



XAS 原理与应用

张静

jzhang@ihep.ac.cn



中国科学院高能物理研究所

环境科学的需求

XAS的物理图像

XAS的应用

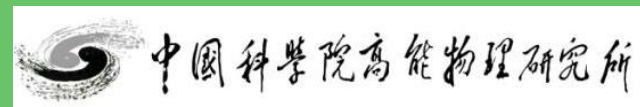


北京同步辐射装置
Beijing Synchrotron Radiation Facility

环境科学的需求

×射线吸收谱学实验
和数据分析讲习班

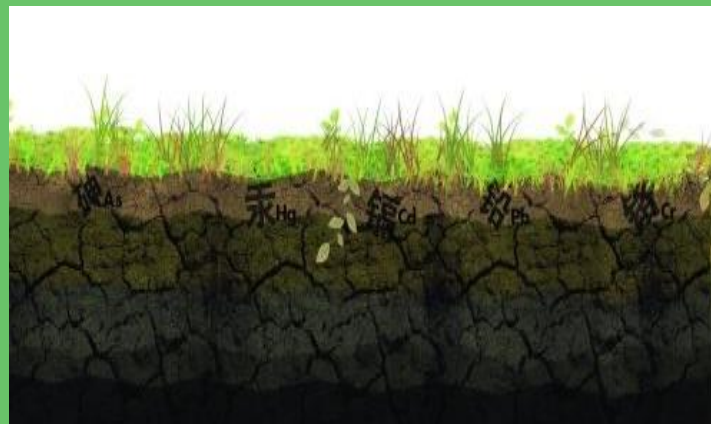
武汉·2014
WUHAN·2014



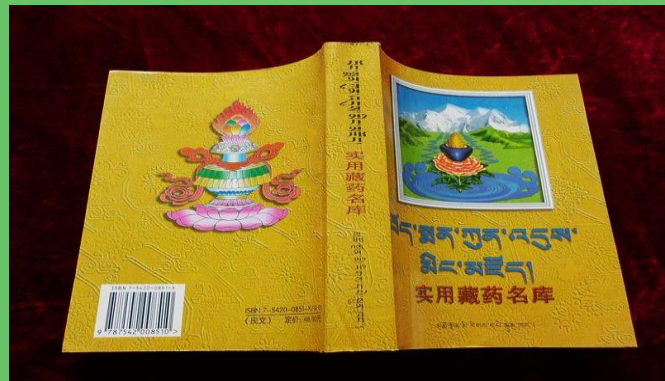
中国科学院高能物理研究所

在我们生活环境中的一些元素

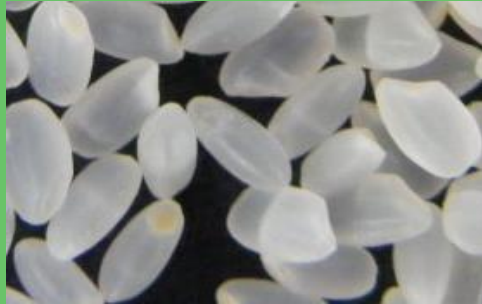
负面



正面



我们环境中的植物,食物和土壤



可持续发展的环境：汽车尾气处理



催化剂的应用：大大减少汽车尾气排放的主要污染物
一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物

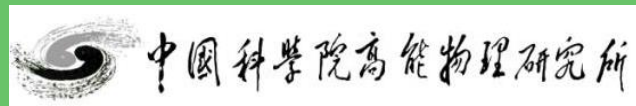


北京同步辐射装置
Beijing Synchrotron Radiation Facility

XAS的物理图像

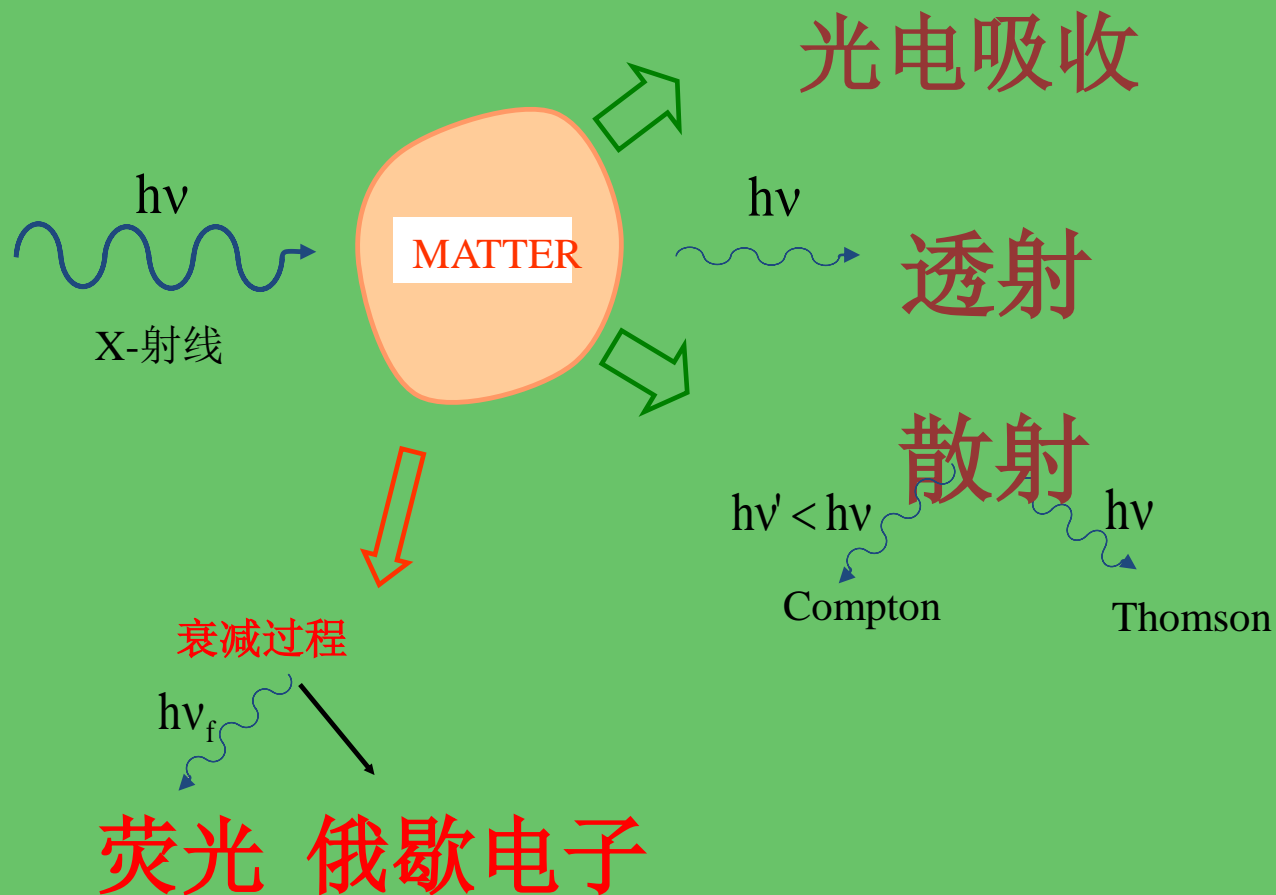
X射线吸收谱学实验
和数据解析讲习班

武汉·2014
WUHAN·2014

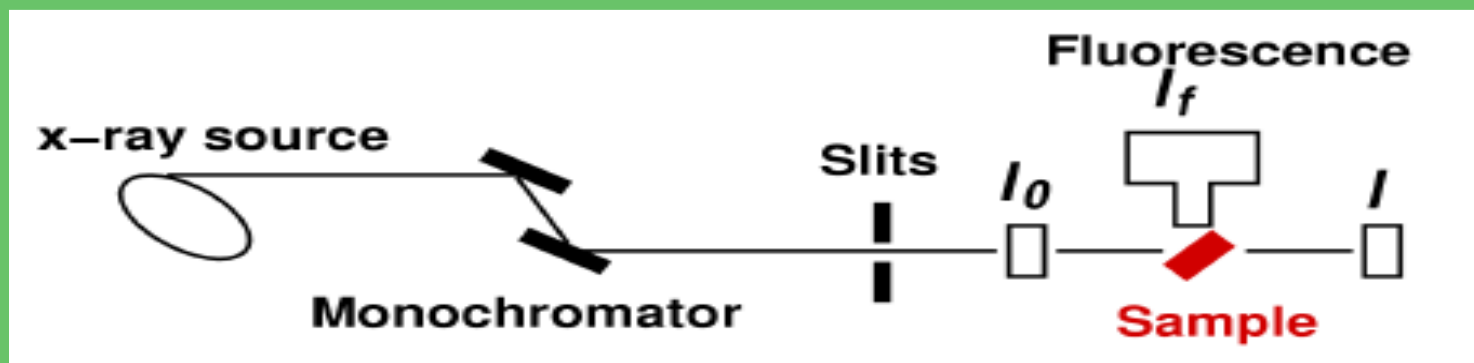


中国科学院高能物理研究所

X射线与物质相互作用



同步辐射技术和方法

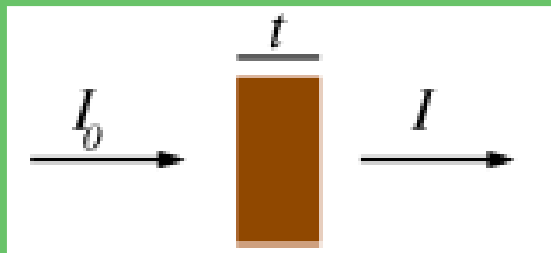


同步辐射
高亮度(通量)
广谱
相干性

谱学：能量分辨；
散射：动量分辨
成像：位置分辨；
动力学：时间分辨

探测物质结构和性质的有力手段

X射线吸收宏观现象



$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

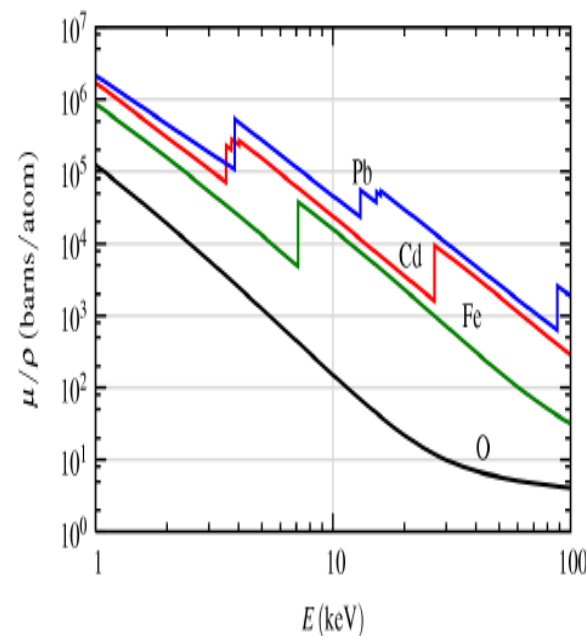
- ◆ μ 不是常量而是变量，与样品密度，原子序数（Z），原子质量（A），X射线能量相关（E）

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3}$$

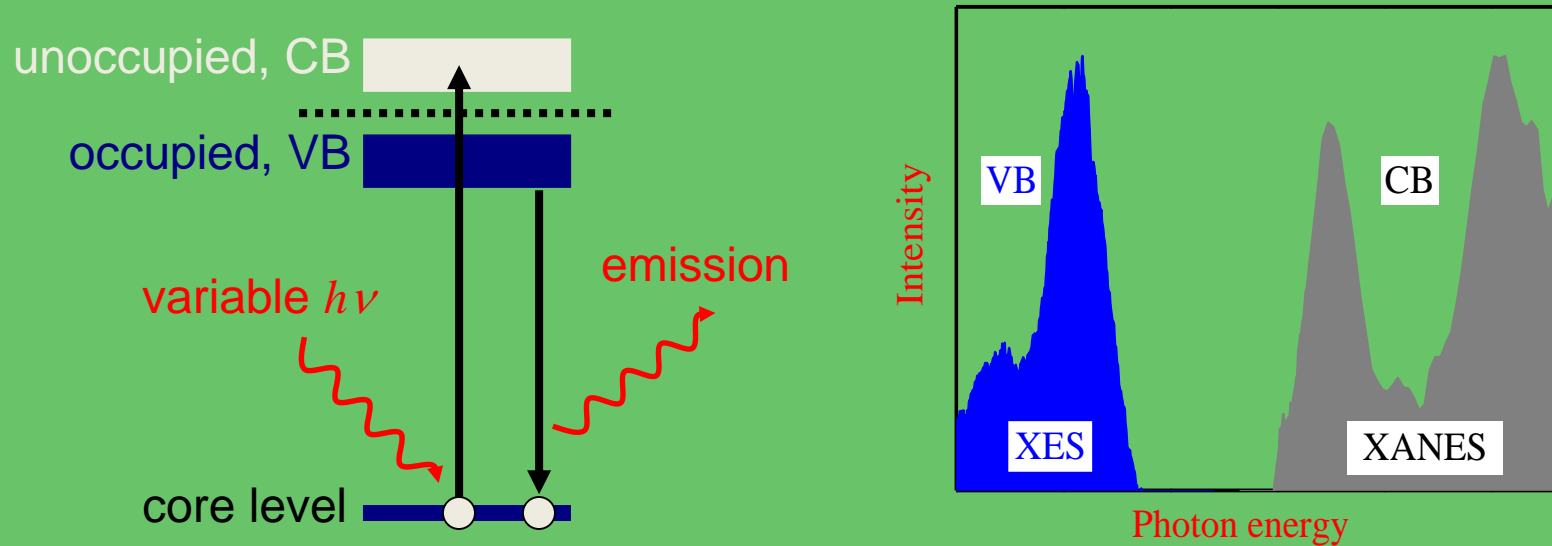
- ◆ 当元素确定， $\mu(E) \sim E^{-3}$ ，与能量之间的关系为一条单调下降的曲线，可用Victoreen公式描述：

$$\mu(\lambda) = C\lambda^3 + D\lambda^4$$

- ◆ 当能量等于原子内壳层K,L能级的束缚能时， μ 值不连续，发生突跳，叫吸收边



X射线吸收机制—微观过程



XANES=NEXAFS

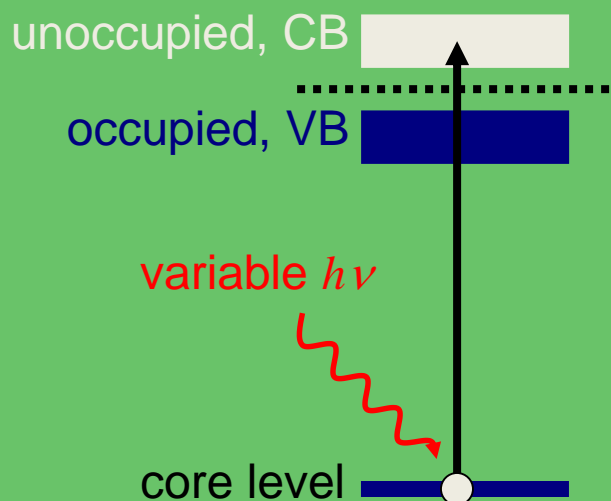
XANES = x-ray absorption near-edge structure

