

Exafs geeft informatie over de buren

Uit de fijnstructuur in het röntgenabsorptiespektrum van een bepaald atoom in een monster kan men informatie krijgen over de omgeving van dat atoom. De afstanden tot nabuuratomen, het aantal en het type nabuuratomen kunnen nauwkeurig worden bepaald. Vooral voor structuurbepalingen van kleine deeltjes, (vaste) oplossingen en amorfe stoffen biedt dit ongekeende mogelijkheden.

Een zeer belangrijk doel van de chemie is het bepalen, verklaren en toepassen van structuur-activiteit relaties. Vandaar dat in de chemie de door fysici ontdekte mogelijkheid om met behulp van röntgendiffractie de structuur van een stof te bepalen veelvuldig wordt toegepast. Röntgendiffractie kan echter alleen worden toegepast op stoffen met een ordening over grote afstanden, dus alleen op eenkristallen of polykristallijne stoffen.

Sinds enige jaren bestaat er echter een techniek die in staat is om lokale structuren te bepalen, waardoor het mogelijk geworden is om ook de structuur van vloeibare en ongeordende systemen te bepalen. In deze techniek meet men het röntgenabsorptiespektrum van een bepaald element in een monster. De fijnstructuur die zich aan de hoge energiekant van de sprong in absorptie bevindt (EXAFS = *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) kan na analyse gegevens opleveren over afstanden tussen het atoom en zijn buuratomen, evenals over aantal en soort van deze buuratomen.

Met EXAFS bepaalt men dus lokale structuren. In principe kan men dit voor vrijwel alle elementen in elke fase doen, bij elke gewenste temperatuur en druk. Vooral voor het oplossen van de structuur van ongeordende systemen (glazen, oplossingen, katalysatoren), als ook van de interne structuur in metaalenzymen, is de EXAFS meettechniek van groot belang.

Exafs

Indien de röntgenenergie $h\nu$ groot genoeg is om een elektron uit een bepaalde atoomschil te ioniseren (E_0) worden in het röntgenspectrum van een stof sterke absorpties gemeten. Bovenop deze absorpties wordt een fijnstructuur waargenomen die zich over 1000 eV kan uitstrekken (fig. 1). Zoals Kronig al in 1931 aangaf, ontstaat de fijnstructuur doordat de elektronen die door fotoionisatie uit een bepaald atoom zijn vrijgemaakt, verstrooid worden aan naburige atomen. De uittredende fotoelektronen, met kinetische energie $E_k = h\nu - E_0$, kunnen we opvatten als de Brogliegolven. Het is dan eenvoudig in te zien dat interferentie kan optreden tussen de uitgaande en de verstrooide elektronengolf. Door de energie $h\nu$ van de opvallende röntgenfotonen te variëren verandert de golflengte van de uittredende fotoelektronen, waardoor de interferentie in fase (versterking) of uit fase (verzwakking) kan zijn. Deze interferentie is van invloed op de golffunctie van het uitgetreden elektron en dus ook op de overgangswaarschijnlijkheid van het fotoabsorptieproces. Dit verklaart waarom het röntgenabsorptiespektrum een modulatie fijnstructuur vertoont.

Aangezien het modulatiepatroon berust op interferentie tussen de van een atoom uitgaande golf en de door de nabuuratomen

teruggekaatste golf, zal dit patroon ons informatie kunnen geven over de afstand tussen het atoom en zijn buren en over het aantal en de soort buren. Fouriertransformatie van het modulatiepatroon levert een radiële elektronendistributiefunctie op. Een voorbeeld voor rhodium is in figuur 2 weergegeven. Duidelijk valt de hoge intensiteit van de eerste coördinatieschil op, ondanks het feit dat er veel meer rhodiumatomen in hogere coördinatieschillen aanwezig zijn. Dit komt omdat de vrije weglengte van elektronen beperkt is door inelastische botsingen (vergelijk X-ray fotoelektronen spectroscopie).

In gunstige gevallen kunnen met EXAFS atoomafstanden met een nauwkeurigheid van 0,01 Å bepaald worden en het aantal nabuuratomen met een nauwkeurigheid van 10-20%. Verder kan informatie worden verkregen over de soort buuratomen (het verstrooiend vermogen van atomen is elementafhankelijk) en over de statische en dynamische wanorde van de nabuurschillen.

Stralingsbronnen

Om nauwkeurig atoomafstanden te bepalen moet EXAFS over een energiegebied van minstens 500 eV worden gemeten. Alleen voor de K(1s) en L(2p) schillen (en dan pas beginnend bij kalium) geldt dat het verschil in ionisatie-energie tussen opeenvolgende elektronenschillen van een atoom en bovendien ook het verschil in energie tussen de schillen van verschillende atomen voldoende groot is om dit mogelijk te maken. EXAFS metingen moeten daarom verricht worden in het energiegebied tussen 3 en 35 keV. Juist daarom heeft EXAFS pas een grote vlucht kunnen nemen toen intense (harde) röntgenstraling beschikbaar kwam van elektronenopslaggingen.

