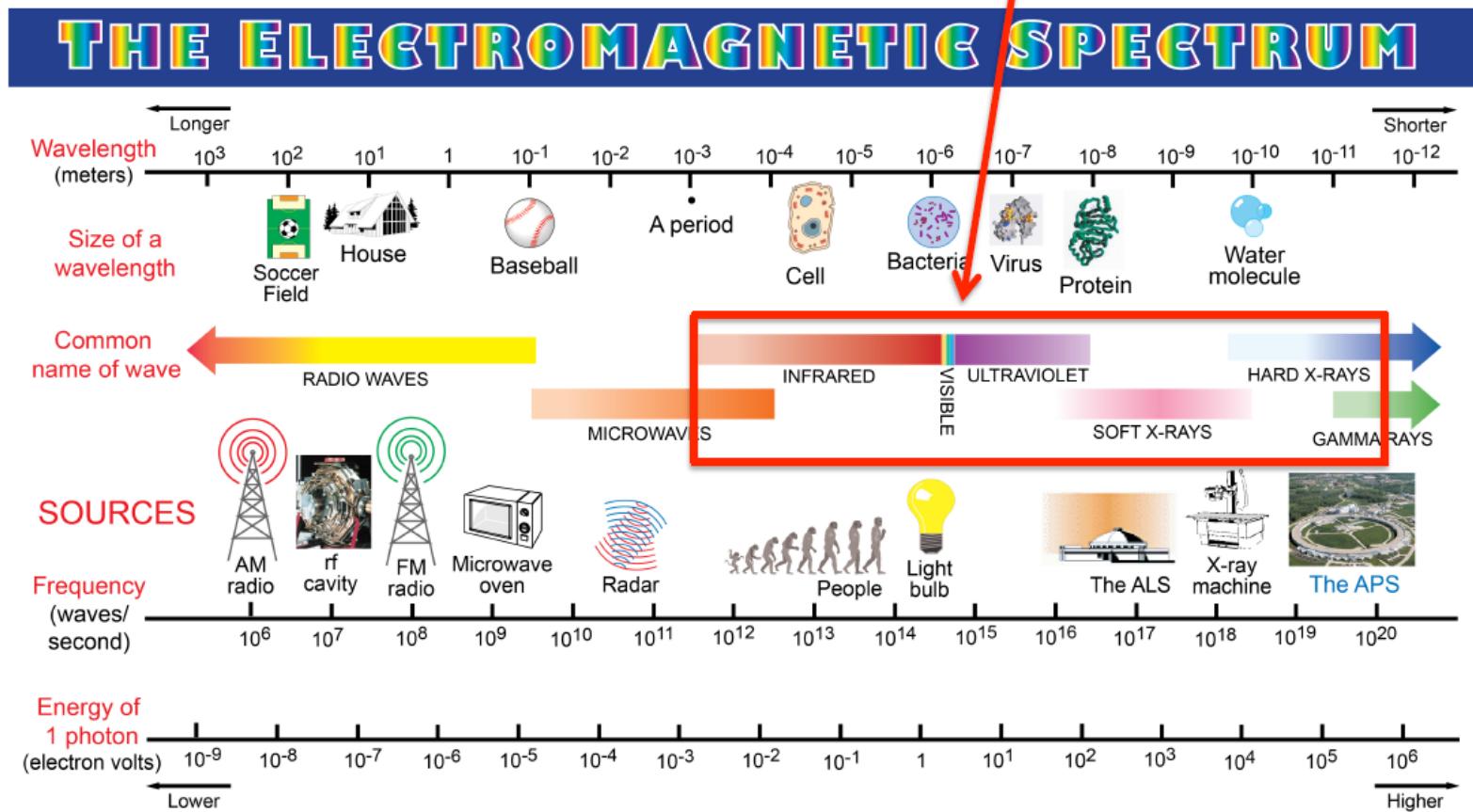


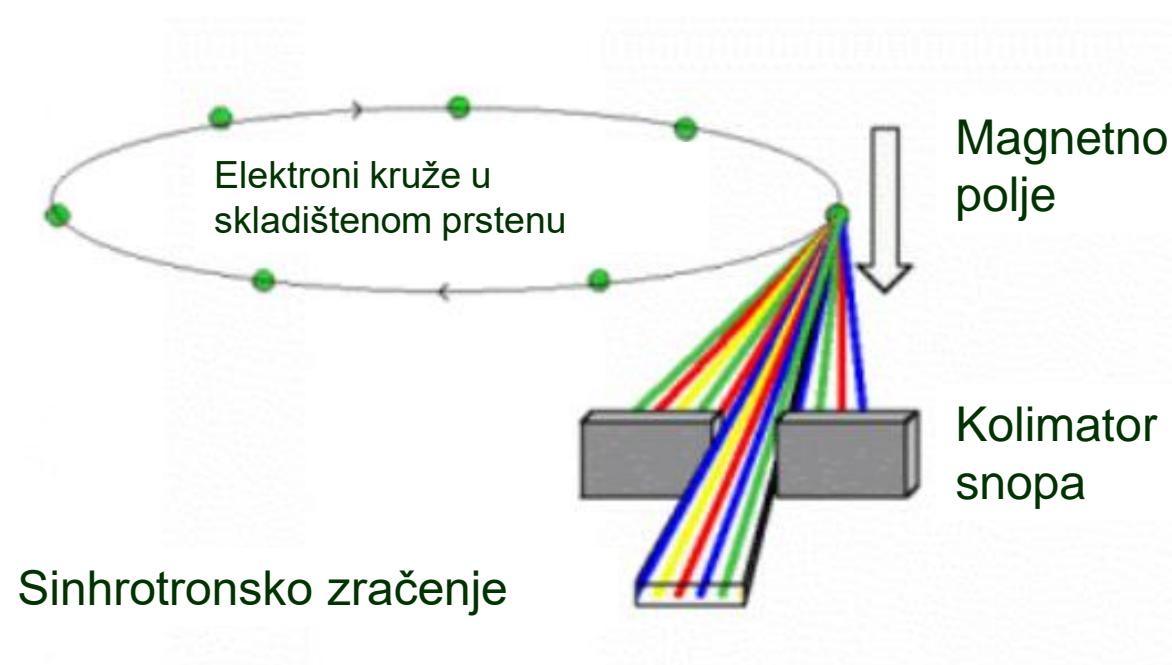
Metode bazirane na sinhrotronskom zračenju

Prof. dr Ljiljana Damjanović-Vasilić

Spektralni opseg sinhrotronskog zračenja

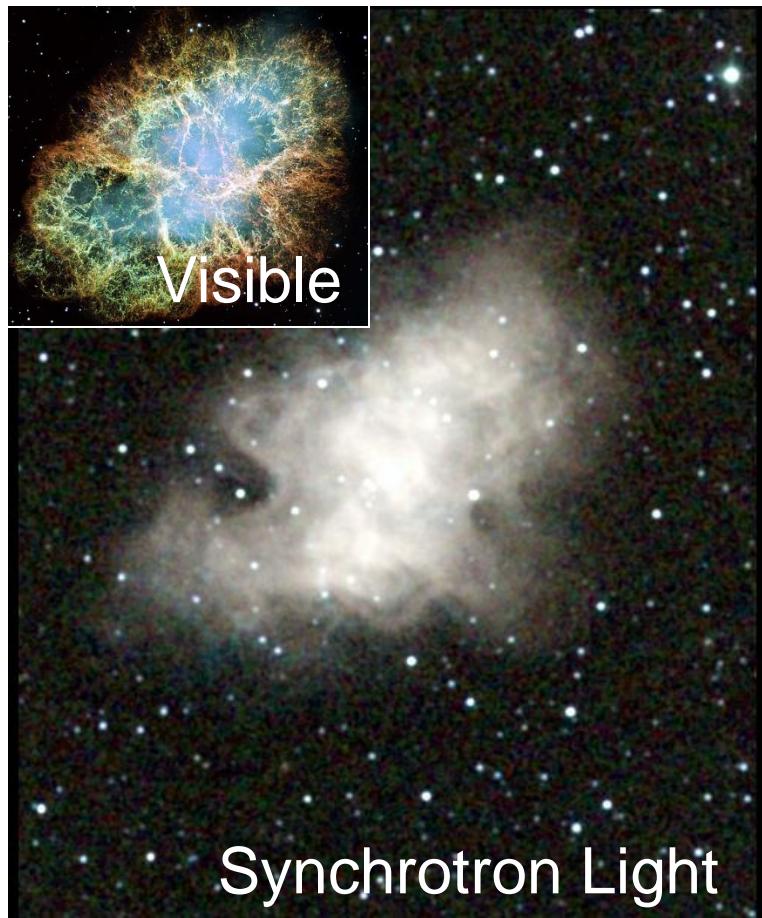


Sinhrotronsko zračenje je elektromagnetsko zračenje koje emituju nanelektrisane čestice pri **ubrzanim** kretanju po kružnoj putanji.



- Akceleratori su uređaji koji **ubrzavaju** nanelektrisane čestice pomoću električnog i magnetnog polja do velikih brzina, često bliskih brzini svetlosti.
- Najznačajniji tip akceleratora – sinhrotron.
- Sinhrotron je kružni akcelerator gde orbite ubrzanih nanelektrisanih čestica imaju približno konstantan radijus, pri čemu se frekvencija električnog polja kojim se ubrzavaju ne menja, ali se menja intenzitet magnetnog polja koje održava stabilnost orbite.

- Sve nanelektrisane čestice koje se kreću ubrzano, po krivoj putanji, emituju elektromagnetno zračenje i gube energiju.
- Energija koja se emituje na ovaj način raste sa porastom brzine čestice i otežava ubrzavanje čestice.
- Termin sinhrotronsko zračenje se koristi kada ubrzanje menja pravac a ne brzinu (u magnetnom polju).
- Prirodno sinhrotronsko zračenje je elektromagnetno zračenje koje emituju objekti u svemiru: crne rupe, pulsari.



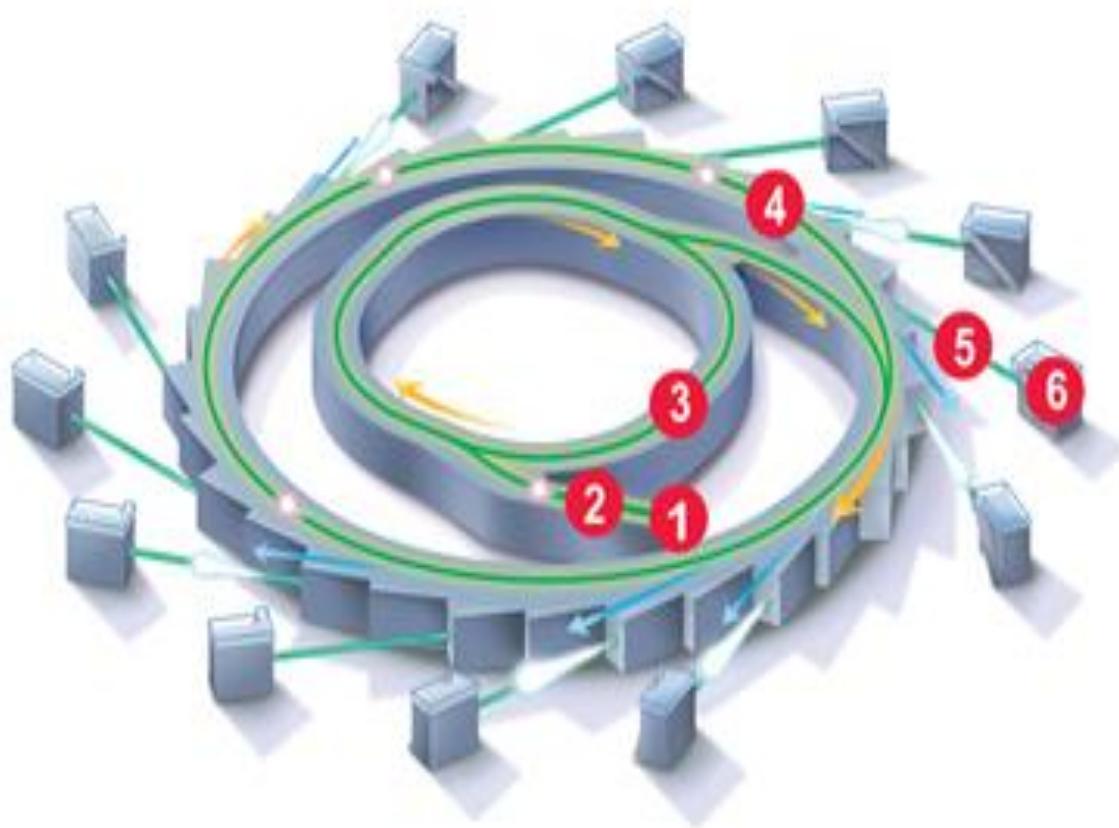
Synchrotron Light

“The Crab Nebula, or Messier 1, is one of the most spectacular and intensively studied objects in the sky. It is the remnant of a supernova in AD 1054, observed as a "guest star" by the Chinese in today's constellation Taurus. It is among the brightest remnants across a broad wavelength spectrum. The Crab Nebula is probably the best-known synchrotron emission nebula. The synchrotron light is what is primarily seen in the 2MASS image.... “

- Zračenje generisano u sinhrotronu je prvi put detektovano 1947. godine u istraživačkim laboratorijama kompanije General Electric u Njujorku.
- Kako raste energija čestica, mora se menjati intenzitet magnetnog polja koje ih usmerava da bi se čestice kretale po istoj/sličnoj putanji. Promena magnetnog polja mora biti pažljivo sinhronizovana sa promenom energije inače će snop čestica nestati. Odatle potiče naziv "sinhrotron".