NEXAFS = near-edge x-ray absorption fine structure

XAS = x-ray absorption

EELS = electron energy loss spectroscopy, provides
very similar information to XANES

X射线吸收的黄金规则



从量子力学的角度

$$\mu: \sim |i\langle H \rangle f|^2 \rho(E_f)$$

Dipole selection rules apply (± 1):

$s \rightarrow p$

$p \rightarrow s$ and d

$d \rightarrow p$ and f

XANES edges:

1s – K edge

2s, **2p** – L edges

3s, 3p, **3d** – M edges

4s, 4p, **4d**, 4f – N edges

初态到终态
的跃迁几率

终态的态密度

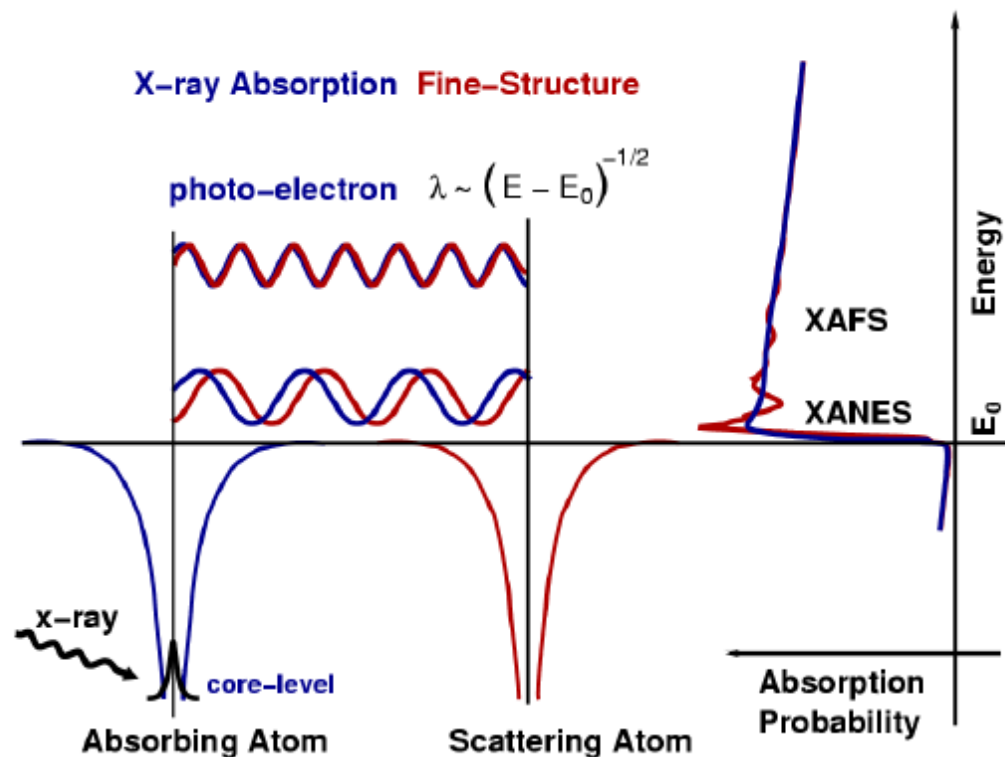
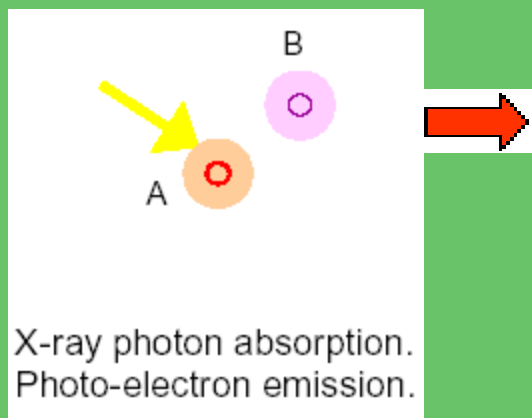


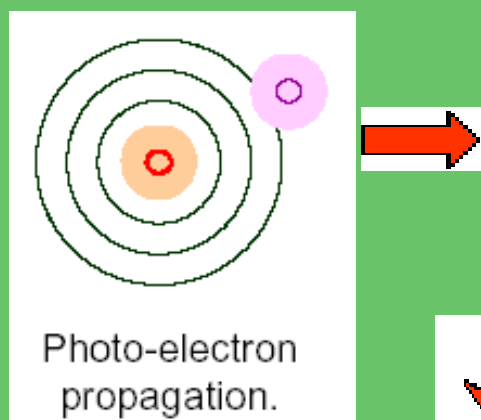
Figure 3.2: XAFS occurs because the photo-electron can scatter from a neighboring atom. The scattered photo-electron can return to the absorbing atom, modulating the amplitude of the photo-electron wave-function at the absorbing atom. This in turn modulates the absorption coefficient $\mu(E)$, causing the EXAFS.

XAS的物理图像

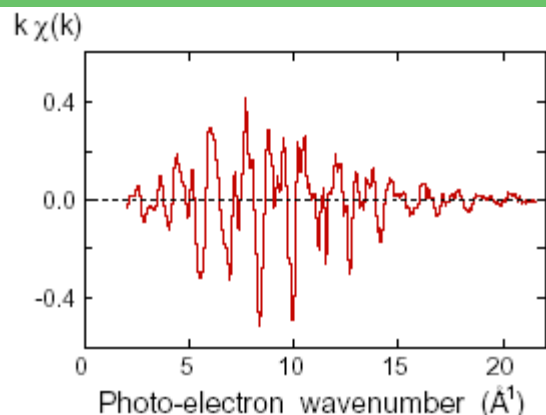
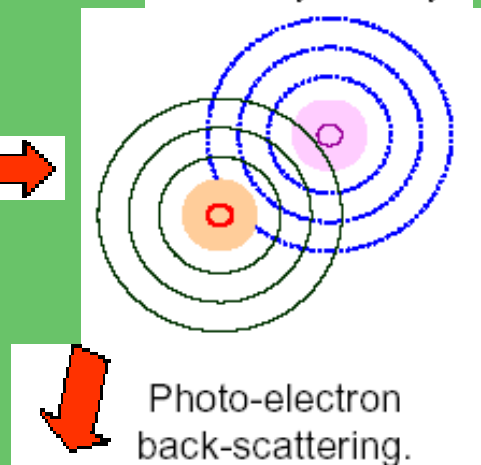
$$\vec{E}_0 e^{ikr} / r$$



$$e^{ikr_j} / r_j$$



$$F_j(2k) \frac{e^{ikr_j}}{r_j} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_j|}}{|\vec{r}-\vec{r}_j|}$$



Interference
at the core site.

$$F_j(2k) \frac{e^{i[2kr_j + \phi_j(k) - \pi/2]}}{r_j^2}$$

Modulation of
absorption coefficient

$$\chi(k) = \sum_j \chi_j = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_j f_j(2k) \frac{\sin[2kr_j + \phi_j(k)]}{(kr_j)^2}$$

$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(K) e^{-2R_j/\lambda(K)} e^{-2K^2\sigma_j^2}}{KR_j^2} \sin[2KR_j + \delta_j(K)]$$

■从EXAFS表达式可知，为了获得结构参数N、R、 σ^2 ，我们必须准确地知道散射幅值 $f(k)$ 和相移 $\delta(k)$ ，这一点是EXAFS分析的关键问题。

■标样拟合：首先要测量已知结构参数的标准样品的EXAFS实验谱，通过拟合得到标样的 $f(k)$ 和 $\delta(k)$ ，根据标样与待测样品之间的化学参数可转移性，将标样的 $f(k)$ 和 $\delta(k)$ 应用于待测样品。用于第一配位层参数的拟合。

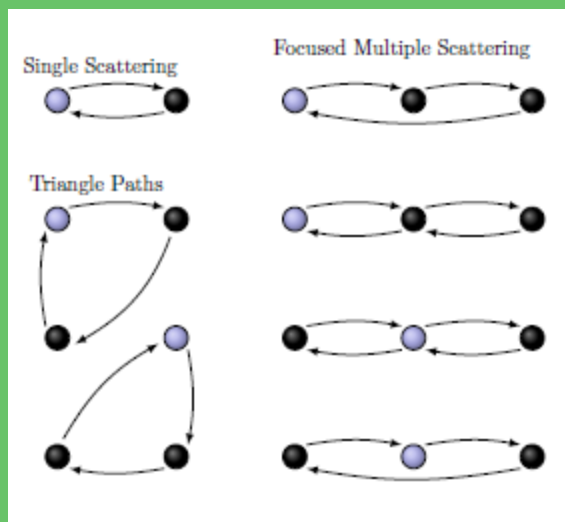
■理论计算：应用FEFF、GNXAS和EXCURVE等程序计算获得散射参数 $f(k)$ 和 $\delta(k)$ 的方法，计算所得的散射参数并不仅限于第一层，并且还可以考虑到光电子的多重散射。

$\lambda(K)$ 考虑光电子非弹性散射的可能性，吸收原子激发态寿命等因素，还需要做进一步修正，是K的函数。

S_0^2 表示吸收原子内的多电子效应
范围在**0.7**至**1**之间。

与配位数N相关，
通常通过已知结构的标准样品获得，再转移到测试样品。

光电子的多重散射



当键角大于**150**度，多重散射很强。

强的角度关联特性可用于键角的分析和测量

XAS 特点:

具有原子选择性;

能够以亚原子分辨率提供吸收原子周围的局域结构信息;

对样品的状态无特殊要求, 即可以是固体和溶液, 还可以是气体等; 即可以是晶体, 也可以是非晶等;

