

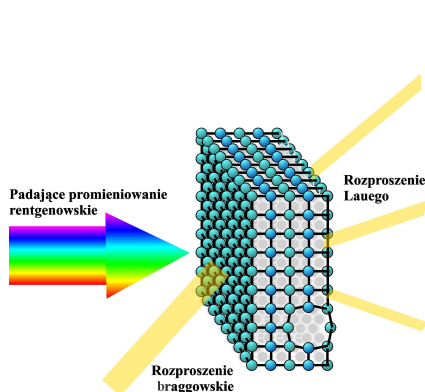


Więcej światła! czyli zastosowania promieniowania synchrotronowego (c.d.)

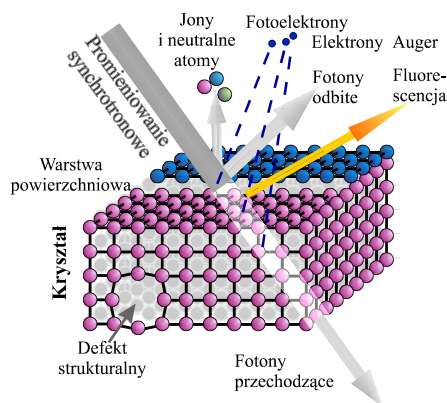
*Edward A. Görlich
Instytut Fizyki UJ*

Jest to druga część artykułu, którego część pierwsza ukazała się w poprzednim numerze *Fotonu* (nr 88, wiosna 2005) i przedstawiała podstawy fizyczne oraz narzędzia celowego wytwarzania promieniowania synchrotronowego. Teraz, za pomocą wybranych przykładów, zilustrowane zostaną unikalne możliwości badań w wielu dziedzinach nauk przyrodniczych, jakie stwarzają współczesne synchrotronowe źródła światła.

Zastosowania promieniowania synchrotronowego można w pewnym uproszczeniu podzielić na metody dyfrakcyjne (rozproszenie elastyczne – zob. rys. 1) oraz metody oparte o oddziaływania nieelastyczne promieniowania z materią (zmieniające lub zamieniające w całości na inne formy energii padającego promieniowania – zob. rys. 2).



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie rozproszenia (dyfrakcji) promieniowania rentgenowskiego na kryształach – periodycznym układzie atomów w przestrzeni. Rozmieszczenie atomów decyduje, pod jakimi kątami wystąpią refleksy i jakie będą miały natężenia

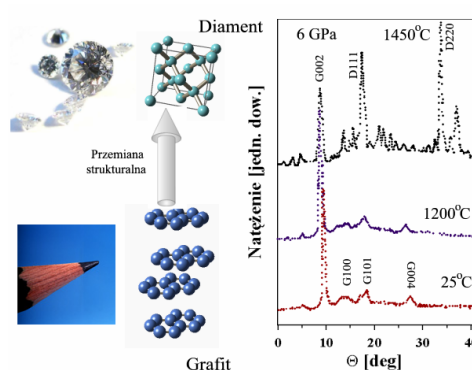


Rys. 2. Oddziaływanie nieelastyczne promieniowania z materią oznacza, że część lub całość energii fotonu jest przekazywana w różny sposób atomom lub ich układom. Mechanizm procesu zależy od dopasowania energii fotonów do określonego rodzaju „wzbudzeń”

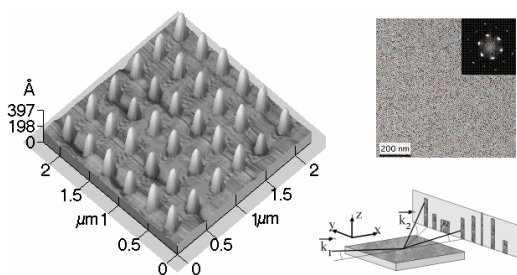
1. Badania dyfrakcyjne

Można tu robić całkiem zwykłą rentgenografię strukturalną, z tym, że z nieosiągalną w konwencjonalny sposób dokładnością, szybkością wykonywania pomiaru i w warunkach bardzo wysokich ciśnień i temperatur. Przedstawiony na rys. 3 przykład transformacji grafitu w diament jest równocześnie ilustracją unikalnych możliwości stwarzanych przez współczesne źródła PS prowadzenia badań dyfrakcyjnych dla bardzo małych próbek, co pozwala na realizację wymaganych do tego procesu warunków. Rekordowe statyczne ciśnienia uzyskuje się w diamentowych kowadłach, a zastosowanie ponadto wysokich temperatur zbliża nas do modelowania warunków panujących we wnętrzu Ziemi.

