme.

A aproximação de espalhamento eletrônico simples não inclui processos de espalhamento múltiplo que pode chegar a ser importante como, por exemplo, em sistemas lineares. Para materiais de estrutura qualquer, o espalhamento múltiplo contribui apenas como efeito de segunda ordem para altos valores da energia do fotoeletron. A contribuição é em geral significativa a baixas energias. Nessa mesma região de baixa energia as funções  $F(k)$  e  $\phi(k)$  são bastante imprecisas. Em consequência, as funções EXAFS são geralmente filtradas para suprimir essas componentes de baixo  $k$ .

A filtragem do espectro EXAFS produz erros sistemáticos, em particular, na determinação das distâncias de próximos vizinhos de sistemas altamente anarmônicos (como os sólidos amorfos). Kortright et al.(21) propuzeram um método de associação da técnica EXAFS e de espalhamento de raios-X para contornar este problema.

Teo(22) desenvolveu uma teoria que adiciona à equação 7 termos que levam em conta o espalhamento múltiplo dos fotoelétrons como indicado na Fig. 7. Ela permite, as custas de um cálculo mais complexo, se obter os parâmetros estruturais com maior precisão. O aspecto interessante da teoria de Teo é a inclusão na equação 7 de novos parâmetros estruturais: os ângulos entre ligações químicas. Teo determinou, mediante ajuste entre curvas experimentais e teóricas, os ângulos entre ligações em estruturas conhecidas e afirma que eles podem se obter com um grau de precisão de 5%(23). O conhecimento desses ângulos é às vezes indispensável para a elaboração de um modelo estrutural em sistemas complexos.

## 9 PERSPECTIVAS

A possibilidade de se fazer experiências de EXAFS em modo dispersivo, junto com o desenvolvimento de detectores sensíveis à posição ultra rápidos, baseados em elementos do tipo CCD (charge coupled device), abre perspectivas novas para estudos estruturais de processos cinéticos. Na atualidade já se obtém em montagens especiais diagramas de EXAFS em tempo da ordem de  $10^{-3}$  segundos (em lugar dos 30 minutos dos sistemas com varredura de energia). Além dos progressos nas técnicas de detecção, a disponibilidade nos próximos anos de wigglers multipolos e onduladores na faixa dos raios-X aumentará em várias ordens de grandeza as intensidades da radiação sincrotron e, conseqüentemente, diminuirá significativamente os tempos necessários para obtenção das curvas EXAFS. A associação dos progressos em emissão e detecção de raios-X poderá permitir a realização de experiências EXAFS aproveitando a estrutura temporal da radiação sincrotron (pulsos de aproximadamente 1ns cada microsegundo). Nestas condições poderá se aplicar não somente ao estudo de estruturas estáticas, se não também às variações estruturais durante, por exemplo, certas reações químicas.

Uma montagem de EXAFS em modo dispersivo também pode ser instalada em um gerador de raios-X convencional (Fig. 8). Na atualidade é possível se obter diagramas EXAFS em modo dispersivo com resolução de energia razoável em tempos de ordem de algumas horas, em lugar de algumas semanas necessárias com o método clã

sico de varredura de energia. Utilizando um gerador de raios-X de anodo rotatório, em associação com um detetor sensível à posição, podem ser obtidos espectros EXAFS em modo dispersivo em tempos da ordem de 1 hora.

A revisão crítica que está sendo realizada no presente da teoria clássica de EXAFS poderá conduzir a progressos sensíveis na análise dos resultados experimentais visando à obtenção de parâmetros estruturais. Isso permitirá a determinação da estrutura com maior precisão, e principalmente, se estabelecer mais claramente essa precisão e as limitações do método.

Estimamos que num futuro próximo os estudos de sistemas estáticos com alta concentração de elemento absorvente serão realizados rotineiramente com geradores convencionais, principalmente em montagens de modo dispersivo. Os sistemas estáticos, com elementos absorventes em baixa concentração, deverão continuar a ser estudados usando-se radiação sincrotron. As montagens em modo dispersivo estarão disponíveis em breve em diversos laboratórios de radiação sincrotron (Orsay e Stanford) para utilização dos usuários. Eles permitirão a obtenção de seqüências rápidas de espectros EXAFS. Ter-se-á assim, a possibilidade de se estudar transformações estruturais impossíveis de serem analisadas com qualquer outro método experimental.

Precisa-se também, mencionar a importância da disponibilidade de montagens EXAFS em laboratórios convencionais para ensino e primeiros testes. Isso contribui sensivelmente para um uso mais eficiente das montagens EXAFS existentes em laboratórios que dispõem de radiação sincrotron.

#### REFERÊNCIAS

- 1) B.B. Ray, *Zeit. F. Physik* 55, 119 (1929).
- 2) B. Kievit and G.A. Lindsay, *Phys. Rev.* 36, 648 (1930).
- 3) R. de L. Kronig, *Z. Physik* 70, 317 (1931).
- 4) J. Perel and R.D. Deslattes, *Phys. Rev.* B2, 1317 (1970).
- 5) D.E. Sayers, E.A. Stern and F.W. Little, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1204 (1971).
- 6) R. de L. Kronig, *Zeit. F. Physik* 75, 468 (1932).
- 7) H. Peterson, *Zeit. F. Physik* 76, (1932).
- 8) A.I. Kostarev, *Zh. Eksper, Teor, Fiz.* 11, 60 (1941).
- 9) M. Sawada, *Rep. Sci. Works Osaka Univ.* 7, 1 (1959).
- 10) V.V. Shmidt, *Bull. Acad. Sci. USSR Ser. Phys.* 25, 998 (1961)
- 11) D.E. Sayers. Comunicação pessoal.
- 12) G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner and A. Werner, *Phys. Rev.* B17, 148 (1978).
- 13) E. Zanotto. Este volume.
- 14) P. James Viccaro. Este volume.

- 15) B. Bemski. Este volume.
- 16) J. Mimault, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, A. Sadoc and D. Spanjard, J. Phys. F. 11, 1311 (1981).
- 17) A. Craievich, E. Dartyge, A. Fontaine and D. Raoux, Springer Series in Chemical Physics 27, 274 (1983).
- 18) A.F. Flank, A. Fontaine, A. Jucha, M. Lemonnier, D. Raoux and C. Williams, Springer Series in Chemical Physics 27, 405 (1983).
- 19) R. Rodrigues. Este volume.
- 20) R.F. Pettifer and A.D. Cox, Springer Series in Chemical Physics 27, 66 (1983).
- 21) J. Kortright, W. Warburton and A. Bienenstock, Springer Series in Chemical Physics 27, 362 (1983).
- 22) B.K. Teo and D.C. Joy, EXAFS Spectroscopy, Capítulo 3, Plenum Press (1981) Physics, 27, 11 (1981).
- 23) B.K. Teo. Springer Series in Chemical Physics, 27, 11 (1983).

## BIBLIOGRAFIA GERAL

- "Synchrotron Radiation: Technique and Applications", Ed. C. Kunz, Springer - Verlag, Berlin (1979).
- "Synchrotron Radiation Research" H. Winnik and S. Doniach, Plenum Press, New York (1980).
- "EXAFS Spectroscopy", B.K. Teo and D.C. Joy, Plenum Press, New York (1981).
- "Handbook on Synchrotron Radiation", Vol. 1, Ed. D.E. Eastman and Y. Farge, North Holland, Amsterdam (1983).
- "Proceedings of the II International Conference on EXAFS and Near-Edge Structure", Frascati, September 1982, Springer Series in Chemical Physics, Ed. A. Bianconi, Vol. 27, Springer-Verlag, Berlin (1983).