可以和XRD技术结合使用, 互为补充和验证。

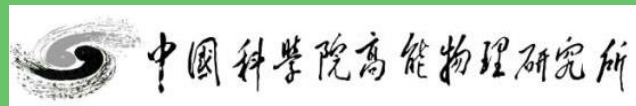


北京同步辐射装置
Beijing Synchrotron Radiation Facility

XAS的实验设施与运行

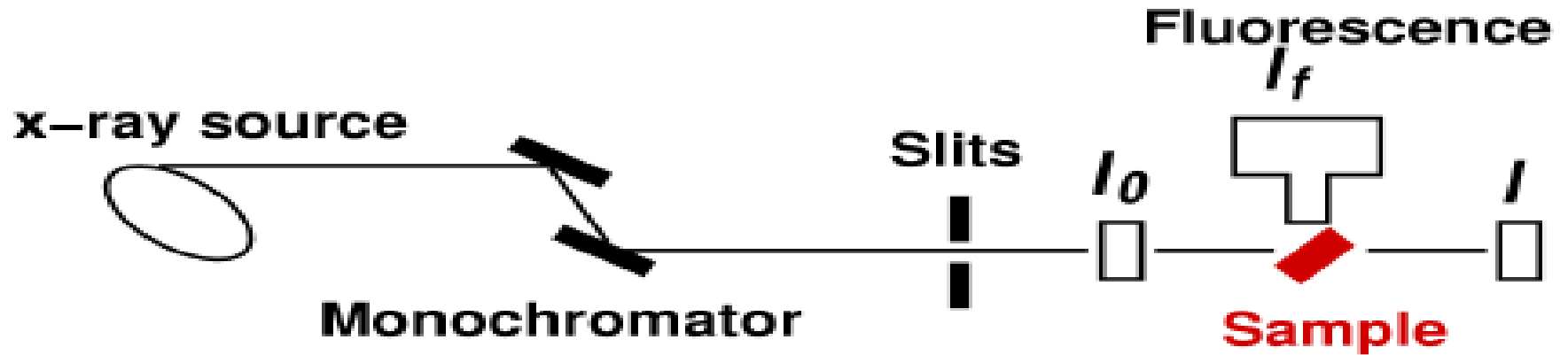
X射线吸收谱学实验
和数据解析讲习班

武汉·2014
WUHAN·2014



中国科学院高能物理研究所

Measurements

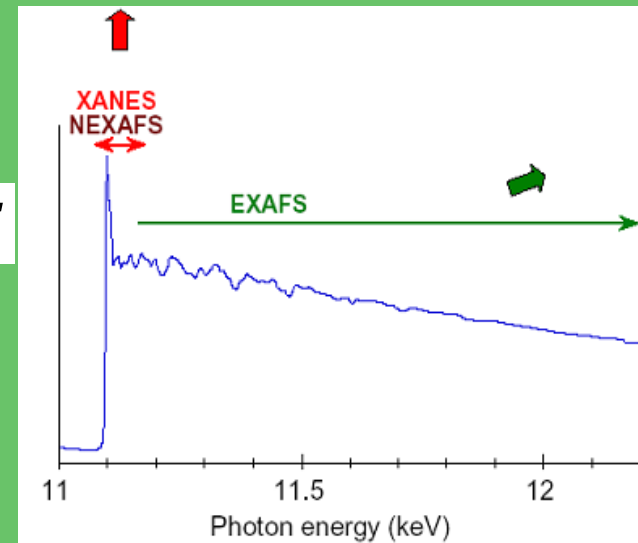


Transmittance Type

$$\begin{aligned} I &= I_0 e^{-\mu(E)t} \\ \mu(E)t &= -\ln(I/I_0) \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \mu(E) \propto \ln(I_0/I) \quad \Rightarrow \quad \mu(E) \propto -E$$

Fluorescence Type

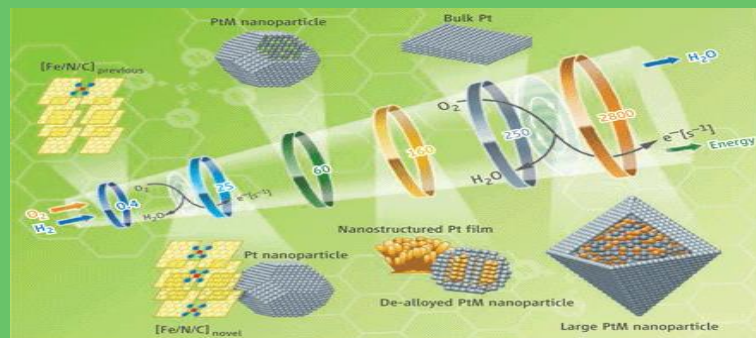
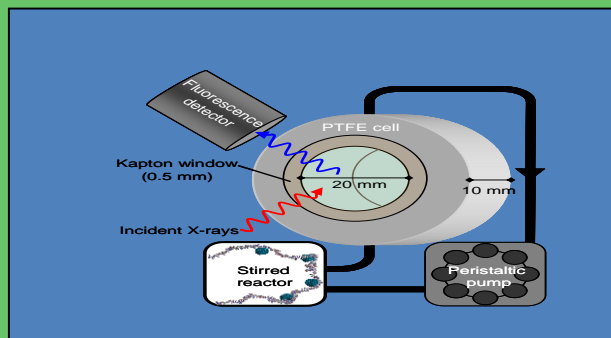
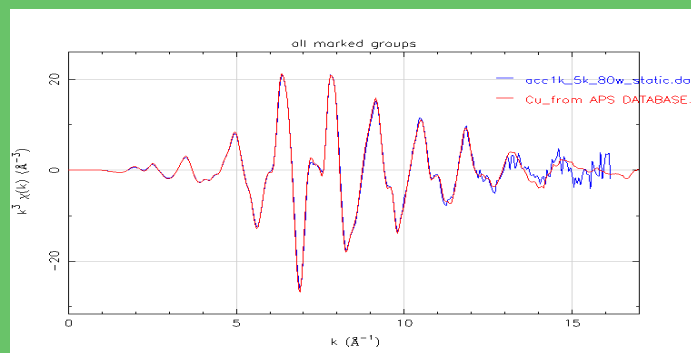
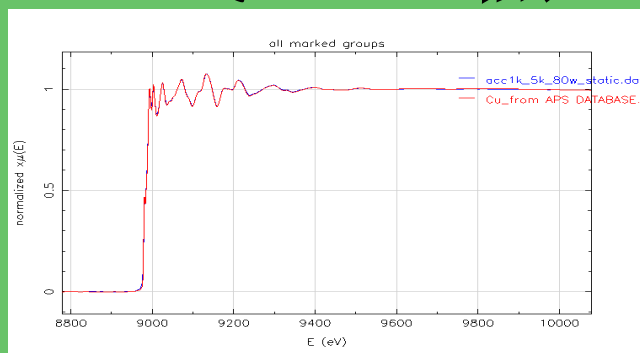
$$\mu(E) \propto I_f/I_0 \quad \Rightarrow \quad \mu(E) \propto -E$$



快速扫描的XAFS测量方法：

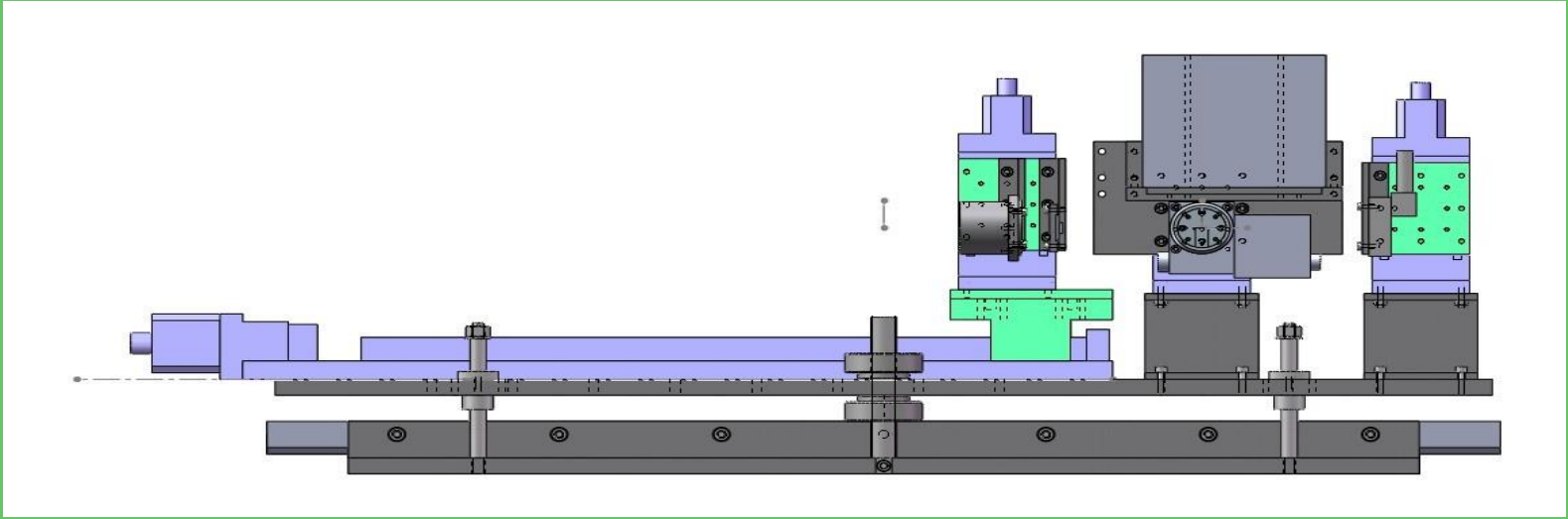
采样时间：常规XAFS为 10-15min，

QXAFS缩短 至20-40s



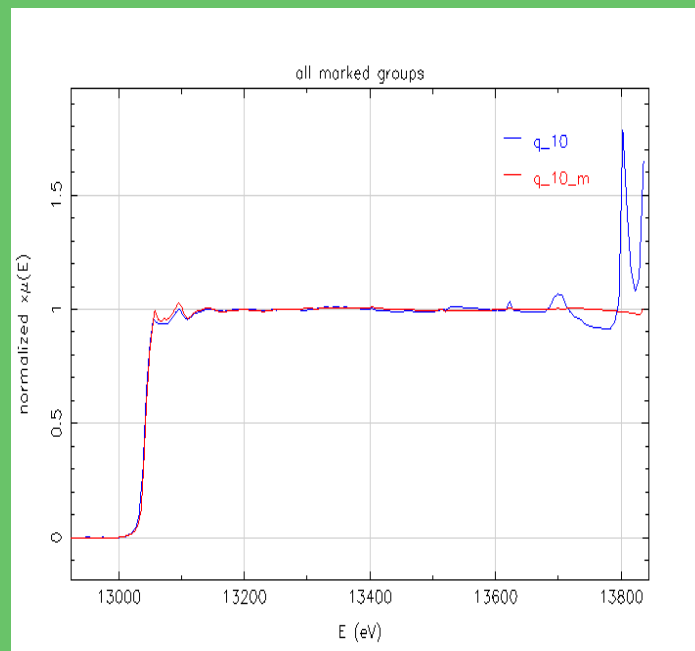
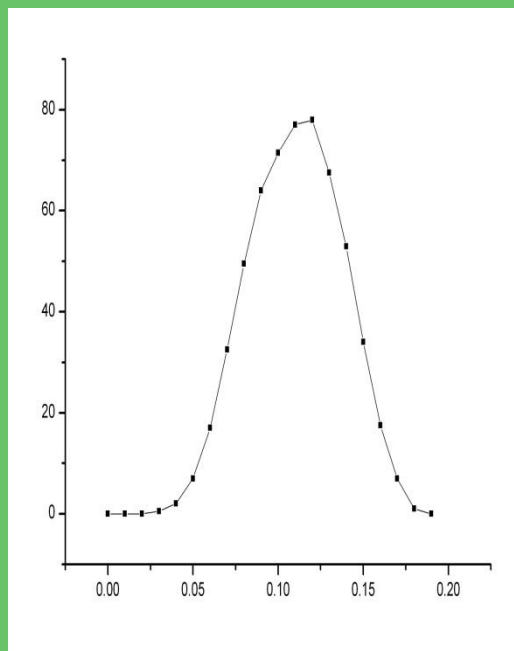
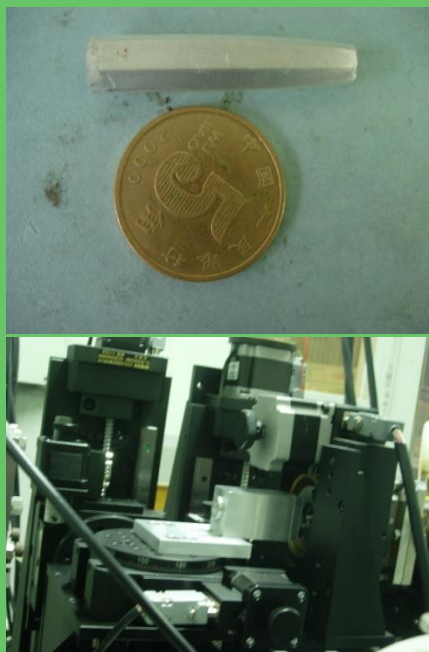
应用于物理化学反应的动力学过程
如材料制备，催化剂，燃料电池等

表面或小角度XAFS测量



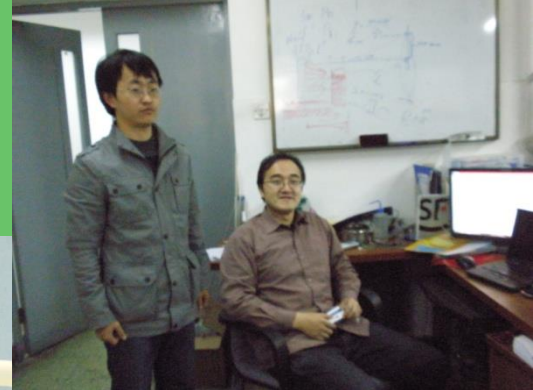
使X射线掠入射（全反射角约为 0.2° — 0.3° ）到样品，则入射X射线在样品表面发生全反射，其入射深度为纳米量级，则获得的掠入射XAFS谱包含样品表面物质结构信息。应用于半导体薄膜的结构分析。