Rys. 3. W zależności od przestrzennego rozkładu atomów węgiel tworzy formy krystaliczne o zupełnie odmiennych właściwościach fizycznych: grafit i diament. Różna struktura krystaliczna prowadzi do odmiennego obrazu dyfrakcyjnego: obserwacja *in situ* transformacji grafitu w wysokotemperaturową odmianę polimorficzną (diament), prowadzona pod ciśnieniem 6 GPa, w kolejnych etapach procesu jest możliwa za pomocą synchrotronowego promieniowania rentgenowskiego [SPRING8]



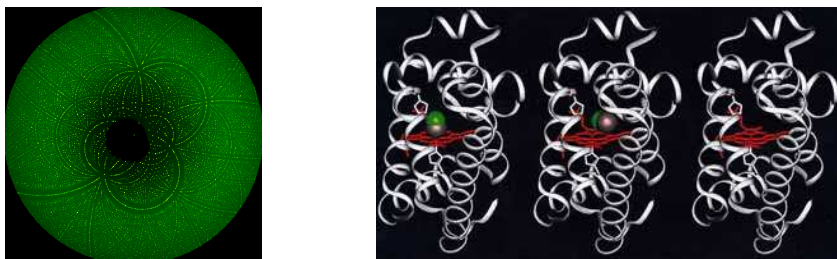
Badania powierzchni, samoorganizujących się nanostruktur powierzchniowych, układów wielowarstwowych czy makromolekuł biologicznych, są przykładami zastosowań grupy technik dyfrakcyjnych związanych z rozproszeniem pod małymi kątami, dzięki czemu pozwalają na określenie uporządkowania przestrzennego obiektów większych niż atomowe (np. SAXS – ang. *Small Angle X-ray Scattering*). Dostarczają one informacji komplementarnej do badań za pomocą mikroskopii skaningowej.



Rys. 4. Niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pozwala na określenie struktur złożonych z nanoobjektów, w tym także obserwacji dynamiki tworzenia się takich struktur na powierzchni. Po lewej stronie powierzchnia pokryta koloidalnie naniesionymi „kropkami” złota i otrzymany obraz dyfrakcyjny (w prawym rogu) [APS]

Nanostruktury – obiekty składające się z kilku do kilkuset atomów oraz ich rozkład na powierzchni – stanowią przedmiot intensywnego zainteresowania zarówno ze względów czysto poznawczych, jak i możliwych zastosowań. Kierunkowo zależna analiza zdolności odbijającej (współczynnik odbicia) w funkcji energii promieniowania rozproszonego od wielowarstw jest źródłem informacji o ich strukturze i jakości. Wielowarstwy (ang. *multilayers*) – zbudowane na przemian z przezroczystych i odbijających warstw o grubości od 0,5 do 10 nm w liczbie od pojedynczych do kilkuset, wykazują nadzwyczaj wysoki współczynnik odbicia, w szczególności w ważnym i trudnym obszarze fal krótkich (także rentgenowskim). Badania te są istotne w aspekcie poszukiwania materiałów o znaczeniu technicznym.

Dyfrakcja promieniowania elektromagnetycznego w biologii, krystalografia białek, to niezmiernie ciekawy i ważny zakres zastosowań. Zamieszczony przykład dotyczy wykorzystania czasowo-rozdzielczych możliwości, jakie stwarzają źródła promieniowania synchrotronowego. Mioglobina to enzym istotny w transporcie tlenu do mięśni. Sekwencja błysków promieniowania synchrotronowego pozwala na rejestrację kolejnych obrazów dyfrakcyjnych, a przez to śledzenie procesu uwalniania cząsteczki CO i towarzyszących zmian konformacyjnych molekuly. W badaniach tego typu proces pozyskiwania informacji wiąże się ze zniszczeniem obiektu badań po jednokrotnym impulsie, co stanowi duże wyzwanie eksperymentalne i teoretyczne.