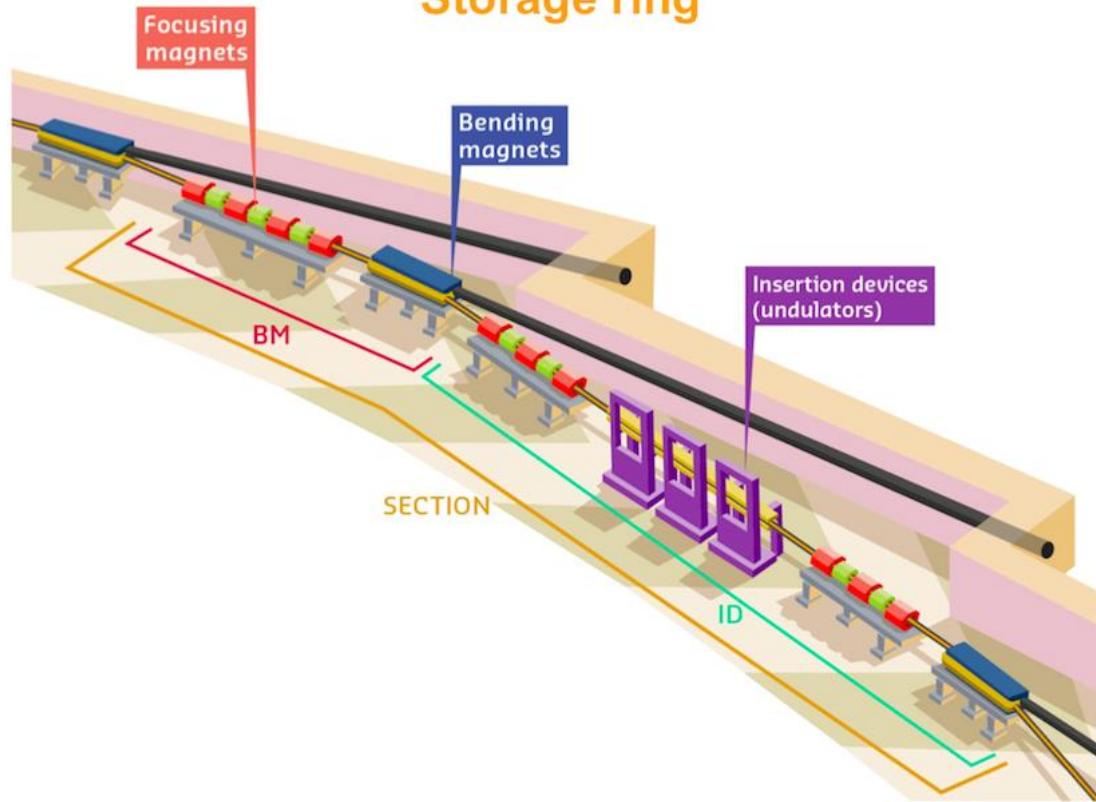
- **Sinhrotronsko zračenje je elektromagnetsko zračenje koje se emituje kada nanelektrisane čestice, najčešće elektroni, kreću brzinama bliskim brzini svetlosti, menjaju pravac kretanja pod dejstvom magnetnog polja.**
- Sinhrotronsko zračenje – problem za fizičare koji se bave ispitivanjima elementarnih čestica, ali od izuzetnog značaja za istraživanja u oblasti materijala (posebno nanomaterijala), fizičkim i hemijskim naukama, metrologiji, geonaukama, zaštiti životne sredine, bionaukama, medicini i farmaciji.

Sinhrotronsko postrojenje



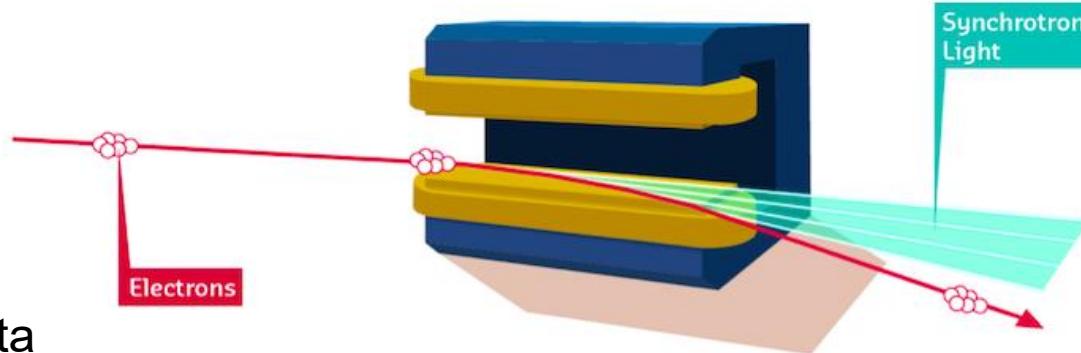
1. Elektronski pištolj
(tu se generišu elektroni)
2. Linerani akcelerator
(inicijalno ubrzanje elektrona)
3. Pojačavač (booster)
4. Skladišteni prsten
5. Snop zračenja
6. Stanica za izvođenje eksperimenta

Storage ring



Magneti u skladištenom prstenu

Bending magnet

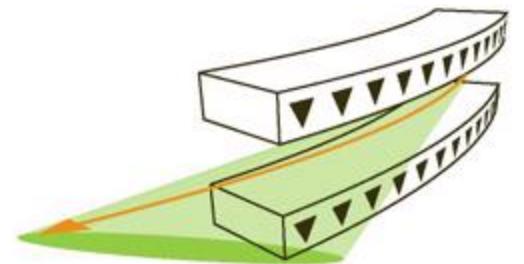


Izgled savijajućeg magneta

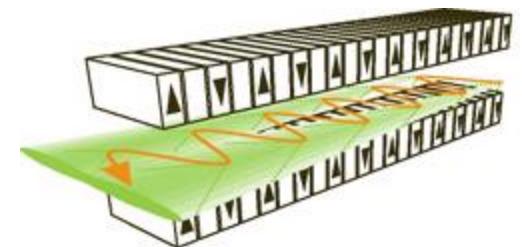
Vrste magna



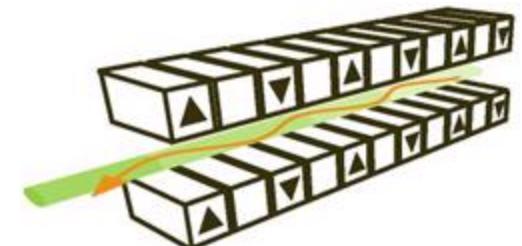
Savijajući

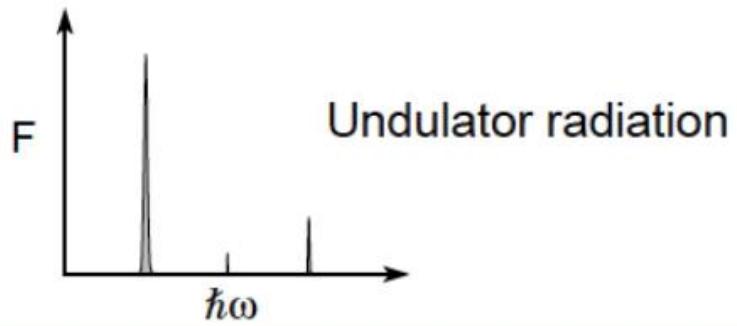
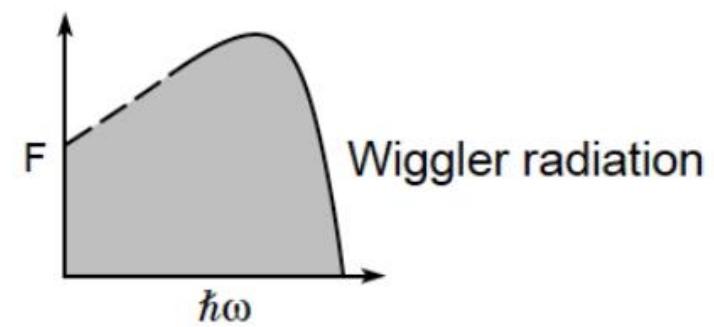
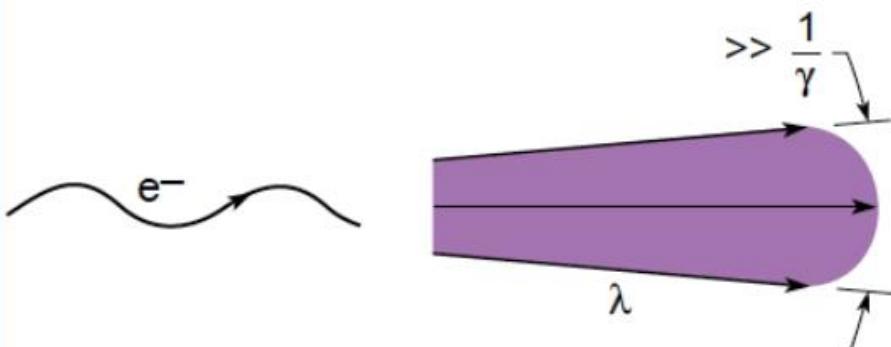
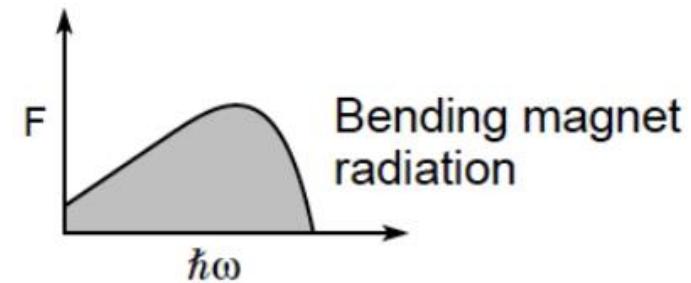
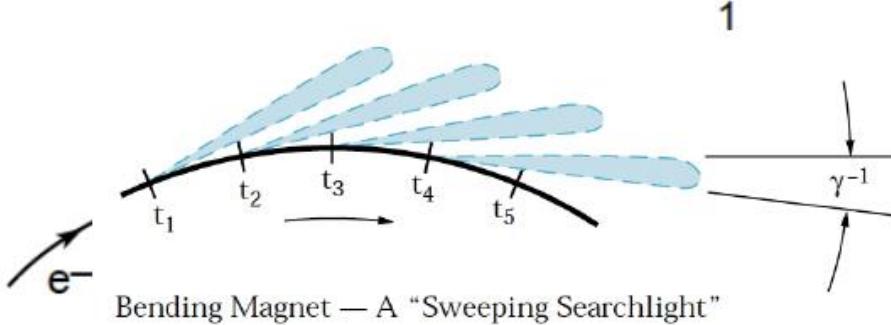


Wiggler



Undulator





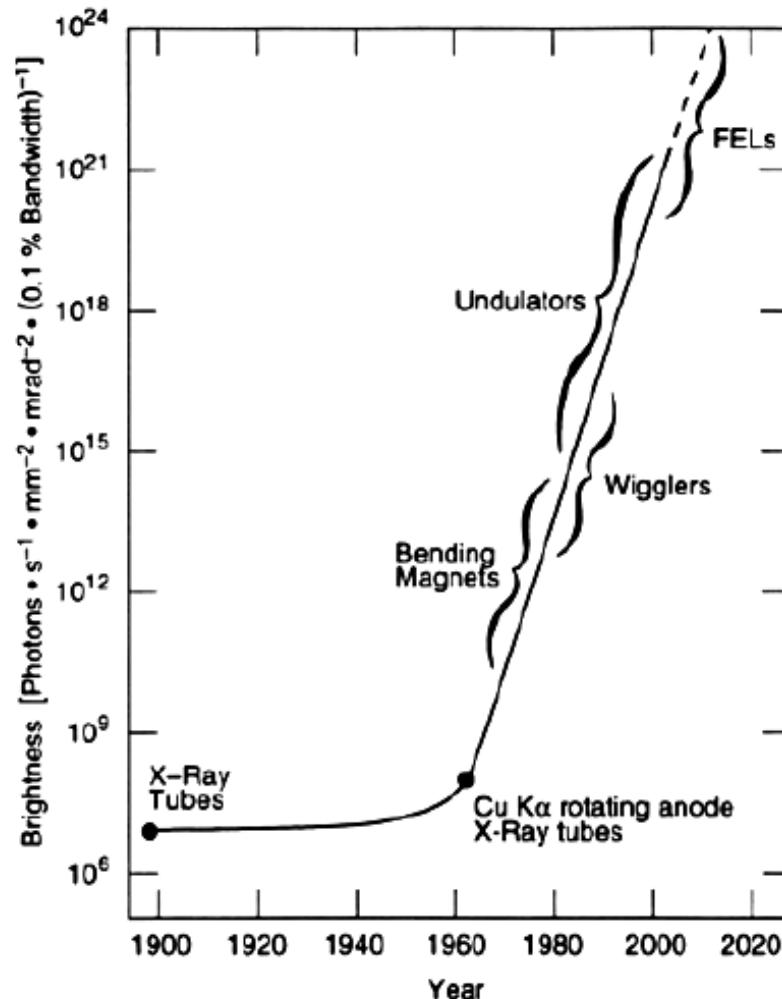
$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{E}{m_e c^2} \quad \gamma \text{ je Lorencov faktor, } \beta \text{ je normalizovana brzina naelektrisane čestice (v/c).}$$

Jedinstvene karakteristike sinhrotronskog zračenja su:

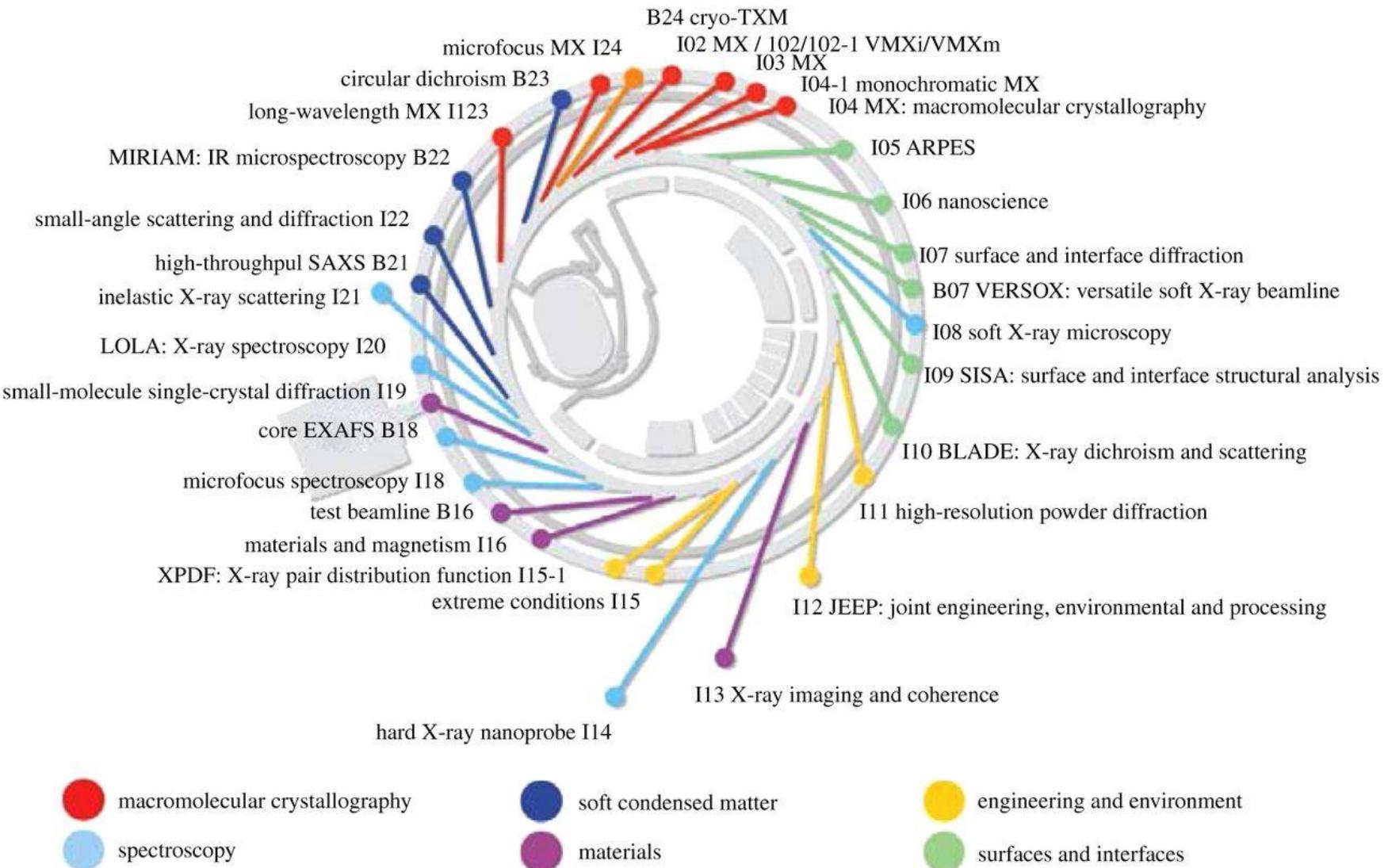
- kontinualni spektar (od mikrotalasa do x-zraka)
- visok fluks i osvetljenost
- visoka kolimisanost snopa zračenja
- visoka polarizovanost (može biti linear, cirkular ili eliptična)
- moguće je dobiti snop monohromatskog zračenja visokog intenziteta
- emituje se u vrlo kratkim pulsevima (tipično kraćim od nano-sekunde)

- Osvetljenost je definisana kao broj fotona koji su emitovani po jednom kvadratnom milimetru izvora po sekundi po uglu i po 0,1 % širine snopa. To je mera "korisnog " zračenja koje nastane u toku tipičnih sinhrotronskih eksperimenata.
- Osvetljenost zračenja koje proizvodi treća generacija sinhrotrona iznosi:
 $\sim 10^{19} \frac{\text{fotona}}{\text{smm}^2 \text{mrad}^2 \times 10^{-3} \frac{\Delta\lambda}{\lambda}}$

Poređenje intenziteta X-zračenja dobijenog pomoću katodne cevi i sinhrotrona različitih generacija



Raspored eksperimenta – sinhrotronsko postrojenje Diamond, UK



macromolecular crystallography



spectroscopy



soft condensed matter



materials



engineering and environment



surfaces and interfaces

Primer istraživačke infrastrukture velikih dimenzija

KORIŠĆENJE

- Dosta stanica za eksperimente sa naprednim i specifičnim tehnikama
- Omogućava korisnicima eksperimentalno vreme
- Pristup omogućen na osnovu projekata koji prolaze proces recenzije
- Mali procenat prijavljenih projekata dobije vreme na sinhrotronskom postrojenju (tipično nekoliko dana)



Tri kategorije eksperimentalnih tehnika se zasnivaju na sinhrotronskom zračenju

➤ Spektroskopske tehnike

Koriste se za proučavanje energije čestica koje su emitovali ili apsorbovali uzorci izloženi sinhrotronskom zračenju; karakterizacija hemijskih veza i dinamike elektrona.

➤ Tehnike bazirane na rasejanju ili difrakcione tehnike

Koriste se za određivanje strukture kristala i velikih molekula kao što su proteini.

➤ Tehnike oslikavanja (imaging)

Koriste sinhrotronsko zračenje za dobijanje slika ispitivanih uzoraka sa finom prostornom rezolucijom; oblasti primene: biologija ćelije, litografija, IC mikroskopija, radiologija i tomografija x-zracima.

Spektroskopske tehnike

- **Nisko-energetske spektroskopske metode** (Vakumska – UV (VUV) spektroskopija, IC spektroskopija, terahercna spektroskopija, UV fotoelektronska spektroskopija (UPS), foton-jon spektroskopija, itd.)
- **Spektroskopije mekih X-zraka**
(Apsorpciona rendgenska spektroskopija (XAS), NEXAFS, emisiona rendgenska spektroskopija (SXES), rezonantno neelastično rasejanje X-zračenja (RIXS), Ožeova spektroskopija, Fotoelektronska spektroskopija X-zračenja (XPS), magnetni cirkularni dihroizam X-zračenja (XMCD))
- **Spektroskopije tvrdih X-zraka**
(EXAFS, Apsorpciona rendgenska spektroskopija (XAS), NEXAFS, XANES, XMCD)

FTIC spektroskopija bazirana na sinhrotronskom zračenju

- Sinhrotronsko IC (SR-IR) zračenje ima 10 –1000 puta veću osvetljenost od globara.
- To rezultuje u visokom signal/šum odnosu, kraćem vremenu snimanja i boljoj prostornoj rezoluciji.

Synchrotron-based Infrared Microspectroscopy (SIRMS)

STONY BROOK – State University of New York; Laboratory for Surface Analysis and Corrosion Science



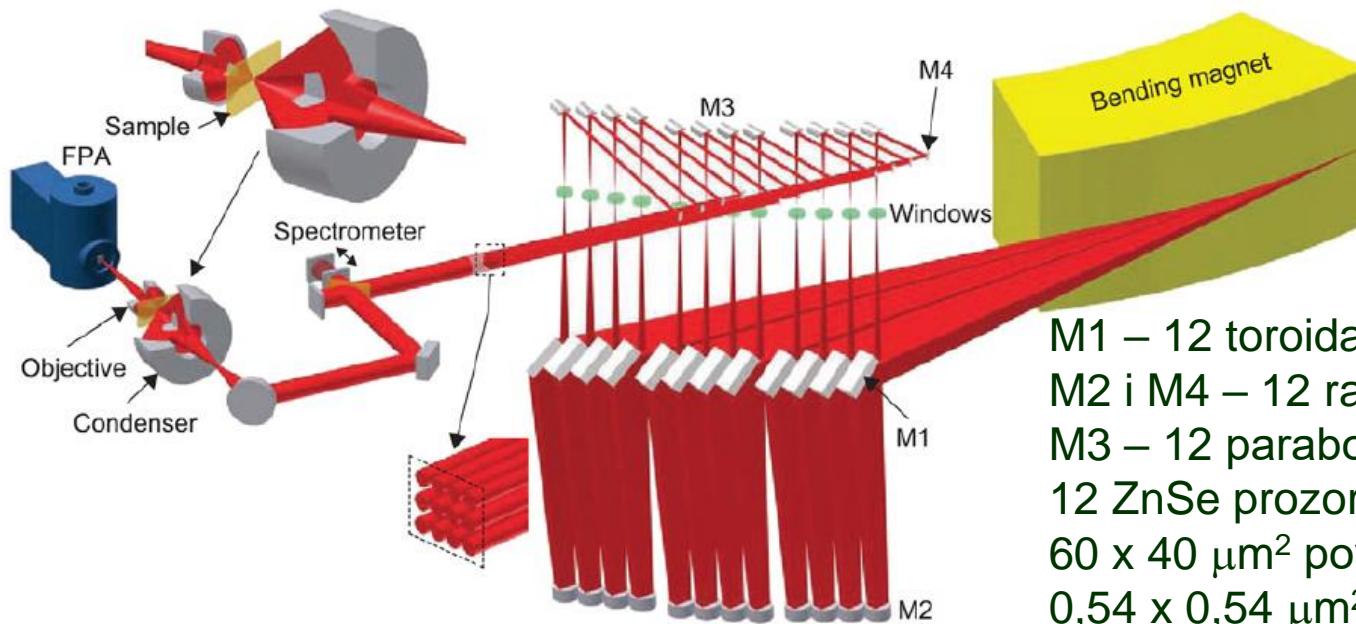
*Beamline
U10B
National
Synchrotron
Light Source*



*Reflection
mode*

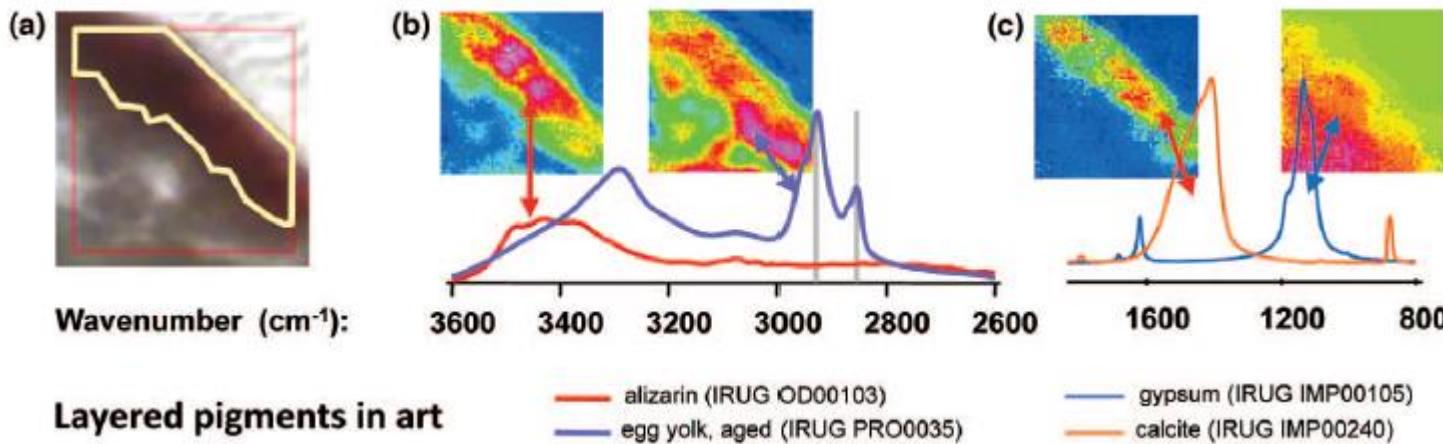


Šematski prikaz IRENI stanice za eksperimente, Medison, Viskonsin



M1 – 12 toroidalnih ogledala;
M2 i M4 – 12 ravnih ogledala;
M3 – 12 paraboličnih ogledala
12 ZnSe prozora
 $60 \times 40 \mu\text{m}^2$ površina uzorka
 $0,54 \times 0,54 \mu\text{m}^2$ efektivna
površina piksela

- Snima se duplo veća površina uzorka za isto ili kraće vreme sa oko 100 puta boljom prostornom rezolucijom u odnosu na korišćenje samo jednog snopa sihnrotronskog zračenja.
- Dizajniran da proširi primene na ispitivanje uzoraka iz oblasti kulturnog nasleđa (male i ograničene količine uzoraka); biološke i medicinske primene koje zahtevaju analizu velikog broja uzoraka da bi rezultati bili statistički relevantni; analize heterogenih materijala na mikrometarskoj skali.



Appl. Spec. 66(59) (2012) 475

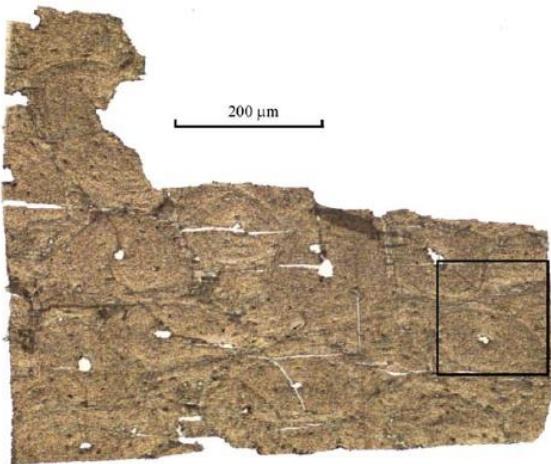


Fig. 1 Optical micrograph of a thin section obtained for the sample (ST-Ta-8) from Song Terus site (Indonesia, 60 ka) and showing the localization of the area analyzed by FTIRM at SMIS beamline (SOLEIL, France).