毛细管聚焦下的微区XAFS



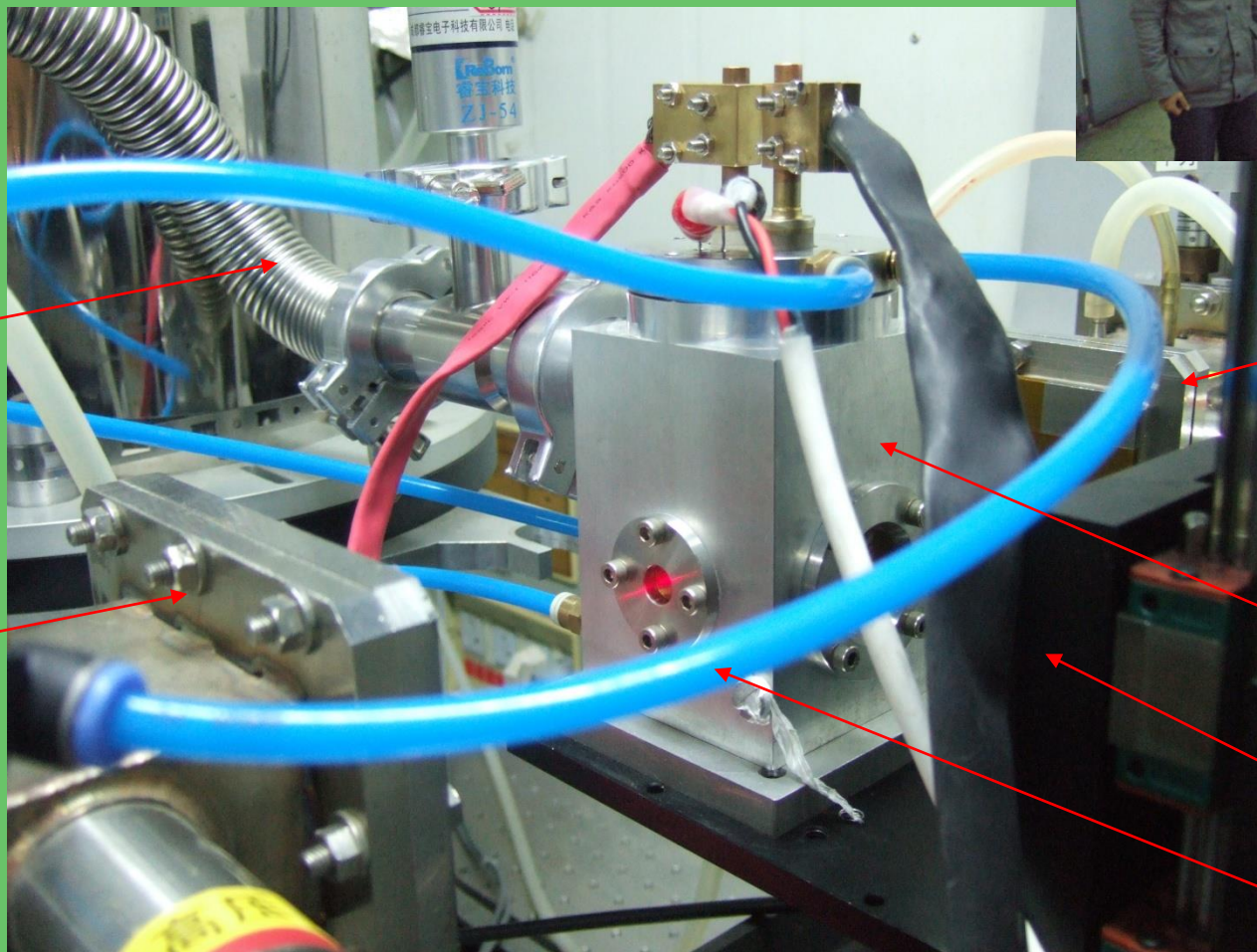
应用于考古，矿物等天然样品的微区结构分析

高温原位室



真空泵

后电离室



前电离室

样品室

二维样品台

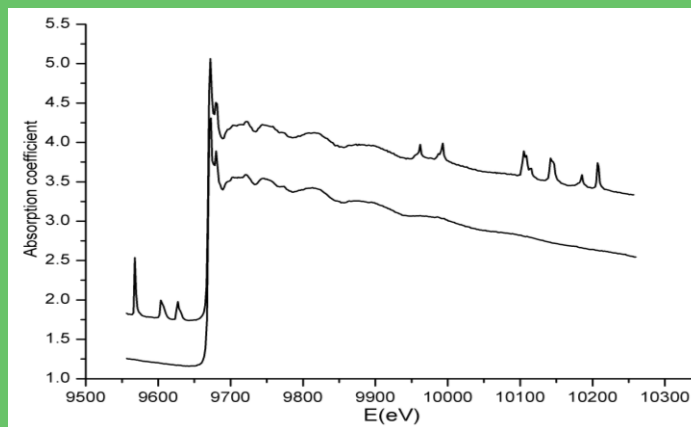
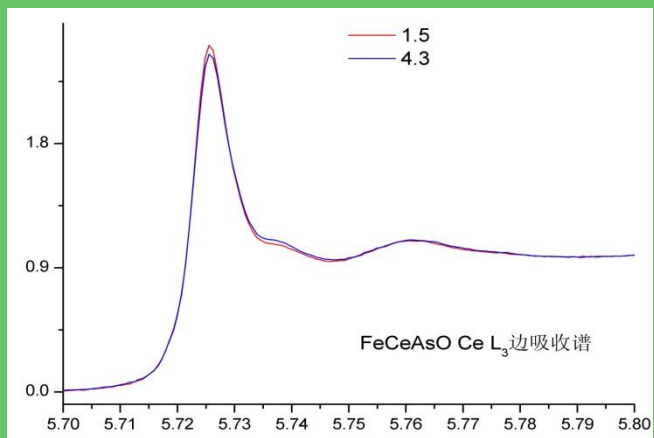
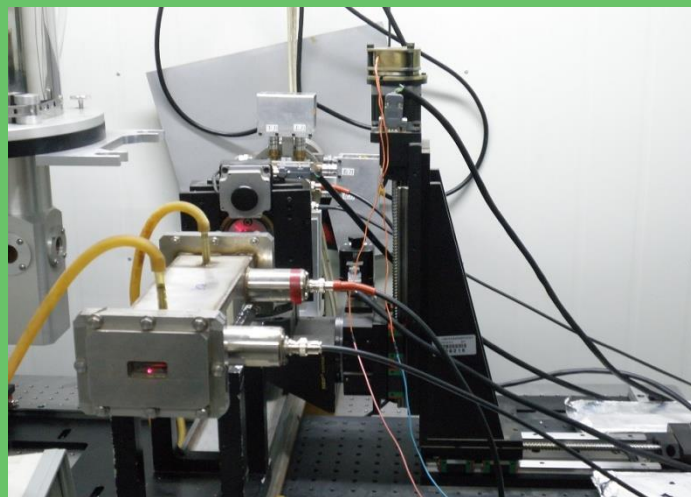
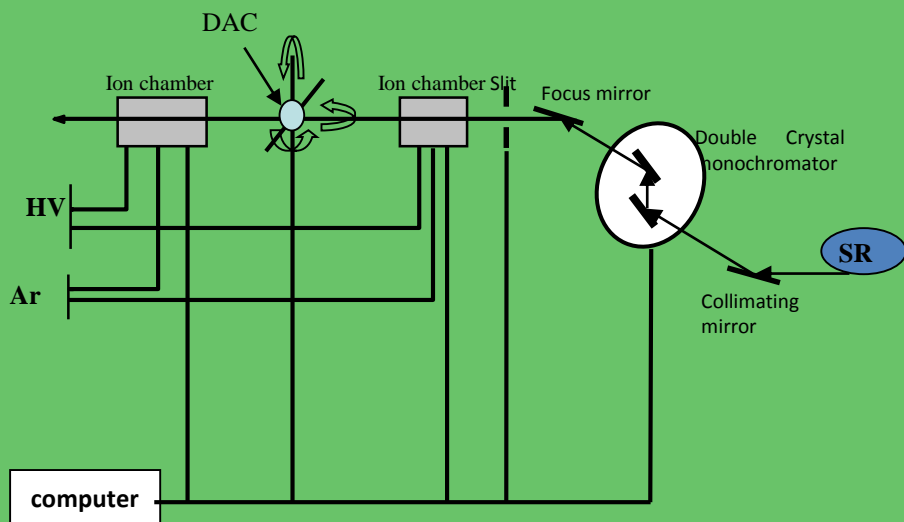
冷却水