Door veel elektronen met grote kinetische energie te laten rondlopen in een opslagring wordt zeer intense straling tot in het harde röntgengebied opgewekt. In Stanford (V.S.) krijgen de elektronen een kinetische energie van 3 GeV en er worden zoveel elektronen door de lineaire versneller in de opslagring geïnjecteerd dat er een stroom loopt van 0,1 A. Dit geeft zeer intense straling tot een energie van ongeveer 30 keV.

Hoewel de intensiteit en het grote continue energiegebied van een elektronenopslagring niet is te overtreffen, heeft het gebruik van synchrotronstraling ook enkele typische nadelen. Een opslagring is niet direct bij de hand en het aantal uren meettijd dat men krijgt toegewezen is beperkt door de enorme internationale belangstelling. Dit laatste zal nog wel jaren zo blijven, want de belangstelling groeit harder dan het aantal nieuwe opslagringen.

Dit heeft ertoe geleid dat men nu in enkele laboratoria is overgegaan tot het ontwerpen en bouwen van een EXAFS apparaat met een klassieke röntgenstralingsbron. Door een hoog vermogen röntgengenerator met roterende anode te gebruiken kan men röntgenstraling opwekken met een redelijke intensiteit en energiebreedte (remstraling). Dankzij steun van de stichting SON wordt in ons laboratorium (TH Eindhoven) een dergelijk apparaat gebouwd. In ons EXAFS apparaat wordt een behoorlijke intensiteit verkregen door een roterende anode als röntgenbron te nemen en gebruik te maken van een Rowland cirkel configuratie met een gebogen kristal (Johannson type) als monochromator. Hoewel de meettijd op een laboratorium EXAFS apparaat altijd langer zal zijn dan op een elektronenopslagring, kan toch het aantal monsters dat men hiermee per jaar kan meten, minstens een orde groter zijn



D. C. Koningsberger (43) studeerde Natuurkunde aan de Technische Hogeschool Eindhoven. Na zijn promotie is hij in dienst getreden van de vakgroep Anorganische Chemie en Katalyse van de afdeling der Scheikundige Technologie (T.H.E.). Hij houdt zich bezig met de structuurbepaling van katalysatoren.

dan mogelijk is in de beperkte meettijd die men toegewezen krijgt aan een opslagring. Verdunde monsters kunnen echter alleen gemeten worden met behulp van straling opgewekt door een elektronenopslagring.

