

DETEKSI EFEK KONTAMINASI HARMONIK RADIASI SYNCHROTRON PADA DATA SERAPAN SINAR-X STRUKTUR HALUS

Redi K. Pingak

Jurusan Fisika Fakultas Sains dan Teknik Universitas Nusa Cendana

E-mail: redipingak@yahoo.com

Abstrak

Efek kontaminasi harmonik radiasi synchrotron perlu dideteksi dan dikoreksi karena walaupun telah melalui monokromator, energi sinar-x pada umumnya masih merupakan gabungan energi dasar dan kelipatan bilangan bulatnya. Pada artikel ini, deteksi efek harmonik dilakukan pada data serapan sinar-x struktur halus (XAFS) Ni(II)-bis-(n-isopropylsalicylaldiminato) dengan menggunakan metode X-ray Extended Range Technique (XERT). Dalam metode ini, aluminum foil dengan beberapa variasi ketebalan ditempatkan pada daisy wheel untuk memberikan variasi nilai serapan terukur sampel, yang digunakan untuk menginvestigasi adanya perbedaan gradien plot koefisien serapan vs ketebalan aluminum. Selanjutnya, persamaan Beer-Lambert dimodifikasi dan difit untuk memperoleh nilai fraksi harmonik. Nilai-nilai fraksi harmonik ini kemudian diinterpolasi untuk mencakup nilai-nilai energi lain dimana efek ini dominan. Dari hasil fitting, ditemukan bahwa efek harmonik dominan pada interval energi 8.5 keV - 13.5 keV dengan nilai fraksi harmonik berada pada rentang sekitar 0.02 % sampai 0.04 %. Sementara itu, untuk energi 13.50 keV – 19.00 keV, efek ini tidak ditemukan. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa kontaminasi harmonik ditemukan dominan pada kawasan energi yang vital pada analisis XAFS Ni(II) kompleks dan oleh karena itu perlu dikoreksi dari data terukur.

Kata kunci: kontaminasi harmonik; XERT; radiasi synchrotron; serapan sinar-x struktur halus.

Abstract

Harmonic contamination of synchrotron radiation needs to be detected and corrected because x-ray passing through the monochromator may still have higher order harmonics in addition to its fundamental energy. Here, detection of the harmonic effect on X-ray Absorption Fine Structure Data (XAFS) of Ni(II)-bis-(n-isopropylsalicylaldiminato) was done using the X-ray Extended Range Technique (XERT). The method utilised aluminum foils with various thicknesses mounted in daisy wheels, used to investigate the gradient differences in absorption coefficient vs aluminum thickness plots. The Beer-Lambert equation had to be modified and fitted to find the harmonic fractions of the beam. These values were then interpolated to account for other energies where the effect was dominant. The results showed that the effect was dominant between 8.5 keV and 13.5 keV, with harmonic fractions being about 0.02 % - 0.04 %. In contrast, there was no such effect found between 13.50 keV and 19.00 keV. To conclude, harmonic contamination was found to be in energy range that was vital for XAFS analysis for Ni(II) complex and thus had to be removed from the measured data.

Keywords: harmonic contamination; XERT; synchrotron radiation; X-ray Absorption Fine Structure

PENDAHULUAN

Dengan beberapa keunggulan yang dimilikinya, radiasi synchrotron telah menjadi suatu sarana penelitian yang sangat potensial dalam bidang sains material, fisika permukaan, biofisika, kristalografi, fisika medis dan bidang-bidang lainnya. Salah satu keunggulan radiasi ini adalah intensitasnya yang jauh melebihi

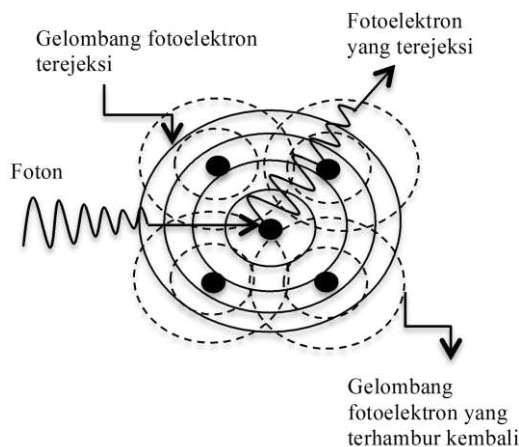
intensitas sumber radiasi lain, khususnya di daerah vakum ultra violet sampai daerah sinar-x [1].

Salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan radiasi synchrotron dalam range sinar-x adalah serapan sinar-x struktur halus atau lebih dikenal dengan X-ray Absorption Fine Structure (XAFS). Informasi tentang

struktur lokal atom-atom dalam material dapat diperoleh menggunakan spektroskopi XAFS.

Prinsip Dasar XAFS

Serapan XAFS merujuk pada deretan osilasi pada spektrum serapan di atas tepi serapan. Osilasi ini terjadi akibat interferensi antara fungsi gelombang fotoelektron yang terejeksi dari atom sentral (atom yang menyerap sinar-x) dan fungsi gelombang fotoelektron yang terhambur dari atom-atom di sekitar atom sentral (Gambar 1). Fenomena ini bergantung pada sifat-sifat elektronik dan vibrasi atom sentral dan juga pada jarak relatif antar atom dalam material. Ini adalah sumber informasi tentang struktur material yang dapat diperoleh dari teknik XAFS [2].



Gambar 1. Visualisasi sederhana interferensi fungsi gelombang fotoelektron.

Dari spektrum serapan yang diperoleh, fungsi XAFS dapat diperoleh dengan teknik standar di literatur. Fungsi ini mengandung informasi tentang struktur lokal atom sentral dan dapat ditulis

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 N_j \frac{|f(k)|}{k R^2} \sin(2kR + 2\delta_c + \Phi) \exp\left\{-\frac{2R}{\lambda(k)}\right\} \exp(-2\sigma^2 k^2) \dots \dots (1)$$

dimana R adalah jarak antara atom tereksitasi dan atom-atom tetangga, N_j adalah degenerasi lintasan hamburan, σ adalah fluktuasi rata-rata panjang ikatan yang bergantung pada suhu, S_0^2 adalah faktor reduksi 'many body', δ_c adalah pergeseran fase

gelombang keadaan akhir (*final state*) dari atom sentral, $|f(k)| \exp\{i\Phi(k)\}$ adalah amplitudo hamburan balik fotoelektron, $\lambda(k)$ adalah lintasan bebas rata-rata XAFS (*mean free path*) dan $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ adalah faktor Debye-Waller akibat vibrasi atom-atom di sekitar posisi ekuilibrium mereka [3].

Model Teoritis dan Analisis XAFS

Setelah memperoleh fungsi XAFS dari eksperimen, model teoritik untuk struktur material perlu dibangun berdasarkan sifat-sifat kimia dan fisis dari sistem yang ditinjau. Model ini kemudian difit dengan data eksperimen (Persamaan 1) untuk memperoleh informasi-informasi fisis terkait struktur sistem yang ditinjau [4].

Penjelasan tentang analisis XAFS yang dijelaskan di atas merupakan standar yang digunakan secara universal dalam eksperimen-eksperimen XAFS konvensional. Meskipun demikian, data serapan dari hasil eksperimen yang digunakan dari teknik standar ini masih mengandung efek-efek yang mengkontaminasi data akibat kesalahan-kesalahan sistematis yang tidak dikoreksi.

Oleh karena itu, sebelum persamaan (1) ini difit dengan model teoritik yang dibangun, perlu dilakukan koreksi terhadap eror-eror sistematis dalam eksperimen XAFS agar fitting fungsi XAFS eksperimen dan model teoritiknya memberikan hasil yang lebih akurat.

Deteksi Error Sistematis

Untuk mendeteksi eror-eror sistematis yang sering diabaikan dalam eksperimen XAFS, Chantler dkk [5], pada tahun 2001, mengembangkan suatu metode yang disebut X-ray Extended Range Technique (XERT). Error-eror yang dideteksi dengan teknik ini kemudian dimodelkan untuk selanjutnya dikoreksi dari data XAFS terukur. Dengan teknik ini, spektrum XAFS yang diperoleh merupakan spektrum ternormalisasi yang kemudian difit dengan model teoritik sistem yang ditinjau.

Sejauh ini, teknik XERT diklaim sebagai teknik yang memberikan hasil paling akurat untuk spektroskopi XAFS. Teknik ini telah berhasil digunakan untuk mengoreksi

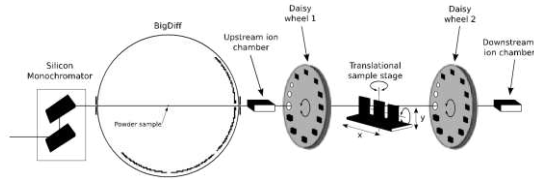
sistematik antara lain arus gelap, kontaminasi harmonik, hamburan, serapan hampa, dan lain-lain [6].