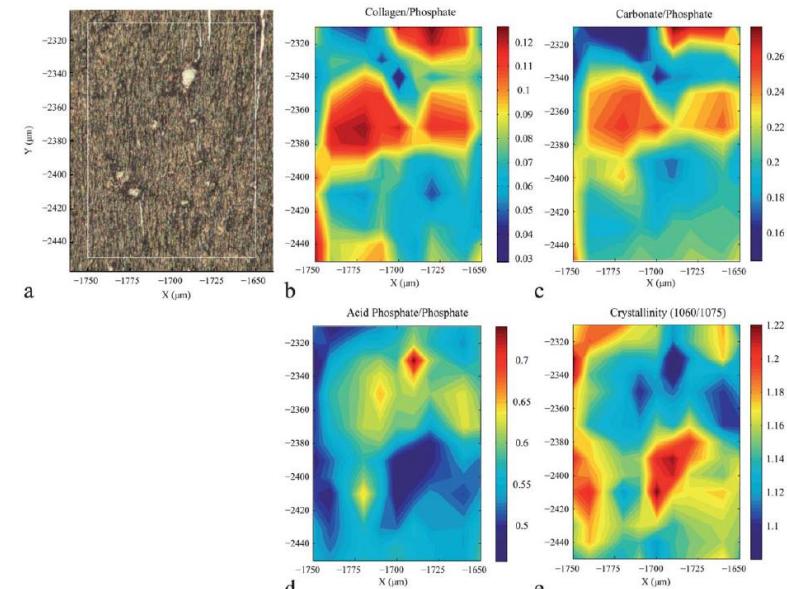
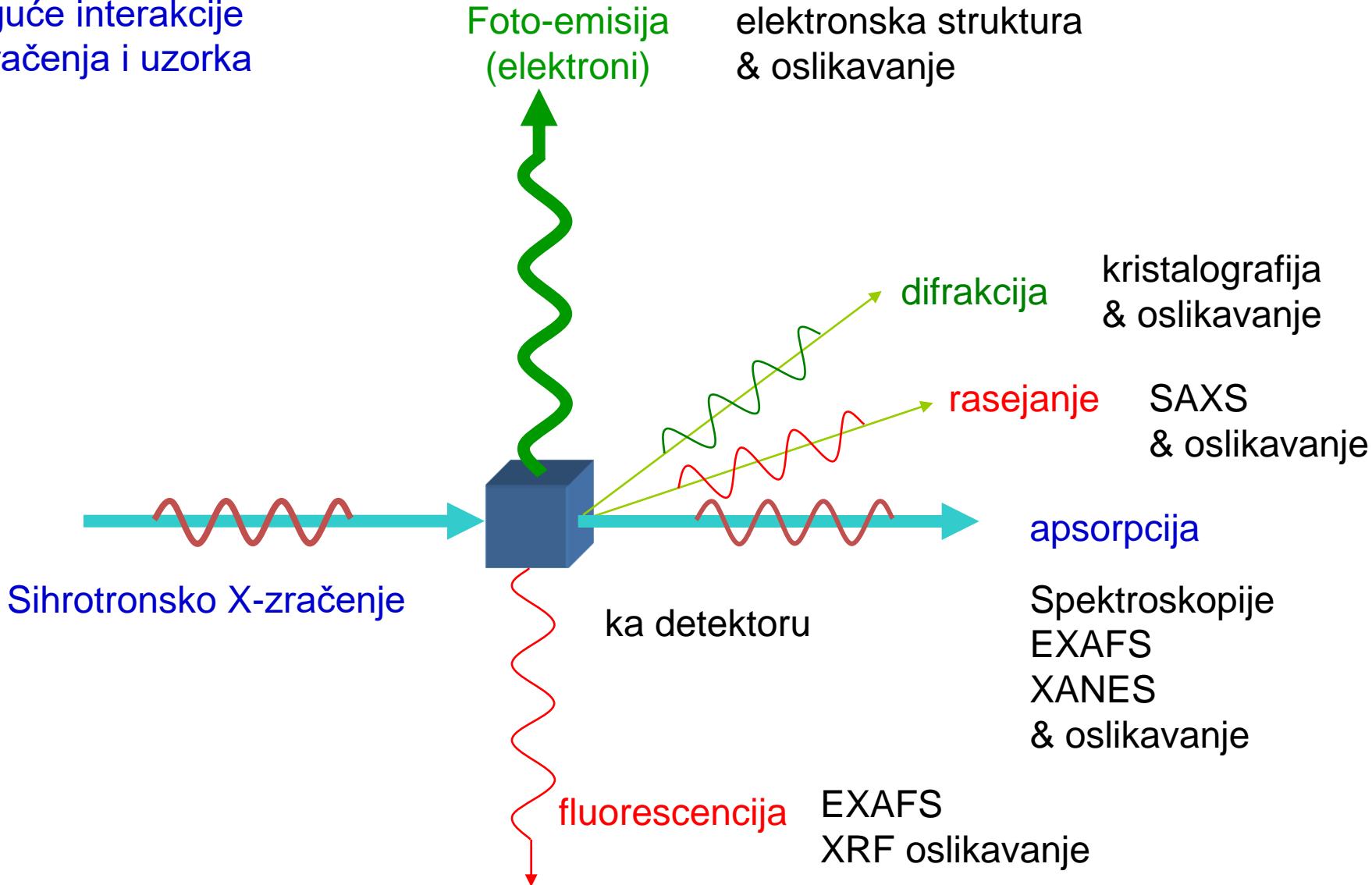
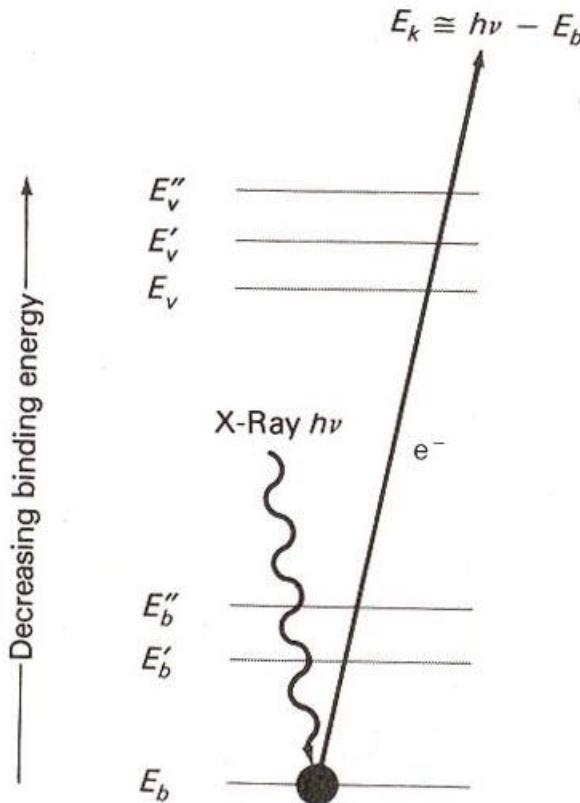


Fig. 5 (a) Optical view of the analysed area of the sample from Bize-Tournal site (BZ-O30-17) (15 000 BP) and corresponding FTIRM images of bone properties (b-e). The individual images present the color-coded images of the spatial distribution of (b) collagen/phosphate (collagen/PO₄) ratio, (c) carbonate/phosphate (CO₃/PO₄) ratio, (d) acid phosphate/phosphate (HPO₄/PO₄) ratio, and (e) crystallinity values (1060/1075).

Moguće interakcije X-zračenja i uzorka



XPS – fotoelektronska spektroskopija X-zračenja



$$E_b = h\nu - E_k - w$$

gde je w radna funkcija spektrometra

Metoda za ispitivanje povšina

- XPS eksperimenti se izvode u vakuumu da bi se izbeglo rasejanje elektrona na molekulima gasa.
- Na pr. srednji slobodni put elektrona koji imaju kinetičku energiju od 100 eV na atmosferskom pritisku (10^5 Pa) u vazduhu je oko 3×10^{-7} m.
- Za veliki broj sistema je važno da se ispitaju u realnim uslovima (*in situ* ili *operando*).
- 1990-tih godina su izvedeni prvi XPS eksperimenti sa sinhrotronskim zračenjem na pritiscima bliskim ambijentalnom (3000 Pa i manje) – **Near Ambient Pressure XPS – NAPXPS**

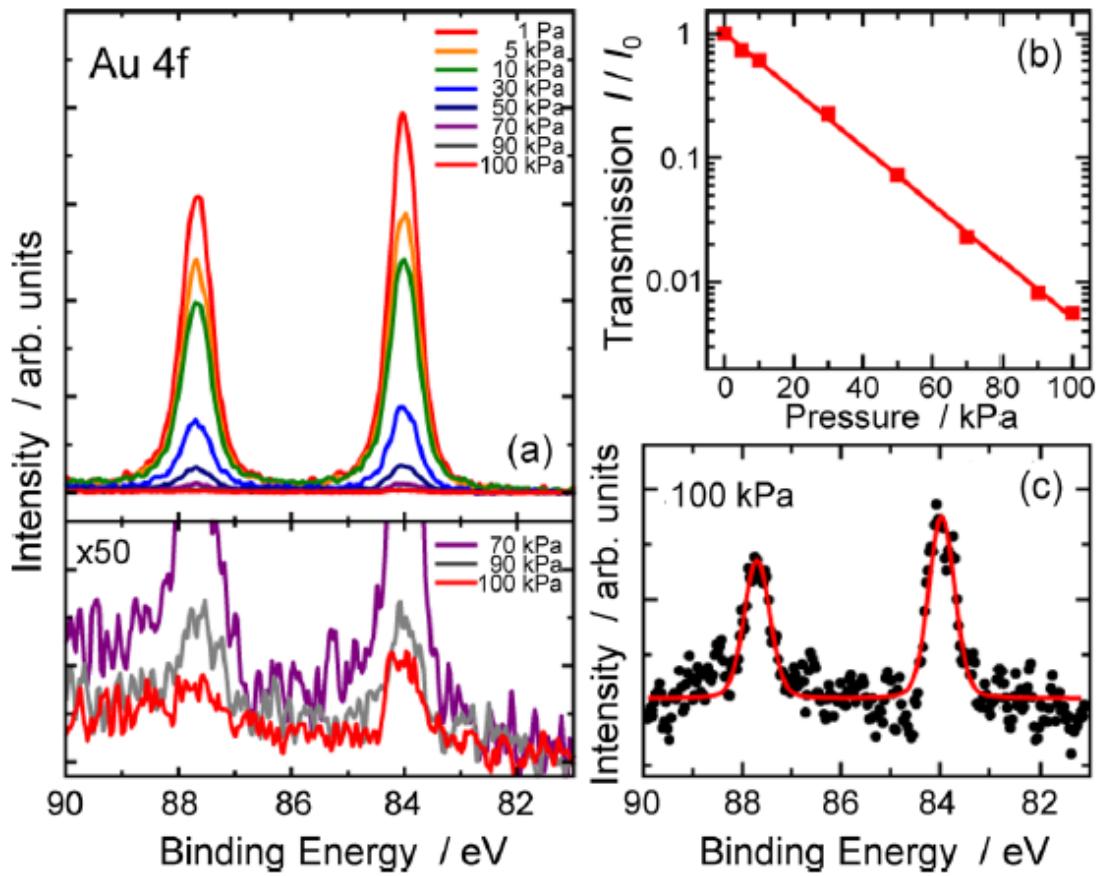


Figure 4. (a) Au 4f HAXPES of Au(111) on mica using 7.94 keV X-rays at environmental pressures 1 to 100 kPa. Each spectrum was recorded in an acquisition time of 10 min. (b) Relative intensity of the Au $4f_{7/2}$ peaks as a function of pressure. (c) Au 4f spectrum recorded in an acquisition time of 30 min. The Shirley background was subtracted from the spectra, and the plots were fitted with a Voigt function. Reproduced with permission from ref 15. Copyright 2017 IOP Publishing.

2017. godine su snimljeni prvi XPS spektri na pritisku od jedne atmosfere primenom sinhtrotronskog tvrdog X-zračenja energije ~ 8 keV.