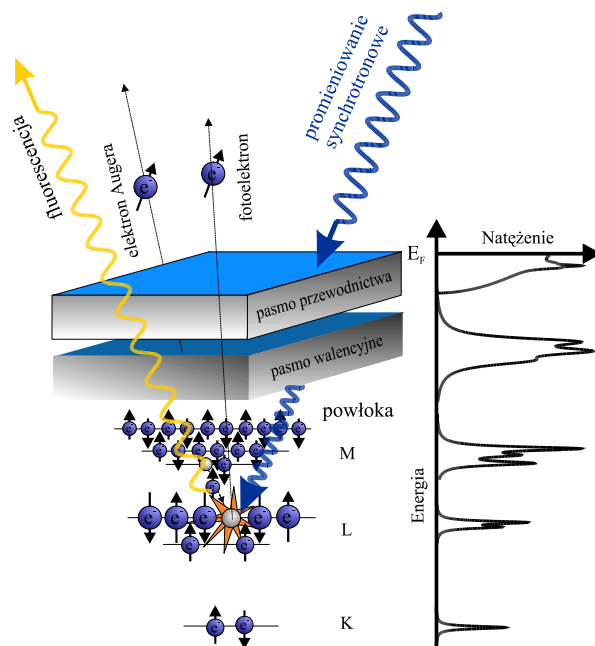


Rys. 5. Obraz dyfrakcyjny (ok. 2000 refleksów) uzyskany dla cząsteczki mioglobiny w wyniku pojedynczego błysku o czasie trwania 150 pikosekund (po lewej). Powyżej rekonstrukcja, na podstawie sekwencji takich dyfraktogramów, procesu uwalniania cząsteczki CO z grupy hemowej mioglobiny: sytuacja wyjściowa, po 4 ns i po 1 μ s od wystąpienia krótkiego impulsu laserowego wywołującego reakcję [Highlights ESRF]

2. Rozpraszanie nieelastyczne

Niesprężyste oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią prowadzi do różnego rodzaju wzbudzeń, a analiza (energetyczna, polaryzacyjna itd.) wybitych elektronów lub innych większych obiektów, a także reemitowa-

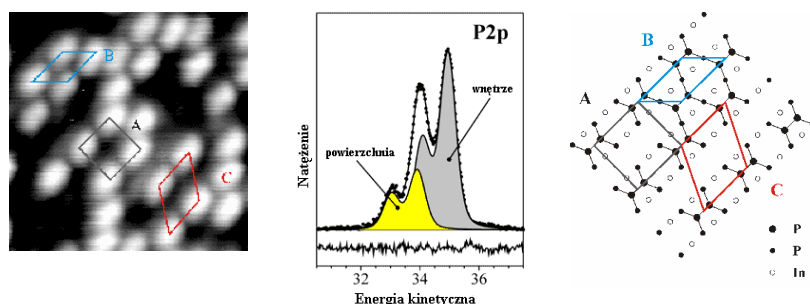
nego promieniowania elektromagnetycznego dostarcza informacji energetycznej, strukturalnej, dynamicznej (czasowej) zarówno o powierzchni, warstwach przy-powierzchniowych, jak i o wnętrzu oświetlanej próbki.



Rys. 6. Emisja elektronów występująca pod wpływem oświetlenia próbki wiązką fotonów może następować z różnych obszarów energetycznych (elektronów związanych na wewnętrznych powłokach atomowych, czyli w tzw. stanach rdzeniowych lub słabiej związanych elektronów walencyjnych czy przewodnictwa), a sam proces może być bardzo złożony i wieloetapowy