电流型高温原位室：

温度范围：室温-1200度； 1×10^{-1} Pa真空或惰性气体；

测量方式：透射或荧光；应用于固体样品的原位变温测量；

高压原位室



惰性气氛下的样品处理室



针对水或空气敏感样品的XAS测量：



全年运行情况

两次专用光：40天（1W1） 效率99% 36课题

25天（1W2） 效率99% 25课题

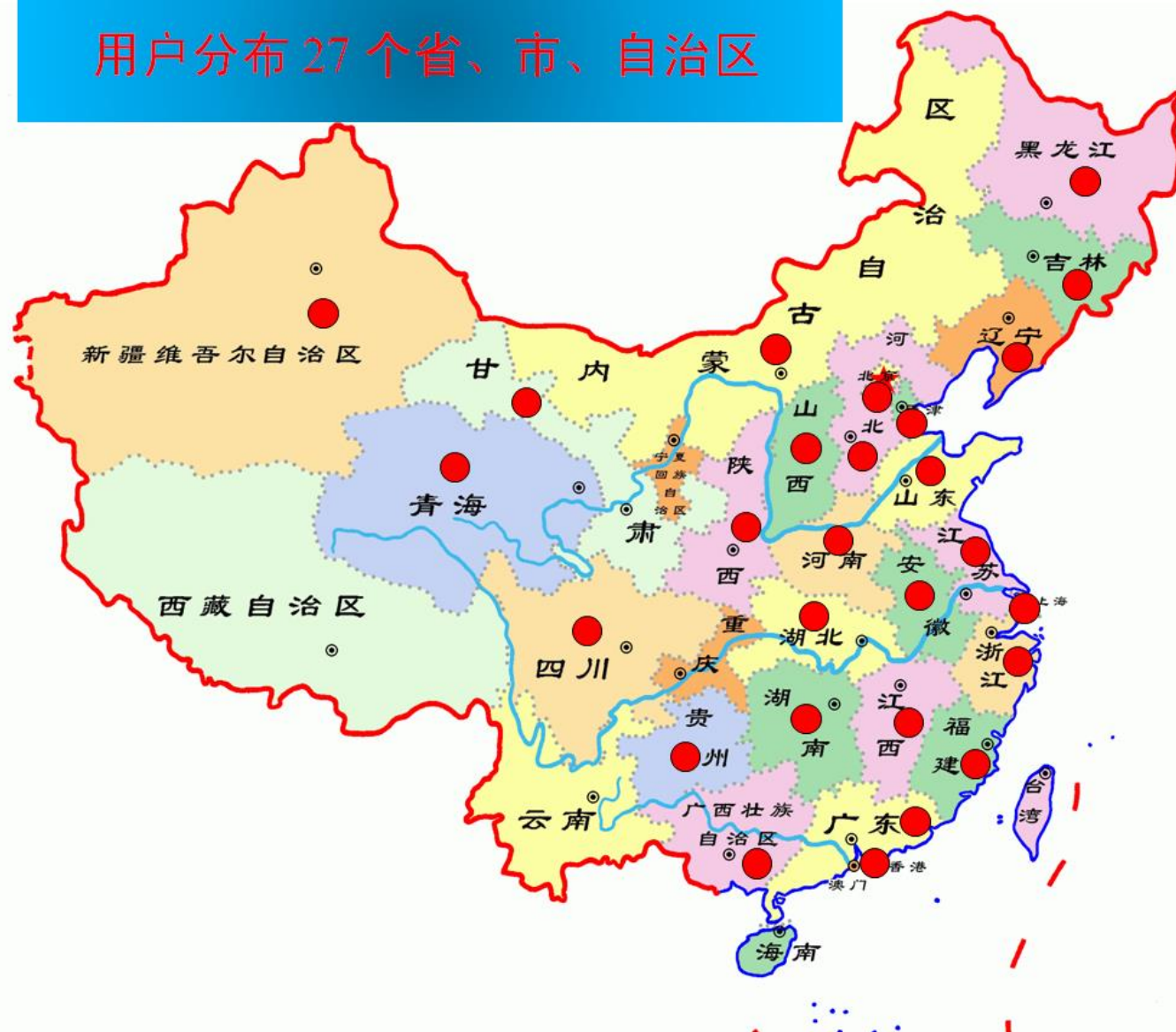
44天（1W1） 效率99% 32课题

26天（1W2） 效率99% 31课题

累计： 135天 124课题

兼用光 42天 效率99% 19课题

用户分布 27 个省、市、自治区



同步辐射XAFS用户群体和合作研究成果

用户群体来自全国各地高校和研究所；
研究领域主要是

化学	30%
材料	35%
环境科学	25%

2013年 11月份统计文章数目：37篇

IM>5的有15篇

影响因子总和：158.293

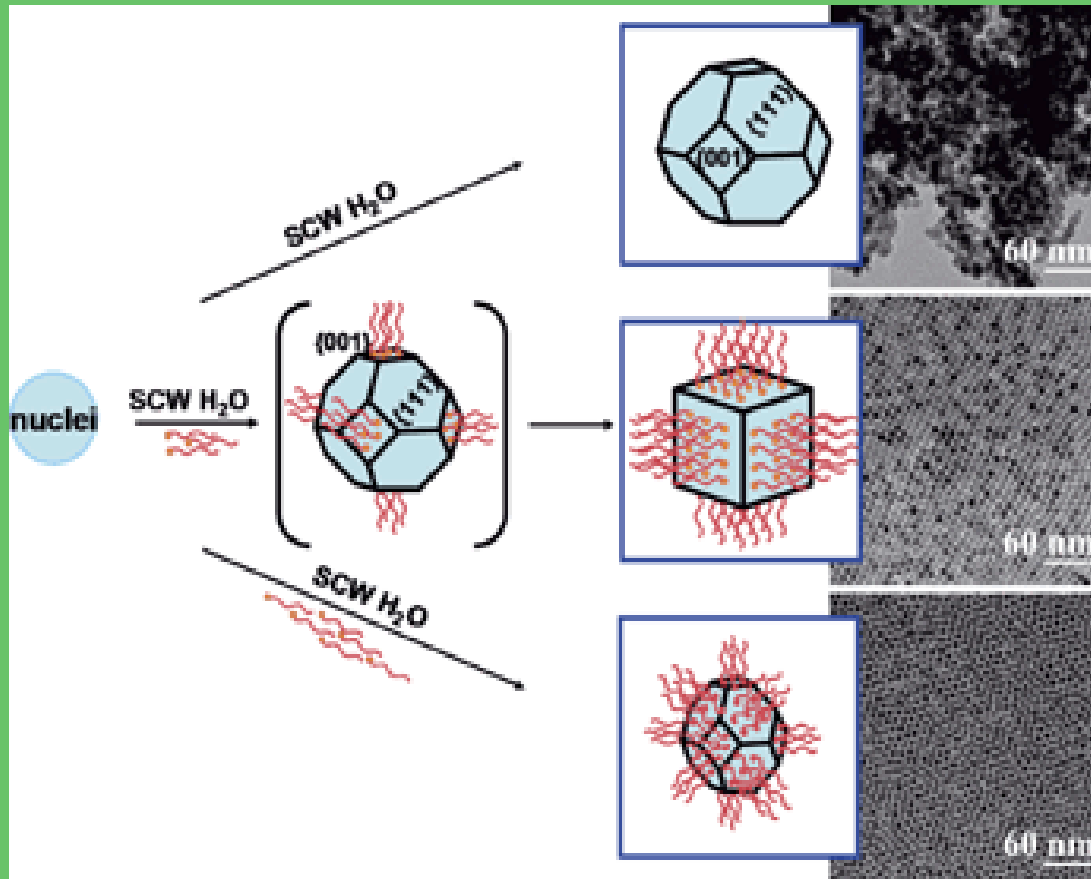
平均4.65

XAS应用

纳米材料的表面 结构调控

Colloidal Ceria Nanocrystals: A Tailor-Made Crystal Morphology in Supercritical Water

Advanced Material .2007,19(2),203 (SCI INDEX 9.0)



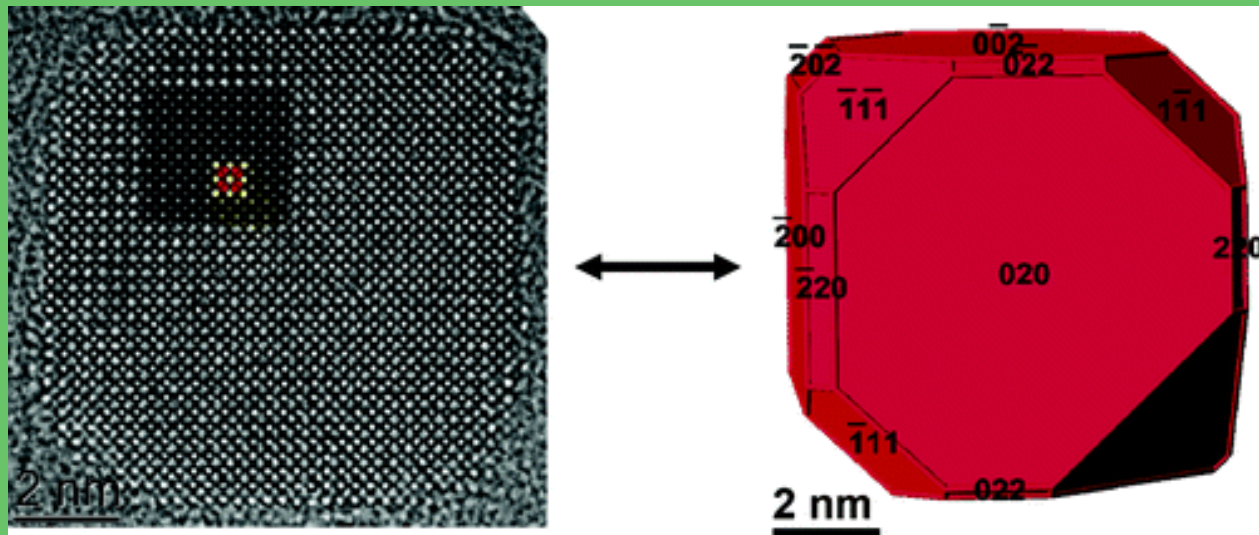
同一立方相氧化铈

尺寸调控

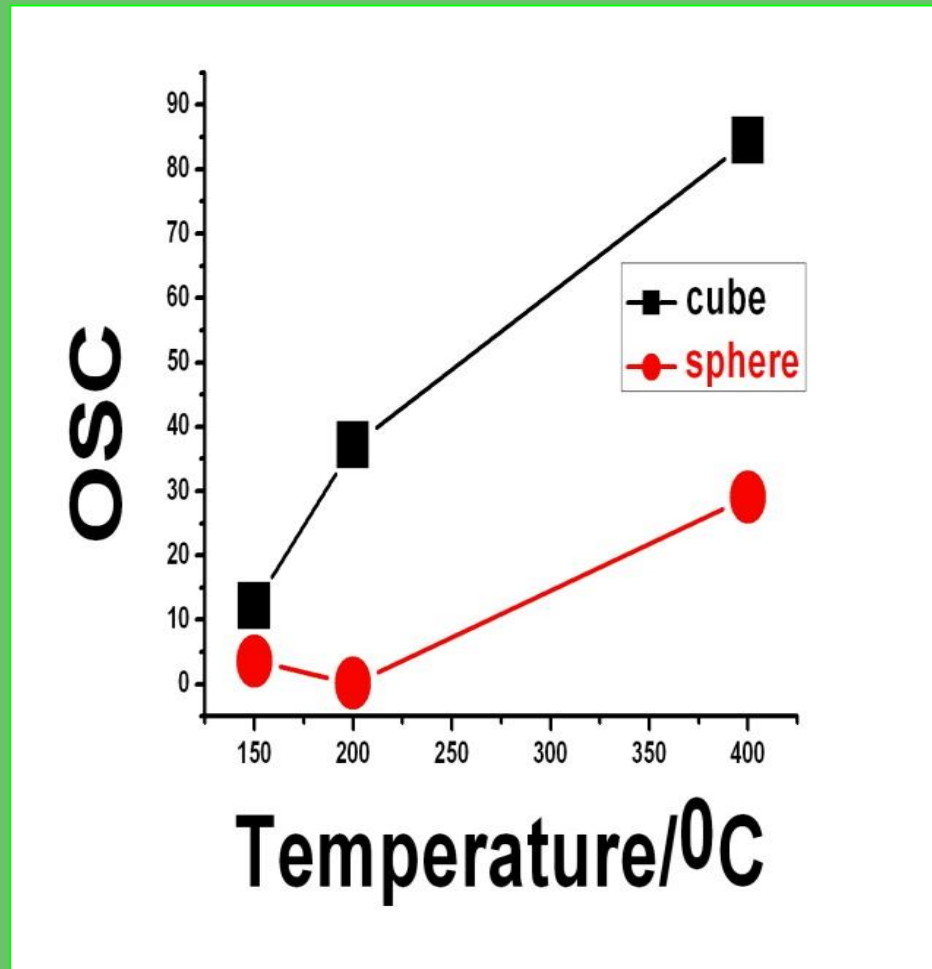
形态调控

Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals
Prepared by Hydrothermal Synthesis

Nano.Lett.2007,2,451 (SCI INDEX 9.9)



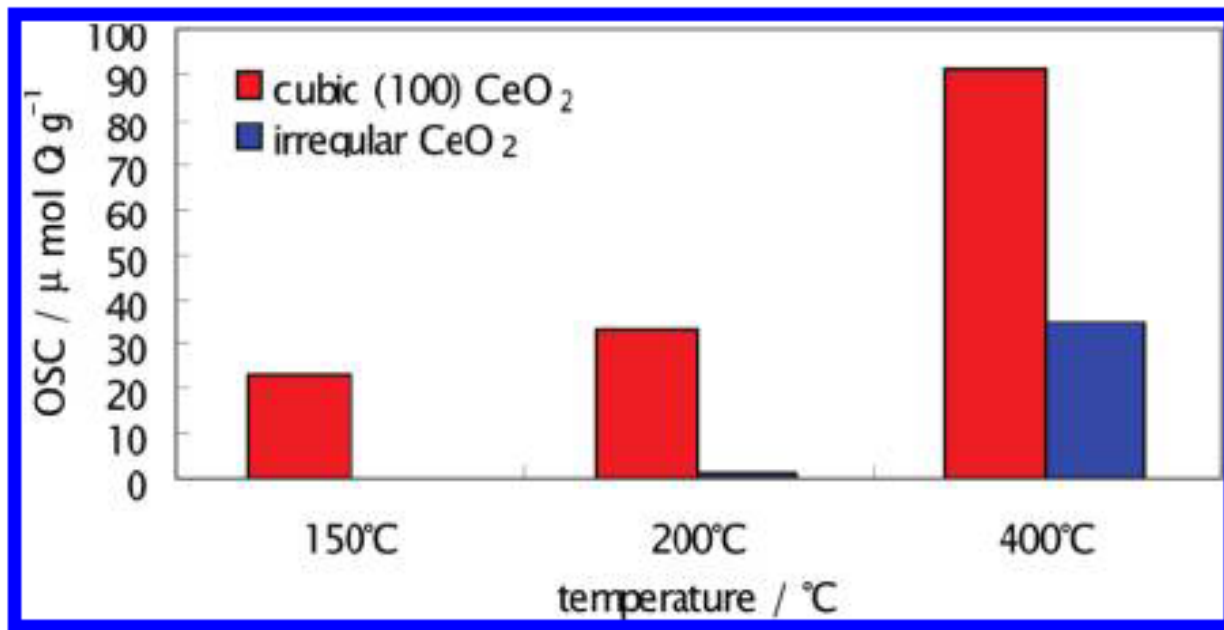
在汽车尾气净化和氧化催化方面的独特性能



专利发明人: ZHANG J; KUMAGAI H; SUDA A, et al.

专利号: JP2007217265-A

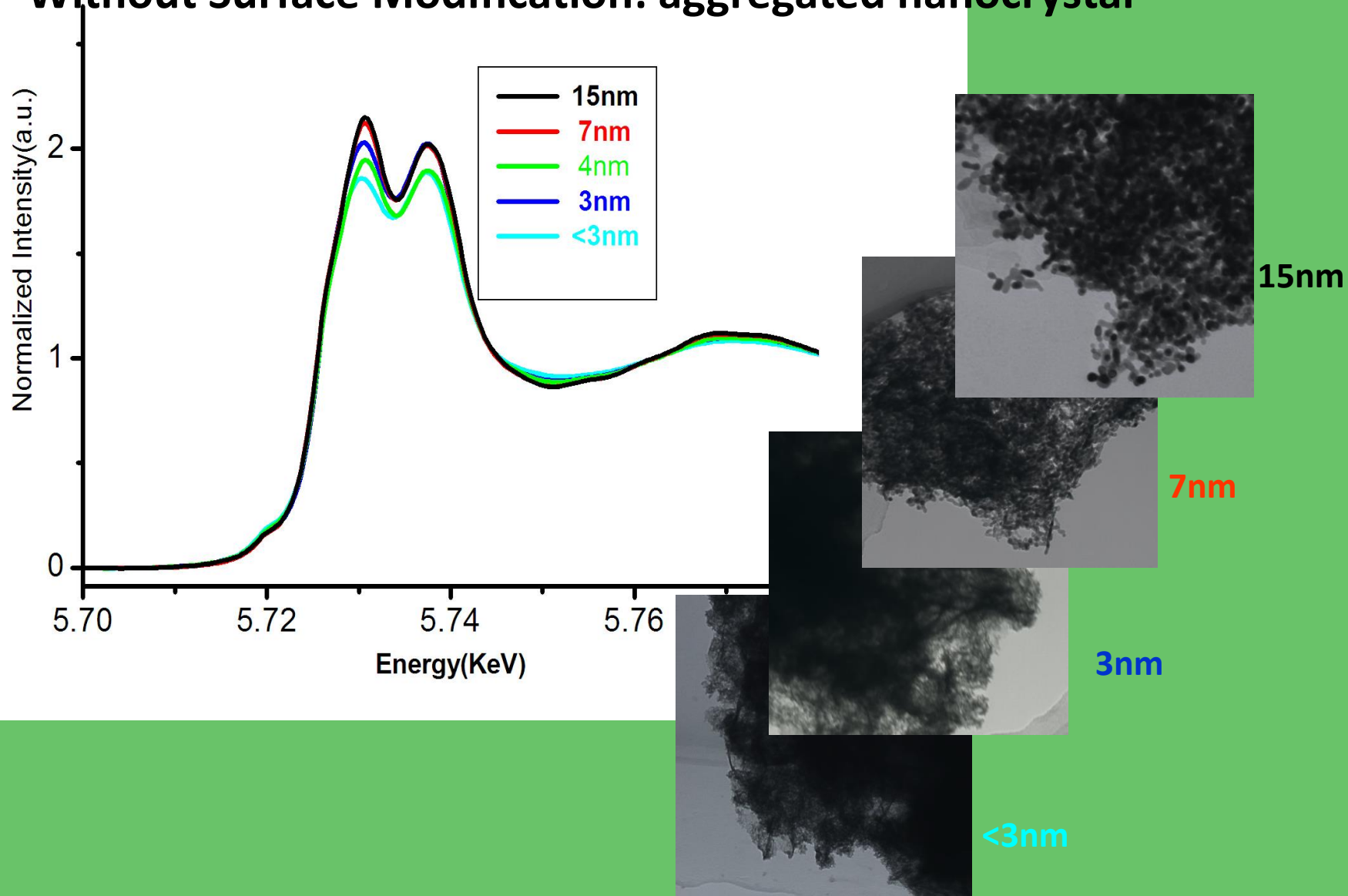
专利权人: TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK; UNIV TOHOKU



A consider Oxygen storage capacity of ceria nanocube with (001) facets occurs at 150 degree C without active species loading, This temperature is 250 degree C lower than that of irregularly shaped ceria. This result indicates that cubic (001) facets of ceria have the characteristics to be a superior low –temperature catalyst.