- XPS daje informacije o hemijskom sastavu i strukturi površina i graničnih površina. A izvođenje eksperimenta u uslovima bliskim realnim je od izuzetnog interesa u brojnim oblastima kao što su kataliza, skladištenje gasova, baterije, biomaterijali itd.
- *In situ* merenja omogućavaju razmevanje osobina materijala i funkcionalnosti uređaja, kao i degradacione mehanizme

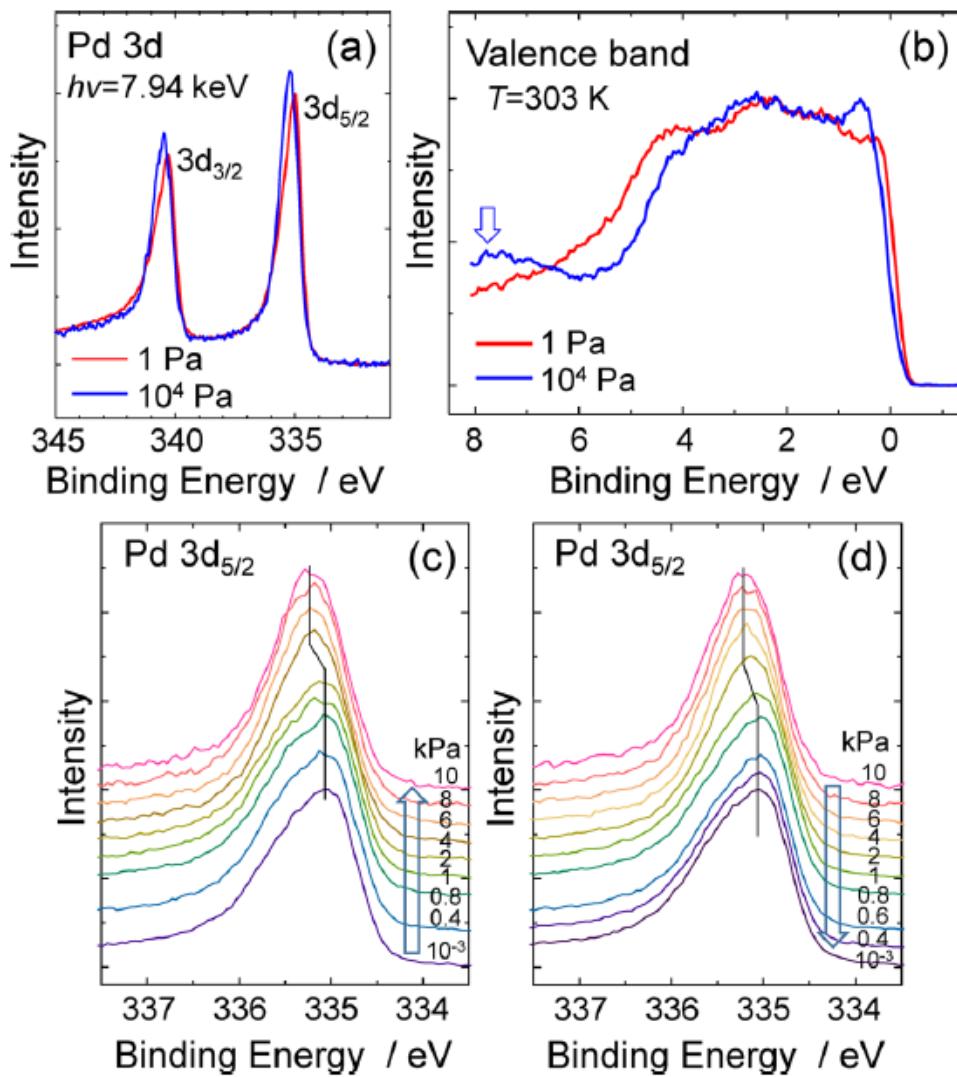
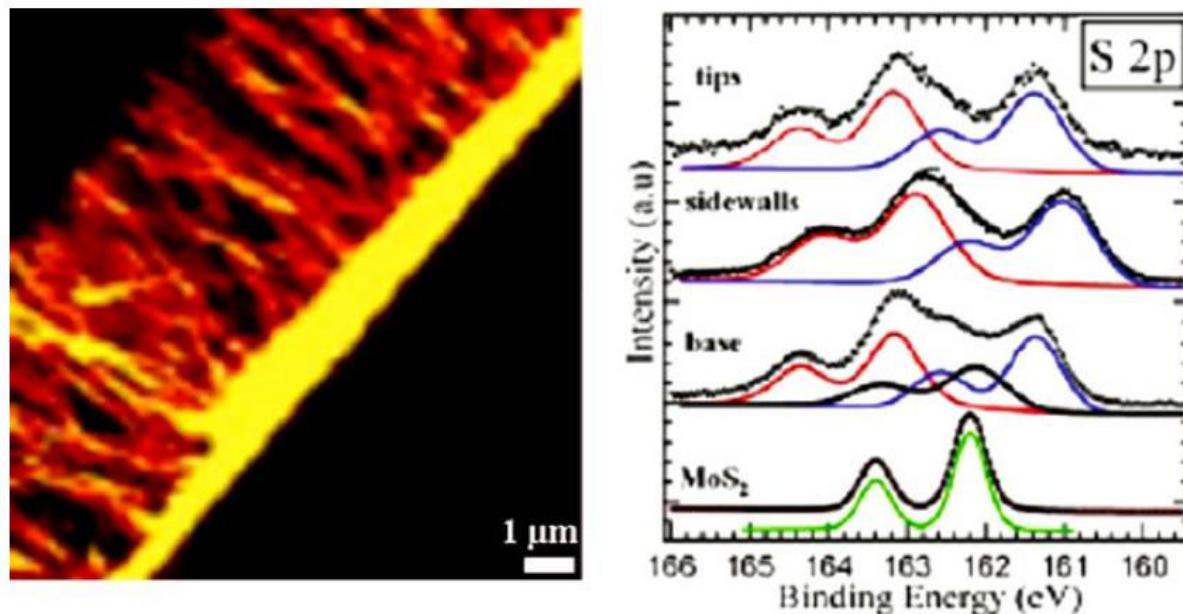


Figure 5. (a) Pd 3d_{5/2} and 3d_{3/2} HAXPES of Pd nanoparticles using 7.94 keV X-rays at the hydrogen pressures of 1 and 10⁴ Pa at the temperature of 303 K. (b) Valence band HAXPES with the same conditions as in panel a. (c) Pd 3d_{5/2} HAXPES of Pd nanoparticles in the hydrogen pressure increasing process from 1 to 10⁴ Pa. (d) Pd 3d_{5/2} HAXPES of Pd nanoparticles in the hydrogen pressure decreasing process from 10⁴ to 1 Pa.

- Mikroskopija pomoću X-zračenja ima rezoluciju između elektronske i optičke mikroskopije. I ima veliki broj spektroskopskih tehnika koje se mogu koristiti u te svrhe.
- μ -SR-XPS je izuzetno pogodne metoda za ispitivanje površina i fenomena na graničnim površinama na skali ispod μm .

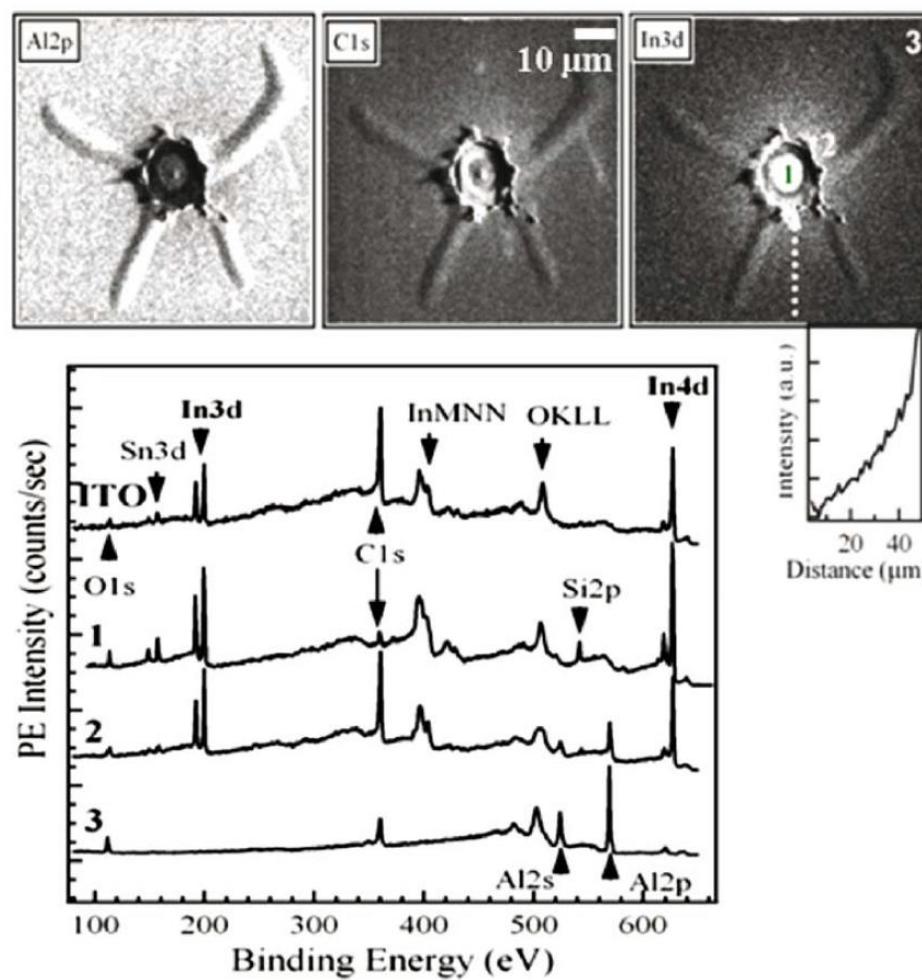
Fig. 7 Left Mo 3d image ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) of aligned MoS_x nanotubes grown on Si substrate. Right S 2p spectra taken at different parts along the nanotube bundles. The fitting components indicate different bonding configurations of S within the nanotube structure. The bottom S 2p spectrum is of the MoS_2 compound



- Nanotube imaju raznovrsne mehaničke i elektronske osobine zbog svoje niske dimenzionalnosti i izražene anizotropije što omogućava njihovu široku primenu.
- XPS spektri pokazuju da se lokalna hemijska i elektronska struktura znatno razlikuje na različitim delovima ispitivanih MoS_x nanotuba.

- Objasnenje mehanizma degradacije koji dovodi do tamnih tačaka na površini katode OLED-a.

Fig. 9 Top Al 2p, C 1s and In 3d maps in a damaged region of the Al cathode, (a ‘dark’ spot in the OLEDs). Since the deposited In film screens the Al 2p emission the Al 2p maps appear *darker* in the Al 2p map. The concentration profile of In deposited on the Al cathode surface around the hole in shown in the right panel. Bottom XPS spectra taken inside the hole (1), on the Al cathode in the vicinity of (2) and far away (3) from the hole. The top spectrum, corresponding to the anode (ITO), is shown for the sake of comparison with spectrum 1



- Lateralne nehomogenosti u topografiji i hemijskom sastavu površine su glavni razlog za strujne udare koji dovode do prekida rada katode i čitavog uređaja.

Apsorpcija X-zračenja

- Apsorpcija X-zračenja je dešava pri interakciji upadnog snopa sa čvrstim uzorkom, pri čemu se intenzitet zračenja koje je prošlo kroz uzorak smanjuje prema relaciji:

$$\ln \frac{I_o}{I} = \mu x = \mu_M \rho x$$

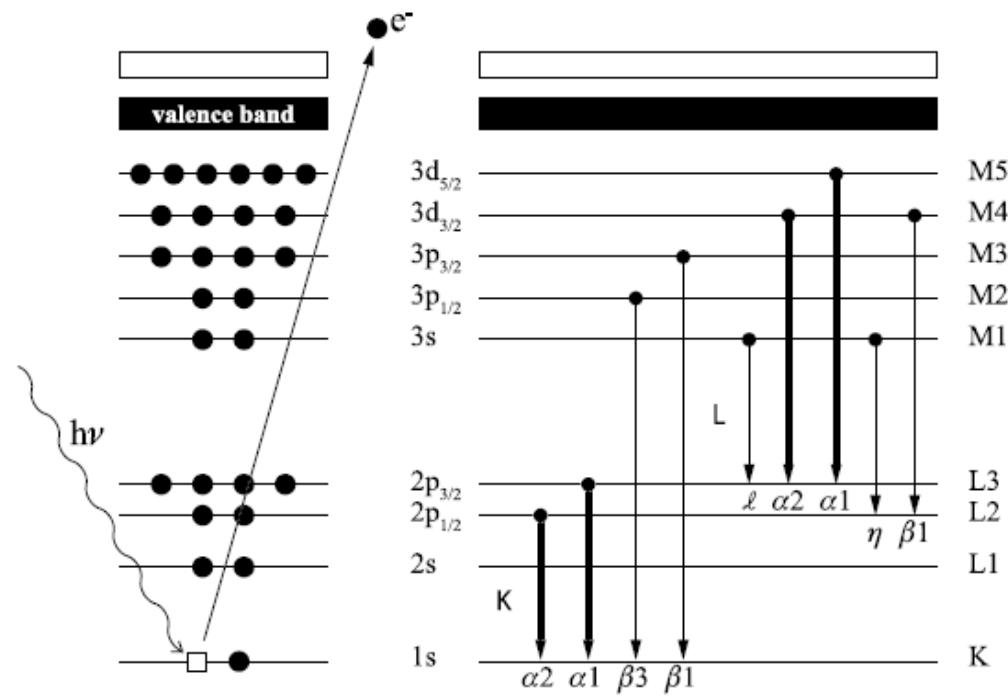
gde x je debljina uzorka, I i I_o je intenzitet propuštenog i upadnog snopa, μ je linearni apsorpcioni koeficijent koji zavisi od vrste elementa i broja atoma na putu snopa, μ_M je maseni apsorpcioni koeficijent čije su jedinice cm^2/g nezavisan od fizičkog i hemijskog stanja elementa, ρ je gustina.

- Maseni apsorpcioni koeficijent raste sa talasnom dužinom zračenja zbog čega dugotalasno zračenje ima manju prodornu moć od kratkotalasnog.