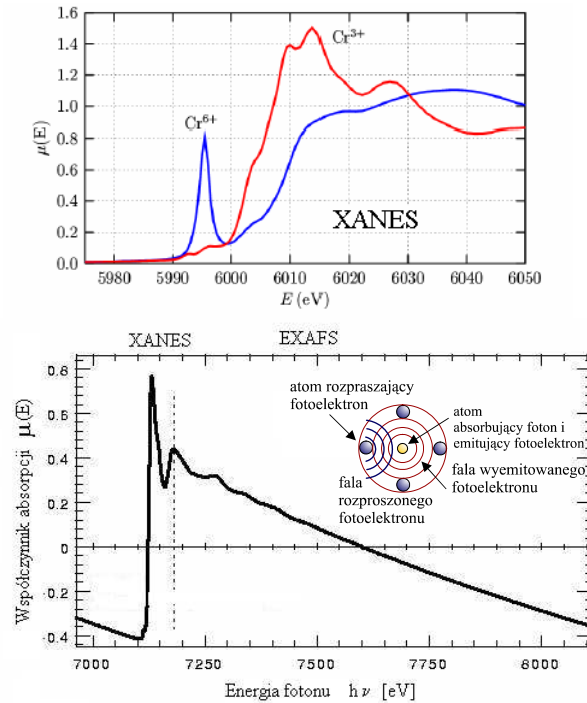
Fotoemisja elektronów (emisja w wyniku oświetlenia światłem) może następować z różnych obszarów przestrzennych (warstw, miejsc próbki) i energetycznych (elektronów związanych na wewnętrznych powłokach atomowych, tzw. stanach rdzeniowych, lub elektronów walencyjnych czy przewodnictwa – rys. 6), a sam proces może być bardzo złożony i wieloetapowy. Analizie podlega ich energia, polaryzacja, zależności kątowe. Najogólniej mówiąc, pozwala to otrzymać informację fizyczną o wiązaniach chemicznych, stanach elektronowych i ich ewolucji w różnych warunkach zewnętrznych: temperatury, ciśnienia, pól magnetycznych i elektrycznych, ale też efektów czasowych, np. o charakterze relaksacyjnym, odprężeniowym.

Analiza widma fotoelektronów z powłok rdzeniowych $2p$ fosforu w fosforu indu daje możliwość rozróżnienia atomów pozostających wewnątrz materiału i tych, które na powierzchni tworzą pewne regularne struktury widoczne w mikroskopii tunelowej STM, ale bez możliwości identyfikacji ich rodzaju (rys. 7).

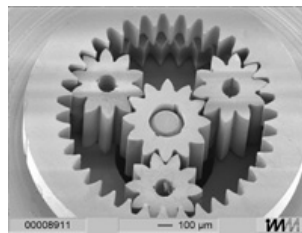
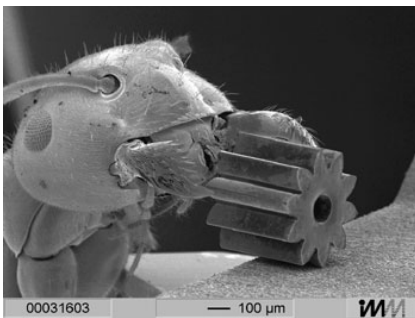


Rys. 7. Powierzchnia fosforu indu wykazuje w obrazie STM (skaningowa mikroskopia tunelowa) obecność dwuatomowych struktur. Analiza fotoelektronów (PES) z poziomu $2p$ fosforu pozwala ustalić ich chemiczną sytuację i naturę widocznych struktur oraz zaproponować model ich powstawania [wyniki z synchrotronu BESSY II]

Analiza pochłaniania promieniowania przez materię dostarcza bogatej informacji, której charakter zależy od przedziału widmowego. Wspomniane zostaną tutaj tylko dwie wybrane, szeroko stosowane metody związane ze spektroskopią absorpcyjną promieniowania rentgenowskiego (XAS): badanie przykrawędziowej struktury linii absorpcyjnej (XANES) oraz badanie rozszerzonej struktury subtelnej rentgenowskiej linii absorpcyjnej (EXAFS). Informacja fizyczna otrzymana z badania profilu absorpcji promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi („kantów”) zależy od analizowanego zakresu (przedziału energii) wokół niej (rys. 8). Pierwsza z technik czuła jest zasadniczo na stan chemiczny określonego pierwiastka, druga zaś dostarcza informacji o przestrzennej konfiguracji lokalnego otoczenia atomów danego typu. Na rys. 8 po prawej stronie przedstawiono schematycznie przyczynę powstawania „zafalowań” współczynnika absorpcji $\mu(E)$ powyżej progu absorpcji w obszarze EXAFS, do których prowadzi interferencja fal opisujących fotoelektron pierwotny i rozproszony na sąsiednich jonach.