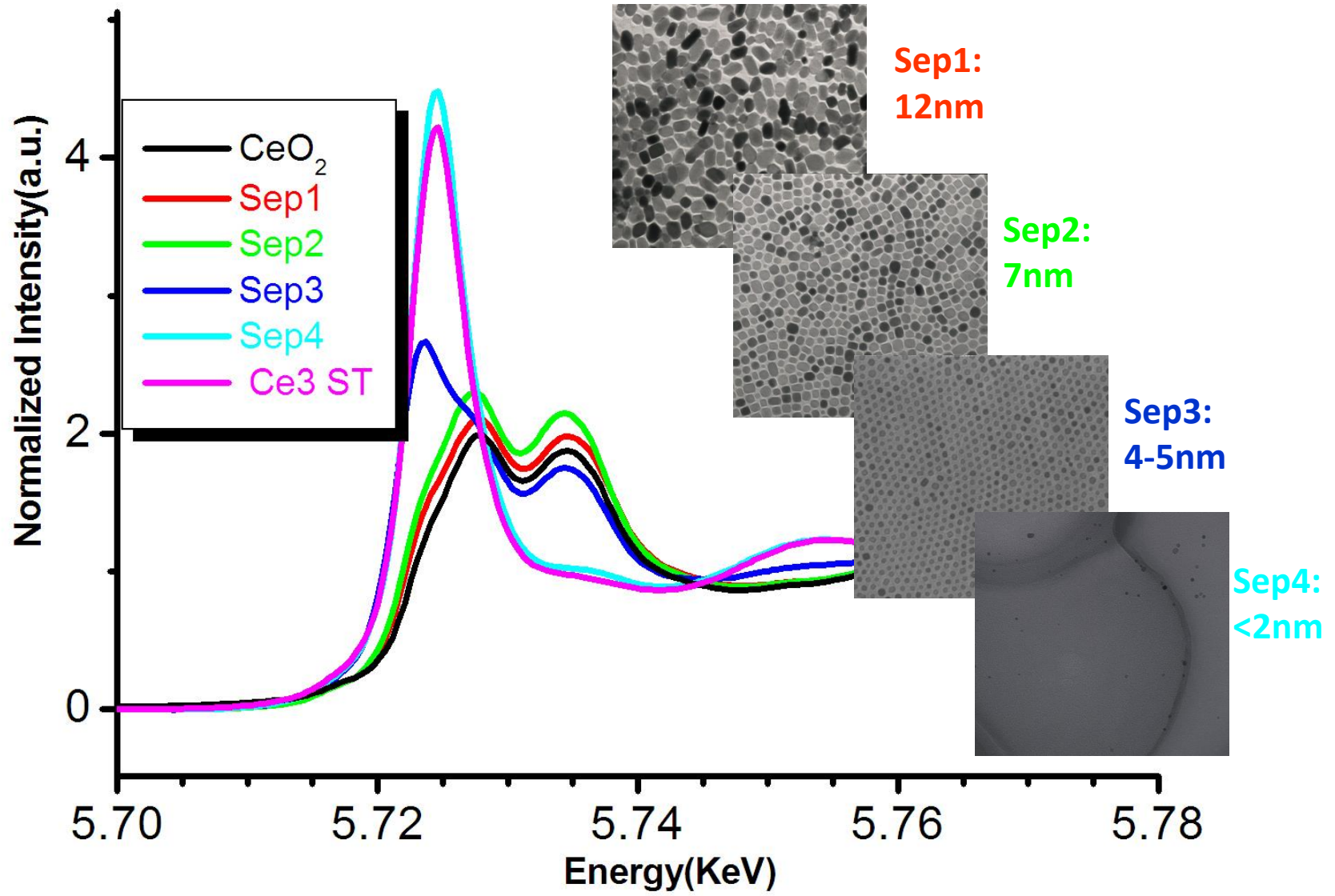
纳米材料 同步辐射结构性能分析

Without Surface Modification: aggregated nanocrystal

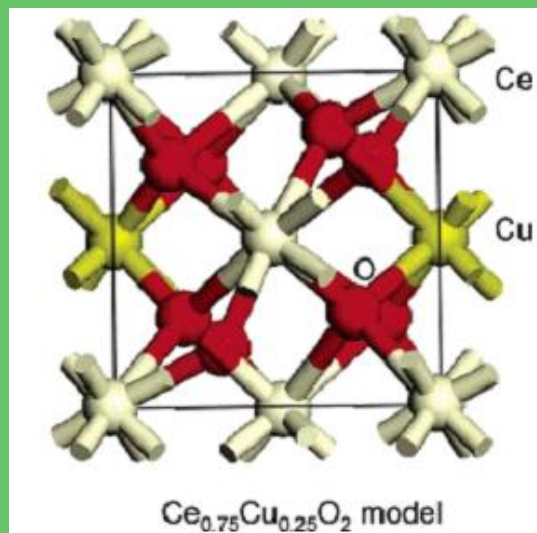


The valence shift is strongly correlated with the ligand molecules bound to the surface of nanoparticles J.Zhang T.Naka et al Phys.Rev.B 2011,0054001-9

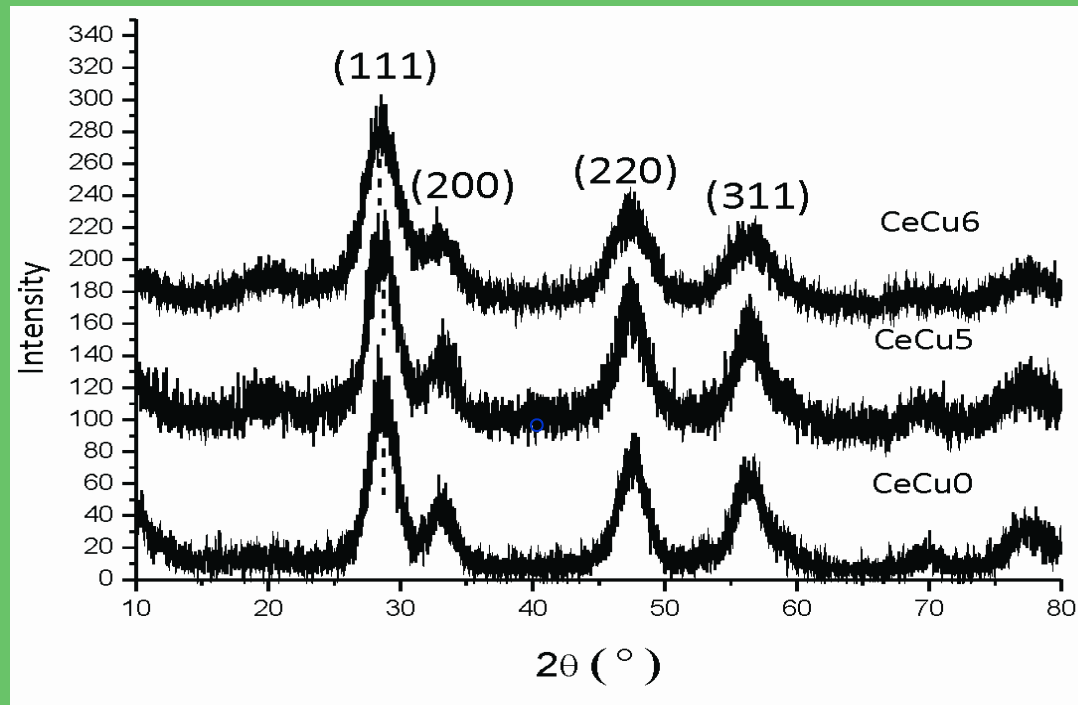
With Surface Modification: highly dispersed nanocrystal



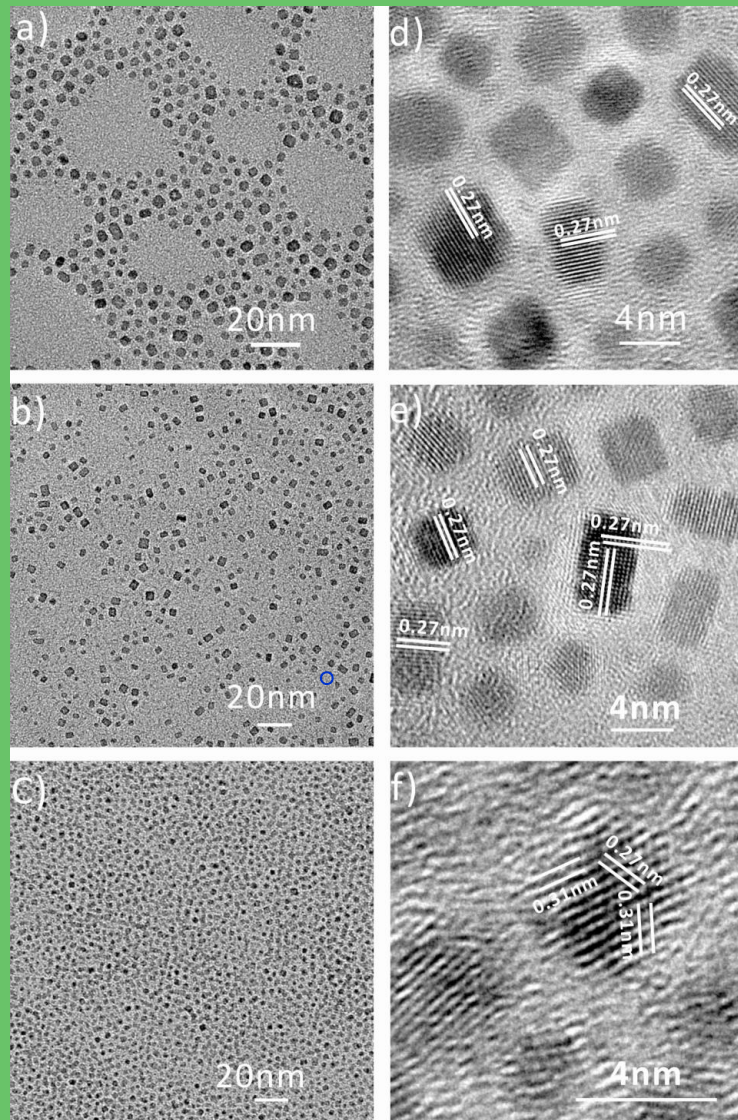
Transition Metal Doping Induced Nanocrystals Structure Evolution