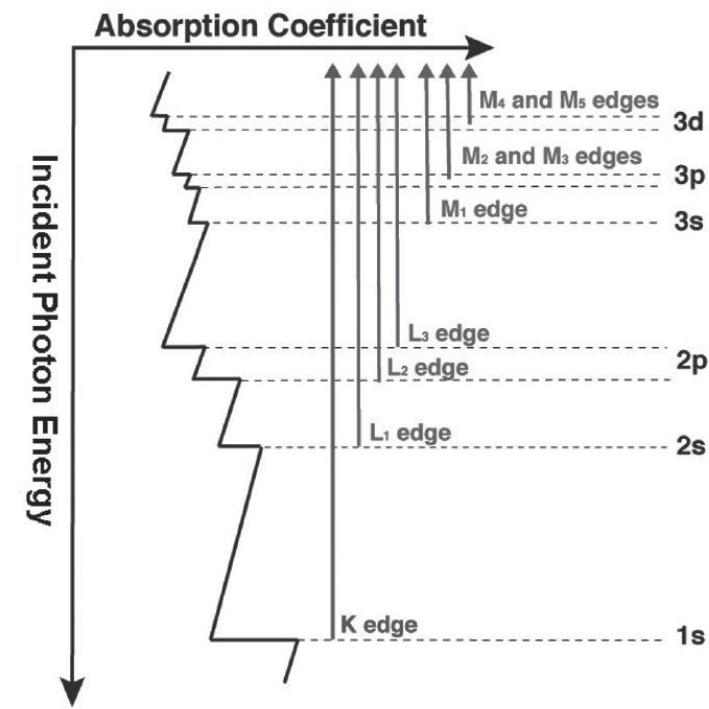
Dugotalasno X-zračenje => **meko** (300 eV do 10 keV)

Kratkotalasno X-zračenje => **tvrdo** (iznad 10 keV)

Apsorpcioni spektri X-zračenja nemaju linijsku strukturu već se sastoje iz traka sa oštrim ivicama sa strane većih talasnih dužina koje odgovaraju apsorpciji granice npr. K serije (apsorpcija energije koja je jednaka energiji jonizacije iz K-nivoa) i kontinualnog dela spektra koji pokazuje da su elektroni prešli iz vezanog (kvantovanog) u slobodno (nekvantovano) stanje. Spektri imaju finu strukturu jer se viši nivoi (L nivo i viši) sastoje iz više podnivoa.

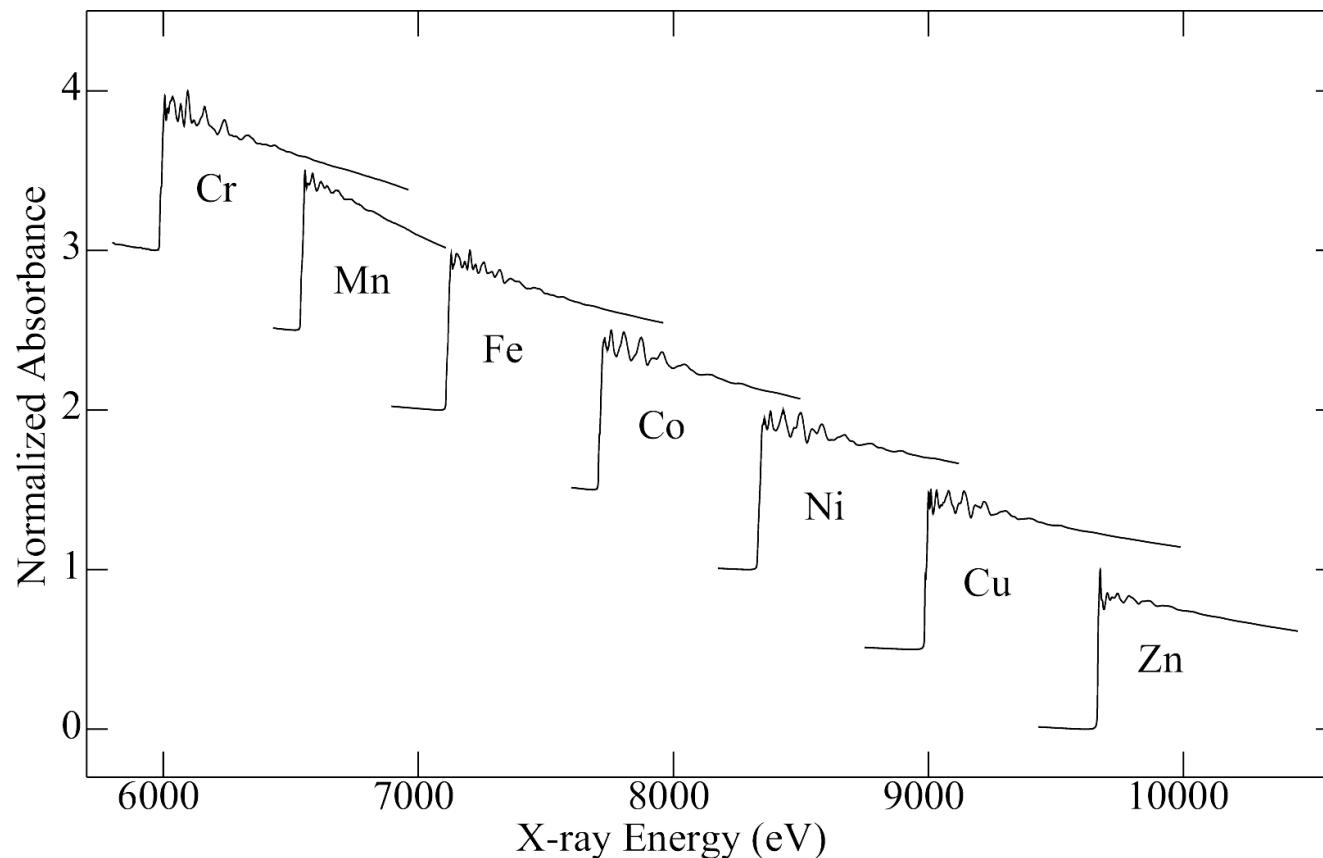


Šematski prikaz procesa fotoekscitacije (levo) i dozvoljeni prelazi (desno) koji dovode do emisije karakterističnog X-zračenja.



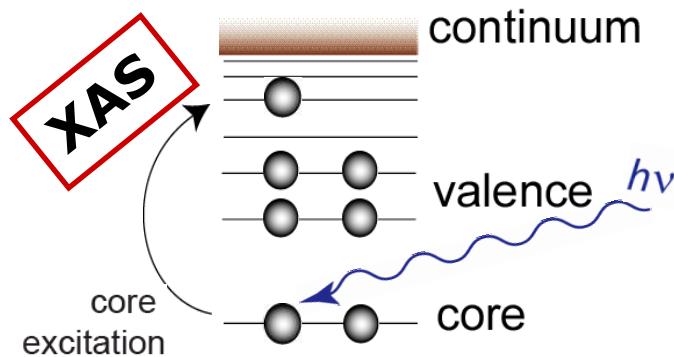
Veza između energetskih prelaza i apsorpcionih ivica.

Apsorpcioni spektri folija od prelaznih metala – selektivnost prema hemijskim elementima

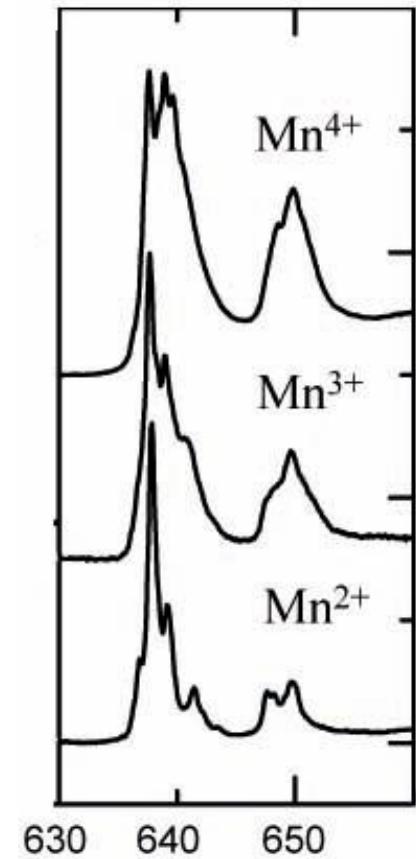
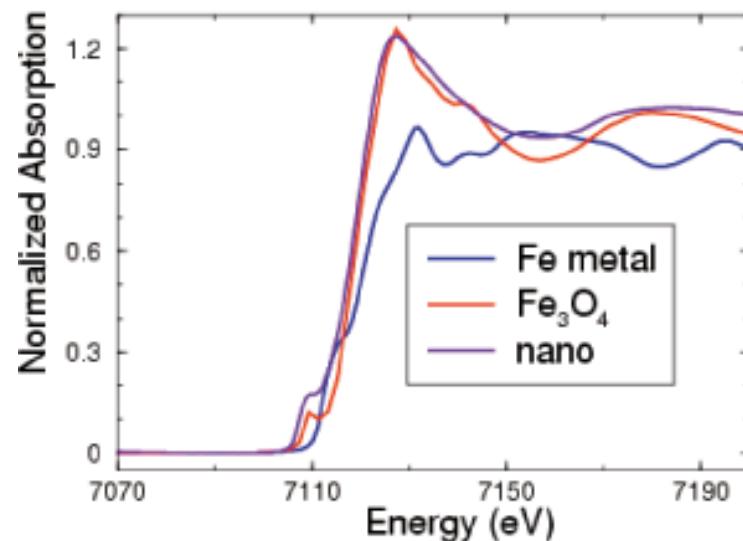


Oštре apsorpcionе ivice na dugotalasnoj strani

Apsorpcija X-zračenja (XAS)



Uspešno identificuje
različite hemijske vrste.

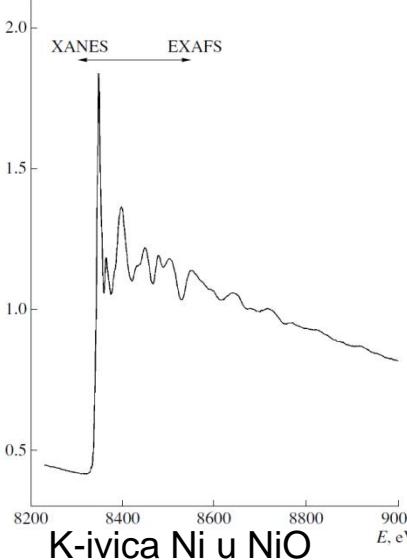


Prednosti XAS

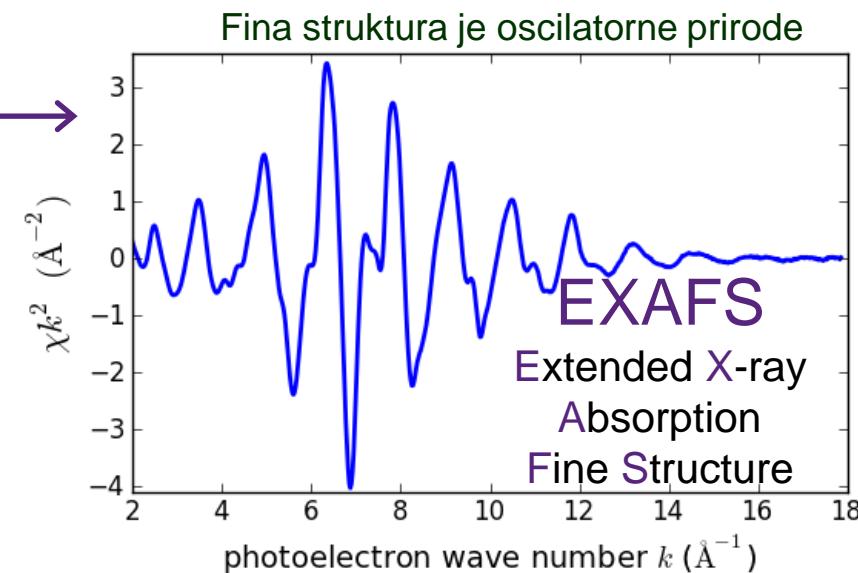
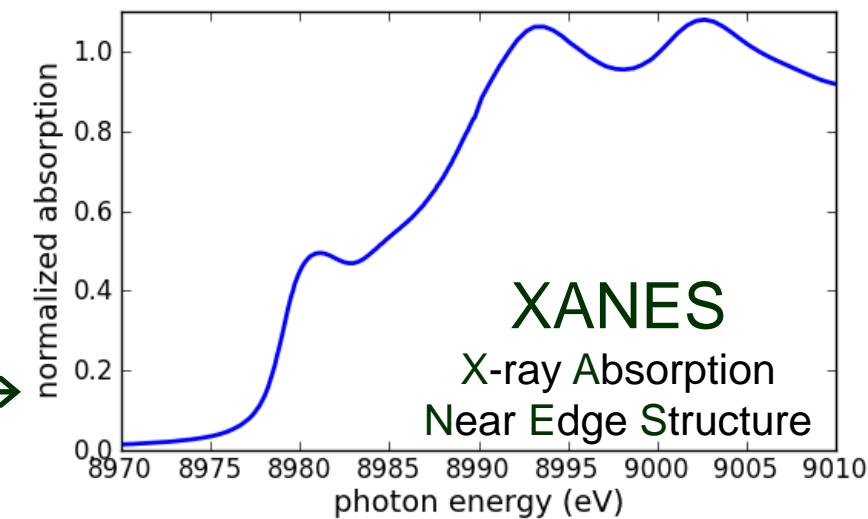
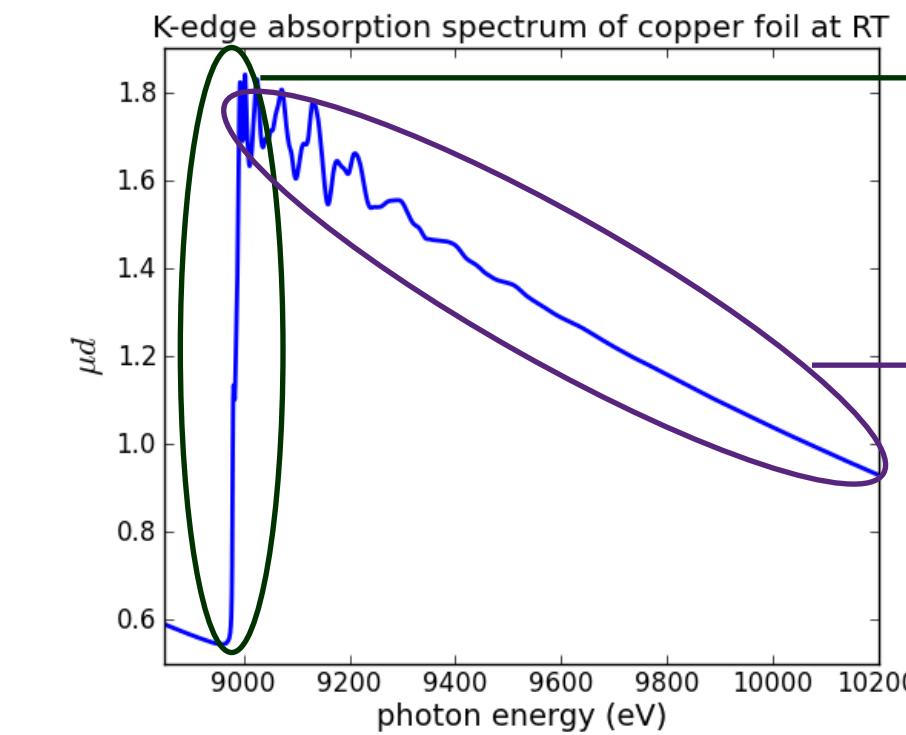
- Selektivnost prema hemijskim elementima (ponekad i prema položaju u materijalu)
- Dobijanje informacija o lokalnom okruženju svakog elementa u ispitivanom materijalu
- Osetljiva na parcijalne gustine slobodnih stanja u blizini Fermijevog niova
- Visoka koncentraciona osetljivost (10 do 100 čestica po molu)
- Relativno kratko vreme eksperimenta kada se koristi sinhrotronsko zračenje (od milisekunde do nekoliko sekundi)
- Mala zapremina uzorka potrebna za analizu (obično je dovoljno manje od 30 mg/cm^2)