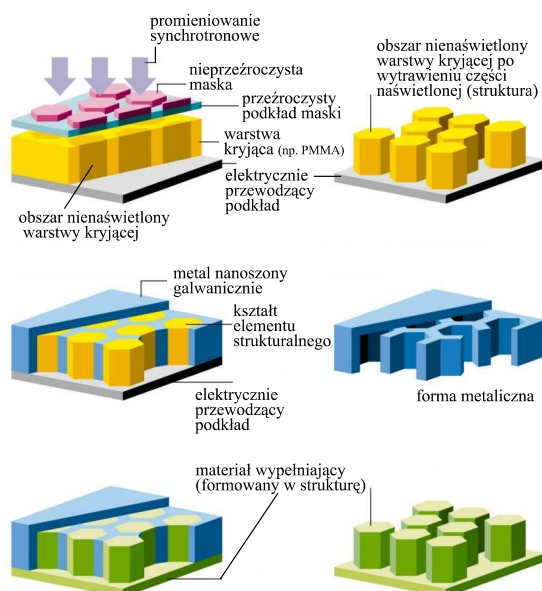


Rys. 8. Analiza kształtu linii absorpcyjnej w pobliżu (ale w różnym zakresie) określonego progu (krawędzi) stanowi podstawę dwóch ważnych metod: XANES (ang. *X-ray Absorption Near Edge Structure*) – przykrawędziowa struktura linii absorpcyjnej i EXAFS (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) – rozszerzona struktura subtelną rentgenowskiej linii absorpcyjnej. Dostarczają one, odpowiednio, informacji o sytuacji elektronicznej jonów danego pierwiastka i o lokalnej strukturze krystalicznej



Rys. 9. Elementy mikromechaniczne (z lewej: kółko zębate trzymane przez mrówkę, powyżej: przekładnia planetarna) wytworzone w technologii LIGA [BESSY II]

Jednym ze spektakularnych przykładów bezpośrednich zastosowań technologicznych promieniowania synchrotronowego jest metoda „rzeźbienia” mikrostruktur (zob. rys. 9) za pomocą intensywnej wiązki światła (zazwyczaj promieniowania rentgenowskiego) – LIGA. Jest to technika wykorzystująca zasadniczo trzy kolejno stosowane procesy (nazwa jest akronimem ich niemieckojęzycznych określeń): litograficznego przygotowania formy, galwanicznego wypełnienia metalem w celu przygotowania trwałej formy, która ostatecznie jest wykorzystywana do wielokrotnego wytwarzania danej mikrostruktury (zob. rys. 10). Wielką zaletą metody LIGA jest możliwość precyzyjnego i powtarzalnego przeniesienia rysunku pierwotnego, płaskiego wzorca (maski) na różnego rodzaju materiały (metale, stopy, polimery, a nawet materiały ceramiczne) przy bardzo dużym stosunku wysokości elementów (rzędu 1 mm) do ich wymiarów poprzecznych ($\sim 0,2 \mu\text{m}$).

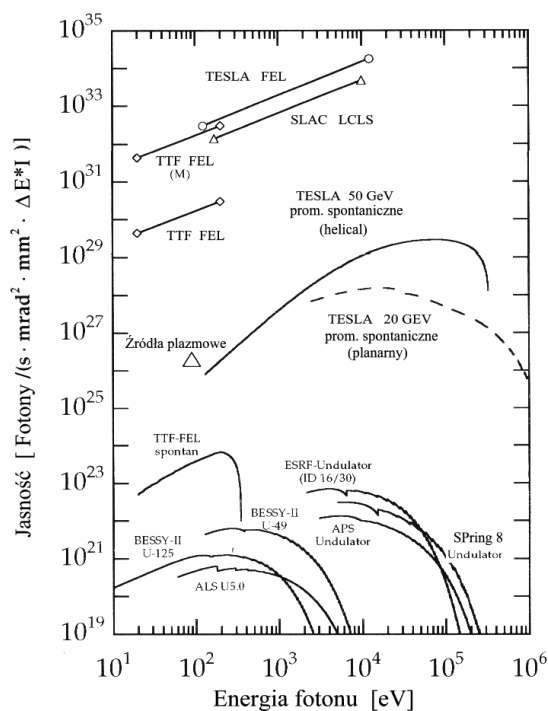


Rys. 10. Podstawowe etapy procesu wytwarzania struktury metodą LIGA. Proporcje wymiarów poziomych i pionowych nie są na rysunku zachowane: grubość warstwy kryjącej służącej do przygotowania formy metalowej w procesie elektrogalwanicznym może osiągać 1 mm, podczas gdy rozmiary elementów w poziomie mogą być nawet rzędu $\sim 0,2 \mu\text{m}$