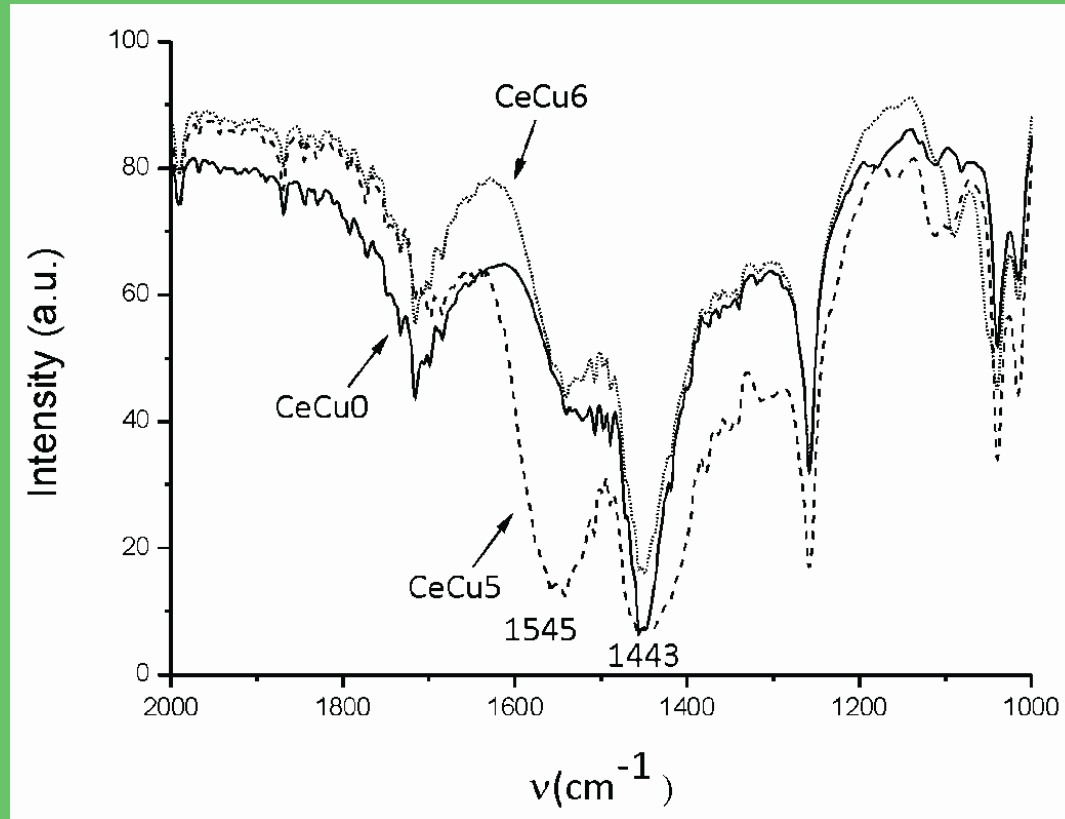
Cu Doped Ceria Nanocrystals



Morphology

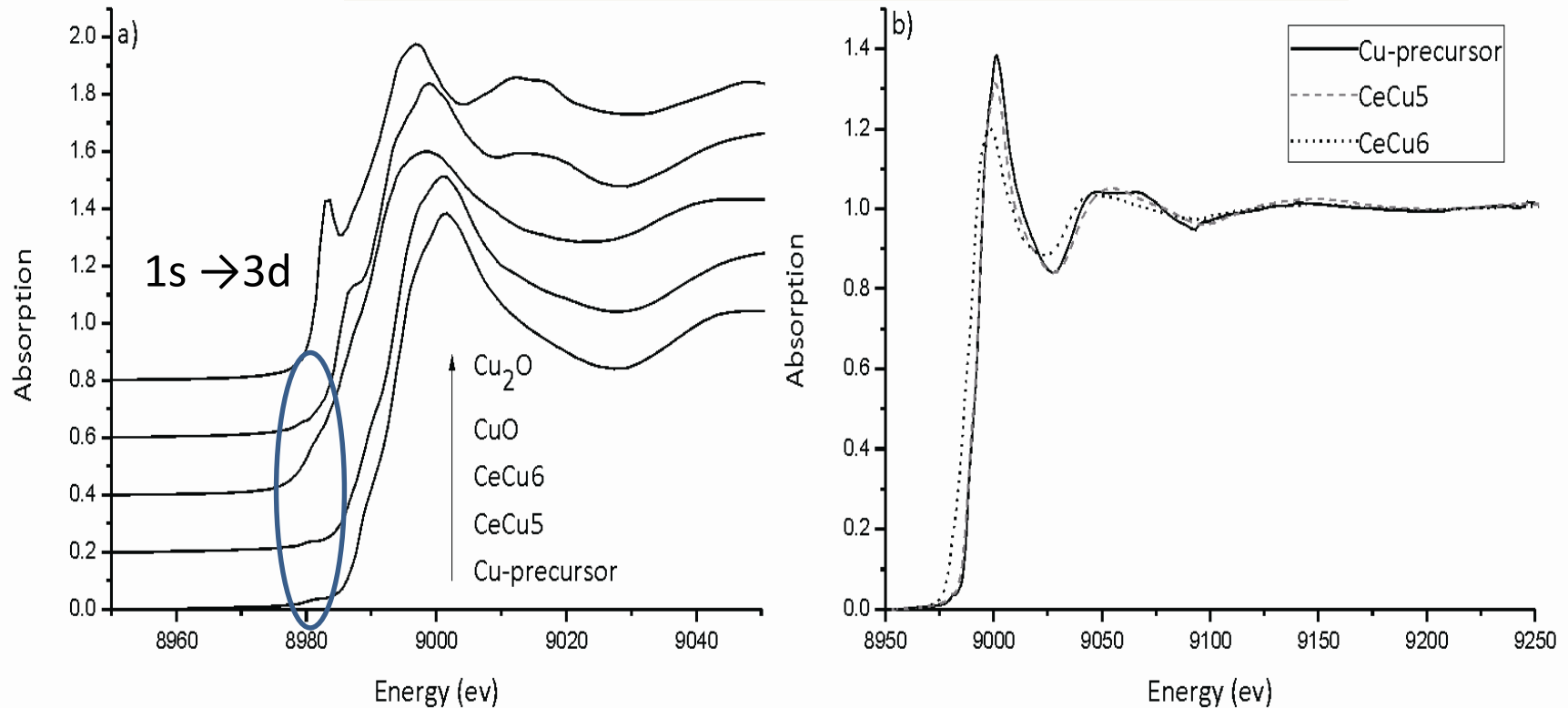


Surface Bonding

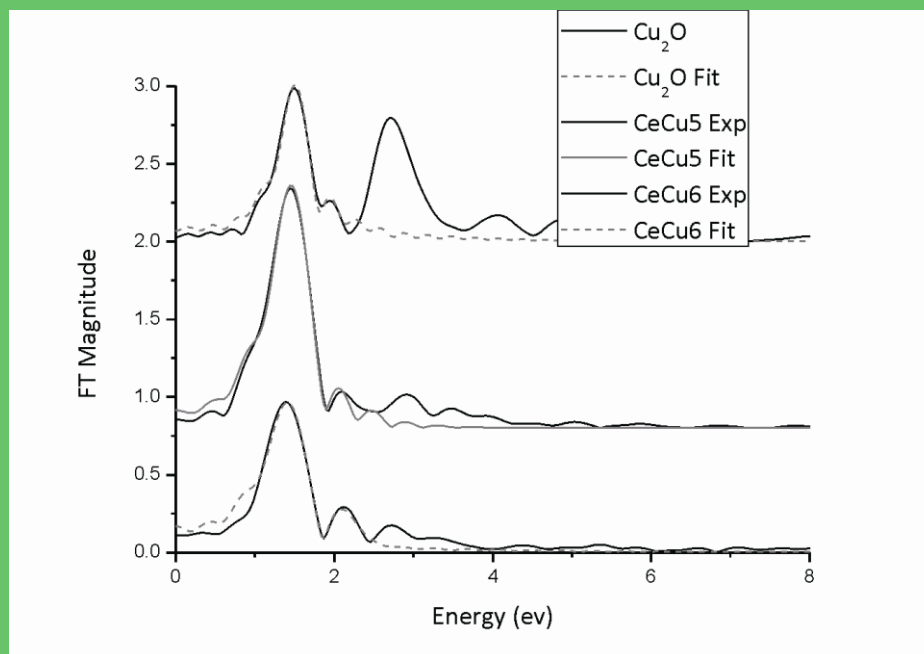


at 1538 and 1440 cm^{-1} from antisymmetric and symmetric stretching vibrations of carboxylate anions bound to ceria surface

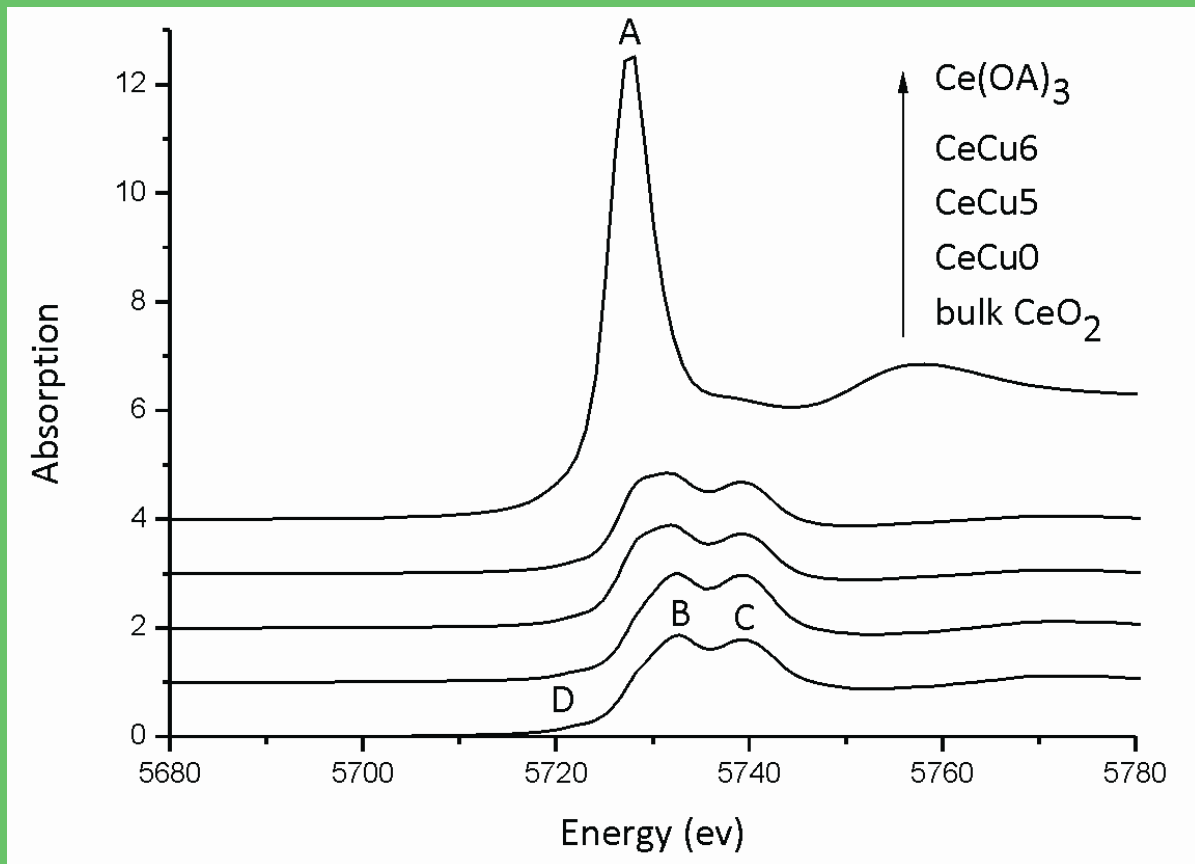
Analyze nanoparticles at atom level



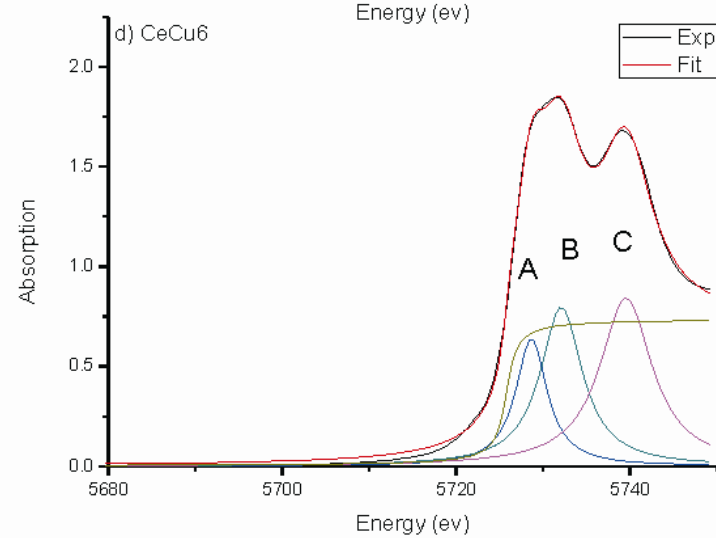
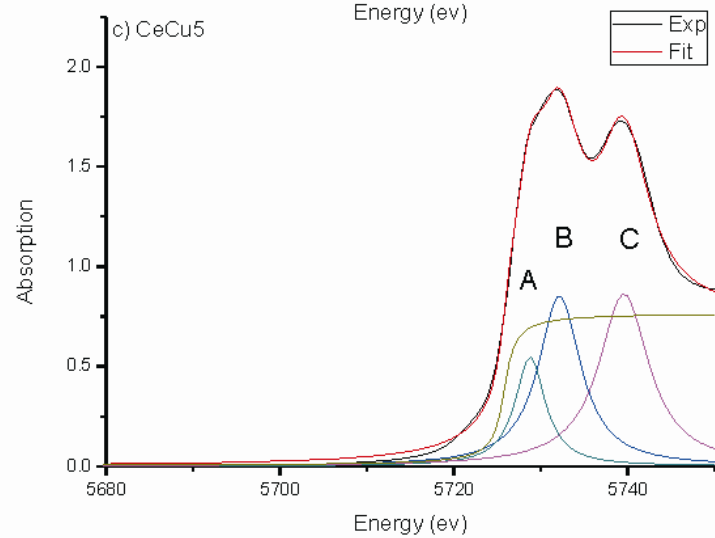
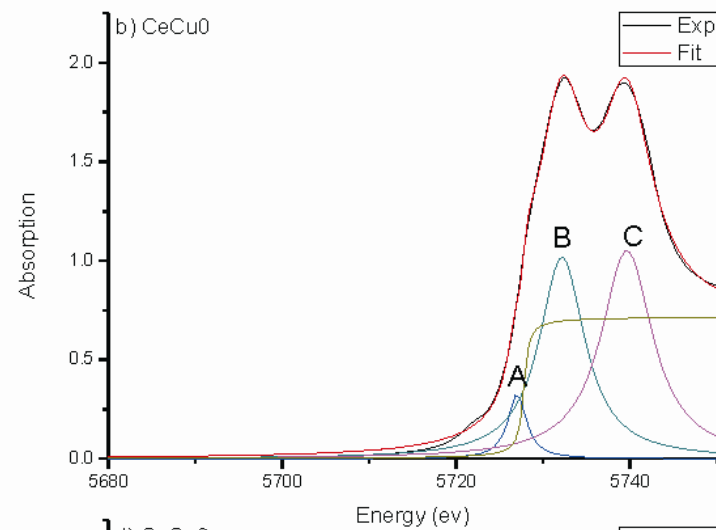
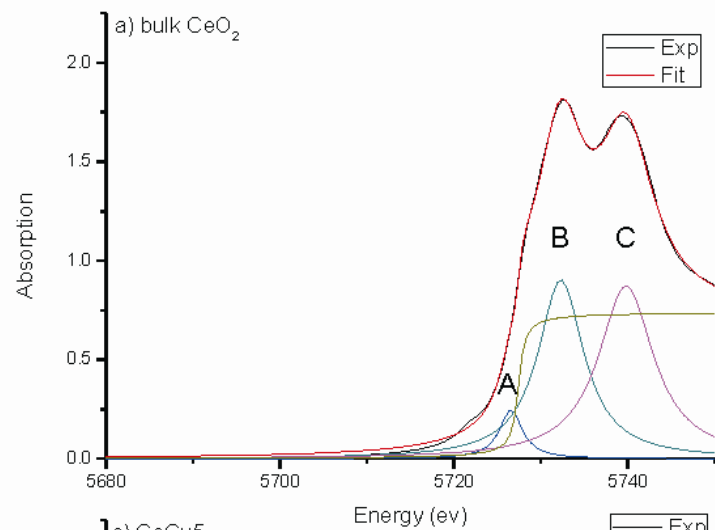
Cu-K edge- XANES