Dari beberapa eror sistematik ini, penulis hanya memodelkan efek harmonik data XAFS yang diperoleh menggunakan teknik XERT.

METODE

Data XAFS yang digunakan adalah nikel (II) bis-(N-isopropylsalicylaldiminato) yang diperoleh dengan menggunakan metode XERT. Data ini diambil di Australian National Beamline Facility (ANBF) pada Photon Factory Synchrotron di Tsukuba Jepang oleh grup penelitian Optik, Fisika Atom dan Elektrodinamika Kuantum The University of Melbourne di bawah pimpinan Prof. Christopher Chantler.

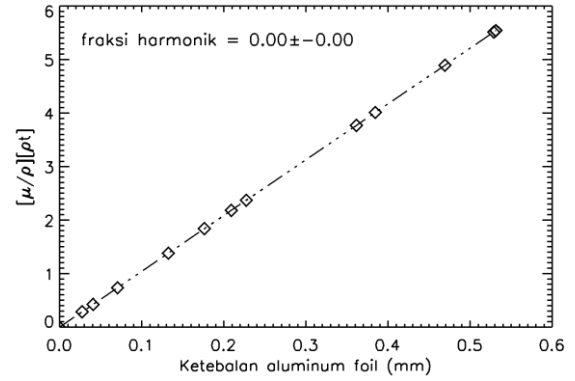
Dalam metode XERT ini, untuk mendeteksi kontaminasi harmonik, digunakan *daisy wheel* seperti ditunjukkan pada Gambar 2 di bawah [4]



Gambar 2. Setup eksperimen dengan metode XERT.

Daisy wheel ditempatkan sebelum dan setelah *sample stage*. *Daisy wheel* ini memiliki beberapa aluminium foil dengan ketebalan berbeda-beda mulai dari 0.01 mm sampai 0.6 mm. Pengukuran efek kontaminasi harmonik ini dilakukan bersamaan dengan pengukuran sampel untuk beberapa energi sinar-x.

Data harmonik yang terukur bersamaan dengan data sampel ini kemudian dimodelkan dengan memodifikasi persamaan Beer-Lambert dan menambahkan suatu suku tambahan yang mewakili energi orde tinggi (E_t) yang ditambahkan pada atenuasi oleh energi dasar (E_d) sebagai berikut [4]



Gambar 3. Koefisien serapan diplot versus variasi ketebalan aluminium daisy wheel pada 19.00 keV.

$$\begin{aligned} \left[\frac{\mu}{\rho}\right][\rho t] &= -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \\ &= -\ln\left[(1-x)e^{-\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_d[\rho t]} + xe^{-\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_t[\rho t]}\right] \dots (2) \end{aligned}$$

dimana x adalah fraksi harmonik pada suatu energi orde tinggi tertentu dari sinar-x, $\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_d$ adalah koefisien serapan pada energi dasar dan $\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_t$ adalah koefisien serapan pada energi orde tinggi.

Untuk mendeteksi harmonik orde tinggi dengan metode ini, perlu diperhatikan hubungan koefisien serapan dengan ketebalan aluminium foil. Dari hukum Beer-Lambert, jika tidak ada harmonik dalam berkas sinar-x, koefisien serapan terukur akan sebanding dengan ketebalan aluminium. Dalam hal ini, koefisien serapan sebagai gradiennya. Namun, jika terdapat harmonik dalam berkas sinar-x, maka hubungannya tidak lagi linear. Dengan kata lain, hubungan keduanya akan linear sampai pada suatu nilai ketebalan aluminium tertentu dimana berkas sinar-x akan didominasi oleh energi orde tinggi. Pada saat inilah akan terdapat perubahan pada gradien hubungan kedua parameter ini yang dapat diinterpretasi sebagai adanya harmonik orde tinggi dalam sinar-x [7].

Langkah-langkah deteksi efek harmonik dan koreksinya dari data serapan terukur dapat diringkas sebagai berikut. Pertama, nilai koefisien serapan orde tinggi untuk aluminium dihitung dengan menggunakan nilai-nilai teoritis dalam FFAST [8]. Selanjutnya, nilai koefisien serapan semua aluminium foil dihitung untuk semua energi dimana efek kontaminasi harmonik diukur. Kemudian