3. Perspektywy rozwoju

Przedstawione powyżej wybrane przykłady w sposób bardzo niepełny ilustrują niezwykle szerokie zastosowania metod badawczych wykorzystujących promie-

niowanie synchrotronowe w wielu dziedzinach nauki, takich jak fizyka, chemia, inżynieria materiałowa, geologia, biofizyka, biotechnologia, biologia, medycyna. Ten przegląd miał raczej za zadanie wskazać podstawy fizyczne wykorzystywanych technik i istotną rolę PS w ich rozwoju. O wielkim znaczeniu ośrodków synchrotronowych świadczy między innymi budowa nowych (obok kilkudziesięciu już istniejących), dużych centrów (np. SOLEIL – Francja, DIAMOND – Wielka Brytania) lub projektowana adaptacja, z wyłącznym przeznaczeniem dla tego typu badań, urządzeń przejmowanych od fizyki wysokich energii (PETRA/HASYLAB – Niemcy). To rozwój nie tylko ilościowy, ale również jakościowy.



Rys. 11. Znajdujące się już w stadium realizacji projekty urządzeń – laserów na swobodnych elektronach (FEL *Free Electron Lasers*) dostarczających „twardego” promieniowania rentgenowskiego będą stanowiły źródła o trudnym do wyobrażenia natężeniu, przewyższające wiele rzędów wielkości i tak już potężnej mocy obecne narzędzia (obydwie osie są w skalach logarytmicznych!)

Wśród realizowanych projektów należy koniecznie wspomnieć o **laserach na swobodnych elektronach**, które będą dostarczać promieniowania elektromagne-

tycznego w **zakresie rentgenowskim** o własnościach impulsowego światła laserowego (niezwykle intensywne; monochromatyczne, ale z możliwością przestrajania długości fali; spójne; skolimowane; krótkie błyski > 100 fs). Te imponujące pod każdym względem narzędzia są w stadium zaawansowanych prób w dwóch ośrodkach na świecie: LCLS (**L**inac **C**oherent **L**ight **S**ource, Stanford – USA) i XFEL TESLA (**X**-ray **F**ree **E**lectron **L**aser, Hamburg – Niemcy). Wykres 11 pokazuje przewidywaną jasność tych źródeł w zależności od energii fotonów. Proszę zwrócić uwagę, że oś pionowa (natężenia) zaczyna się dużo wyżej, niż kończy się zakres (oczywiście w tych samych jednostkach), pokazany na rys. 9 w pierwszej części artykułu (*Foton* 88, wiosna 2005).

4. Zakończenie

Tytułowe wezwanie: „Więcej światła!” jest w powszechnym przekazie przypisywane Goethemu – wielkiemu poecie, ale nie tylko: także filozofowi i czynnemu naukowcowi o oryginalnym wkładzie do badań biologicznych i geologicznych, człowiekowi bardzo wszechstronnemu. Zapewne też dlatego interpretacje tych słów są niezwykle różnorodne. My potraktowaliśmy je dosłownie, rzekłbym: z naukową precyzją, odnosząc się do zastosowania wiązek światła o ekstremalnych obecnie parametrach do pozyskiwania informacji o materii. Podsumowując: korzyści poznawcze i praktyczne wynikające z badań synchrotronowych są trudne do przecenienia i obejmują mnóstwo zagadnień w ramach wielu dyscyplin. O skali zainteresowania tymi technikami niech świadczy rozmiar już istniejących, budowanych i projektowanych instalacji tego typu na świecie.

Przypominamy godne odwiedzenia strony WWW ważnych ośrodków synchrotronowych na świecie, np.:

- http://www-ssrl.slac.stanford.edu/sr_sources.html – Synchrotron Radiation Sources worldwide (linki do wszystkich ośrodków synchrotronowych)
- <http://www.esrf.fr> – ESRF – (Grenoble, France)
- http://www.aps.anl.gov/aps/frame_home.html – the Advanced Photon Source (APS) (Argonne National Laboratory, USA)
- <http://www.spring8.or.jp/e/index.html> – Spring8 – Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Japan)
- <http://www.bessy.de/home.php> – BESSY II (Berlin, Germany)
- <http://www-hasyllab.desy.de> – HASYLAB (informacja także w języku polskim) (Hamburg, Germany)
- <http://www.synchrotron-soleil.fr/> – Synchrotron SOLEIL Saint-Aubin (Saclay-Orsay, France)
- <http://www.diamond.ac.uk/> – Diamond Light Source (the Harwell-Chilton Science Campus, UK)