Toepassingen

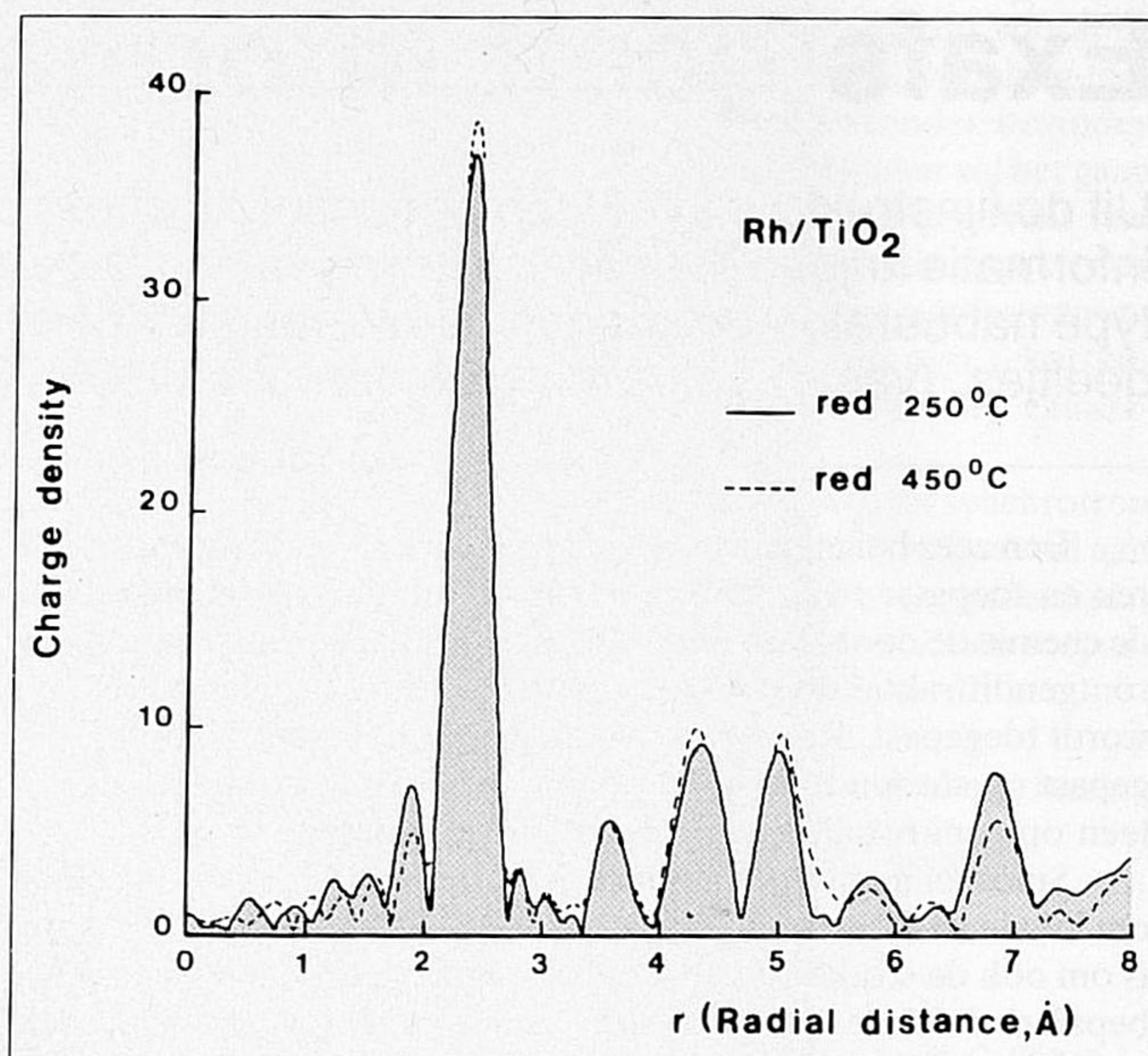
Omdat met EXAFS de lokale structuur rond een atoom bepaald kan worden en geen éénkristallen vereist zijn, wordt EXAFS vooral toegepast op amorf vasten stoffen als films, glazen, poeders, katalysatoren, etc. (1). Maar ook de lokale structuur in vaste of vloeibare oplossingen kan opgehelderd worden, zoals de omringing van atomen en ionen in anorganische materialen voor de elektronische industrie, de solvatatiestructuur van ionen in oplossing en de omringing van metaal-atomen in enzymen.

Een opmerkelijk voorbeeld van het laatste is hemoglobine. Hoard en Perutz hebben in 1971 een spectaculaire hypothese gelanceerd over de zo uiterst belangrijke coöperatieve opname van zuurstof door hemoglobine. Deze zou veroorzaakt worden doordat, na opname van het eerste zuurstofmolekuul, het ijzeratoom in een van de vier ijzerporfyriene complexen in het hemoglobine een verplaatsing van ongeveer 0,6 Å ondergaat. Deze zeer grote verplaatsing zou via de aan het ijzeratoom gebonden histidinegroep doorgegeven worden aan de rest van het hemoglobine molekuul. Daardoor wordt het makkelijker om zuurstof te binden aan de andere drie ijzerporfyriene complexen. EXAFS metingen van Shulman en anderen aan hemoglobine, waaraan wel en niet zuurstof was toegevoegd, toonden aan dat de verplaatsing van het ijzeratoom slechts 0,1 Å bedroeg en dat de verklaring van de coöperatieve zuurstofopname dus niet juist kan zijn (2). De EXAFS data hadden echter een slechte signaal-ruis verhouding, ondanks het feit dat Shulman c.s. gebruik maakten van fluorescentiedetectie (vanwege de lage ijzerconcentratie in hemoglobine). Perutz, die nog steeds in zijn theorie gelooft, heeft daarom aangekondigd zelf nieuwe EXAFS metingen aan hemoglobine uit te zullen voeren.

EXAFS metingen aan het enzym nitrogenase en aan modelverbindingen voor dit enzym zijn in volle gang. Hoewel de structuur van dit enzym, dat stikstof kan omzetten in ammoniak, op dit moment nog niet is opgehelderd kan toch al gesteld worden dat EXAFS een belangrijke bijdrage tot de structuuropheldering zal geven. Terwijl van dit enzym tot voor kort zelfs geen goede elementanalyse van de anorganische bestanddelen bekend was, is het door analyse van de EXAFS spektra van het enzym in vitro tenminste duidelijk geworden hoeveel ijzer en zwavelatomen zich om de molybdeenatomen in de nitrogenase cofactor bevinden (3). Hierdoor aangemoedigd hebben vele anorganici zich op de synthese van modelverbindingen gestort (4). Grondige vergelijking van de EXAFS spektra van deze verbindingen met het spectrum van het enzym zal mogelijk in de nabije toekomst het uiteindelijke antwoord geven. Van groot belang voor dit en ander biochemisch werk is dat EXAFS spektra in situ opgenomen kunnen worden.