	shells	CN	R (Å)	σ^2 (10^{-3} Å ²)
bulk Cu ₂ O	Cu–O	2.0	1.87	1
CeCu5	Cu–O	5.6	1.94	3
CeCu6	Cu–O1	4.4	1.93	5
	Cu–O2	0.9	2.47	1

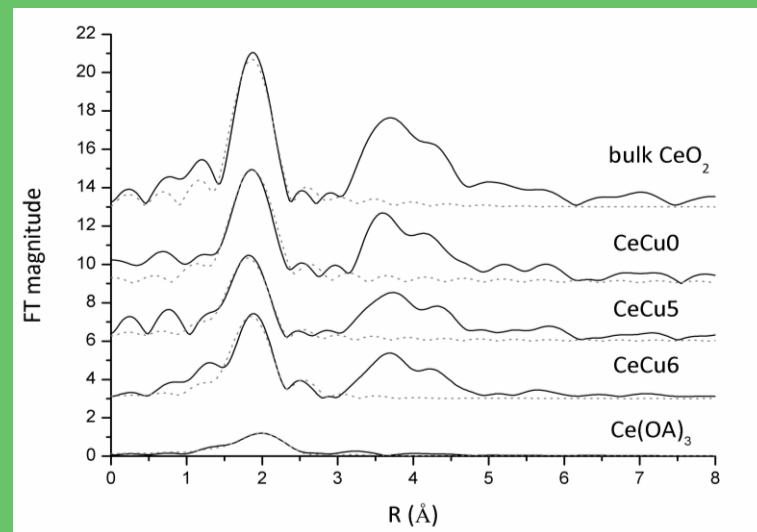


Ce -L3-edge-XANES

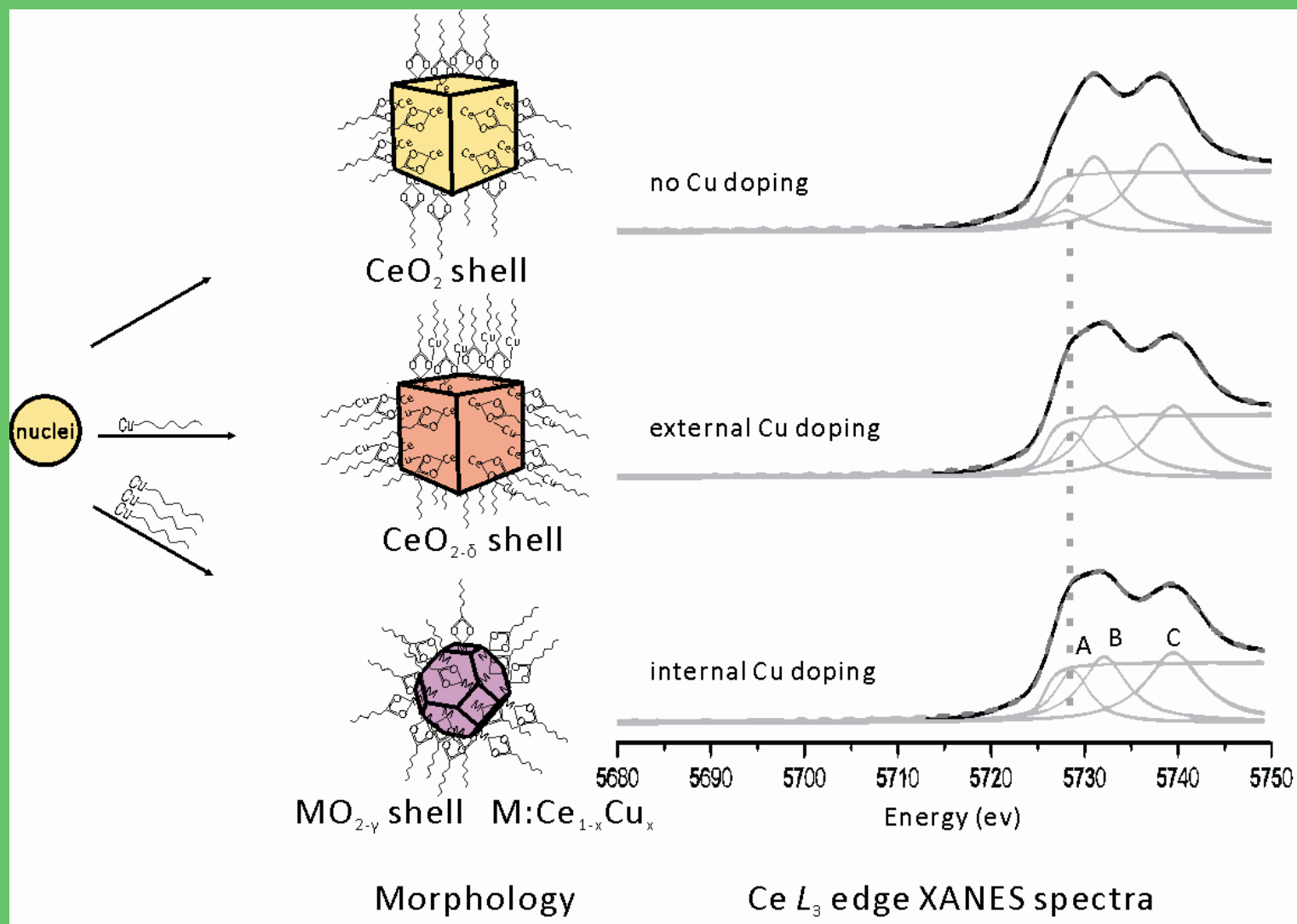


Ce XAFS

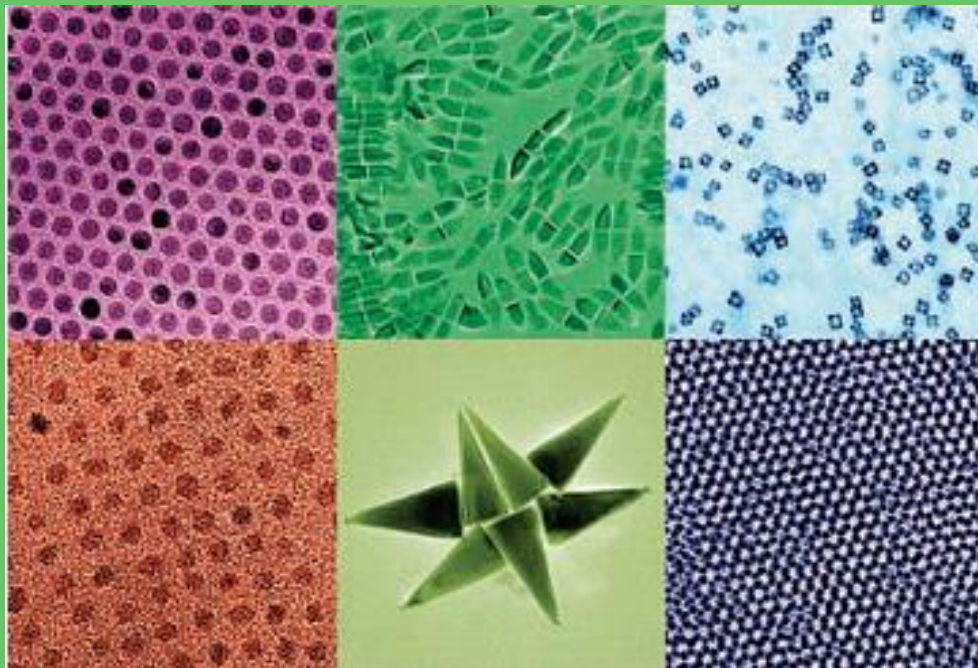
Sample	$I_A / (I_A + I_B + I_C)$
CeCu6	21.5 ± 0.4
CeCu5	17.8 ± 0.3
CeCu0	10.8 ± 0.3
bulk ceria	10.7 ± 0.4



	shells	CN	R (Å)	$\sigma^2 (10^{-3} \text{ Å}^2)$
CeCu6	Ce-O1	7.2	2.34	10.0
	Ce-O2	2.2	2.74	7.5
CeCu5	Ce-O1	7.1	2.30	11.3
	Ce-O2	1.8	2.78	28.7
CeCu0	Ce-O1	5.4	2.30	8
	Ce-O2	3.4	2.31	8
Ce(OA) ₃	Ce-O	13.5	2.55	15.2
CeO ₂ bulk	Ce-O	8.0	2.31	4



Surface binding induced Monodispersed Nanocrystals



Kwon S. G. et al. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1696-1709.

Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface

Yadong Yin¹ & A. Paul Alivisatos¹

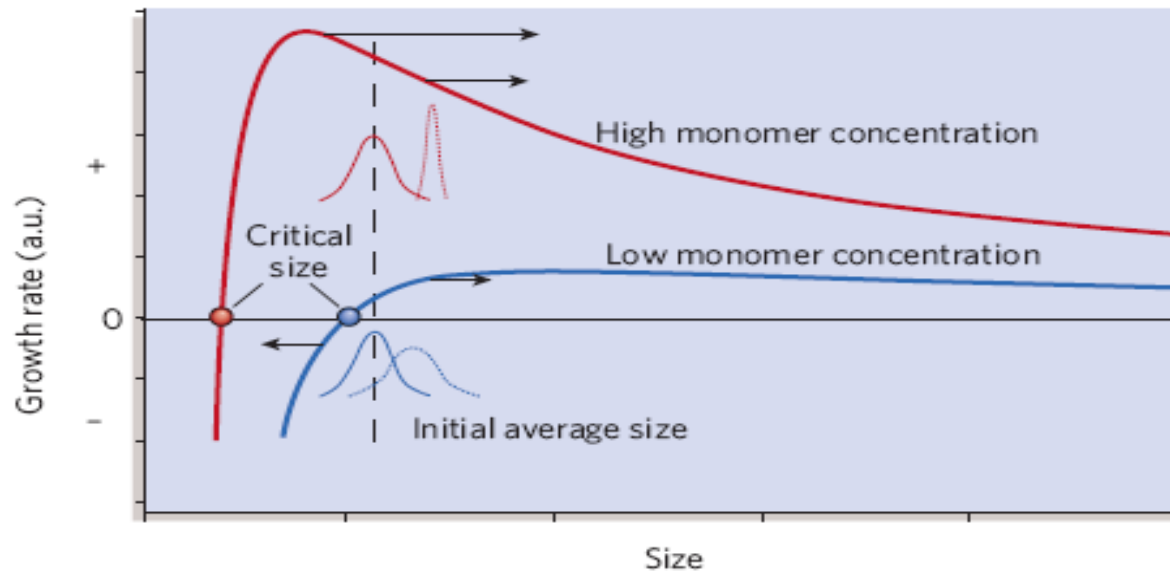


Figure 2 | Size-distribution focusing. The growth process of nanocrystals can occur in two different modes, ‘focusing’ and ‘defocusing’, depending upon the concentration of the monomer present. A critical size exists at any given monomer concentration. At a high monomer concentration, the critical size is small so that all the particles grow. In this situation, smaller particles grow faster than the larger ones, and as a result, the size distribution can be focused down to one that is nearly monodisperse. If the monomer concentration is below a critical threshold, small nanocrystals are depleted as larger ones grow and the size distribution broadens, or defocuses. The preparation of nearly monodisperse spherical particles can be achieved by arresting the reaction while it is still in the focusing regime, with a large concentration of monomer still present. a.u., arbitrary units.

Co Doped Ceria Nanocrystals