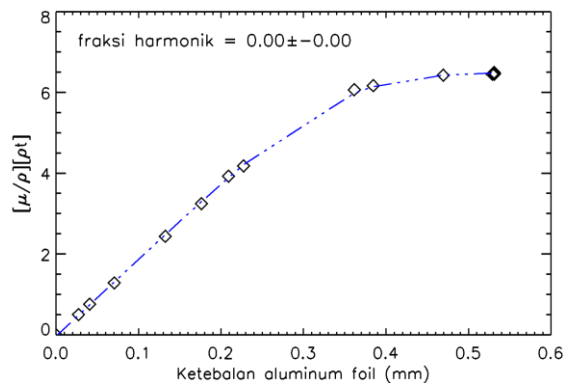
dilakukan fitting terhadap Persamaan (2) menggunakan nilai-nilai ini untuk memperoleh nilai fraksi harmonik dalam sinar-x. Akhirnya, nilai fraksi harmonik yang diperoleh ini diinterpolasi untuk memperoleh nilai fraksi harmonik untuk energi-energi lain yang harmoniknya dominan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Deteksi Fraksi Harmonik

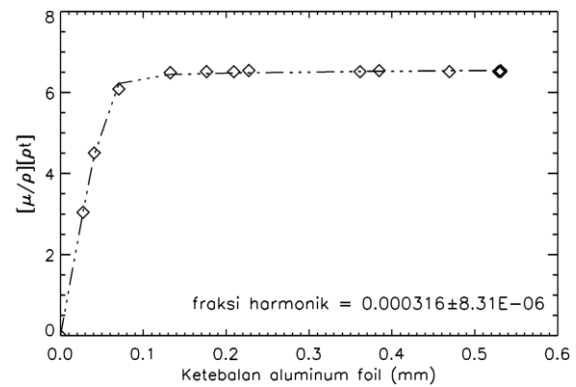
Bagian ini hanya menampilkan sebagian hasil fitting Persamaan 2 untuk beberapa energi sinar-x yang digunakan untuk deteksi harmonik, yakni untuk energi 19.00 keV (Gambar 3), 15.50 keV (Gambar 4) dan 8.50 keV (Gambar 5).

Dari Gambar 3, hasil fitting menunjukkan bahwa tidak terdapat fraksi harmonik pada energi 19 keV. Indikasi lainnya adalah bahwa hanya terdapat 1 gradien pada plot koefisien serapan vs ketebalan aluminium daisy wheel. Artinya, hanya terdapat energi dasar (*fundamental energy*) pada 19 keV dan oleh karena itu, koreksi efek harmonik tidak perlu dilakukan untuk energi ini.



Gambar 4. Koefisien serapan diplot versus variasi ketebalan aluminium daisy wheel pada 15.50 keV.

Hasil fitting pada Gambar 4 menunjukkan tidak terdeteksinya fraksi harmonik pada energi 15.50 keV. Walaupun ada indikasi adanya kontaminasi harmonik secara visual pada plot koefisien serapan vs ketebalan aluminium, hasil fitting menunjukkan bahwa efek ini tidak cukup dominan.



Gambar 5. Koefisien serapan diplot versus variasi ketebalan aluminium daisy wheel pada 8.50 keV.

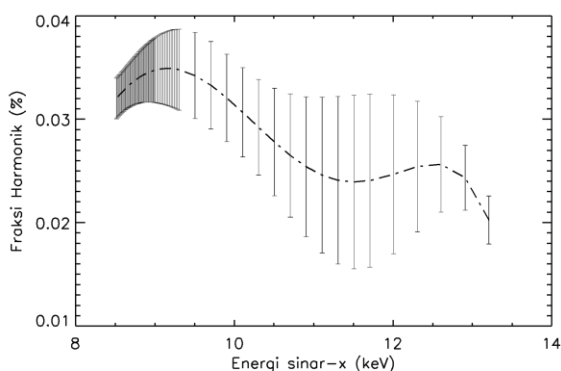
Berbeda dengan fitting untuk energi 19.00 keV dan 15.50 keV, hasil fitting untuk energi 8.50 keV (Gambar 5) menyatakan adanya kontaminasi harmonik orde tiga dengan fraksi harmonik sebesar $3.16 \times 10^{-4} \pm 8.31 \times 10^{-6}$. Artinya, pada energi ini, energi sinar-x terukur merupakan gabungan frekuensi dasar dan harmonik orde tiga. Efek ini secara fisis akan mempengaruhi kalibrasi energi sinar-x karena persamaan Bragg akan memiliki 2 solusi, masing-masing untuk energi dasar dan harmonik orde tiga. Oleh karena itu, untuk semua energi yang ditemukan adanya kontaminasi harmonik, koreksi efek ini perlu dikoreksi dari data.