Posebno od interesa za ispitivanje: kristalnih i neuređenih (amorfnih, staklastih, tečnih, gasovitih) multikomponentnih materijala, kao i *in situ* ispitivanja dinamike procesa (fazni prelazi i hemijske reakcije).

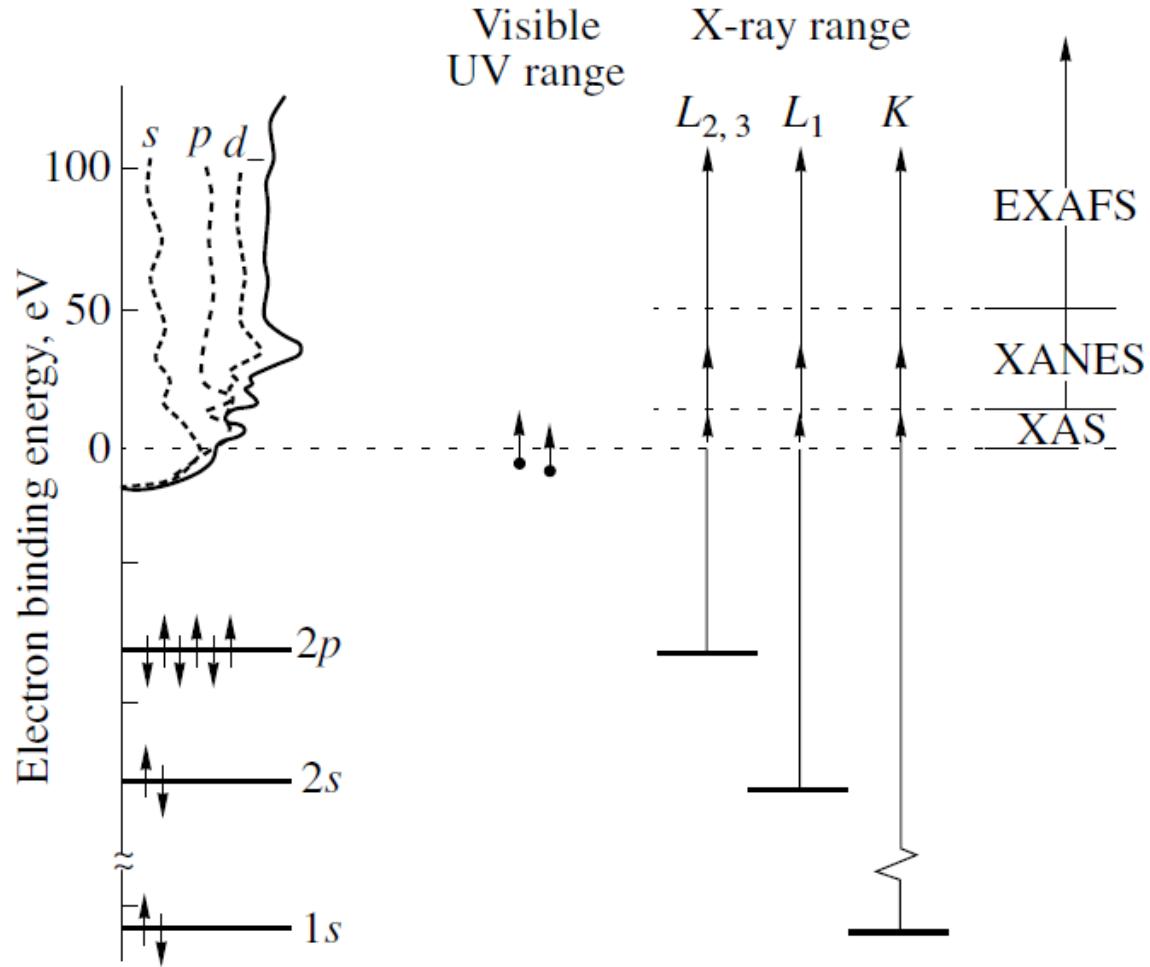
I, arb. units



Apsorpcija X-zračenja

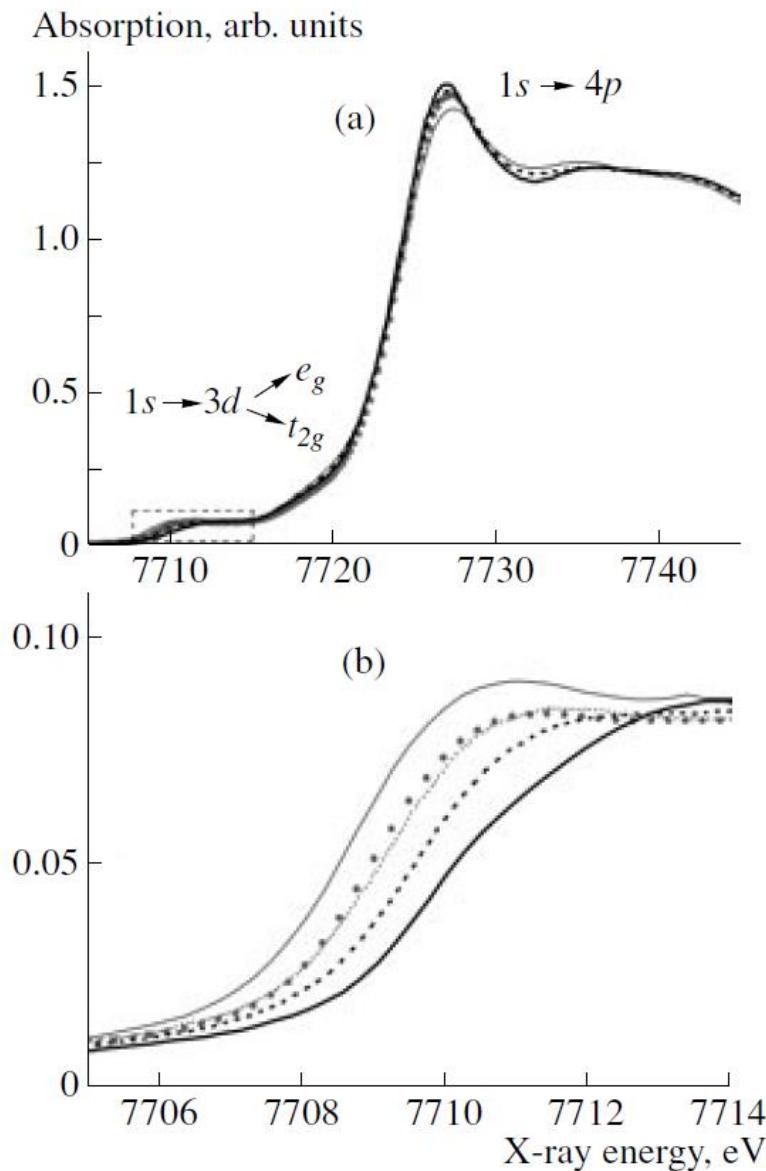


- Za XANES se koristi i naziv NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure)
- Obično region oko 30-100 eV oko apsorpcione ivice i to je region u kojem su najveće promene apsorpcionog koeficijenta za X-zračenje.
- Tipično XANES se koristi za tvrdo X-zračenje, a NEXAFS za meko X-zračenje.



Energetski dijagram za neon

XANES spektri daju informacije o elektronskim stanjima atoma koji je apsorbovao zračenje.



Četiri signala u blizini aposrpcione granice:

1. Prelaz $1s \rightarrow 4d$

1. Pre aksorpcione granice je signal koji odgovara $1s \rightarrow 3d$ prelazu (cepanje $3d$ stanja usled oktaedarnog kristalnog polja na t_{2g} i e_g podnivoje; dalje cepanje $3d$ nivoa se javlja usled Jan-Telerovog efekta)

3. Zamena La^{3+} sa Sr^{2+} rezultuje promenama u spektru iznad 7715 eV što se objašnjava modifikacijom lokalne strukture Co jona.

4. Crveni pomeraj signala pre aksorpcione granice od 1 eV je neočekivan rezultat jer bi zamena Co^{3+} sa Co^{4+} sa porastom sadržaja Sr trebalo da rezultuje porastom energije veze usled porasta efektivnog pozitivnog nelektrisanja jezgra. Zbog toga se dobijeni rezultat povezuje sa promenom u zaklanjanju pobuđenog elektrona od strane ostalih elektrona u $3d(t_{2g})$ stanju.

Fig. 8. K-edge XANES spectra of cobalt in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0-0.5$): (—) $x = 0.0$, (---) $x = 0.2$, (···) $x = 0.3$, (•) FIT, (—) $x = 0.5$.

- Materijali koji se baziraju na ugljeniku i silicijumu su najvažniji materijali u istoriji naučnog i tehnološkog razvoja (primene: elektronika, fotonika, senzori, biotehnologije, kataliza, solarne ćelije, baterije, itd.)
- Za primenu je neophodno poznавање структуре површине, граничне површине, као и електронске структуре ових материјала.
- XANES омогућава праћење стања валентних и проводних зона, као и дефеката у забраненим зонама наноструктура C и Si.

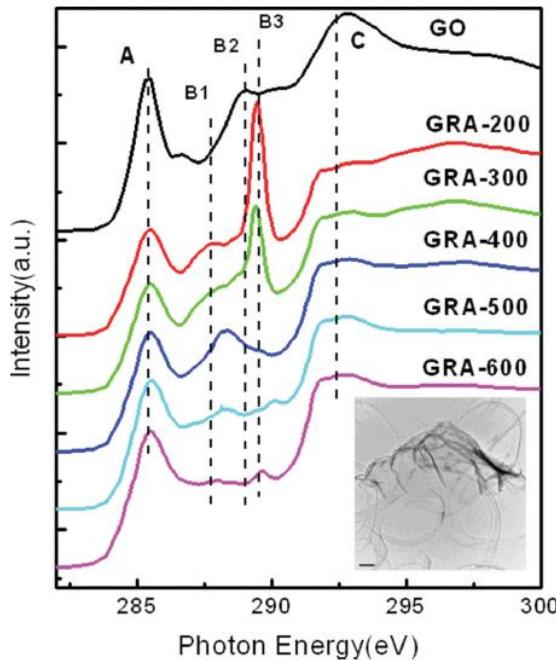


Figure 2. Comparison of C K-edge XANES spectra of GO, GRA-200 (graphene treated at 200 °C), GRA-300, GRA-400, GRA-500 and GRA-600. The inset shows the TEM image of GRA-500. Reproduced with permission.^[67] Copyright 2012, Elsevier.

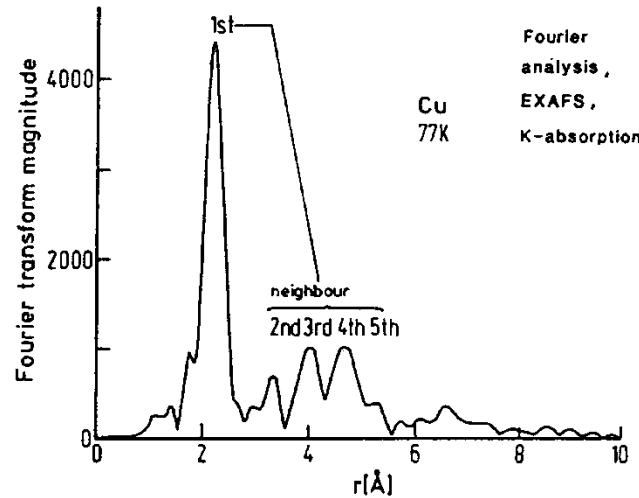
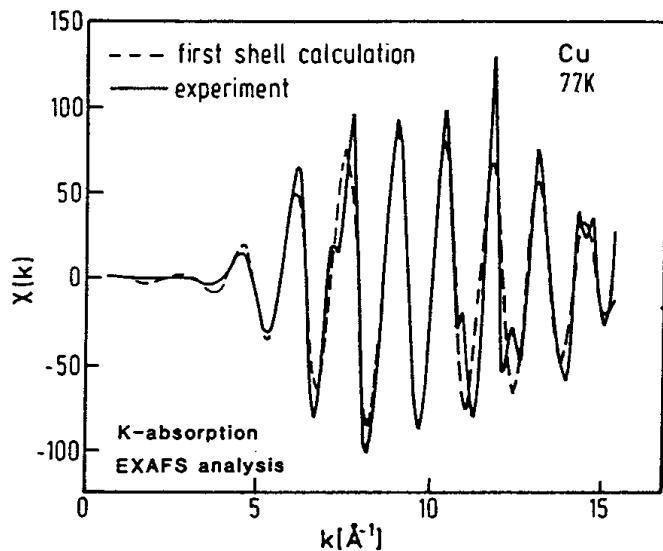
Pромене електронске структуре графена при различитим третманима се могу pratiti помоћу XANES.