Metaal-op-drager katalysatoren zijn voor een aantal industriële processen van groot belang. Omdat de metaaldeeltjes meestal klein zijn (< 40 Å) is een structuurbevestiging met röntgendiffractie niet mogelijk. Sinfelt, Lytle en anderen hebben laten zien dat uit EXAFS metingen aan metaal-op-drager katalysatoren structuurgegevens verkregen kunnen worden (5). In ons laboratorium worden onder andere platina en rhodium katalysatoren met Al_2O_3 en TiO_2 als drager bestudeerd. Uit de EXAFS metingen blijkt dat bij deeltjesgrootte tussen de 15 en 30 Å de metaal-metaal afstanden gelijk zijn aan die van het desbetreffende bulkmetaal, maar dat het gemiddeld aantal naaste burendatomen daalt van 12 in de bulk tot 9 à 8 in de deeltjes op het katalysatoroppervlak. Worden de metaaldeeltjes nog kleiner dan wordt een afname in de metaal-metaal afstand waargenomen en neemt het gemiddelde aantal naaste buuratomen verder af. Tegelijkertijd neemt de Debye-Waller faktor van de buuratomen sterk toe.

Voor de verder gelegen atomen in de hogere coördinatieschillen van de metaaldeeltjes wordt gevonden dat de radiële elektro-



RADIËLE ELEKTRONENDISTRIBUTIE van rhodium op TiO_2 gereduceerd bij 250 °C en 450 °C. (Figuur 3)

nendistributie veel sterker afneemt dan die van de eerste coördinatieschil, relatief ten opzichte van de waarden gemeten voor bulkmetaal. Hieruit kunnen wij konkluderen dat kleine, zeer goed gedispergeerde platina- en rhodiumdeeltjes op TiO_2 een pannekoekachtige structuur bezitten. In de toekomst hopen wij via een nadere analyse een meer gedetailleerd beeld te verkrijgen.

Kennis van de interactie tussen de metaaldeeltjes en het drageroppervlak is voor de katalyse belangrijk. Zo is bijvoorbeeld enige tijd geleden gevonden dat indien katalysatoren zoals Pt en Rh op TiO_2 bij hoge temperatuur (45 °C) gereduceerd worden, een sterke onderdrukking optreedt van de chemisorptie van H_2 en CO bij kamertemperatuur (6) en dat tegelijkertijd de snelheid van bepaalde reacties, zoals de hydrogenering van onverzadigde koolwaterstoffen, veel kleiner is dan wanneer de reductie plaatsvindt bij 250 °C. In de literatuur wordt dit effect toegeschreven aan een speciale 'metaal-drager interactie'. Een van de verklaringen hiervoor is dat mogelijk een deel van het TiO_2 bij hoge temperatuur gereduceerd wordt en dat een PtTi of RhTi alligedeeltje ontstaat (7).

Uit onze EXAFS metingen blijkt echter duidelijk dat er nauwelijks verschil is tussen de EXAFS spektra van de katalysatoren gereduceerd bij hoge en lage temperatuur (figuur 3). En zeker treedt er geen nieuwe metaal-Ti piek op. Wat de verklaring voor de speciale metaal-drager interactie dan wel is, wordt nog nader bestudeerd.

Uit deze voorbeelden en uit het snel groeiende aantal publikaties blijkt dat EXAFS een veelbelovende meettechniek is. In combinatie met een oppervlakte gevoelige detectiemethode als Augerspektroskopie kan zelfs de structuur van atomen op oppervlakken worden bepaald (Surface EXAFS). Voor meer voorbeelden wordt verwezen naar recente overzichtsartikelen (8) en de daarin geciteerde literatuur.

1. J. Reedijk, Chem. Weekblad Mag., okt (1978) M 741, (1979) M 639.
2. P. Eisenberger, R. G. Schulman, B. M. Kincaid, G. S. Brown en S. Ogawa, Nature, 274 (1978) 30.
3. S. P. Cramer, K. O. Hodgson, W. O. Gillum en L. E. Mortenson, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 3398.
4. T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm en R. B. Frankel, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 4630.
5. F. W. Lytle, G. H. Via en J. H. Sinfelt, in Synchrotron Radiation Research (ed.), H. Winick and S. Doniach, Plenum Press, New York, 1980, p. 401.
6. S. J. Tauster, S. C. Fung en R. L. Garten, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 170.
7. J. A. Horsley, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 2870.
8. a) B. K. Teo, Acc. Chem. Res., 13 (1980) 412.
b) D. C. Koningsberger en R. Prins, Trends Anal. Chem., 1, (1981) 16.