Dari keseluruhan hasil fitting (yang tidak semuanya ditampilkan di sini), ditemukan adanya kontaminasi harmonik pada range energi 8.50 keV – 13.5 keV.

Interpolasi Fraksi Harmonik

Karena pengukuran deteksi harmonik tidak dilakukan pada setiap energi pengukuran sampel, maka perlu dilakukan interpolasi untuk memperoleh nilai fraksi harmonik pada nilai-nilai energi lain yang mengandung harmonik. Hasil interpolasi ini ditunjukkan pada Gambar 6, dimana error bar diplot dengan garis biru.

Gambar 6 menunjukkan bahwa efek harmonik dominan pada range energi 8.50 keV sampai 13.5 keV, dengan fraksi harmonik tertinggi ditemukan pada energi 9.10 keV.



Gambar 6. Hasil interpolasi nilai fraksi harmonik untuk semua energi pengukuran sampel yang efek harmoniknya dominan.

Efek Kontaminasi Harmonik pada XAFS

Atom sentral untuk sampel yang dianalisis pada eksperimen ini adalah nikel, dimana nilai tepi serapan K (*K-edge*) untuk nikel adalah 8.33 keV. Berdasarkan definisi, spektrum XAFS yang ideal adalah yang berada sekitar 50 eV sampai 1 keV di atas tepi serapan atom sentral. Oleh karena itu, untuk mengetahui efek harmonik pada data XAFS, perlu dilihat nilai-nilai energi yang harmoniknya dominan.

Dari Gambar 6, terlihat bahwa efek harmonik dominan untuk range energi 8.50 keV sampai 13.50 keV. Artinya, daerah XAFS untuk sampel Ni(II) bis-(*n*-isopropyl salicylaldiminato) berada dalam range ini. Khususnya, nilai kontaminasi harmonik tertinggi justru berada dalam range analisis XAFS. Oleh karena itu, efek harmonik ini sangat perlu dikoreksi dari data serapan terukur sebelum melakukan analisis XAFS selanjutnya.

SIMPULAN DAN SARAN

Untuk dataset nikel (II) bis-(*N*-isopropyl salicylaldiminato), analisis harmonik dengan metode XERT menunjukkan bahwa terdapat kontaminasi harmonik dalam interval energi 8.5 keV – 13.5 keV. Karena spektrum XAFS untuk sampel nikel (II) kompleks berada dalam range ini, koreksi efek harmonik sangat vital sebelum fitting model teoritik system dan model eksperimen dilakukan.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada Prof. Christopher Chantler sebagai ketua grup penelitian Optik, Fisika Atom dan Elektrodinamika Kuantum The University of Melbourne yang telah memperbolehkan penulis menggunakan dataset ini untuk dianalisis dalam artikel ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wiedemann, A. 2003. *Synchrotron Radiation*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg.
2. Pingak, R.K. 2014. *Synchrotron X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) as a suitable method to investigate the structure of amorphous materials*. Jurnal MIPA, Vol. 17 No.2, September 2014 (hal. 94 - 103).
3. Rehr, J, J dan Albers, R, C. 2000. *Theoretical Approaches to X-ray Absorption Fine Structure*. Review of Modern Physics, 72(3):621.
4. Pingak, R.K. 2014. *Synchrotron XAFS of Ni-doped Borate Glasses developed from the XERT*. Tesis tidak diterbitkan. Melbourne: the University of Melbourne.
5. Chantler, CT., Tran, CQ., Paterson, D., Cookson, D., Barnea, Z. 2001. *X-ray Extended Range Technique for precision measurement of the x-ray mass attenuation coefficient and $Im(f)$ for copper using synchrotron radiation*. Physics letters A, 286(5):338-346.
6. De Jonge, MD., Tran, CQ., Chantler, CT., Barnea, Z., Dhal, BB., Cookson, DJ., Lee, W., Mashayekhi, A. 2005. *Measurement of the x-ray mass attenuation coefficient and determination of the imaginary component of the atomic form factor of molybdenum over the 13.5-41.5 keV energy range*. Physical Review A, 71(3):032702.
7. Tran, CQ., Barnea, Z., De Jonge, MD., Dhal, BB., Paterson, D., Cookson, DJ., Chantler, CT. 2003. *Quantitative determination of major systematics in synchrotron x-ray experiments: seeing through harmonic components*. X-ray Spectrometry, 32(1):69-74.

8. Chantler, CT. 2000. *Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft x-ray ($z=30-36$, $z=60-89$, $e=0.1$ keV – 10keV), addressing convergence issues of earlier work.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 29(4):597-1056.