N-dопиран графен је одличан носач за nanoчестице Pt (10 пута већа каталитичка активност у poređenju са комерцијалним Pt/C катализатором).

Zагревањем графена и uree на температурама мањим од 300 °C долази до vezivanja uree као извора азота за графен. Prelaz от uree do amino vrsta se dešava na oko 400 °C, a na višim temperaturama nastaju vrste koje odgovaraju piridinskom i grafitnom tipu dopiranja.

Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

- Oscilacije zavise od tipa, pozicije i broja susednih atoma.
- Monoatomski gas ne pokazuje finu strukutru.
- Obuhvata oblast od 400 do 2000 eV od apsorpcione ivice.
- Samo elastično rasejani elektroni doprinose signalu EXAFS – lokalno uređenje



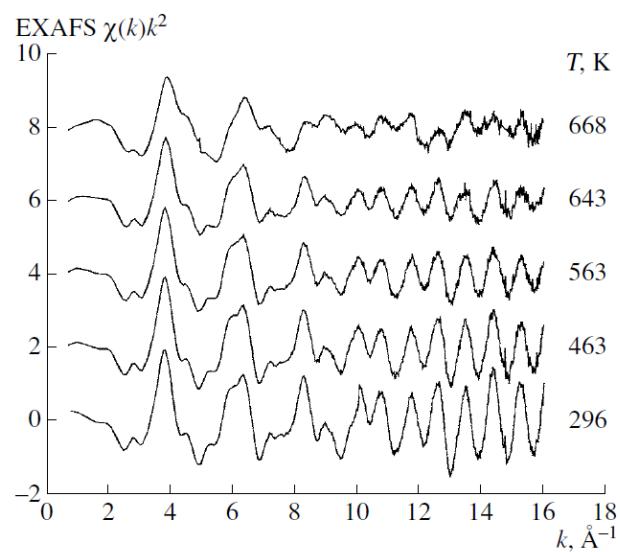
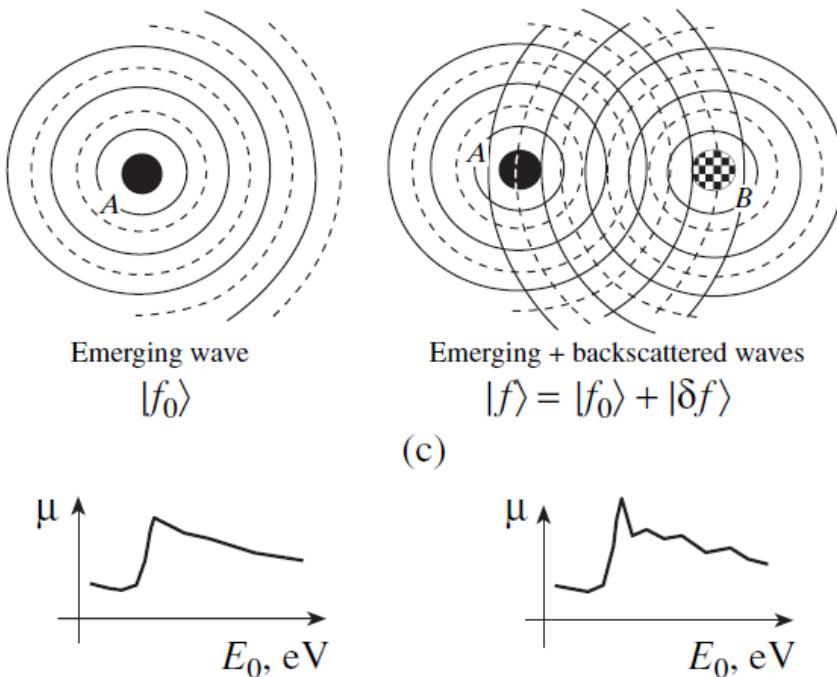


Fig. 9. Temperature dependence of the L_3 -edge EXAFS spectra $\chi(k)k^2$ of rhenium in ReO_3 [28].

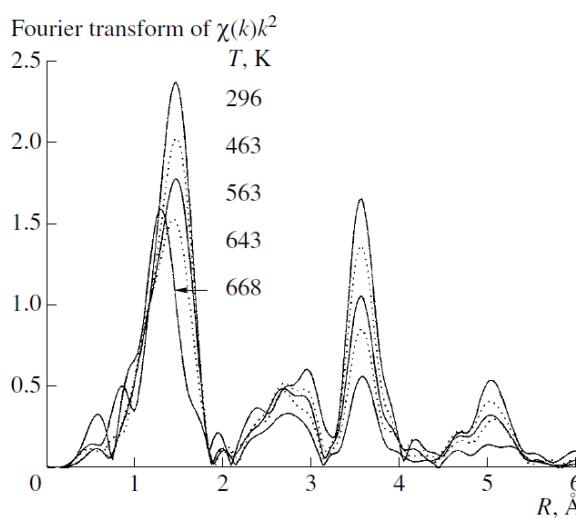


Fig. 10. Temperature dependence of the Fourier transformed L_3 -edge EXAFS spectra $\chi(k)k^2$ of rhenium in ReO_3 [28].

Teorija rasejanja: ukoliko atom koji apsorbuje zračenje ima susedni atom dolazi do rasejanja fotoelektrona na susednom atomu. Dva talasa (inicijalni i usled rasejanja) interferiraju, a fazna razlike je određena međuatomskim rastojanjem i elektronskim talasnim vektorom, \mathbf{k} .

Vizuelizacija sakrivene slike Vinsenta Van Goga primenom XRF elementnog mapiranja u kombinaciji sa XANES merenjima



Primenom uobičajenih metoda kao što su IC reflektografija ili radiografija X-zračenja (detekcija X-zračenja koje je prošlo kroz uzorak) nisu dobijeni zadovoljavajući rezultati (Pb iz preparature jako apsorbuje i ne omogućava dovoljan kontrast).

Figure 1. (a) Vincent van Gogh, *Patch of Grass, Paris*, Apr–June 1887, oil on canvas, 30 cm × 40 cm, Kröller-Müller Museum, Otterlo, The Netherlands (KM 105.264; F583/JH1263). The red frame indicates the field of view in images b and c (rotated 90° counter-clockwise). (b) X-ray radiation transmission radiograph (XRR), paint sample location indicated in the blue frame (Figure 4). (c) Infrared reflectograph (IRR).

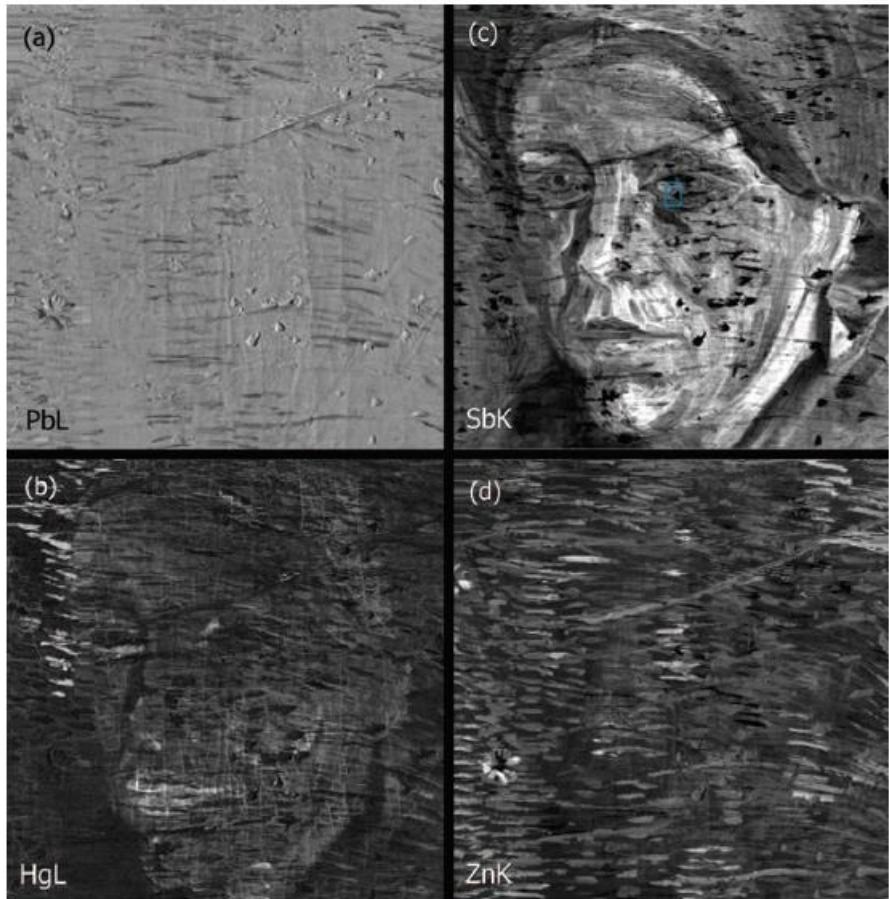
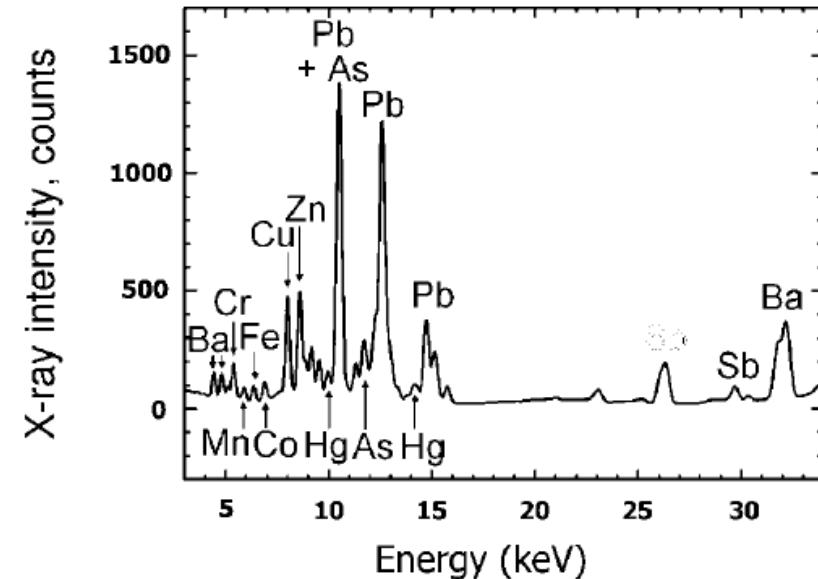
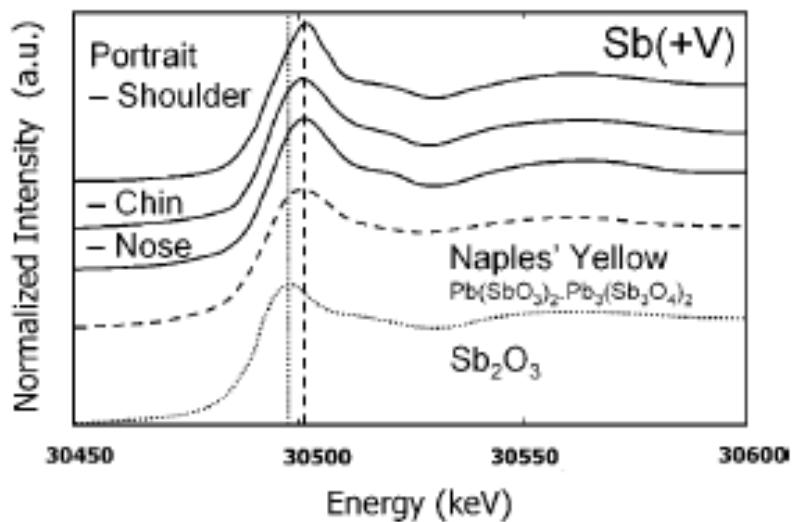


Figure 2. (a) Distribution of Pb L measured with SR-based XRF (black, low intensity; white, high intensity). (b) Hg L showing distribution of vermillion. (c) Sb K showing distribution of Naples yellow, paint sample location indicated in the blue frame (Figure 4). (d) Zn K showing distribution of zinc white, mostly corresponding with surface painting but some overlap with concentrations of SbK (nose, ear, neck).



XRF spektar jednog dela slike gde je prisutan Sb



XANES spektri tri dela slike i čistih jedinjenja

Tehnike bazirane na rasejanju zračenja

- Difrakcija tvrdih X-zraka

(Difrakcija X-zračenja (XRD), difrakcija praha, difrakcija na monokristalu, površinska difrakcija, stojeći talas X-zračenja (XSW))

- Makromolekulska kristalografija

- Rasejanje tvrdih X-zraka

- Rasejanje mekih X-zraka